

**Cobalt- und Nickel-Sandwich-Komplexe als neuartige
Elektronendonatoren in Organometallkomplexen mit
nichtlinearen optischen Eigenschaften**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

Sven Dabek

Hamburg 2001

**Cobalt- und Nickel-Sandwich-Komplexe als neuartige
Elektronendonatoren in Organometallkomplexen mit
nichtlinearen optischen Eigenschaften**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

Sven Dabek

Hamburg 2001

Gutachter: Prof. Dr. J. Heck

Mitgutachter: Prof. Dr. U. Behrens

Mündliche Prüfung: April 2001

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Juni 1997 bis September 2000 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.

Mein erster Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Jürgen Heck, für die Überlassung des interessanten Themas und den zahlreichen Anregungen und Diskussionen.

Die Bearbeitung der Röntgenstrukturanalysen wurde dankenswerter Weise von Dr. Timo Meyer-Friedrichsen, Dr. Lars Jessen und Dr. Mark Prosenc durchgeführt. Zusätzlich gilt auch ein Dank an Herrn Thomas Schuld für die Unterstützung bei den cyclovoltammetrischen Messungen.

Ein besonderer Dank ist noch einmal an Herrn Dr. Timo Meyer-Friedrichsen und Herrn Dipl. Chem. Maik Malessa zu richten, die beide für die HRS-Messungen verantwortlich waren.

Bei allen übrigen Kollegen im Arbeitskreis und den Serviceabteilungen des Fachbereichs Chemie bedanke ich mich für die Unterstützung und Zusammenarbeit während dieser Zeit. Insbesondere geht ein Dank an Frau Gabi Eggers aus der NMR-Abteilung und den Glasbläsern Thomas Roth und Jens Köster.

Abschließend noch ein besonderes Dankeschön an meine Eltern für die moralische Unterstützung und insbesondere an meine Frau, die mich in den letzten Jahren mit viel Liebe und Verständnis unterstützt hat.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	1
Abkürzungen	8
Numerierungen	10
1. Einleitung	12
2. Theorie zur nichtlinearen Optik	14
2.1 Makroskopische und mikroskopische nichtlineare Optik	14
2.2 Untersuchungen zur ersten Hyperpolarisierbarkeit	18
2.2.1 Das Zwei-Niveau-Modell	18
2.2.2 Verschiedene 1D- und 2D-NLO-Chromophore	22
2.2.3 Bindungslängenalternanz	25
2.2.4 Variation der Donator- und Akzeptorfragmente	26
2.2.5 Effektivität und Anzahl von π -Brückeneinheiten	27
2.3 Methoden zur Messung der NLO-Aktivität	28
2.3.1 <i>Kurtz</i> -Pulver-Methode	29
2.3.2 EFISHG-Methode	29
2.3.3 hyper-Rayleigh-Streuungsmethode	30
2.4 Fluoreszenz durch Mehr-Photonen-Absorption	34
2.5 Aufbau und Funktion einer HRS-Anlage	35
2.6 Organometallverbindungen als NLO-Chromophore	37
3. Zielsetzung	39
4. Ergebnisse und Diskussion	42
4.1 Darstellung parasubstituierter Tolane	42
4.1.1 Darstellung von Vorstufen, Teil I: Parasubstituierte Diphenylacetylene	42
4.1.2 Darstellung von Vorstufen, Teil II: Versuche zur Darstellung von Bis(4-trifluormethylphenyl)ethin (7)	44
4.2 Darstellung der Formylcyclopentadienyl-Cobalt-Komplexe als Donatorvorstufen	49
4.2.1 Darstellung der Formylcyclopentadienyl-Cobalt-Komplexe; {(4-XC ₆ H ₄) ₄ CBD}CoCpCHO; X = H, Cl, CH ₃ , OCH ₃ , N(CH ₃) ₂	50

4.2.2	Darstellung vinyloger Formylcyclopentadienyl-Cobalt-Komplexe; $\{(C_6H_5)_4CBD\}CoCp-E-(CH=CH)_nCHO$; $n = 1, 2$	52
4.2.2.1	"Vilsmeier-analoge"-Variante	52
4.2.2.2	"Wittig-Horner-Wadsworth-Emmons"-Variante	53
4.2.2.3	"Wittig-Oxopropenylierungs"-Variante	54
4.2.3	Untersuchungen zur Kristallstruktur an Formylcyclopentadienyl- Cobalt-Komplexen	55
4.2.4	NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen	61
4.2.5	Cyclovoltammetrische Untersuchungen	63
4.3	Darstellung NLO-aktiver Chromophore, Teil I	68
4.3.1	Darstellung sesquifulvalenartiger Cobalt-Komplexe	68
4.3.1.1	Direktverknüpfung von Fünf- und Siebenring	68
4.3.1.2	Darstellung vinyloger, sesquifulvalenartiger Cobalt-Komplexe	71
4.3.2	Darstellung monokationischer, mononuklearer Cobalt-Tropylium-Komplexe	71
4.3.3	Darstellung dikationischer, dinuklearer Cobalt-Tropylium-Komplexe	73
4.3.4	Darstellung monokationischer, dinuklearer Cobalt-Tropylium- und Cycloheptatrienyl-RuCp-Komplexe	73
4.3.4.1	Darstellung monokationischer, dinuklearer Cobalt-Tropylium-Komplexe	73
4.3.4.2	Darstellung monokationischer, dinuklearer Cobalt- Cycloheptatrienyl-RuCp- Komplexe	75
4.3.5	Untersuchungen zur Kristallstruktur an Cobalt-Tropylium-Komplexen	77
4.3.6	NMR-spektroskopische Untersuchungen	85
4.3.6.1	NMR-spektroskopische Untersuchungen an dinuklearen Cobalt- Tropylium- und Cycloheptatrienyl-RuCp-Komplexen	85
4.3.6.2	Untersuchung der Kopplungskonstanten bei Cobalt-Tropylium- und Cycloheptatrienyl-RuCp-Komplexen	93
4.3.6.3	Ladungsabhängige Protonenverschiebung bei Cobalt-Tropylium- und Cycloheptatrienyl-RuCp-Komplexen	97
4.3.7	IR-spektroskopische Untersuchungen	100
4.3.8	Cyclovoltammetrische Untersuchungen	101
4.3.9	UV-vis-spektroskopische Untersuchungen	108
4.3.9.1	Orbitalmodelle zur Beschreibung der CT-Übergänge	108

4.3.9.2	Solvatochromes Verhalten der Cobalt-Tropylium- und Cycloheptatrienyl-RuCp-Komplexe	109
4.4	Darstellung NLO-aktiver Chromophore, Teil II	118
4.4.1.1	Darstellung des Formylcyclopentadienyl-Nickel-Komplexes 56 als Donatorvorstufe	118
4.4.1.2	Spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen des Formylcyclopentadienyl-Nickel-Komplexes 56	119
4.4.2	Darstellung monokationischer Nickel-Tropylium- und Cycloheptatrienyl-RuCp-Komplexe	121
4.4.2.1	Darstellungsvarianten für den Nickel-Cycloheptatrien-Komplex 57	121
4.4.2.2	Versuche zur Darstellung des Nickel-Tropylium-Komplexes 58	123
4.4.2.3	Darstellung des Nickel-Cycloheptatrienyl-RuCp-Komplexes 59	124
4.4.3	Spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen am Nickel-Cycloheptatrienyl-RuCp-Komplex 59	124
4.5	HRS-Untersuchungen und Fluoreszenzanalysen	128
5.	Zusammenfassung	133
5.1	Summary	136
6.	Synthese	139
6.1	Versuche zur Darstellung von Bis(4-trifluormethylphenyl)ethin (7)	140
6.2	Allgemeine Darstellung der Formylcyclopentadienyl-Cobalt-Komplexe als Donatorvorstufen; $\{(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_4\text{CBD}\}\text{CoCpCHO}$; X = H, Cl, CH ₃ , OCH ₃ , N(CH ₃) ₂	144
6.2.1	(η^5 -Formylcyclopentadienyl)(η^4 -tetraphenylcyclobutadien)cobalt (12)	144
6.2.2	(η^5 -Formylcyclopentadienyl)(η^4 -tetrakis(4-chlorphenyl)cyclobutadien)- cobalt (13)	145
6.2.3	(η^5 -Formylcyclopentadienyl)(η^4 -tetrakis(4-methylphenyl)cyclobutadien)- cobalt (14)	145
6.2.4	(η^5 -Formylcyclopentadienyl)(η^4 -tetrakis(4-methoxyphenyl)cyclobutadien)- cobalt (15)	146
6.2.5	(η^5 -Formylcyclopentadienyl)(η^4 -tetrakis(4-dimethylaminophenyl)- cyclobutadien)cobalt (16)	146

6.3	Allgemeine Darstellung vinyloger Formylcyclopentadienyl-Cobalt-Komplexe; $\{(C_6H_5)_4CBD\}CoCp-E-(CH=CH)_nCHO$; $n = 1, 2$	147
6.3.1	$E-3-\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien})cobalt\}$ -propensäureethylester (17)	147
6.3.2	$E-3-\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien})cobalt\}$ -2-propen-1-ol (18)	148
6.3.3	$E-3-\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien})cobalt\}$ -2-propen-1-al (22)	149
6.3.4	$E,E-5-\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien})cobalt\}$ -2,4-pentadiensäureester (23)	150
6.3.5	$E,E-5-\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien})cobalt\}$ -2,4-pentadien-1-ol (24)	151
6.3.6	$E,E-5-\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien})cobalt\}$ -2,4-pentadien-1-al (25)	152
6.4	Darstellung und Isomerisierung von $\{(C_6H_5)_4CBD\}CoCpCHT$	153
6.4.1	(Cyclohepta-2',4',6'-trien-1'-yl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -tetraphenylcyclobutadien)cobalt (26A)	153
6.4.2	Isomerisierung von (Cyclohepta-2',4',6'-trien-1'-yl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -tetraphenylcyclobutadien)cobalt (26A) zu (Cyclohepta-1',3',6'-trien-1'-yl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -tetraphenylcyclobutadien)cobalt (26B) und (Cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -tetraphenylcyclobutadien)cobalt (26C)	154
6.5	Allgemeine Darstellung der Cobalt-Cycloheptatrien-Komplexe; $\{(4-XC_6H_4)_4CBD\}CoCp-E-(CH=CH)_nCHT$; $X = H, Cl, CH_3, OCH_3, N(CH_3)_2$ / $n = 1, 2, 3$	155
6.5.1	$E-1-\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien})cobalt\}$ -2-(cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl)ethen (27)	155
6.5.2	$E,E-1-\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien})cobalt\}$ -4-(cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl)-1,3-butadien (28)	156
6.5.3	$E,E,E-1-\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien})cobalt\}$ -6-(cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl)-1,3,5-hexatrien (29)	157
6.5.4	$E-1-\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetrakis(4-chlorphenyl)cyclobutadien})cobalt\}$ -2-(cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl)ethen (30)	157

6.5.5	<i>E</i> -1- $\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetrakis(4-methylphenyl)cyclobutadien)-cobalt}\}$ -2-(cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl)ethen (31)	158
6.5.6	<i>E</i> -1- $\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetrakis(4-methoxyphenyl)cyclobutadien)-cobalt}\}$ -2-(cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl)ethen (32)	159
6.5.7	<i>E</i> -1- $\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetrakis(4-dimethylaminophenyl)cyclobutadien)cobalt}\}$ -2-(cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl)ethen (33)	160
6.6	Allgemeine Darstellung monokationischer, mononuklearer Cobalt-Tropylium-Komplexe	160
6.6.1	$[(\eta^7\text{-Cycloheptatriendiylum-}\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien)cobalt}]$ hexafluorophosphat (34)	161
6.6.2	$[E\text{-}1\text{-}\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien)cobalt}\}\text{-}2\text{-}(\eta^7\text{-cycloheptatriendiylum})\text{ethen}]$ hexafluorophosphat (35)	162
6.6.3	$[E,E\text{-}1\text{-}\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien)cobalt}\}\text{-}4\text{-}(\eta^7\text{-cycloheptatriendiylum})\text{-}1,3\text{-butadien}]$ hexafluorophosphat (36)	162
6.6.4	Versuch zur Darstellung von $[E,E,E\text{-}1\text{-}\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien)cobalt}\}\text{-}6\text{-}(\eta^7\text{-cycloheptatriendiylum})\text{-}1,3,5\text{-hexatrien}]$ -hexafluorophosphat (37)	163
6.6.5	$[E\text{-}1\text{-}\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetrakis(4-chlorphenyl)cyclobutadien)-cobalt}\}\text{-}2\text{-}(\eta^7\text{-cycloheptatriendiylum})\text{ethen}]$ hexafluorophosphat (38)	163
6.6.6	$[E\text{-}1\text{-}\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetrakis(4-methylphenyl)cyclobutadien)-cobalt}\}\text{-}2\text{-}(\eta^7\text{-cycloheptatriendiylum})\text{ethen}]$ hexafluorophosphat (39)	164
6.6.7	Versuch zur Darstellung von $[E\text{-}1\text{-}\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetrakis(4-methoxyphenyl)cyclobutadien)cobalt}\}\text{-}2\text{-}(\eta^7\text{-cycloheptatriendiylum})\text{ethen}]$ -hexafluorophosphat (40)	165
6.6.8	Versuch zur Darstellung von $[E\text{-}1\text{-}\{(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-tetrakis(4-dimethylaminophenyl)cyclobutadien)cobalt}\}\text{-}2\text{-}(\eta^7\text{-cycloheptatriendiylum})\text{-ethen}]$ hexafluorophosphat (41)	165
6.7	Allgemeine Darstellung dikationischer, dinuklearer Cobalt-Tropylium-Komplexe	165
6.7.1	$[\mu\text{-}(\eta^7\text{:}\eta^5\text{-Sesquifulvalen})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ruthenium-}(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien)cobalt}]$ bishexafluorophosphat (42)	165

6.7.2	$[E-1-\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien})\text{cobalt}\}-2-\{(\eta^7\text{-cycloheptatriendiylum})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ruthenium}\}\text{ethen}]-\text{bishexafluorophosphat}$ (43)	166
6.7.3	$[E-1-\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetrakis(4-chlorphenyl)cyclobutadien})\text{cobalt}\}-2-\{(\eta^7\text{-cycloheptatriendiylum})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ruthenium}\}\text{ethen}]-\text{bishexafluorophosphat}$ (44)	167
6.7.4	$[E-1-\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetrakis(4-methylphenyl)cyclobutadien})\text{cobalt}\}-2-\{(\eta^7\text{-cycloheptatriendiylum})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ruthenium}\}\text{ethen}]-\text{bishexafluorophosphat}$ (45)	167
6.7.5	$[E-1-\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien})\text{cobalt}\}-2-\{(\eta^7\text{-cycloheptatriendiylum})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{ruthenium}\}\text{ethen}]-\text{bishexafluorophosphat}$ (46)	168
6.8	Darstellung der Cobalt-Cycloheptatrienyl-Cr(CO) ₃ -Komplexe; $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CBD}\}\text{CoCp-}E\text{-(CH=CH)}_n\text{-}\eta^6\text{-CHTCr(CO)}_3$; n = 0, 1	169
6.8.1	Darstellung der Isomere Tricarbonylchrom($\eta^6\text{-cyclohepta-1',3',6'-trien-1'-yl-}\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien})\text{cobalt}$ (47B), Tricarbonylchrom($\eta^6\text{-cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl-}\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien})\text{cobalt}$ (47C)	169
6.8.2	$E-1-\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien})\text{cobalt}\}-2-\{(\eta^6\text{-cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl})\text{tricarbonylchrom}\}\text{ethen}$ (48)	170
6.9	Allgemeine Darstellung monokationischer, dinuklearer Cobalt-Tropylium-Komplexe	171
6.9.1	$[\mu\text{-}(\eta^7\text{:}\eta^5\text{-Sesquifulvalen})\text{tricarbonylchrom}(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien})\text{cobalt}]\text{hexafluorophosphat}$ (49)	171
6.9.2	$[E-1-\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien})\text{cobalt}\}-2-\{(\eta^7\text{-cycloheptatriendiylum})\text{tricarbonylchrom}\}\text{ethen}]\text{tetrafluoroborat}$ (50)	171
6.10	Allgemeine Darstellung monokationischer, dinuklearer Cobalt-Cycloheptatrienyl-RuCp-Komplexe	172
6.10.1	$[E-1-\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien})\text{cobalt}\}-2-\{(\eta^6\text{-cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ruthenium}\}\text{ethen}]\text{hexafluorophosphat}$ (51)	172

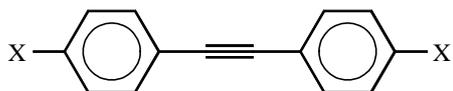
6.10.2	$[E-1-\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetrakis(4-chlorphenyl)cyclobutadien)-cobalt}\}-2-\{(\eta^6\text{-cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ruthenium}\}-\text{ethen}]$ hexafluorophosphat (52)	173
6.10.3	$[E-1-\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetrakis(4-methylphenyl)cyclobutadien)-cobalt}\}-2-\{(\eta^6\text{-cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ruthenium}\}-\text{ethen}]$ hexafluorophosphat (53)	174
6.10.4	$[E-1-\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetrakis(4-methoxyphenyl)cyclobutadien)-cobalt}\}-2-\{(\eta^6\text{-cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ruthenium}\}-\text{ethen}]$ hexafluorophosphat (54)	175
6.10.5	$[E-1-\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetrakis(4-dimethylaminophenyl)cyclobutadien)cobalt}\}-2-\{(\eta^6\text{-cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ruthenium}\} \text{ethen}]$ hexafluorophosphat (55)	176
6.11	$(\eta^5\text{-Formylcyclopentadienyl})(\eta^3\text{-triphenylcyclopropenylium})$ nickel (56)	177
6.12	$E-1-\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^3\text{-triphenylcyclopropenylium})\text{nickel}\}-2-\{(\eta^6\text{-cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl})\text{ethen}\}$ (57)	177
6.13	Versuche zur Darstellung von $[E-1-\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^3\text{-triphenylcyclopropenylium})\text{nickel}\}-2-\{(\eta^7\text{-cycloheptatriendiylum})\text{ethen}]$ -hexafluorophosphat (58)	179
6.14	$[E-1-\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^3\text{-triphenylcyclopropenylium})\text{nickel}\}-2-\{(\eta^6\text{-cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ruthenium}\}-\text{ethen}]$ hexafluorophosphat (59)	180
7. Sicherheitsdaten		181
8. Literatur		186
9. Anhang		194
9.1	Kristallographische Daten	194
9.2	Lebenslauf	202
9.3	Publikationsliste	203

Abkürzungen

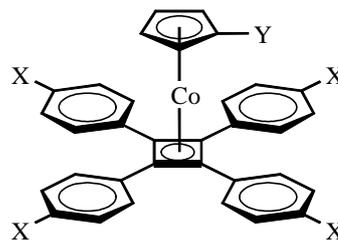
A	Akzeptor
a.u.	arbitrary units
AZ	angeregter Zustand
BLA	Bindungslängenalternanz
b.s.	breites Signal
n-BuLi	n-Butyllithium
t-BuLi	t-Butyllithium
CBD	Cyclobutadien
CHT	Cycloheptatrien
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
CP	Cyclopropenylum
CT	Charge-Transfer
CV	Cyclovoltammetrie
D	Donator
DA-CT	Donator-Akzeptor-Charge-Transfer
d	Dublett
DIBAL	Di-iso-butylaluminiumhydrid
DMAC	Dimethylacetamid
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DST	Diastereomer
EFISHG	electric field induced second harmonic generation
EI	Elektronenstoßionisation
esu	electrostatic units
FAB	fast atom bombardment
GZ	Grundzustand
HOMO	highest occupied molecular orbital
HRS	hyper-Rayleigh-Streuung
Hz	Hertz
i	ipso

IR	Infrarot
IV-CT	Intervalance-Charge-Transfer
J	Kopplungskonstante
L	Ligand
LA-CT	Ligand-Akzeptor-Charge-Transfer
LiHMDS	Lithiumhexamethyldisilazan
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
m	Multiplett
m	meta
min	Minuten
MPF	Mehr-Photonen-Absorptions-Fluoreszenz
MS	Massenspektrometrie
n.d.	nicht detektierbar
NLO	nichtlinear optisch
NMR	nuclear magnetic resonance
o	ortho
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	Quartett
PTC	Phasentransferkatalyse
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SHG	Second Harmonic Generation
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
TBAP	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
THF	Tetrahydrofuran
TPF	Zwei-Photonen-Absorptions-Fluoreszenz
Trop	Tropylium
UV-vis	Ultraviolett-visible
WHWE	Wittig-Horner-Wadsworth-Emmons
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat
ZNM	Zwei-Niveau-Modell

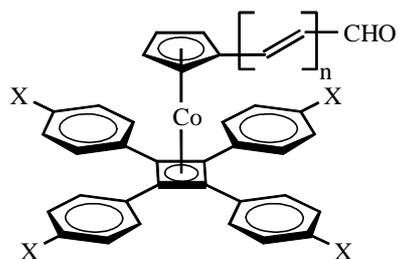
Numerierungen



X = H (1), Cl (2), CH₃ (3), OCH₃ (4), N(CH₃)₂ (5), Br (6), CF₃ (7)

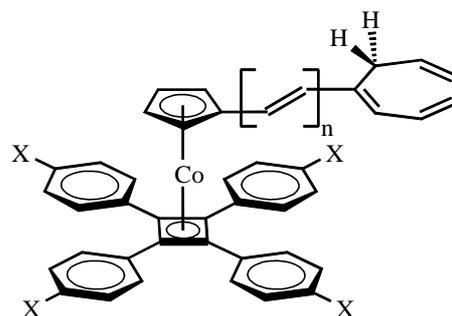


Y = H (19), HgCl (20), Li (21) X = H



n = 0 / X = H (12), Cl (13), CH₃ (14), OCH₃ (15), N(CH₃)₂ (16)

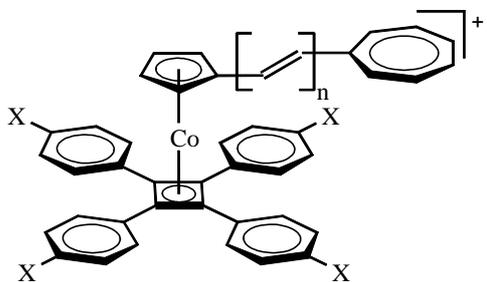
n = 1 (22), 2 (25) / X = H



n = 0 / X = H (26A/B/C)

n = 1 / X = H (27), Cl (30), CH₃ (31), OCH₃ (32), N(CH₃)₂ (33)

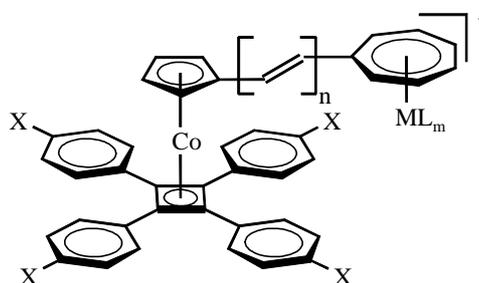
n = 2 (28), 3 (29) / X = H



n = 0 / X = H (34)

n = 1 / X = H (35), Cl (38), CH₃ (39)

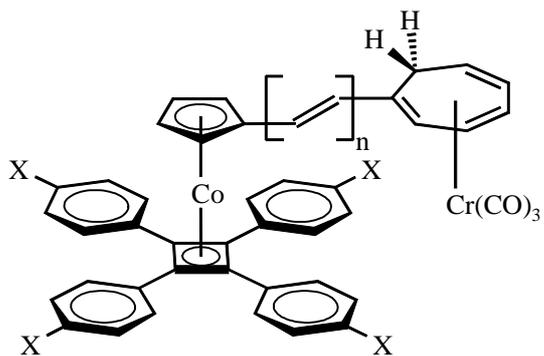
n = 2 / X = H (36)



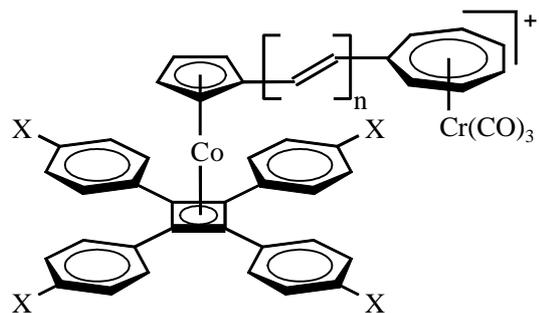
ML_m = RuCp⁺ n = 0 / X = H (42)

n = 1 / X = H (43), Cl (44), CH₃ (45)

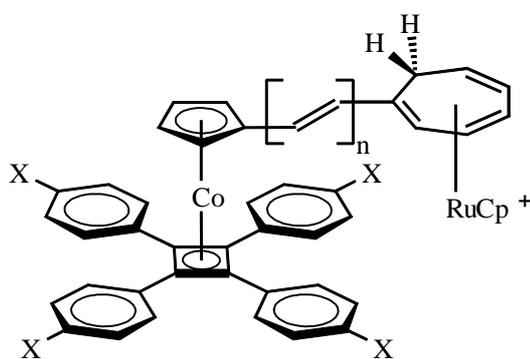
ML_m = RuCp^{*+} n = 0 / X = H (46)



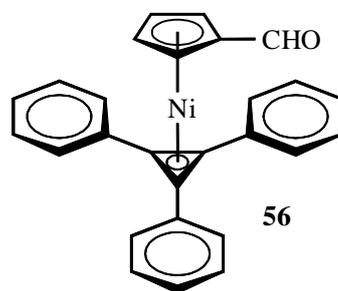
$n = 0$ (47A/B/C), 1 (48) / X = H



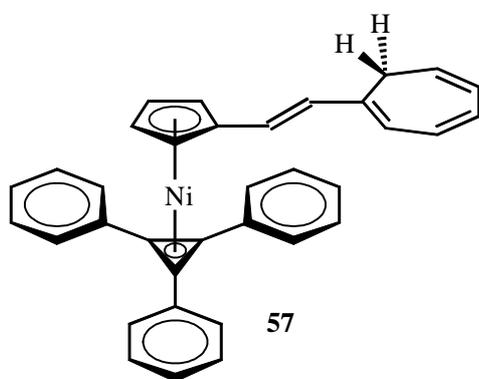
$n = 0$ (49), 1 (50) / X = H



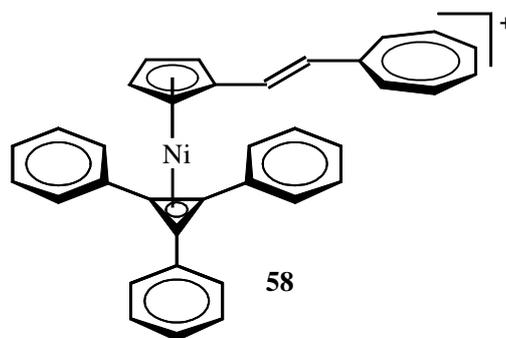
$n = 1$ / X = H (51), Cl (52), CH₃ (53), OCH₃ (54), N(CH₃)₂ (55)



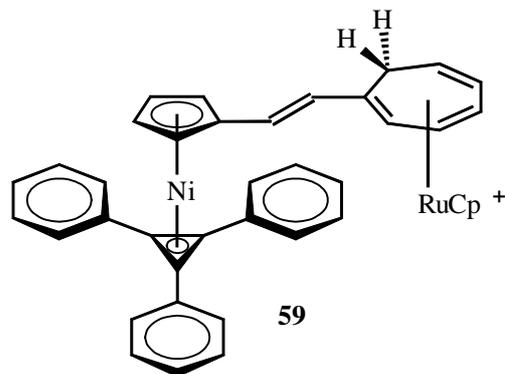
56



57



58



59

1. Einleitung

Die Wechselwirkung von Licht und Materie kann einen linearen und auch nichtlinearen Charakter besitzen. Dabei treten bei Verwendung von kleinen Lichtintensitäten ($E \approx 100 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$) nur die linearen Wechselwirkungen zwischen dem Licht und der Materie auf. Die linearen Beziehungen der elektronischen und optischen Wechselwirkungen eines Materials resultieren in Eigenschaften wie z.B. der Absorption oder der Brechung eines Materials, die durch strukturelle Variationen der Stoffe und der damit verbundenen veränderten Wechselwirkungen mit dem Licht variiert werden können. Solche Materialien mit linear optischen Eigenschaften kommen bereits in vielen physikalisch-chemischen Prozessen und Technologien zum Einsatz.

Geradezu einen Quantensprung neuer Erkenntnisse in der Optik ermöglichte die Lasertechnologie, deren Entdeckung und Entwicklung durch *Franken et al.* Anfang der 60er Jahre einsetzte.^[1] Die Verwendung des erheblich stärkeren Laserlichtes ($E > 10^6 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$) als Lichtquelle ermöglichte, nichtlineare optische (NLO) Eigenschaften in einem großen Umfang zu untersuchen. Als wesentlicher Unterschied stellte sich dabei heraus, daß im Gegensatz zur linearen Optik, bei der die Prinzipien der ungestörten Lichtwellenüberlagerung (Superposition) und Frequenzerhaltung gelten, die Wechselwirkung mit NLO-aktivem Material eine erhebliche Veränderung des einfallenden Lichts hinsichtlich der Amplitude, Frequenz, Phase und Polarisierung bewirkt. Ein solches nichtlineares Verhalten von Substanzen läßt sich für spezielle Eigenschaften wie z.B. die Frequenzmischung, die optische Gleichrichtung, die Änderung des Brechungsindex unter Einwirkung einer angelegten Spannung (*Pockels*-Effekt, 1881) oder einer Lichtquelle mit hoher Feldstärke (optischer *Kerr*-Effekt, 1875) ausnutzen.^[2] Heutzutage finden Materialien mit solchen NLO-Eigenschaften bereits Anwendung in der optischen Kommunikationstechnik, Datenspeicherung und Signalverarbeitung. Damit ein Material im Bereich der Photonik eingesetzt werden kann, muß es generell bestimmte Voraussetzungen erfüllen:^[2]

- Gute Lichtdurchlässigkeit
- Hohe chemische und thermische Stabilität.
- Intensive und schnelle NLO-Antworten.
- Einfache Darstellungs- und Verarbeitungsfähigkeit.

Die Gruppe der nichtlinear optisch aktiven Materialien umfaßt unter anderem anorganische Salze wie LiNbO_3 und KH_2PO_4 , deren NLO-Effekt im Wesentlichen auf Gitterfehler im Kristall

zurückzuführen ist, aber wegen der langsamen Antwortzeit nicht ideal ist. Deswegen werden diese anorganischen Verbindungen hauptsächlich in elektrooptischen Prozessen eingesetzt.

Die in der Technik verwendeten anorganischen Substanzen haben den großen Vorteil der hohen Transparenz, des geringen optischen Verlustes und der thermischen Stabilität. Einen entscheidenden Nachteil bildet dagegen die geringe strukturelle Varianz.

Diesen Nachteil abzuwenden, wurden organische Verbindungen mit NLO-Eigenschaften hergestellt. In diese Gruppe gehören organische Monomere und langkettige Polymere, die nach dem von *Davydov et al.* erstmals vorgestellten D- π -A-Prinzip aufgebaut sind.^[3] Solche Systeme bestehen aus einem Elektronendonator- (D) und akzeptorfragment (A), die über eine π -Elektronenbrücke miteinander verbunden sind. Durch die systematische Variation der Fragmente und Brückeneinheiten lassen sich Korrelationen zwischen der Struktur und der NLO-Aktivität der Chromophore erstellen, die dazu dienen sollen, Verbindungen mit maßgeschneiderten Eigenschaften darzustellen. Die organischen NLO-Substanzen erweisen sich als vorteilhafter gegenüber den anorganischen Vertretern hinsichtlich der breitgefächerten flexiblen Darstellungs- und Verarbeitungsmöglichkeiten, kurzen Antwortzeiten und entsprechend hohen NLO-Aktivitäten. Die Nachteile liegen bei einer z.T. geringen thermischen Stabilität und Beanspruchbarkeit.^[4]

In den letzten Jahren sind als Weiterentwicklung zu den organischen Chromophoren viele Organometallverbindungen mit nichtlinearen optischen Eigenschaften synthetisiert worden. Durch die zusätzlichen Variationsmöglichkeiten an Metallen lassen sich weitere Zusammenhänge zwischen Struktur und NLO-Aktivität in dieser Substanzklasse ermitteln.^{[5], [6]}

2. Theorie zur nichtlinearen Optik

2.1 Makroskopische und mikroskopische nichtlineare Optik

Die Wechselwirkung eines Lichtstrahls oder angelegten elektrischen Feldes E mit den Molekülen eines Materials bewirkt eine Ladungsverschiebung innerhalb der Ladungsträger. Wenn das angelegte elektrische Feld E dabei kleiner ist als das interatomare Coulombfeld der bestrahlten Materie ($10^{11} \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$), ist die induzierte Polarisation P proportional zur Ausgangsfeldstärke E .^{[7], [8]}

$$(1) \quad p = \alpha E$$

p : Polarisation, α : Polarisierbarkeit, E : elektrische Feldstärke

Den Proportionalitätsfaktor im mikroskopischen Bereich stellt die Polarisierbarkeit α dar, die eine molekulare Eigenschaft ist. Materialeigenschaften wie der Brechungsindex und die Absorption, die mit α verknüpft sind, werden als lineare Effekte bezeichnet.

Eine solche lineare Beziehung läßt sich ebenso für den makroskopischen Bereich der Materialien finden.^[7]

$$(2) \quad P = \chi^{(1)} E$$

P : makroskopische Polarisation, χ : elektrische Suszeptibilität; E : elektrische Feldstärke

Die Suszeptibilität χ bildet den Proportionalitätskoeffizient, der im Fall der linearen Suszeptibilität von der Dielektrizitätskonstanten ϵ und dem Brechungsindex n des Materials abhängig ist.

Generell ist der Potentialverlauf eines Moleküls entlang der Molekülkoordinate x symmetrisch, solange die elektrische Feldstärke E klein ist. Mit steigendem elektrischen Feld E kann die Ladungsverschiebung in einem Molekül in eine Richtung aber bevorzugt erfolgen, so daß z.B. Laserlicht eine asymmetrische Polarisation im Molekül induziert (Abb. 2.1).

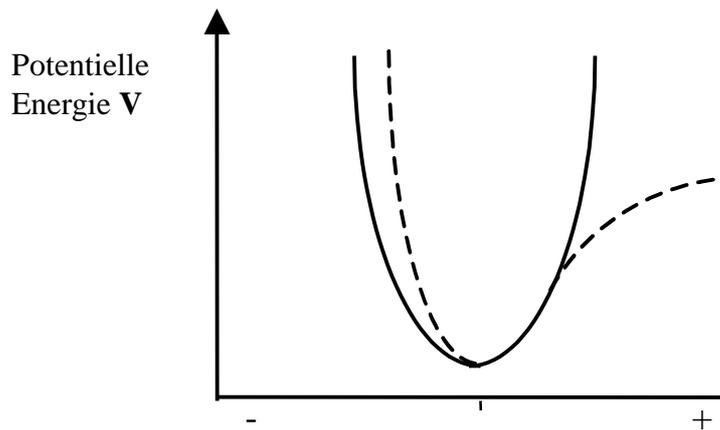


Abbildung 2.1: Potentialverlauf entlang der Molekülkoordinate x

Eine wichtige Voraussetzung für den NLO-Effekt zweiter Ordnung ist dann gegeben, wenn das Medium azentrisch ist. In einem zentrosymmetrischen Molekül hat die induzierte Polarisation p für ein Feld in $(+E)$ und $(-E)$ -Richtung den selben Betrag, aber das entgegengesetzte Vorzeichen, d.h. $p(+E) = -p(-E)$. Diese Korrelation ist aber gemäß Gleichung 3 nur möglich, wenn alle geraden Terme gleich Null sind. Infolgedessen ist auch kein NLO-Effekt 2. Ordnung zu beobachten. Das gleiche gilt für die Suszeptibilitäten im makroskopischen Bereich. Dementsprechend können nur Verbindungen einen NLO-Effekt 2. Ordnung hervorrufen, die in einer azentrischen Raumgruppe kristallisieren (Abb. 2.2).

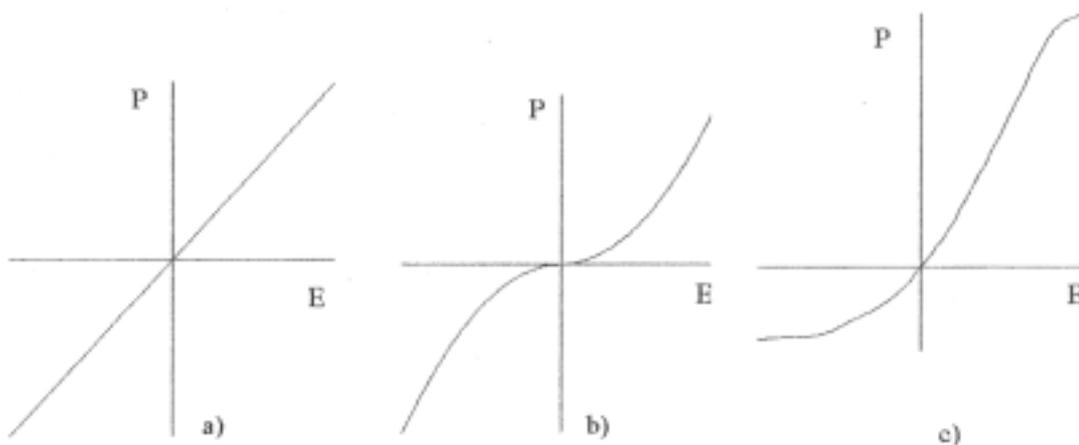


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der optischen Polarisation P in Abhängigkeit von der Feldstärke E in einem linearen (a), einem zentrosymmetrischen, nichtlinearen (b), und einem nichtzentrosymmetrischen, nichtlinearen (c) Medium

Die Asymmetrie der Polarisation eines Moleküls läßt sich mathematisch durch eine Potenzreihe der Feldstärke E ausdrücken.^[9]

$$(3) \quad p = p_0 + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots$$

p_0 : molekulare statische Polarisation, α : Polarisierbarkeit, β , γ : Hyperpolarisierbarkeiten

Auch für den makroskopischen Fall läßt sich eine entsprechende *Taylor*-Reihe entwickeln.

$$(4) \quad P = P_0 + \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots$$

P_0 : statische Polarisation, $\chi^{(n)}$: Suszeptibilität n-ter Ordnung

An diesen bisherigen Gleichungen lassen sich drei wesentliche Punkte ableiten:

- Die statischen Polarisationen p_0 und P_0 sind lediglich in asymmetrischen Molekülen bzw. Materialien vorhanden; in symmetrischen Verbindungen oder in zentrosymmetrischen Materialien ist ihr Wert Null.
- Die molekularen Koeffizienten (α , β , γ) entsprechen den makroskopischen Suszeptibilitäten ($\chi^{(n)}$) unter Berücksichtigung der von *Onsager* bestimmten Feldeffekte, die auf das umgebende Medium zurückzuführen sind.^[10]
- Die Suszeptibilitäten höherer Ordnung und Hyperpolarisationen machen sich nur bei größerem elektrischem Feld E bemerkbar; sie sind Kennzahlen für nichtlineare optische Effekte.

Der NLO-Effekt zweiter Ordnung hat eine Frequenzverdopplung des einfallenden Lichtes zur Folge. Dieser Zusammenhang läßt sich leicht zeigen, wenn man die elektrische Feldstärke E als Kosinusfunktion ausdrückt:

$$(5) \quad E = E_0 \cos(\omega t)$$

Diese Beziehung wird in Gleichung 3 für die ersten beiden Glieder eingesetzt, da alle höheren Glieder zu klein sind. Mit Hilfe der Gleichung 6 und einigen entsprechenden trigonometrischen Umformung erhält man dann schließlich folgenden Ausdruck 7:

(6)
$$\cos^2 \omega t = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2\omega t)$$

(7)
$$p = \left[p_0 + \frac{1}{2} \beta E_0^2 \right] + \alpha E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \beta E_0^2 \cos(2\omega t)$$

Die dargestellten Zusammenhänge im mikroskopischen Bereich lassen sich ebenso auf die makroskopische Ebene übertragen.

(8)
$$P = \left[P_0 + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 \right] + \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 \cos(2\omega t)$$

Aus der Gleichung 8 und der *Fourier*-Analyse der nichtharmonischen Schwingung (Abb. 2.3) läßt sich entnehmen, daß sich die Polarisationswelle aus einem konstanten Teil $p(0)$, einer Grundwelle $p(\omega)$ und einem Anteil mit der doppelten Frequenz $p(2\omega)$ zusammensetzt. Die Intensität dieses letztgenannten Anteils bildet ein Maß für die erste Hyperpolarisierbarkeit β eines Chromophores. In der Abbildung 2.3 sind die entsprechenden drei Terme zu erkennen.

(9)
$$p = p^{(0)}(0) + p^{(1)}(\omega) + p^{(2)}(2\omega)$$

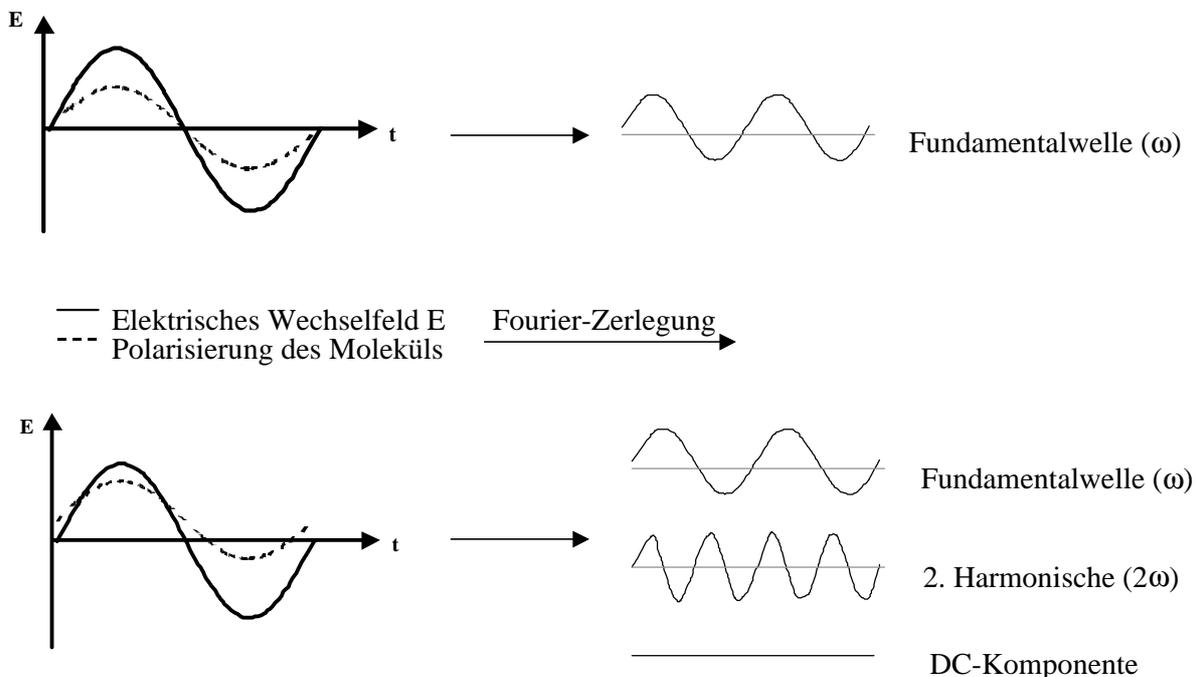


Abbildung 2.3: Oben: Abhängigkeit der Polarisierung P von der elektrischen Feldstärke E (Gl. 9), unten: Komponenten der *Fourier*-Zerlegung von P mit den Frequenzen 2ω , ω und 0

2.2 Untersuchungen zur ersten Hyperpolarisierbarkeit

2.2.1 Das Zwei-Niveau-Modell

Das wesentliche Ziel der NLO-Forschung besteht darin, Zusammenhänge zwischen der Struktur einer Verbindungen und deren 1. Hyperpolarisierbarkeit β zu erhalten. Aus diesen Erkenntnissen sollen dann Kriterien für die Darstellung von Komponenten mit hohen NLO-Werten aufgestellt werden.

In den 70er Jahren begann man mit der systematischen Untersuchung auf NLO-Aktivität bei organischen Substanzen. Als interessant erwiesen sich hierfür leicht polarisierbare, konjugierte π -Elektronensysteme, da sowohl die hohe Hyperpolarisierbarkeit β und als auch die extrem kurze Antwortzeit nur durch Elektronenbewegung zustande kommen.^{[11], [12]}

Aus diesen Erkenntnissen entwickelte sich das gängige Strukturmodell eines eindimensionalen, dipolaren D- π -A-Chromophors, bei dem sich ein Elektronendonator (D) und ein Elektronakzeptor (A) an den jeweiligen Enden eines konjugierten π -Systems befinden.^[13] Als typisches Beispiel dafür dienen die vielfach untersuchten und p-Nitroanilin und Dimethylaminonitrostilben.^[14]

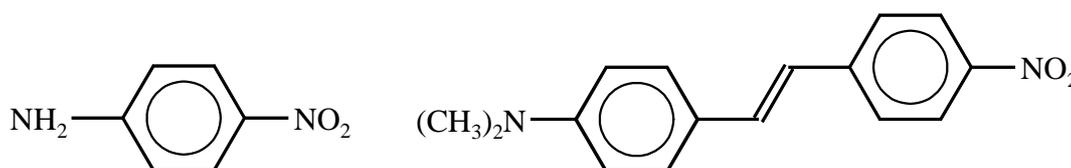


Abbildung 2.4: Struktur von 4-Nitroanilin und 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben

An diesen D- π -A-Systemen wurden ausgiebig theoretische und praktische Untersuchungen vorgenommen, die zum Ergebnis hatten, daß sich die Gesamthyperpolarisierbarkeit β_{ges} aus einem additiven Anteil β_{add} und einem CT-Term β_{CT} zusammensetzt.

$$(10) \quad \beta_{ges} = \beta_{add} + \beta_{konj.CT}$$

Das erste Glied, β_{add} , gibt die durch die Substituenten induzierte Ladungsasymmetrie wieder, die bei monosubstituierten Benzolderivaten mit Hilfe des Modells des äquivalenten inneren Feldes (EIF) berechnet werden kann.^[15] Nach dieser einfachen Theorie wird durch den induktiven Effekt des Substituenten ein mesomeres Dipolmoment $\Delta\mu$ erzeugt, das dem inneren Feld des Substituenten und dem additiven Teil des β -Werts proportional ist.^[11]

$$(11) \quad \beta_{add} = \frac{3\gamma}{\alpha} \Delta\mu$$

β_{add} : additiver Teil der 1. Hyperpolarisierbarkeit, γ : 2. Hyperpolarisierbarkeit, α : lineare Polarisierbarkeit, $\Delta\mu$: mesomeres Dipolmoment

Nach heutigen Erkenntnissen ist der Anteil β_{add} aber relativ klein im Vergleich zum zweiten Term $\beta_{konj.CT}$, der die Wechselwirkung bzw. Kopplung zwischen Donator und Akzeptor wiedergibt. Die Ursache dafür liegt in einer induzierten Polarisation des gesamten Moleküls, die dann einen intramolekularen Charge-Transfer (DA-CT) bewirkt.

Der Zusammenhang zwischen der ersten Hyperpolarisierbarkeit β und dem Charge-Transfer-Übergang bei organischen Chromophoren ist erstmals von *Oudar* und *Chemla* mit Hilfe des Zwei-Niveau-Modells (ZNM) mathematisch und physikalisch erfaßt worden (Gl.12).^[11] Dabei geht man aber von der Einschränkung aus, daß die erste Hyperpolarisierbarkeit β lediglich vom elektronischen Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand abhängig ist. Dieses Modell konnte zudem durch Molekülorbitalberechnungen von *Morrell* und *Albrecht* bestätigt werden.^[16] In Bezug auf die organometallischen Chromophoren ist das ZNM aber nur bedingt tauglich, da bei ihnen auch andere Übergänge eine Rolle spielen; trotzdem liefert diese Theorie erste gute Hinweise bezüglich der zu erwartenden NLO-Aktivität.^[17]

$$(12) \quad \beta_{konj.CT}(-2\omega, \omega, \omega) = \frac{3\Delta\mu_{CT} M_{CT}^2}{E_{CT}^2} \cdot \frac{\omega_{CT}^2}{[1 - (2\omega)^2 (\omega_{CT}^2)^{-1}][\omega_{CT}^2 - \omega^2]}$$

M_{CT} : elektronisches Übergangsdipolmoment, $\Delta\mu_{CT}$: Dipolmomentänderung zwischen Grund- und CT-Zustand, ω : Laserfrequenz, ω_{CT} : Frequenz des CT-Übergangs, 2ω : Frequenz der ersten Harmonischen

Das elektronische Übergangsdipolmoment M_{CT} kann dabei durch die Oszillatorstärke f ausgedrückt werden, die ihrerseits aus den UV-vis Daten des Absorptionsmaximums erhältlich ist:^[18]

$$(13) \quad M_{CT}^2 = \frac{3f}{8\pi} \left(\frac{he^2}{m_e v} \right)$$

m_e : Masse des Elektrons, v : Frequenz des CT-Übergangs, e : Elementarladung des Elektrons

$$(14) \quad f = 4.32 \cdot 10^{-9} \epsilon_{max} \Delta\nu_{1/2}$$

ϵ_{max} : molarer Extinktionskoeffizient des Absorptionsmaximums, $\Delta\nu_{1/2}$: Halbwertsbreite des Absorptionsmaximums

$$(15) \quad \beta_{konj.CT}(-2\omega, \omega, \omega) = \frac{9e^2 \Delta\mu_{CT} f \lambda_{max}^3}{8\pi^2 h m_e c^3} \cdot \frac{\omega_{CT}^2}{[1 - (2\omega)^2 (\omega_{CT}^2)^{-1}][\omega_{CT}^2 - \omega^2]}$$

$\beta_{konj.CT}$ = statischer Faktor β_0 \times Dispersionsfaktor $F(\omega)$

$\Delta\mu_{CT}$: Dipolmomentänderung zwischen Grund- und CT-Zustand, λ_{max} : Absorptionswellenlänge, m_e : Masse des Elektrons, c : Lichtgeschwindigkeit, e : Elementarladung des Elektrons, f : Oszillatorstärke, ω : Laserfrequenz, ω_{CT} : Frequenz des CT-Übergangs, 2ω : Frequenz der ersten Harmonischen

Durch den Einsatz der Gleichung 13 in den obigen Ausdruck für das ZNM und einige Umformungen ergibt sich Gleichung 15, aus der deutlich zu erkennen ist, daß die Hyperpolarisierbarkeit β von der Oszillatorstärke f und der maximalen Absorptionswellenlänge λ_{max} abhängig ist.

Entsprechend der Gleichung 15 besteht der CT-Anteil der 1. Hyperpolarisierbarkeit β zum einen aus dem Faktor β_0 , der die statische Hyperpolarisierbarkeit darstellt und frequenzunabhängig ist, und zum anderen aus dem Dispersionsfaktor $F(\omega)$, der die Frequenzabhängigkeit des β_{CT} -Wertes beschreibt. Gleichwohl lassen sich aus den Gleichung 12 bzw. 15 einige wesentliche Kriterien für eine hohe erste Hyperpolarisierbarkeit β ausmachen:

- Die Dipolmomentänderung $\Delta\mu_{CT}$ zwischen Grund- angeregtem Zustand muß groß sein.
- Das elektronische Übergangsdipolmoment M_{CT} bzw. die Oszillatorstärke f muß ebenfalls einen hohen Wert besitzen, was bedeutet, daß der elektronische Übergang mit einer intensiven Absorption verbunden sein sollte.
- Die Energiedifferenz ΔE_{CT} des Charge-Transfers-Übergangs muß klein sein.

Die speziell im statischen Faktor β_0 auftretenden physikalischen Größen lassen sich u.a. mit Hilfe der UV-vis Spektroskopie bestimmen. So kann die Frequenz des CT-Übergangs ω_{CT} aus der Lage des Absorptionsmaximums λ_{max} bestimmt werden, während die Fläche unterhalb der Absorptionsbande, die aus der molaren Extinktion ϵ_{max} ermittelt werden kann, proportional zum Übergangsdipolmoment M_{CT} ist.^[19]

$$(16) \quad \text{Fläche} = \int \varepsilon_{\max} C d\omega = \frac{2\pi\omega_{CT} N_0 n M_{CT}^2 C}{6.909 \varepsilon_0 c h}$$

C: Konzentration der Lösung, n: Brechungsindex des Lösungsmittels, ε_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums, ε_{\max} : molarer Extinktionskoeffizient

Das Dipolmoment des Grundzustandes μ_g kann mit der *Guggenheim-Debye*-Gleichung errechnet werden. Dazu werden in der Praxis mit Hilfe einer Kapazitätsbrücke die dielektrischen Konstanten von Lösungen unterschiedlicher Konzentration gemessen. Anschließend wird der μ_g -Wert mit Hilfe der Gleichung 17/18 und einer Extrapolation auf unendliche Verdünnung ermittelt.^[20]

$$(17) \quad \mu_g^2 = \frac{9kT}{4\pi N_0} \cdot \frac{3}{(\varepsilon + 2)(n^2 + 2)} \cdot \frac{\delta}{C}$$

$$(18) \quad \delta = (\varepsilon_1 - n_1^2) - (\varepsilon - n^2)$$

μ_g : Dipolmoment des Grundzustandes, ε : Dielektrizitätskonstante der gelösten Verbindung, ε_1 : Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, n: Brechungsindex der gelösten Verbindung, n_1 : Brechungsindex des Lösungsmittels, N_0 : Avogadro Konstante, T: Temperatur, C: Konzentration der Lösung

Der Wert des Dipolmoments des angeregten Zustandes μ_e läßt sich über Umwege durch die Bestimmung der Dipoländerung $\Delta\mu_{CT}$ erhalten. Als relativ einfache Analysenmethode wird dabei die Solvatochromie verwendet, durch die der Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf die Lage der Absorptionsbanden ausgedrückt werden kann.^[19]

Die Auswertung der solvatochromen Verschiebung zur Berechnung des $\Delta\mu_{CT}$ -Wertes geschieht vielfach über die Beziehung von *Mc Rae*, aus der bei bekanntem Dipolmoment des Grundzustandes μ_g die Größe des Dipolmoments des angeregten Zustands μ_e ermittelt werden kann.^[21]

In diesem Fall soll aber der mathematische Ausdruck von *De Martino et al.* näher vorgestellt werden, mit dessen Hilfe sich aus der Differenz der Dipolmomente $\Delta\mu_{CT}$ der μ_e -Wert ebenfalls quantitativ erfassen läßt.^[22]

$$(19) \quad \Delta\tilde{\nu} = \left(\frac{\mu_g}{l^3} \right) \Delta\mu_{CT} \left(\frac{(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon + 2)} \right) \quad \text{und} \quad \Delta\tilde{\nu} = \Delta(1/\lambda)$$

$\Delta\tilde{\nu}$: solvatochrome Verschiebung, $\Delta\mu_{CT}$: Dipolmomentänderung, μ_g : Dipolmoment des Grundzustandes, l: Länge des Moleküls, ε : Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, λ : Wellenlänge

Die beiden anderen Arten von Verbindungen gehören zu der Klasse der 2D-NLO-Chromophore, bei denen der β -Wert im Wesentlichen durch die Komponenten des Tensors parallel und nicht-parallel zur Dipolachse bestimmt wird.^[27] Dabei fanden *Persoons* und *Nalwa* heraus, daß bei diesen Molekülen insbesondere die außerdiagonalen Komponenten des β -Tensors einen großen Anteil am β -Wert besitzen.^[28]

Im Fall der dipolaren 2D-Verbindungen gibt es drei Übergänge, deren Polarisationsrichtung zum einen parallel zur C_2 -Dipolachse ist, während die anderen senkrecht dazu verlaufen. Alle drei liefern ihre Beiträge zu den entsprechenden diagonalen und außerdiagonalen Komponenten des β -Tensors.^[29]

Die von *Oudar* und *Zyss* erstmals untersuchten nichtdipolaren 2D-NLO-Chromophore, die zu den oktopolaren Systemen zu zählen sind, besitzen ebenfalls drei oder sogar mehr Übergänge zwischen dem Grundzustand und mehreren u.U. entarteten, angeregten Zuständen. Daraus erfolgt für das Zwei-Niveau-Modell eine Erweiterung hin zum Drei-Niveau-Modell.^{[30], [31]}

Die oktopolaren Strukturen besitzen im Vergleich zu anderen eindimensionalen NLO-Chromophoren besondere Vorteile hinsichtlich der Abwesenheit von Fluoreszenz induziert durch Zwei-Photonen-Absorption (s. Kapitel 2.4) und einer verbesserten Effizienz und Lichtdurchlässigkeit.

Der schematische Aufbau dieser zweidimensionalen Komplexe ist in Abbildung 2.6 dargestellt; zudem finden sich entsprechende Beispiele in der Literatur.^[32]

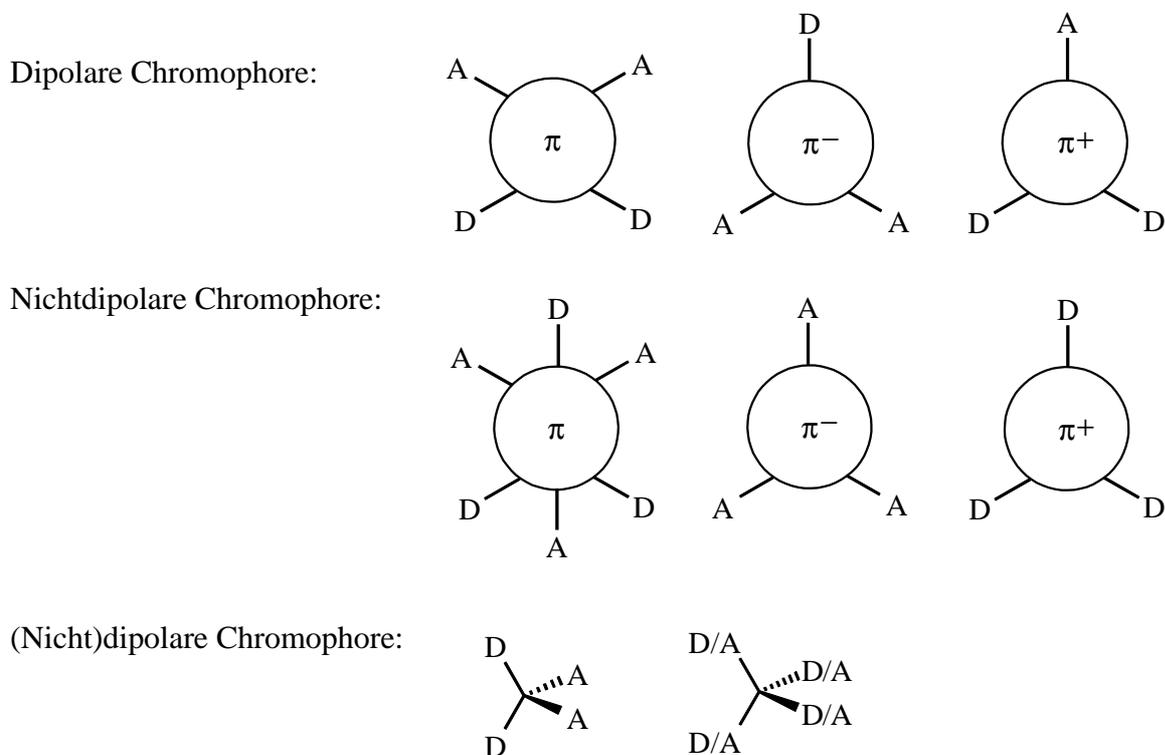


Abbildung 2.6: Schematische Strukturbeispiele für 2D-NLO-Chromophore

Die bisher vorgestellten NLO-Eigenschaften sind im Wesentlichen auf die intramolekularen through-bond-CT-Wechselwirkungen der Verbindungen zurückzuführen. Daneben bilden aber molekulare Assoziationen, Wasserstoffbrückenbindungen und dipolare Wechselwirkungen von Molekülen untereinander sowie mit den entsprechenden Lösungsmitteln die Ursache für eine NLO-Aktivität.

Mitte der 70er Jahre sind zudem erstmals von *Levine* und *Bethea* an klassischen Pyridin-Iod-Systemen sogenannte intermolekulare CT-Wechselwirkungen untersucht worden. Ähnliche Wechselwirkungen sind bei organischen CT-Komplexen zu finden, wenn sie aus einem π -Donator- π -Akzeptor-System bestehen (Abb. 2.7).^{[33], [34], [35], [36]}

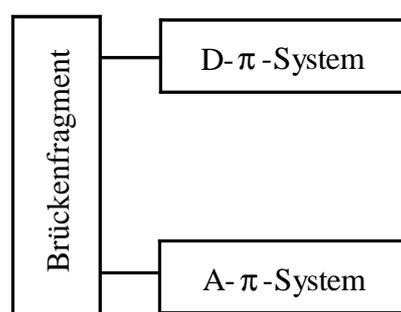


Abbildung 2.7: Schematische Struktur der through-space-NLO-Chromophore

Nach den Untersuchungen von *Staab et al.* ist in diesem Fall eine gute Wechselwirkung zwischen den DA-Fragmenten nur möglich, wenn sie durch eine Brücke fixiert sind und somit cofacial (face to face) angeordnet sind.^[36] In dieser Art von Molekülen setzt sich die Gesamthyperpolarisierbarkeit β_{ges} aus dem additiven β -Anteil β_{add} der Substituenten, dem konjugativen Anteil $\beta_{konj.CT}$, der durch die Wechselwirkung der π -Brücke mit dem Donator und Akzeptor zustandekommt, und dem größten Term, $\beta_{spaceCT}$, zusammen, der die intermolekulare CT-Wechselwirkung durch den Raum zwischen dem π -D- und π -A-System (through-space-Wechselwirkung) wiedergibt.

$$(20) \quad \beta_{ges} = \beta_{add} + \beta_{konj.CT} + \beta_{spaceCT}$$

Aus den theoretischen Arbeiten von *Marks, Ratner et al.* kam die Bestätigung, daß es sich bei den through-space-Komplexen um 1D-CT-Chromophore handelt, die ebenfalls wie die D- π -A-Komplexe mit dem ZNM beschrieben werden können.^[37]

2.2.3 Bindungslängenalternanz

In den letzten Jahren wurden ausgiebige theoretische und praktische Untersuchungen an D- π -A-Verbindungen durchgeführt. Das Ziel war es, eine Korrelation zwischen den Strukturen und den NLO-Eigenschaft der Chromophore zu erhalten. Dazu wurde sowohl die Anzahl und Effektivität der π -Brückeneinheiten als auch die Donator-Akzeptor-Wechselwirkung bei verschiedenen NLO-Chromophoren näher analysiert.^{[38], [39]}

In Bezug auf die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen fanden *Marder et al.* heraus, daß nur einer bestimmten Bindungslängenalternanz einer konjugierten π -Brücke in einem D- π -A-System ein hoher NLO-Wert berechnet wird (Abb. 2.8). Der BLA-Wert ist dabei definiert als die Differenz zwischen den gemittelten CC-Einfach- und Doppelbindungslängen einer Polyenbrücke.

Anhand der Abbildung 2.8 läßt sich als Prinzip der Bindungslängenalternanz erkennen, daß der Grundzustand eines D- π -A-Moleküls eine Mischung aus der Polyenstruktur (I) und der Polymethinstruktur (III) ist. Dabei kann je nach Stärke der Donator- und Akzeptorfragmente entweder eine der beiden Resonanzformen überwiegen, so daß der $\langle \Delta r \rangle$ -Wert ungleich Null ist, oder beide Formen gleichberechtigt vorliegen (Cyaninstruktur (II)). In diesem Fall ist der Wert für die Bindungslängenalternanz $\langle \Delta r \rangle$ gleich Null. Aus theoretischen Berechnungen ergibt sich aber für das Maximum der NLO-Aktivität ein BLA-Wert von ± 0.03 bis ± 0.05 Å, je nach Stärke der eingesetzten Donator- bzw. Akzeptorgruppen. Abschließend muß aber auch erwähnt werden, daß bei kristallographischen Untersuchungen von einigen organischen D- π -A-Molekülen kein konstanter Wert für die Bindungslängenalternanz ermittelt wurde, und somit als Konsequenz festzuhalten ist, daß ein Strukturparameter allein im Prinzip nicht ausreichend ist, aber trotzdem erste wichtige Anhaltspunkte hinsichtlich der 1. Hyperpolarisierbarkeit β liefert.^{[40], [41], [42], [43]}

Durch weitere quantenmechanische Berechnungen lassen sich ebenfalls Zusammenhänge zwischen der Bindungslängenalternanz $\langle \Delta r \rangle$ und den physikalischen Größen der statischen Hyperpolarisierbarkeit β_0 berechnen (Abb. 2.8).^{[44], [45]} Beginnend bei der mesomeren Grenzform (I) mit maximalem BLA-Wert steigt die Dipolmomentänderung $\Delta\mu_{CT}$ zuerst mit sinkendem $\langle \Delta r \rangle$ -Wert an, um dann nach dem positiven Maximum für den $\Delta\mu_{CT}$ -Wert fortlaufend zu fallen bis es ein negatives Maximum erreicht, während das Molekül nun eine Polymethinstruktur (III) besitzt. Die beiden physikalischen Größen, M_{CT}^2 und $1/E_{CT}^2$, durchlaufen in der Nähe von bzw. bei $\langle \Delta r \rangle = 0$ ein Maximum, wenn das System also eher in einer Cyaninstruktur (II) vorliegt.

Aus diesen Zusammenhängen läßt sich für jedes D- π -A-System die statische Hyperpolarisierbarkeit β_0 entsprechend optimieren.

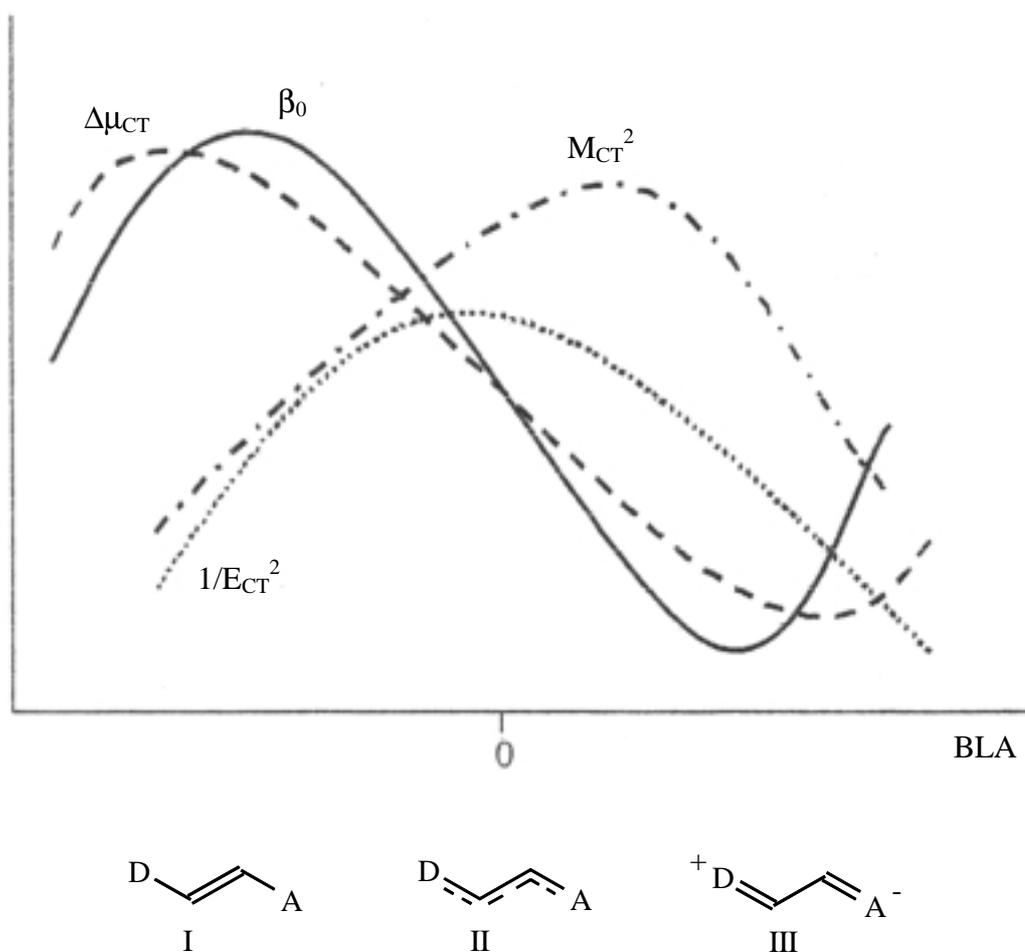


Abbildung 2.8: Abhängigkeit der Parameter β_0 , $\Delta\mu_{\text{CT}}$, M_{CT}^2 und $1/E_{\text{CT}}^2$ von der Bindungslängenalternanz BLA

2.2.4 Variation der Donator- und Akzeptorfragmente

Wie im Kapitel 2.2.3 bereits ausführlich erläutert, läßt sich die Bindungslängenalternanz durch die verschiedenen Donator-Akzeptor-Kombinationen optimieren. Bei den organischen NLO-Chromophoren werden dazu auf der Donatorseite Hydroxy-, Alkoxy- und vor allen Dingen Dialkylaminoderivate verwendet, während als Elektronenakzeptoren noch vielfältigere organische Gruppen zur Verfügung stehen, so z.B. Cyano-, Nitro-, Halogeno- oder Sulfonylgruppen.

Neben diesen konventionellen Akzeptoren sind einige Chromophore auch mit heterocyclischen Gruppen ausgestattet, die wegen der Ausbildung eines aromatischen Charakters im angeregten Zustand eine gute NLO-Eigenschaft zeigen (Abb. 2.9).^[42]

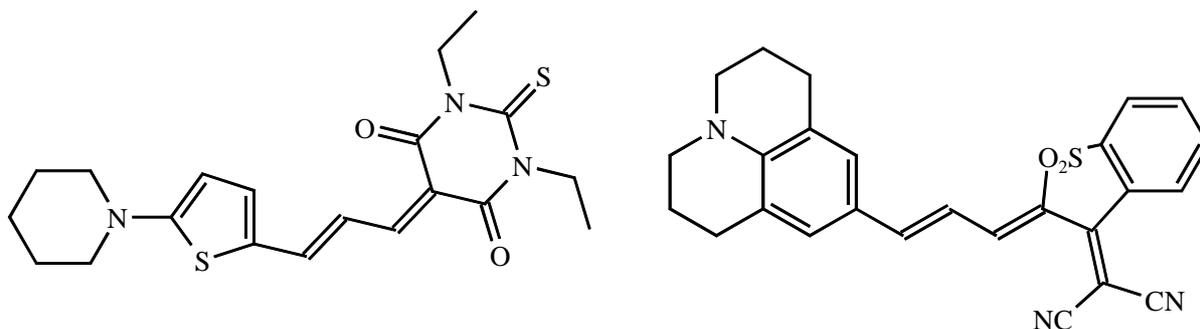


Abbildung 2.9: Organische, heterocyclische Akzeptorfragmente

2.2.5 Effektivität und Anzahl von π -Brückeneinheiten

Die Bindungslängenalternanz kann nicht nur durch geeignete Donator-Akzeptor-Systeme verändert werden, sondern auch durch die Verwendung unterschiedlicher Arten von π -Brückeneinheiten.

In vielen organischen Chromophoren befinden sich zwischen dem Donator- und Akzeptorfragment Polyen- und Polyineinheiten, die zwar eine relativ kleine Anregungsenergie besitzen aber wegen ihrer geringen Stabilität und Transparenzfähigkeit nur bedingt geeignet erscheinen.^[46]

Eine weitere Gruppe bilden die aromatischen Systeme wie z.B. die Biphenyle oder Stilbene.

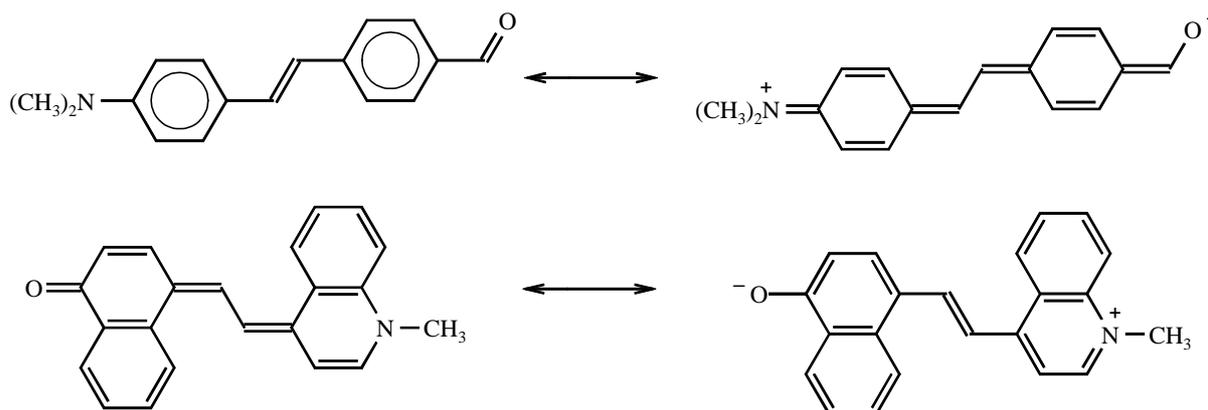


Abbildung 2.10: Resonanzstrukturen bei stilbenartigen und chinoiden Verbindungen

Ein wesentlicher Nachteil dieser recht stabilen Brückenfragmente liegt darin, daß ihr Grundzustand durch die aromatische Resonanzstabilisierungsenergie besonders stabilisiert ist und somit eine Anregung zu einem chinoiden Ringsystem erheblich erschwert wird. Folglich sind

Verbindungen mit einem chinoiden Charakter im Grundzustand besser geeignet, da der CT-Zustand hier eine resonanzstabilisierte, benzoide Struktur besitzt (Abb. 2.10).^[41]

Als weitere Alternative für ein effektives π -System können auch Heterocyclen wie z.B. Thiophen dienen, da sie eine geringere Resonanzstabilisierungsenergie im Grundzustand besitzen als die üblich verwendeten Benzolderivate (28 kcal·mol⁻¹ für Thiophen, 36 kcal·mol⁻¹ für Benzol).^{[47], [48]}

Neben der Effektivität unterschiedlicher Brückenarten spielt hinsichtlich der NLO-Aktivität auch die Länge der Brückeneinheiten eine wesentliche Rolle. Nach den bisherigen Erkenntnissen führt eine Verlängerung des DA-Abstandes zwar zu einer Vergrößerung der Dipolmomentänderung $\Delta\mu_{CT}$ und gleichzeitig zu einer Verkleinerung der CT-Energiedifferenz ΔE_{CT} , allerdings nimmt die Donator-Akzeptor-Wechselwirkung ab bzw. steigt die Bindungslängenalternanz an.^[42] Demzufolge sollte sich gemäß der Theorie des Zwei-Niveau-Modells mit steigender Anzahl an Brückeneinheiten ein höherer β -Wert ergeben.^[49] Jedoch fanden *Marder et al.* heraus, daß dieses Prinzip der Verlängerung bei vorgegebenen Donator-Akzeptor-System und Brückentyp nur bis zu einem Maximum der Hyperpolarisierbarkeit β anwendbar ist.^[41] Eine erste Abschätzung über die maximale Anzahl an π -Brückeneinheiten eines D- π -A-Chromophors liefert die empirische Formel von *Dulcic et al.*, die einen Zusammenhang zwischen der Hyperpolarisierbarkeit β und der Anzahl an Ethyleneinheiten n darstellt.^[39]

$$(21) \quad \mu_0 \beta = \kappa n^\eta$$

β : Hyperpolarisierbarkeit; μ_0 : Dipolmoment; n : Anzahl der Ethyleneinheiten; η : exponentieller Faktor; κ : Konstante

Mit dieser Gleichung läßt sich die theoretische Anzahl an Doppelbindungen n für eine maximale Hyperpolarisierbarkeit β errechnen. Der berechnete Wert ist oft etwas kleiner als in der Praxis.

2.3 Methoden zur Messung der NLO-Aktivität

Ebenso wie es eine Entwicklung der Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften gab, so wurden auch mit den Jahren die Meßtechniken weiterentwickelt.

Zunächst wurden anorganische, organische aber auch organometallische Verbindungen mit der *Kurtz*-Pulver-Methode vermessen. Bei dieser halbquantitativen Methode werden die NLO-Eigenschaften der festen Substanzen gegen eine Standardsubstanz bestimmt. Im nächsten Schritt wurden Verfahren zur Probenmessung in Lösung entwickelt. Dazu gehört zum einen die

EFISHG-Methode (Electric Field Induced Harmonic Generation), bei der die erste Hyperpolarisierbarkeit β von neutralen Komplexen ebenfalls gegen eine Standardverbindung ermittelt werden kann. Zum anderen ist die HRS-Methode (hyper-Rayleigh-Streuung) entwickelt worden, mit der auch Salze und oktopolare Verbindungen vermessen werden können. Besonders durch die beiden letztgenannten Verfahren können wichtige Korrelationen zwischen der molekularen Struktur und den NLO-Eigenschaften der Chromophore erstellt werden.

2.3.1 Kurtz-Pulver-Methode

Eine pulverförmige Probe wird mit Laserlicht bestrahlt. Die Intensitäten der SHG-Signale der Probe und Referenzsubstanz (Quartz, Harnstoff) werden dann miteinander verglichen. Allerdings handelt es sich lediglich um eine halbquantitative Methode, da die Teilchengröße und Probenpräparation einen wesentlichen Einfluß auf den NLO-Wert haben. Als weiterer Nachteil dieser Methode erweist es sich, daß neben der molekularen Nichtlinearität auch symmetriebedingte, lokale Feldfaktoren in dem Material einen Einfluß auf das SHG-Signal haben. Folglich können mit dieser Methode auch keine Korrelationen zwischen Struktur und NLO-Aktivität ermittelt werden.^[50]

2.3.2 EFISHG-Methode

Im nächsten Entwicklungsschritt wurde von *Levine, Bethea et al.* die EFISHG-Methode entwickelt.^{[51], [52]} Hierbei wird der dipolare NLO-Chromophor in Lösung gebracht und mit einem Laser bestrahlt. Zusätzlich wird noch während der Messung ein statisches elektrisches Feld angelegt, was zu einer Ausrichtung der Moleküldipole führt und somit zu einer Wechselwirkung von drei Feldern. In diesem Fall wird also die 2. Hyperpolarisierbarkeit γ^0 bestimmt (Gl. 22), dessen Signalintensität relativ zu der einer Referenzsubstanz (Quartz, Harnstoff) ermittelt wird. Dieses Verfahren kann aber nur bei neutralen dipolaren anorganischen, organischen und organometallischen Verbindungen angewendet werden.

$$(22) \quad \gamma^0 = \gamma_r + \gamma_e + \gamma_v \quad \text{und} \quad \gamma^0 = \frac{\mu_z \beta_z \cos \theta}{5kT}$$

γ^0 : zweite Hyperpolarisierbarkeit, γ_e : elektronischer Beitrag zu γ^0 , γ_r : Orientierungsbeitrag zu γ^0 , γ_v : Vibrationsbeitrag zu γ^0 , μ_z : Dipolmomentanteil parallel zur Molekülachse z, β_z : Anteil der ersten Hyperpolarisierbarkeit in Richtung der Molekülachse z, θ : Winkel zwischen μ_z und β_z

Die NLO-Aktivität dritter Ordnung setzt sich aus drei Anteilen zusammen, deren Einzelbestimmung über die verschiedenen Antwortzeiten τ der Komponenten erfolgen kann:

- Elektronischer Beitrag γ_e zur Nichtlinearität: $\tau \sim 10^{-15}$ s
- Schwingungsbeitrag γ_v zur Nichtlinearität: $\tau \sim 10^{-13}$ s
- Dipolarer Rotationsbeitrag γ_r zur Nichtlinearität: $\tau \sim 10^{-11}$ s

Der Orientierungsbeitrag γ_r bildet dabei im allgemeinen den Hauptanteil am γ^0 -Wert, während der zweite und dritte Summand der Gleichung 22, der elektronische Anteil bzw. Schwingungsbeitrag, zu vernachlässigen sind. Eine weitere Vereinfachung bildet die Annahme, daß die Vektoren des Dipolmoments μ und der ersten Hyperpolarisierbarkeit β kollinear zueinander sind, wodurch der Kosinus des Winkels θ zu eins wird. Um aus einer EFISHG-Messung auch Informationen über die erste Hyperpolarisierbarkeit β zu erhalten, müssen die γ^0 - und μ_z -Werte bekannt sein. Anderenfalls wird auch das skalare Produkt aus Dipolmoment und erster Hyperpolarisierbarkeit, $\mu_z \beta_z$, als Maß für die NLO-Aktivität 2. Ordnung verwendet.^[52]

2.3.3 hyper-Rayleigh-Streuungsmethode

Im Jahre 1965 berichteten *Terhune, Maker* und *Savage* erstmals von einer neuen Meßmethode, der hyper-Rayleigh-Streuungsmethode.^[53] Dieses Verfahren zur Messung der NLO-Aktivität von neutralen wie auch geladenen NLO-Chromophoren in Lösung ist aber erst 30 Jahre später von *Persoons et al.* wieder aufgegriffen worden.^[54] Als Ergebnis erhält man das quadratische Mittel über alle Komponenten von β , $\langle \beta_{\text{HRS}}^2 \rangle$. Im Gegensatz zur EFISHG-Methode wird bei diesem Verfahren jedoch kein äußeres Feld angelegt, so daß die HRS-Streuung auf die örtliche Fluktuation der Moleküle zurückzuführen ist. Für die eindimensionalen NLO-Chromophore des D- π -A-Systems ist jedoch nur die z-Komponente der Hyperpolarisierbarkeit (β_{zzz}) entscheidend, so daß sich nach entsprechenden Vereinfachungen folgende Beziehung für den β -Wert ergibt:

$$(23) \quad \langle \beta_{HRS}^2 \rangle = \frac{6}{35} \beta_{zzz}^2$$

Auch bei dieser Methode werden verschieden konzentrierte Lösungen eines NLO-Chromophores mit einem gepulsten Laser bestrahlt. Als Ergebnis erhält man eine quadratische Abhängigkeit der HRS-Intensität $I_{2\omega}$ von der Einstrahlintensität I_{ω}^2 .

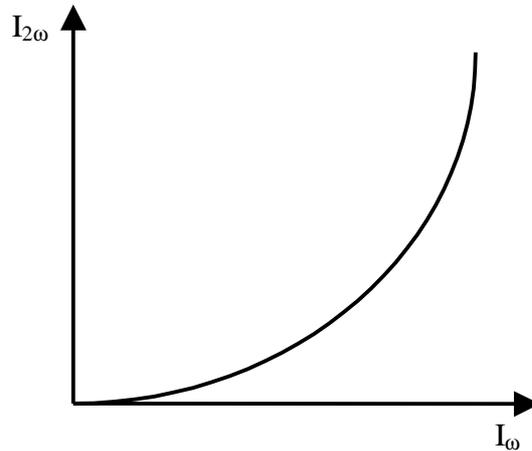


Abbildung 2.11: Zusammenhang zwischen der Einstrahlintensität I_{ω} und der Intensität des HRS-Signals $I_{2\omega}$

Diese Beziehung läßt sich mit Hilfe molekularer Größen auch in einer mathematischen Formel ausdrücken.

$$(24) \quad I_{2\omega} = G(N_{Solv} \beta_{Solv}^2 + N_{Subst} \beta_{Subst}^2) I_{\omega}^2$$

$I_{2\omega}$: HRS-Signalintensität, I_{ω} : Eingangsstrahlintensität, G: Gerätekonstante, die geometrische und elektronische Faktoren beinhaltet, N_{Solv} , β_{Solv} : Teilchendichte und erste Hyperpolarisierbarkeit des Lösungsmittels, N_{Subst} , β_{Subst} : Teilchendichte und erste Hyperpolarisierbarkeit der Substanz

Zur Ermittlung des β -Wertes können drei verschiedene Referenzmethoden angewendet werden.^[55] Das interne und normalisiert-interne Referenzverfahren ergeben recht ungenaue β -Werte, da das Lösungsmittel als Referenzsubstanz dient und somit dessen Teilchendichte, Symmetrie und Hyperpolarisierbarkeit β bekannt sein muß. Folglich wird die externe Referenzmethode bevorzugt, weil in diesem Fall eine andere Verbindung mit bekanntem β -Werte als Referenzsubstanz verwendet wird und dadurch die Lösungsmittel- und Gerätefaktoren beseitigt werden. Dieses letztgenannte Verfahren liefert im Allgemeinen gute reproduzierbare Ergebnisse.^[56] Dementsprechend kann man auch für die Referenzsubstanz RS eine Formel wie bei Gleichung 25 erstellen.

$$(25) \quad I_{2\omega} = G(N_{Solv} \beta_{Solv}^2 + N_{RS} \beta_{RS}^2) I_{\omega}^2$$

N_{RS} , β_{RS} : Teilchendichte und erste Hyperpolarisierbarkeit der Referenzsubstanz

Durch Auflösen der Gleichungen 24/25 nach der Teilchendichte der Referenzsubstanz bzw. der Verbindung erhält man eine Linearität zwischen den Intensitätsquotienten und Konzentrationen.

$$(26) \quad I_{2\omega} / I_{\omega}^2 = G(N_{Solv} \beta_{Solv}^2 + N_{Subst} \beta_{Subst}^2)$$

$$(27) \quad I_{2\omega} / I_{\omega}^2 = G(N_{Solv} \beta_{Solv}^2 + N_{Subst} \beta_{Subst}^2)$$

Der Intensitätsquotient $I_{2\omega}/I_{\omega}^2$ aus Substanz und Referenzverbindung wird gegen die Konzentration des Chromophors bzw. der Referenzsubstanz aufgetragen unter Berücksichtigung, daß die Teilchendichte des Lösungsmittel bei kleinen Konzentrationen konstant ist.

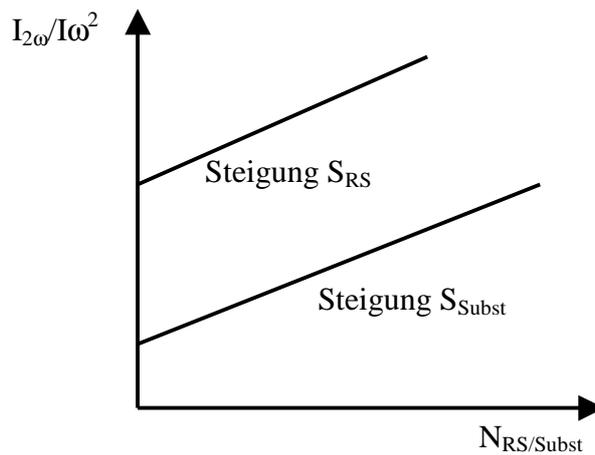


Abbildung 2.12: Zusammenhang zwischen dem Koeffizienten $I_{2\omega}/I_{\omega}^2$ und der Teilchenzahl N der Referenzsubstanz (RS) bzw. des Chromophors (Subst)

Aus den beiden Geraden werden die Steigungen S_{Subst} und S_{RS} ermittelt, und anschließend über eine Dreisatzrechnung die erste Hyperpolarisierbarkeit β_{Subst} errechnet.

$$(28) \quad S_{Subst} = G\beta_{Subst}^2 \quad \text{und} \quad S_{RS} = G\beta_{RS}^2$$

$$(29) \quad \beta_{Subst} = \sqrt{\beta_{RS}^2 \cdot \frac{S_{Subst}}{S_{RS}}}$$

Die oben beschriebene Linearität zwischen dem Intensitätsquotienten und der Konzentration sollte nur bei verdünnten Lösungen ermittelt werden, da ansonsten intermolekulare Wechselwirkungen und die Bildung von Dimeren sowie höheren molekularen Aggregaten des Chromophors die Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeit β verfälscht.^[56]

Die hyper-Rayleigh-Streuungsmethode weist aber auch einige Nachteile und Schwierigkeiten auf. So berichten *Stadler et al.*, daß bei zu hoher Eingangsstrahlenintensität I_ω das Dielektrikum der Lösung zusammenbricht und die β -Werte z.T. viel zu hoch sind. Dieses Phänomen ist daran zu erkennen, daß der $I_{2\omega}$ -Wert nicht mehr quadratisch von der Einstrahlintensität abhängig ist.^[55]

Daneben tritt manchmal das Problem der Absorption auf, die als Konkurrenz zur Resonanzverstärkung zu sehen ist. Durch die Verwendung geringerer Konzentrationen läßt sich zwar das SHG-Signal verdeutlichen, allerdings verringert sich dann auch die Intensität des Austrittsignals. Durch das Auftreten der Absorption im Bereich des SHG-Signals tritt bei höheren Konzentrationen eine nichtlineare Abhängigkeit zwischen dem Quotienten $I_{2\omega}/I_\omega^2$ und der Teilchendichte auf .

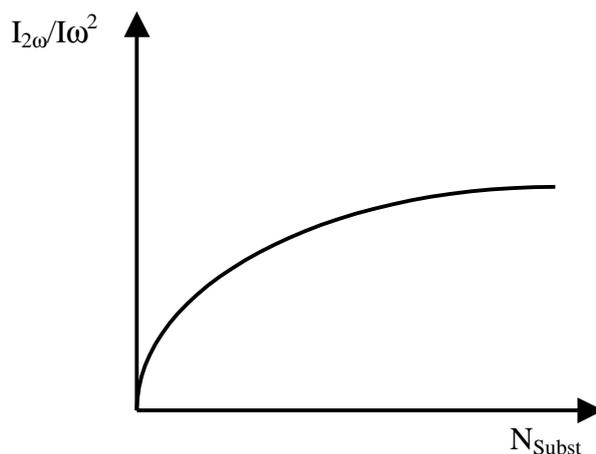


Abbildung 2.13: Nichtlinearer Zusammenhang zwischen dem Koeffizienten $I_{2\omega}/I_\omega^2$ und der Teilchenzahl N des Chromophors

Nach *Persoons et al.* läßt sich dieser Zusammenhang mathematisch wie folgt ausdrücken:^[57]

$$(30) \quad I_{2\omega}/I_\omega^2 = G(N_{Solv}\beta_{Solv}^2 + N_{Subst}\beta_{Subst}^2)e^{-\varepsilon(2\omega)lN_{Subst}}$$

$\varepsilon(2\omega)$: Extinktionskoeffizient der Substanz bei der Frequenz 2ω , l : effektive optische Weglänge des NLO-Strahls durch die Lösung

Durch eine entsprechende nichtlineare Regression der Parameter ergibt sich eine Steigung S_{Subst} für den absorptionsfreien Fall.

2.4 Fluoreszenz durch Mehr-Photonen-Absorption

Ein schwerwiegendes Problem der HRS-Methode stellt die Mehr-Photonen-Absorptions-Fluoreszenz (MPF) dar, deren Ursache und Wirkung aber erst Mitte der 90er Jahre genauer untersucht wurde.^[14] Zum besseren Verständnis dieses Phänomens soll beispielhaft anhand der Zwei-Photonen-Absorptions-Fluoreszenz (TPF) die Ursache und Reduzierung des Effekts näher erläutert werden (Abb.2.14).

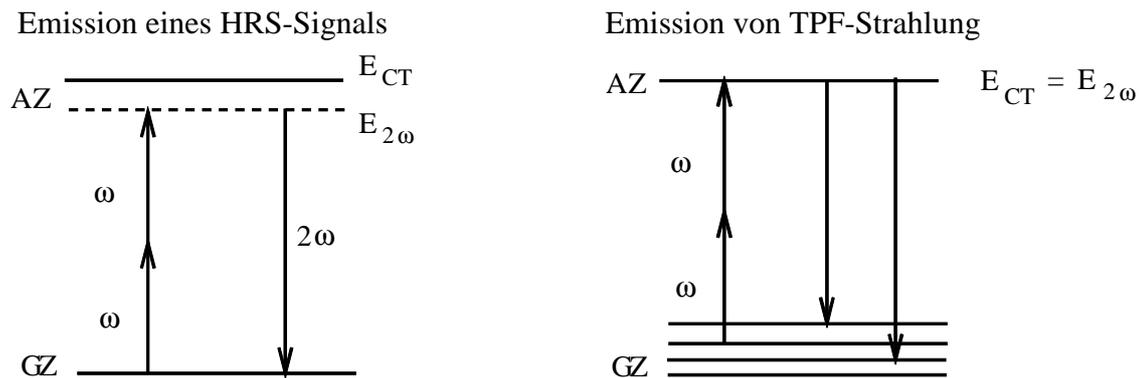


Abbildung 2.14: Schema zur Darstellung des HRS-Signals und der TPF-Strahlung

Anhand der Abbildung 2.14 ist zu erkennen, daß durch die Aufnahme zweier Photonen zwei unterschiedliche CT-Prozesse initiiert werden. Nimmt ein System zwei Photonen auf, kann ein virtueller Zustand erreicht werden, von dem unter sofortiger Relaxation ein Photon mit der Frequenz 2ω emittiert wird. Als Ergebnis ist ein scharfes HRS-Signal zu beobachten. Zum anderen kann durch Zwei-Photonen-Absorption auch ein reeller Zustand mit einer endlichen Lebensdauer besetzt werden. Die Relaxation aus diesem angeregten Zustand führt zu einem breiten Fluoreszenzsignal, da die Relaxation in verschiedene Schwingungszustände mit einer Emission von Photonen unterschiedlicher Frequenz verbunden ist. Die beiden Signale überlagern sich bei der HRS-Messung, wodurch man z.T. zu hohe β -Werte erhält.

Das Problem der Fluoreszenz kann man u.a. durch technische Veränderungen an der Meßstation beheben; so können Laser verwendet werden, die eine Pulsdauer im Pico- oder Femtosekundenbereich besitzen. Dadurch lassen sich die beiden Prozesse über die Zeitskala trennen, da die Lebensdauer des Fluoreszenzsignals im angeregten Zustand etwa 10^{-9} s beträgt.^[14]

Eine andere Möglichkeit den Beitrag der Fluoreszenz am HRS-Signal bei 532 nm zu bestimmen, ist die Verwendung einer Reihe von Interferenzfiltern mit variabler Spektralbreite, da das Fluoreszenzsignal eine größere Halbwertsbreite besitzt.^[30]

In den Arbeiten von *Song et al.* wurde durch die Einführung eines Monochromators ein Emissionsspektrum aufgenommen, das beide Signale anzeigt. Für eine anschließende vereinfachte Analyse werden sämtliche Regionen des Spektrums an *Gauß*-Funktionen angepaßt. Durch Integration der *Gauß*-Funktionen bei 532 nm über einen Bereich von 10 nm wird der Fluoreszenzanteil im HRS-Signal abschließend ermittelt. Als Ergebnis erhält man einen fluoreszenzbereinigten Wert für die erste Hyperpolarisierbarkeit β .^[58]

Eine weitere technische Variation ist die Messung der SHG-Aktivität eines Chromophors bei größerer Wellenlänge wie z.B. 1300 nm oder 1500 nm. Damit lassen sich die Absorptionsregionen zwischen 500 und 600 nm umgehen.^[55] Zur Generierung dieser höheren Wellenlängen dienen u.a. optische parametrische Oszillatoren (OPO), deren wesentliche Nachteil aber im relativ hohen Intensitätsverlust liegt.^[59]

In jüngster Zeit berichteten *Bräuchle et al.*, daß sie bei bestimmten Chromophoren durch den Zusatz eines Quenchers die Fluoreszenz ganz oder teilweise verringern konnten. Der Quenchingmechanismus beruht gemäß cyclovoltammetrischer Untersuchungen darauf, daß ein Elektronentransfer vom SOMO des NLO-Chromophors zum LUMO des Quenchers stattfindet. Die praktische Ermittlung des fluoreszenzunabhängigen Anteils des β_0 -Werts geschieht durch Konzentrationsreihen und rechnerische Extrapolation der erhaltenen β -Werte. Diese Zusatzverbindungen wie z.B. *E*-Azobenzol müssen dabei folgende Voraussetzungen erfüllen:^[60]

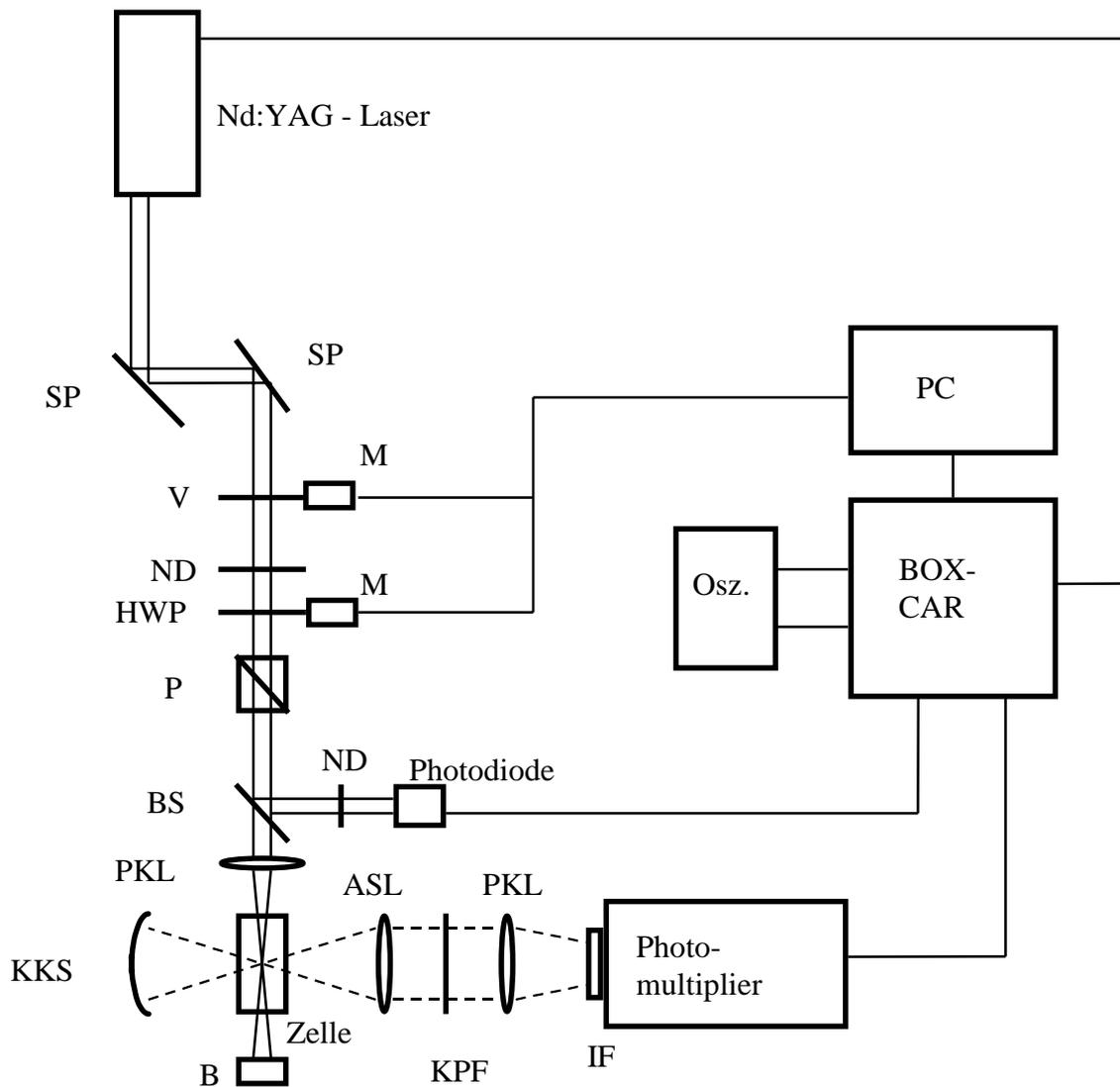
- Sehr gute Löslichkeit.
- Transparenz im Wellenlängenbereich des SHG-Signals.
- Hohe Quenching-Effizienz.
- Keine Wechselwirkung mit dem NLO-Komplex, so daß die SHG-Aktivität beeinflusst wird.

2.5 Aufbau und Funktion einer HRS-Anlage

In unserem Arbeitskreis ist zur Messung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β ein Aufbau verwendet worden, der dem von *Persoons et al.* beschriebenen entspricht (Abb. 2.15).^[54]

Von einem Q-switched Nd:YAG-Laser wird Licht mit einer Wellenlänge von 1064 nm emittiert. Mit Hilfe der Halbwellenplatte und des Polarisators kann die Intensität und Polarisation des einfallenden Strahl variiert werden, damit u.a. ein kleiner Teil davon zur Messung der Pulsintensität, -stabilität und -form an der Photodiode verwendet werden kann. Der Hauptanteil

des Laserstrahls wird hingegen in eine Zelle fokussiert, in der sich die zu messende Probe befindet. Das emittierte Streulicht wird durch verschiedene Kondensersysteme (KKS, ASL, PKL) im Photomultiplier gesammelt und gemessen. Der Anteil an frequenzverdoppletem Licht, in diesem Fall bei 532 nm, wird durch einen austauschbaren Interferenzfilter vor dem Photomultiplier abgetrennt. Mit Hilfe des "Gated Integrator" im Boxcar wird dann die Intensität des Primärstrahls und des Lichtstrahl bei 532 nm gemessen. Die gesamte Steuerung aller elektronischen Komponenten und die abschließende Datenverarbeitung ist computergestützt.



ASL: Aspherische Linse, B: Beamstop, BS: Beamsplitter, KKS: Konkavspiegel, HWP: Halbwellenplatte, IF: Interferenzfilter, KPF: Kurzpassfilter, M: Motor, SP: Spiegel, ND: Neutraldichtefilter, Osz.: Oszilloskop, P: Polarisator, PKL: Planovexlinse, PC: Computer, V: Verschluss, Z: Zelle

Abbildung 2.15: Aufbau einer Apparatur zur Messung der hyper-Rayleigh-Streuung

In Bezug auf die Überprüfung des Fluoreszenzanteils läßt sich durch Verwendung unterschiedlicher Interferenzfilter ein Emissionsspektrum aufnehmen, aus dem dann ein mehr oder minder scharfes HRS-Signal und eine breite Fluoreszenzbande zu entnehmen sind. Mit dieser einfachen, wenn auch ungenauen Methode, läßt sich zumindest eine Aussage treffen, ob Fluoreszenz vorhanden ist.

2.6 Organometallverbindungen als NLO-Chromophore

Die typischen organometallischen D- π -A-Verbindungen, wie sie bereits in der Einführung vorgestellt worden sind, bieten durch die Koordination von Metallatomen einige Vorteile hinsichtlich der NLO-Aktivität.^[61]

- Die intensiven Ligand-Ligand- und Metall-Ligand-CT-Übergänge vieler organometallischer NLO-Chromophore deuten auf hohe Übergangsdipolmomente M_{CT} hin.
- Die Differenz der Dipolmomente $\Delta\mu_{CT}$ ist recht groß.
- Die CT-Übergänge befinden sich im sichtbaren Bereich, d.h. die Übergangsenergie ΔE ist klein.

Die eben aufgezählten Kriterien lassen gemäß Gleichung 12 hohe Werte für die statische Hyperpolarisierbarkeit β_0 erwarten. Generell gibt es folgende weitere Variationsmöglichkeiten:

- Die organometallischen Chromophore lassen sich durch Kombination verschiedener Liganden und Metalle hinsichtlich ihrer NLO-Eigenschaften optimieren.
- Die Zentralmetalle in den organometallischen Chromophoren steuern je nach Oxidationsstufe und Ligandensphäre das Donator- oder Akzeptorverhalten.

Ein wesentliches Problem bei den organometallischen Chromophoren bilden die d-d-Übergänge im vis- und IR-Bereich. Bedingt dadurch bedarf es eines Kompromisses zwischen der optischen Transparenz und der NLO-Aktivität.

Im Jahr 1987 entwickelten und untersuchten *Green et al.* als erste das Salz Z-[1-Ferrocenyl-2-(4-nitrophenyl)ethylen hinsichtlich seiner NLO-Aktivität (62-fache SHG-Intensität der Referenzsubstanz Harnstoff).^[62] Nach diesen ersten vielversprechenden Ergebnissen analysierten *Marder*

et al. weitere neutrale und geladene Ferrocenyl-Derivate, an denen sie z.B. durch Variation der Brückenlänge oder Akzeptorfragmente Korrelationen zwischen der Struktur und der NLO-Aktivität feststellten.^{[17], [63]}

Basierend auf diesen ersten Erkenntnissen wurden viele weitere Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurden neben verschiedenen Donator- und Akzeptormetallen (Fe, Ru, Cr, W, Mn, etc.) auch unterschiedliche Liganden und Brückenmoleküle verwendet, die im wesentlichen auf zwei Arten an den Metallen gebunden sind, dem η - bzw. σ -Modus. Insbesondere werden auch die recht instabilen Carbokationen, Carbene oder Carbine in den organometallischen NLO-Chromophoren eingesetzt.^[4]

Einige typische Vertreter organometallischer NLO-Chromophore sind in der Literatur [6] und in den darin zitierten Referenzen aufgeführt (Abb. 2.16).

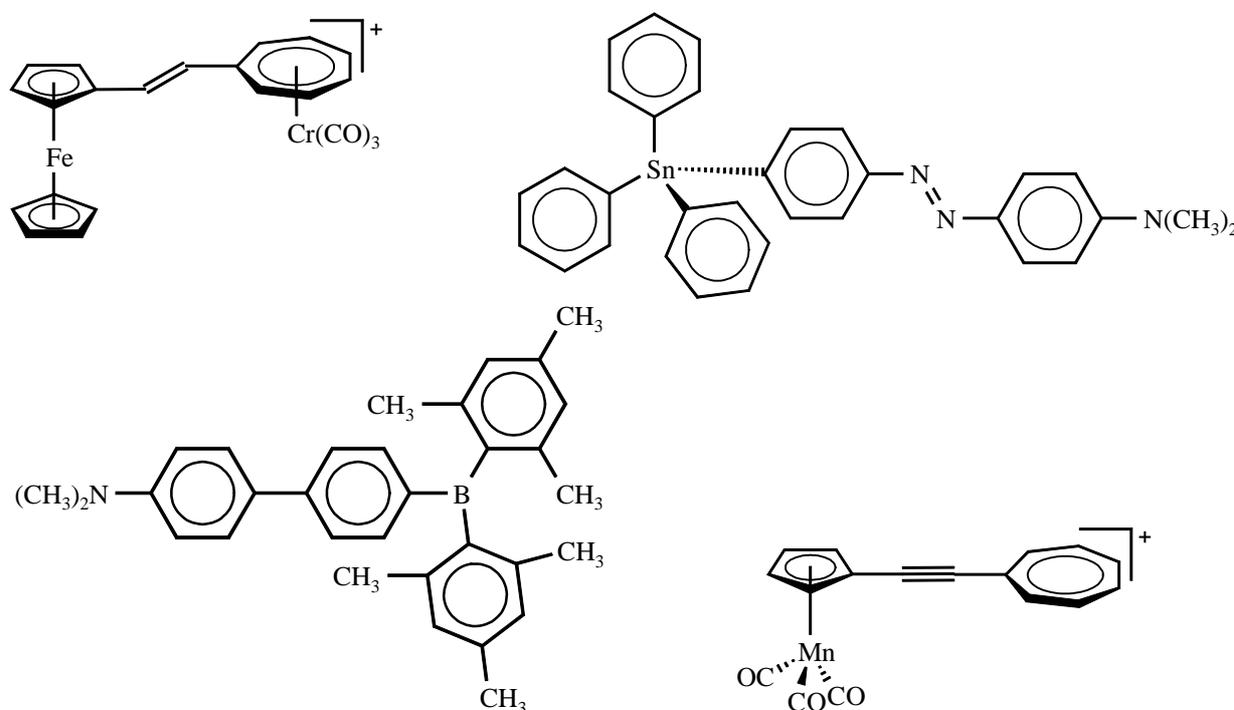


Abbildung 2.16: Typische organometallische NLO-Chromophore

3. Zielsetzung

In unserer Arbeitsgruppe beschäftigt man sich schon seit einigen Jahren mit organometallischen NLO-Chromophoren. Als organische Ligandensysteme werden dabei das Sesquifulvalen oder sesquifulvalenartige Verbindungen verwendet.

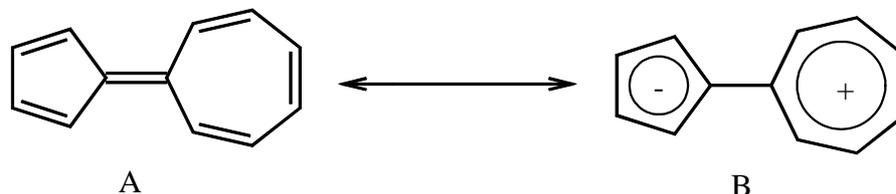


Abbildung 3.1: Mesomere Grenzstrukturen des Sesquifulvalens

Aus den theoretischen Arbeiten von *Morley* ist bekannt, daß der Sesquifulvalenligand selbst eine gewisse NLO-Aktivität anzeigen sollte. Die Ursache dafür liegt darin begründet, daß es einen Polaritätsunterschied zwischen dem Grundzustand und angeregtem Zustand gibt. Aufgrund des niedrigen Dipolmoments (2.1 D) sollte der Grundzustand dabei eher durch die Resonanzform A beschrieben werden, während die zweite Form (B) eher den angeregten Zustand darstellt.^[64] Da der freie Sesquifulvalenligand aber zu reaktiv ist, um für entsprechende NLO-Messung verwendet zu werden, muß er durch Komplexierung der beiden Aromaten stabilisiert werden.^[65] Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse wurden in diesem Arbeitskreis von *Brussaard, Wong, Mecker, Meyer-Friedrichsen* und *Farrell* eine Vielzahl von mono- und bimetallichen, sesquifulvalenartigen D- π -A-Komplexen dargestellt, charakterisiert und hinsichtlich ihrer NLO-Aktivität untersucht. Die Variationen erstreckten sich dabei sowohl auf die Donator-Akzeptor-Kombinationen als auch auf die Art und Anzahl der π -Brückeneinheiten.^[66]

- Verwendung von Eisen und Ruthenium in Metallocen als Donatorfragment.
- Pentamethylierung des distalen Cp-Ringes im Metallocen.
- Verwendung verschiedener π -Brückeneinheiten (Ethen, Ethin, Thiophen etc.).
- Variation der Anzahl an π -Brückeneinheiten.
- Untersuchungen mit unterschiedlichen Akzeptorfragmenten; dazu gehören die kationischen nichtkomplexierten und metallkoordinierten Tropyliumringe, die komplexierten Cycloheptatrienfragmente wie auch die kationischen Borabenzolkomplexe (Abb. 3.2).

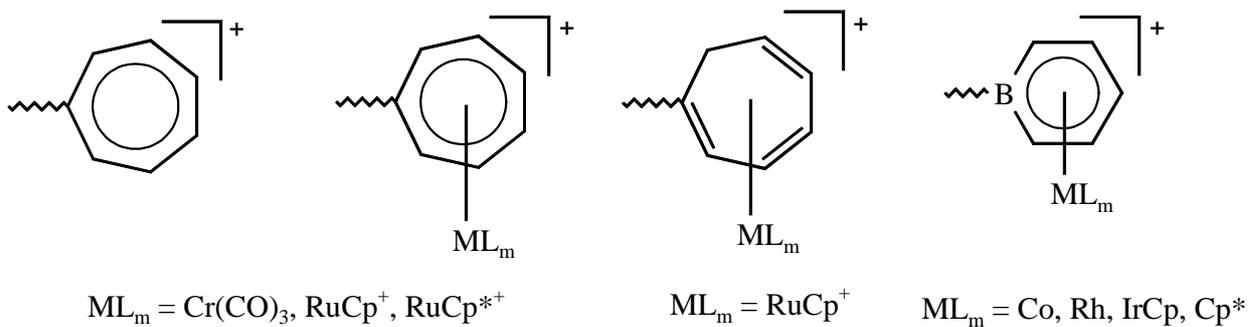


Abbildung 3.2: Verschiedene Akzeptoreinheiten

In dieser Arbeit sollen ebenfalls vinyloge mono- und dikationische, sesquifulvalenartige NLO-Chromophore dargestellt, charakterisiert und auf ihre NLO-Aktivität untersucht werden. Im Gegensatz zu den bisher bekannten NLO-Komplexen sollen nun zum ersten Mal $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-cyclobutadien})\text{cobalt}$ und $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^3\text{-cyclopropenyl})\text{nickel}$ als neue Elektronendonatoreinheiten zum Einsatz kommen.

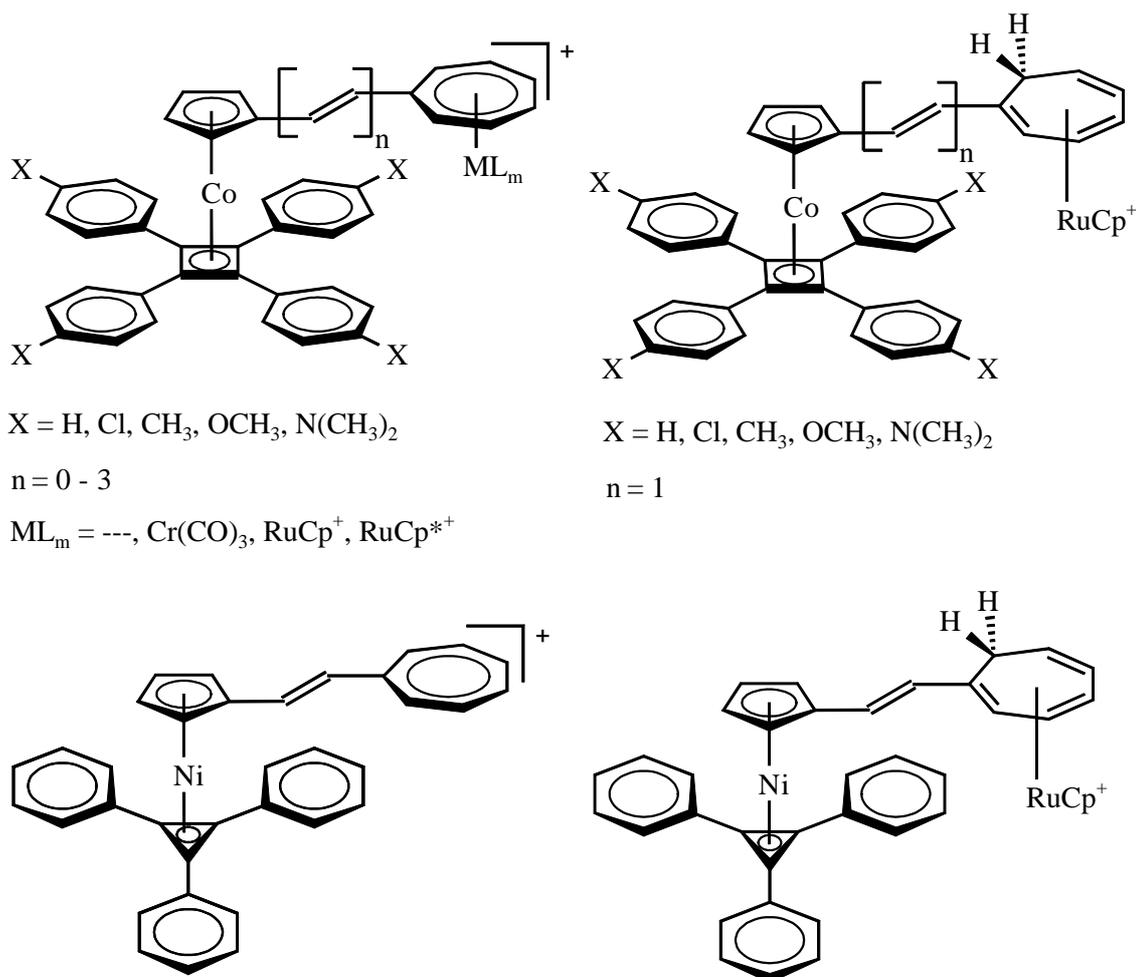


Abbildung 3.3: Zielverbindungen dieser Arbeit

In Bezug auf die Cobaltkomplexe sollen zudem weitere Variationen vorgenommen werden. Eine Hauptaufgabe besteht dabei darin, im Cyclobutadienteil des Donatorfragments verschiedene Parasubstituenten X am Phenylring einzuführen, um den elektronischen Einfluß auf die Donatorstärke zu beeinflussen. Daneben soll in der π -Brücke die Anzahl an Ethyleneinheiten systematisch verlängert werden. Die Akzeptoreigenschaften sollen ebenfalls durch die Verwendung verschiedener Akzeptortypen variiert werden (Abb. 3.3):

- Der nichtkomplexierte Tropyliumring als Akzeptorfragment.
- Verschiedene Metall-Ligandsysteme ($ML_m = Cr(CO)_3^+, RuCp^+, RuCp^{*+}$), die am Tropyliumring koordiniert sind.
- Das $(\eta^6\text{-Cycloheptatrienyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})$ ruthenium-Fragment als Akzeptoreinheit.

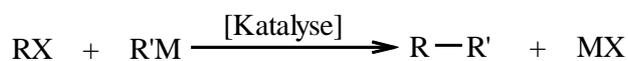
Die Charakterisierung der Endverbindungen und z.T. auch deren Vorstufen sollen mittels NMR- sowie UV-vis-spektroskopischer und elektrochemischer Methoden geschehen. Aus den Zusammenhängen zwischen einigen Strukturparametern der Chromophore und bestimmten physikalischen Meßgrößen der oben aufgeführten Analyseverfahren soll die Donator-Akzeptor-Wechselwirkung der Moleküle im Grundzustand herausgearbeitet werden. Neben der abschließenden HRS-Messungen zur Bestimmung von β soll auch eine Untersuchung der durch Zwei-Photonen-Absorption induzierten Fluoreszenz stattfinden. Das Ziel dabei ist, Korrelationen zwischen den physikalischen Meßgrößen und der NLO-Aktivität herauszufinden.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Darstellung parasubstituierter Tolane

4.1.1 Darstellung von Vorstufen, Teil I: Parasubstituierte Diphenylacetylene

Ein wichtiges Gebiet der präparativen organischen Chemie bildet die CC-Verknüpfung. Eine mögliche Methode stellt hierfür die metallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion dar, deren Katalysezyklus ausgiebig untersucht worden ist.^[67] Im Schema 4.1 ist eine allgemeine Reaktionsgleichung für diese Art der Reaktion angeführt:



M: Metall; X: Abgangsgruppe; R, R': organische Reste

Schema 4.1: Allgemeine Reaktionsgleichung für die metallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion

In verschiedenen Forschungsgruppen wurden für die metallkatalysierte CC-Verknüpfung unterschiedliche Variationen erarbeitet, die folgende Faktoren beinhalten:^[68]

- Metalle M (Cu, Zn, Mg, B, etc.)
- Abgangsgruppen Y (I, Br, Tosylat, etc.)
- Lösungsmittel LM (Trialkylamine, THF, etc.)
- Katalysatoren (Ni- oder Pd-Katalysatoren)
- Reaktionsbedingungen (Tieftemperatur, RT oder Rückfluß, Phasentransferkatalyse^[69])
- organische Reste R / R' (Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- und Arylreste)

Zum Aufbau der gewünschten Donatorfragmente werden die entsprechenden parasubstituierten Diphenylacetylene **1 - 7** benötigt, von denen das Diphenylethin (**1**) käuflich zu erwerben ist, aber alle anderen Tolane hergestellt werden müssen (Schema 4.2).

Aus der Vielzahl an Varianten zur Darstellung der parasubstituierten Diphenylacetylene **2 - 6** wird die Methode von *Sonogashira* verwendet.^[70] So werden in der ersten Reaktionsstufe die jeweiligen Trimethylsilylphenylethine erhalten, indem die entsprechenden parasubstituierten Phenylbromide bzw. iodide in Triethylamin gelöst und mit Kupferiodid, Trimethylsilylethin und

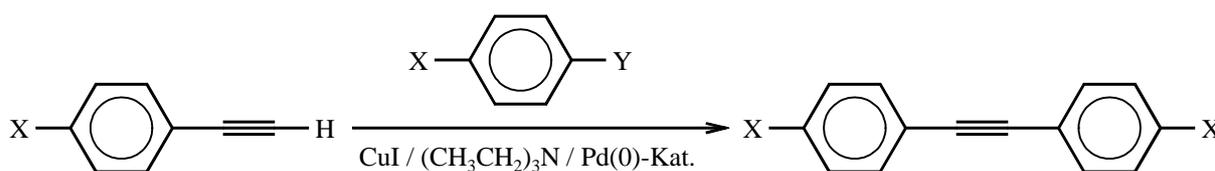
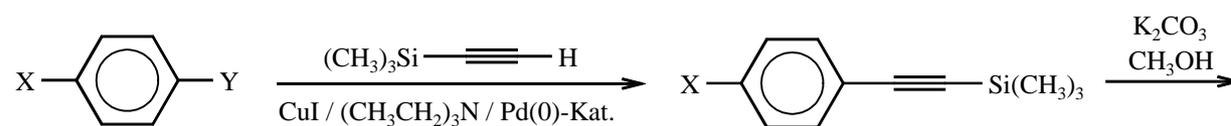
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium versetzt werden. Die Ansätze werden einige Stunden bei RT gerührt und anschließend aufgearbeitet.

Im nächsten Reaktionsschritt wird die Trimethylsilylschutzgruppe in einer bimolekularen nucleophilen Substitution (S_N2 -Reaktion) durch Kaliumcarbonat, suspendiert in Methanol, entfernt.^{[71], [72]} Eine andere Möglichkeit ist die Umsetzung mit einem Fluoridsalz in THF; dieses Verfahren wurde hier aber nicht angewendet.^[73]

Die letzte Reaktion ist erneut eine metallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion nach der Methode von *Sonogashira* (s.o.). Lediglich bei der Darstellung von Bis(4-dimethylaminophenyl)ethin (**5**) wird die Variante nach *Negishi* angewendet, bei der in situ ein Zinkorganyl gebildet wird und mit dem Arylhalogenid reagiert (Schema 4.2).^[74]

Alle NMR-spektroskopischen Daten der Zwischen- und Endprodukte stimmen mit den Literaturwerten überein.^{[75], [76], [77]}

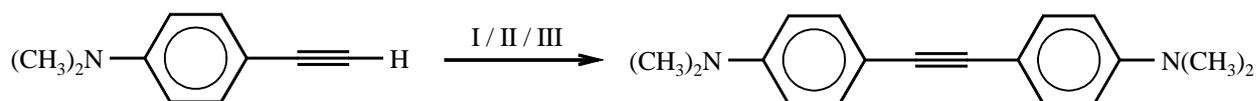
A)



X = Cl (**2**), CH₃ (**3**), OCH₃ (**4**), N(CH₃)₂ (**5**), Br (**6**), (CF₃) (**7**)

Y = I; Br

B)



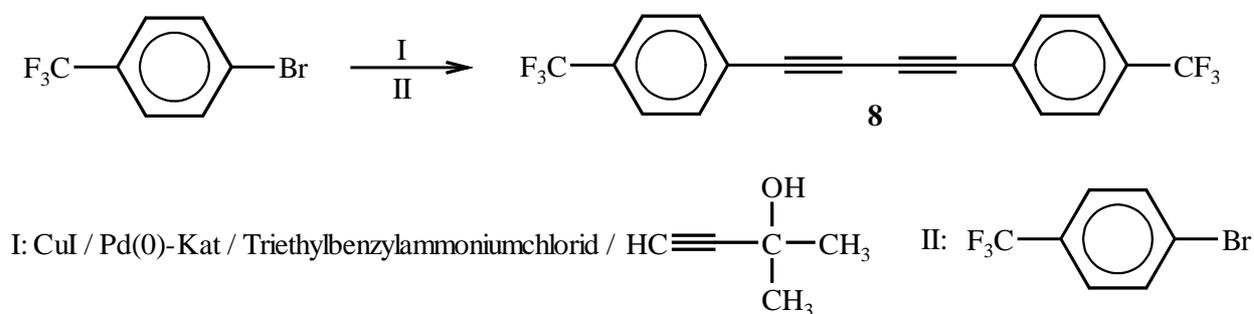
I: n-BuLi, 0 °C, Hexan / II: ZnCl₂, RT, THF / III: (CH₃)₂N-C₆H₄-I

Schema 4.2: A): Reaktionsschema zur Darstellung verschiedener parasubstituierter Diphenylacetylene mit Hilfe der Pd-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion, B): Pd-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion nach *Negishi*

4.1.2 Darstellung von Vorstufen, Teil II: Versuche zur Darstellung von Bis(4-trifluor-methylphenyl)ethin (7)

Die bisher dargestellten Tolane enthalten bis auf Bis(4-chlorphenyl)ethin (2) hauptsächlich elektronenschiebende Parasubstituenten X. Für eine systematische Untersuchung des Einflusses der Substituenten X auf die NLO-Aktivität eines Komplexes ist aber der Einsatz von Diphenylacetylenen mit stark elektronenziehenden Substituenten wie der Trifluormethangruppe ($\sigma_p = 0.54$) unerlässlich. Demzufolge wird versucht, das Bis(4-trifluormethylphenyl)ethin (7) durch die dreistufige Synthese, wie sie in Kapitel 4.1.1 beschrieben ist, darzustellen (Schema 4.2). Allerdings tritt dabei zum einen das Problem auf, daß sich das Zwischenprodukt 4-Trifluormethylphenylethin nur unzureichend isolieren läßt (Ausbeute $\approx 20\%$), da deren Dampfdruck zu hoch ist, und zum anderen bildet sich bei der zweiten Pd-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion nicht die Verbindung 7, sondern das Homokupplungsprodukt 1,4-Bis(4-trifluormethylphenyl)butadiin (8).

Das erste Problem wird versucht dadurch zu umgehen, daß eine Variante von *Rossi et al.* angewendet wird.^[69] Hierbei sollen alle drei obigen Reaktionsschritte in einer Eintopfreaktion unter den Bedingungen einer Phasentransferkatalyse ablaufen. Als Endprodukt wird jedoch wieder nur die Verbindung 8 isoliert (Schema 4.3).



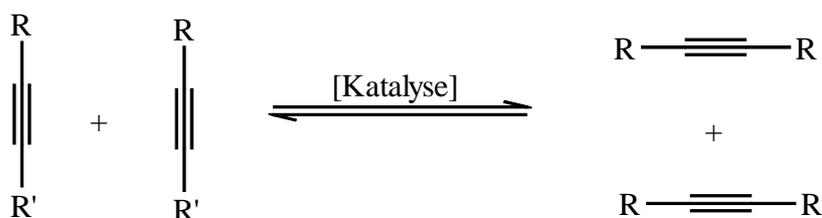
Schema 4.3: Darstellung der Verbindung 8 mit Hilfe der PTC-Variante von *Rossi*

Als letzte Variante dieser Darstellungsart wird nur der dritte Schritt, die Kreuzkupplungsreaktion von 4-Trifluormethylphenylethin mit 4-Brombenzotrifluorid, mittels Phasentransferkatalyse (PTC) durchgeführt. Auch in diesem Fall bildet sich lediglich das Butadiinderivat 8.

Der mögliche Mechanismus zur Bildung des Homokupplungsproduktes 8 könnte über eine oxidative Dimerisierung des terminalen Acetylens oder spezielle Pd(0)-Cu(I)-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen verlaufen.^[78] Die genaue Aufklärung des Mechanismus für diesen Fall soll zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen.

Die Ursache für eine Homokupplungsreaktion, die in Konkurrenz zur Kreuzkupplungsreaktion steht, liegt nach *Crisp* und *Flynn* in erster Linie im besonders stark elektronenziehenden Charakter des Paraphenylsubstituenten X begründet.^[79]

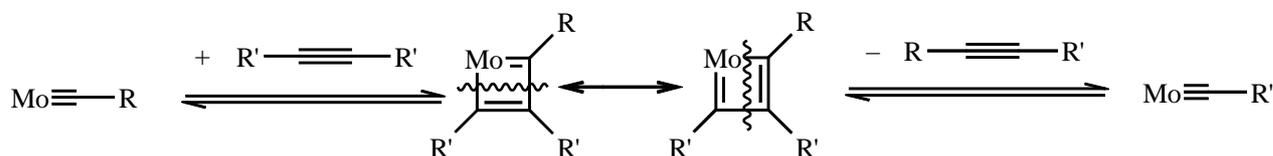
Eine weitere Darstellungsvariante bildet die Alkinmetathese nach *Mori* und *Bunz*.^{[77b], [80]} Dabei wird ganz allgemein entweder aus zwei verschiedenen Alkinverbindungen über eine metallkatalysierte Kreuzalkinmetathese eine neue Ethinverbindung dargestellt oder umgekehrt.



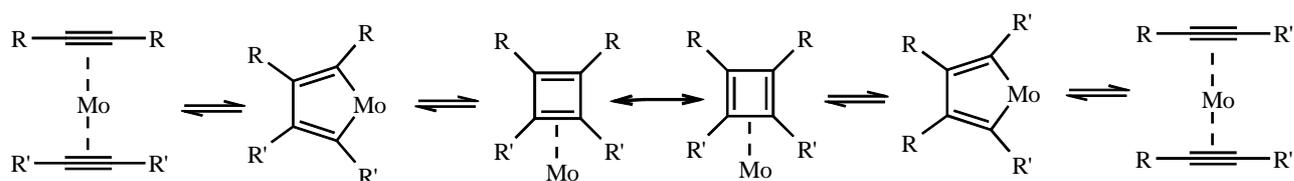
Schema 4.4: Allgemeine Reaktionsgleichung für die metallkatalysierte Kreuzalkinmetathese

Obwohl dieser Reaktionstyp im Prinzip der bekannten Alkenmetathese entspricht, sind weder die Strukturen der Katalysatoren noch der Mechanismus (Carbin- oder Metallazyklus-Mechanismus) dieser Alkinmetathese bisher eindeutig geklärt.

Carbin-Mechanismus:



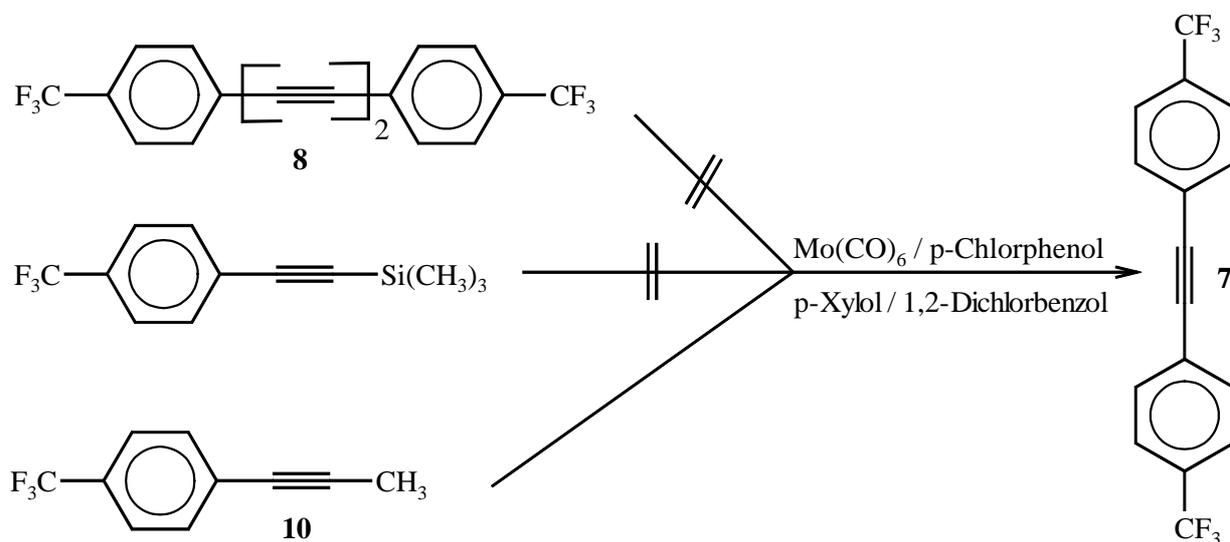
Metallazyklus-Mechanismus:



Schema 4.5: Zwei mögliche Mechanismen der metallkatalysierten Kreuzalkinmetathese

Bezüglich des Mechanismus gibt es bis heute zwei Erklärungsmodelle. Danach bildet sich im ersten Fall aus dem Schrockcarbin und dem Ethin ein Metallacyclobutadienkomplex, aus dem nach einer Umlagerung das neue Alkin eliminiert wird. Im Gegensatz dazu befinden sich beim zweiten Mechanismus am Anfang und am Ende jeweils zwei verschiedene Metallacyclopentadienkomplexe, die während der Umlagerung über einen metallkoordinierten Cyclobutadienkomplex verlaufen.

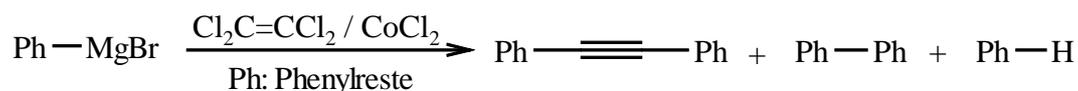
Die Darstellung des Bis(4-trifluormethylphenyl)ethins (**7**) verläuft entsprechend der Vorschrift von *Bunz et al.*, indem eine in situ gebildete aktive Katalysatorspezies aus Molybdänhexacarbonyl und p-Chlorphenol gelöst in einem hochsiedenden Lösungsmittel (p-Xylol, 1,2-Dichlorbenzol) mit 2-(4-Trifluormethylphenyl)-1-(trimethylsilyl)ethin, Bis(4-trifluormethylphenyl)butadiin (**8**) bzw. 1-(4-Trifluormethylphenyl)propin (**10**), das gemäß einer Literaturvorschrift dargestellt wird, umgesetzt wird.^{[77b], [81]}



Schema 4.6: Drei Ansatzvarianten der metallkatalysierten Kreuzalkinmetathese nach *Bunz*

Bei den ersten beiden Ansätzen wird keinerlei Produkt isoliert. Dagegen erbringt der dritte Versuch zumindest eine geringe Menge an Rohprodukt, dessen Ausbeute aber überhaupt nicht der in der Literatur entspricht.^[81] Eine Optimierung dieses Ansatz und eine Untersuchung des Ergebnisses sind bis jetzt noch nicht vorgenommen worden, weswegen auch noch keine Erklärung für diese geringe Ausbeute gegeben werden kann.

In Anlehnung an die Arbeiten von *Gilman et al.* berichten *Collet* und *Jacques* über die Darstellung von Diphenylacetylenen in einer Art *Wurtz*-Synthese (Schema 4.7), indem ein *Grignard*-Reagenz mit einer Polyhalogenkohlenwasserstoffverbindung reagiert und anschließend durch Cobalt- bzw. Nickeldichlorid oxidiert wird.^{[82], [83]}

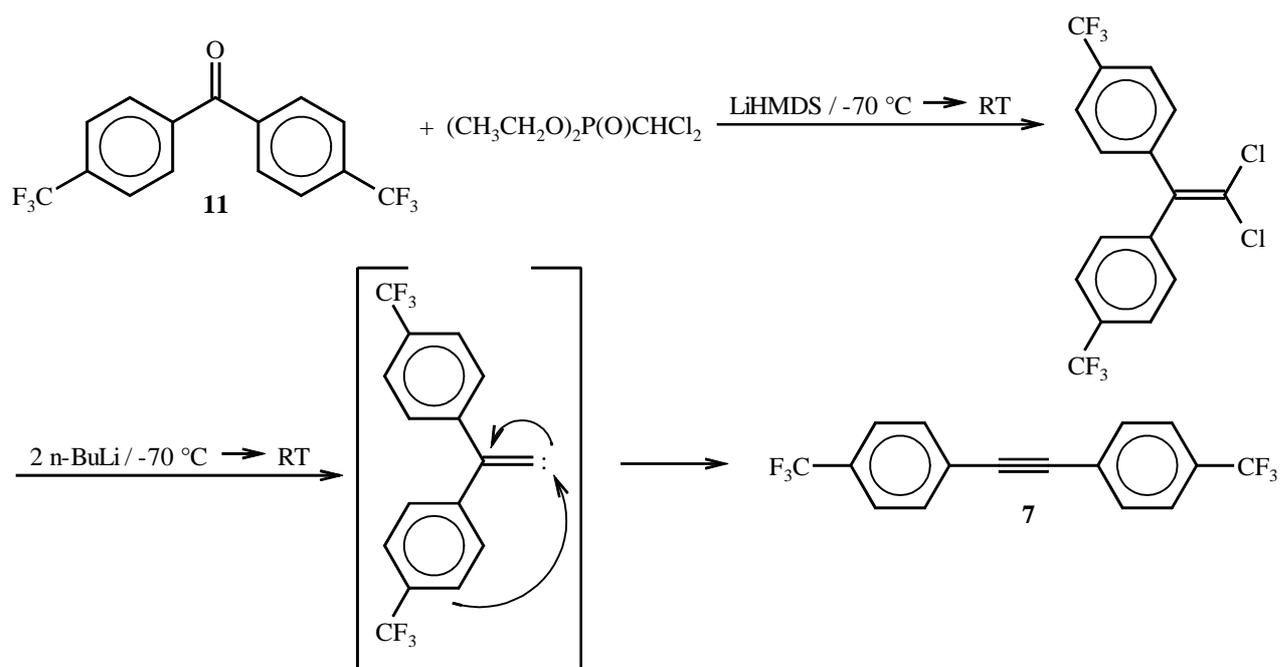


Schema 4.7: Allgemeine Reaktionsgleichung für die *Wurtz*-ähnliche Alkylsynthese nach *Collet* und *Jacques*

Aus der Reaktionsgleichung ist zu entnehmen, daß neben dem Tolan zum einen noch durch eine *Ullmann*-ähnliche oxidative Kupplung die Biarylverbindung entsteht,^[84] und zum anderen bedingt durch die abschließende Hydrolyse die reine Phenylverbindung isoliert werden kann.

In diesem Fall wird als *Grignard*-Reagenz das in situ dargestellte 4-Trifluormethylphenylmagnesiumbromid mit Tetrachlorkohlenstoff und Cobaltdichlorid umgesetzt. Als Produkt kann jedoch nur 4,4'-Bis(trifluormethyl)biphenyl (**9**) isoliert werden,^[85] da vermutlich der starke elektronenziehende Charakter der Trifluormethangruppe eine oxidative Kupplung bevorzugt, so wie es *Sheppard et al.* bei den Kupfer(I)salzen der 4-Trifluormethylphenylverbindung bereits herausgefunden hatte.^[86]

Eine ganz andere Variante der Darstellung von Diphenylacetylderivaten ist die *Wittig-Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion von Diethyldichloromethylphosphonat mit einem Arylketon. Anschließend erfolgt nach einer baseninduzierten α -Eliminierung am 1,1-Dihalogenalken eine *Fritsch-Buttenberg-Wiechell*-Umlagerung zum Tolan.^[77a,c]



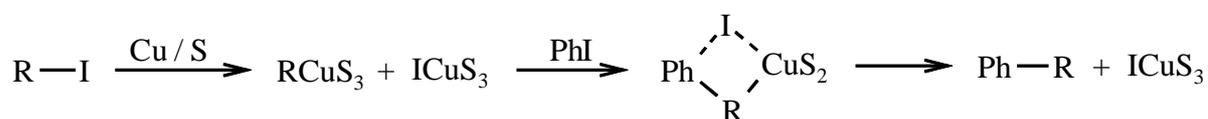
Schema 4.8: Darstellung der Verbindung **7** über eine *Wittig-Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion und einer anschließenden *Fritsch-Buttenberg-Wiechell*-Umlagerung

In der oben erwähnten Literatur [77a] ist eine solche Reaktion für die Phenylsubstituenten $\text{X}_1 = \text{CF}_3$ und $\text{X}_2 = \text{OCH}_3$ mit einer Ausbeute von 97 % angegeben. Im Gegensatz dazu kann bei der Reaktion mit $\text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{CF}_3$ nur eine geringe Menge ($\approx 5\text{ mg}$) an Rohprodukt isoliert werden.

Eine Begründung für dieses Ergebnis könnte erneut der zu starke Elektronenzug des Trifluormethylsubstituenten sein.^[79]

Als letzte Möglichkeit zur Darstellung von Bis(4-trifluormethylphenyl)ethin (**7**) wird die nucleophile Substitution durch eine Trifluormethylgruppe an einem Halogenaromaten angewendet. So berichteten *McLoughlin* und *Thrower* Ende der 60er Jahre von solchen Substitutionsreaktionen durch Fluoralkylkupferintermediate an verschieden substituierten Iod- und Bromderivaten.^[87] Ein wesentliches Problem bei diesem Reaktionstyp stellt die Fluoralkylquelle dar. So können neben den Trifluoralkylhalogeniden, die mit Kupferbronze in situ umgesetzt werden, auch Bisalkylquecksilberverbindungen, Fluorwasserstoff, Antimonfluorid oder Natriumtrifluoracetat zum Einsatz kommen.^[88]

Der allgemeine Mechanismus einer Trifluoralkylsubstitution verläuft gemäß dem bisherigen Forschungsstand nach den Untersuchungen von *McLoughlin* und *Thrower* über zwei Schritte (Schema 4.9).^[87] Im ersten Abschnitt findet die Bildung der Trifluormethylkupferverbindung statt, die sich als solvatisierter Komplex in Lösung befindet. Anschließend werden dann im zweiten Teil der Reaktion nach der Koordination der aromatischen Halogenverbindung die Liganden am Kupfer ausgetauscht. Allerdings muß in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, daß die Aufklärung des Mechanismus bis heute noch fortgeführt wird.



Ph: organische Phenylverbindung R: organische Reste S: Lösungsmittelmolekül

Schema 4.9: Mechanismus der Trifluoralkylübertragung

Für die Darstellung des Tolans **7** wird wegen der besseren Handhabung die Variante mit Natriumtrifluoracetat, Kupferiodid und Bis(4-bromophenyl)ethin (**6**) in Dimethylacetamid verwendet.^[89]



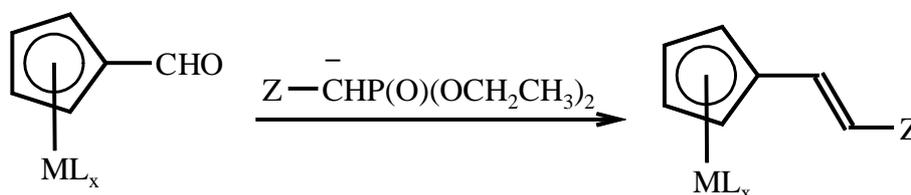
Schema 4.10: Trifluormethyltransfer zur Bildung der Verbindung **7**

In diesem Fall wird wieder ein Rohprodukt isoliert, das laut $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer und massenspektrometrischer Untersuchungen hauptsächlich das Produkt **7** enthält, aber bis jetzt weder durch Chromatographie noch durch Kristallisation weiter zu reinigen ist. Die beiden anderen Nebenprodukte konnten dagegen bis jetzt noch nicht näher identifiziert werden.

Zum Abschluß läßt sich festhalten, daß die einzige direkt in der Literatur beschriebene Variante, die Alkinmetathese nach *Bunz* und *Mori*, nicht den beschriebenen Erfolg bringt, sondern stattdessen die Methode über die Trifluormethylsubstitution. Allerdings muß für dieses Verfahren hinsichtlich der Reinigung eine weitere Optimierung in der Zukunft stattfinden. Eine Möglichkeit wäre der Einsatz der HPLC (High Pressure Liquide Chromatography) als Trennverfahren. Daneben könnte aber auch die Bestimmung der Nebenprodukte oder der Einsatz von Bis(4-iodphenyl)ethin als Edukt Abhilfe schaffen, da in Bezug auf die Reaktivität Iodverbindungen leichter zu substituieren sind.

4.2 Darstellung der Formylcyclopentadienyl-Cobalt-Komplexe als Donatorvorstufen

Im Folgenden soll eine Untersuchung der Donator-Akzeptor-Wechselwirkung in Abhängigkeit von der Art und Anzahl an π -Brückeneinheiten stattfinden. Dazu sind vinyloge Formylverbindungen als Vorstufen notwendig, die anschließend in einer *Wittig-Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion zu den entsprechenden Cobalt-Cycloheptatrienyl-Komplexen umgesetzt werden (Schema 4.11). Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden Methoden zur Einführung der Aldehydfunktion und der Ethyleneinheiten zwischen der Cyclopentadienyl- und Formylgruppe vorgestellt.



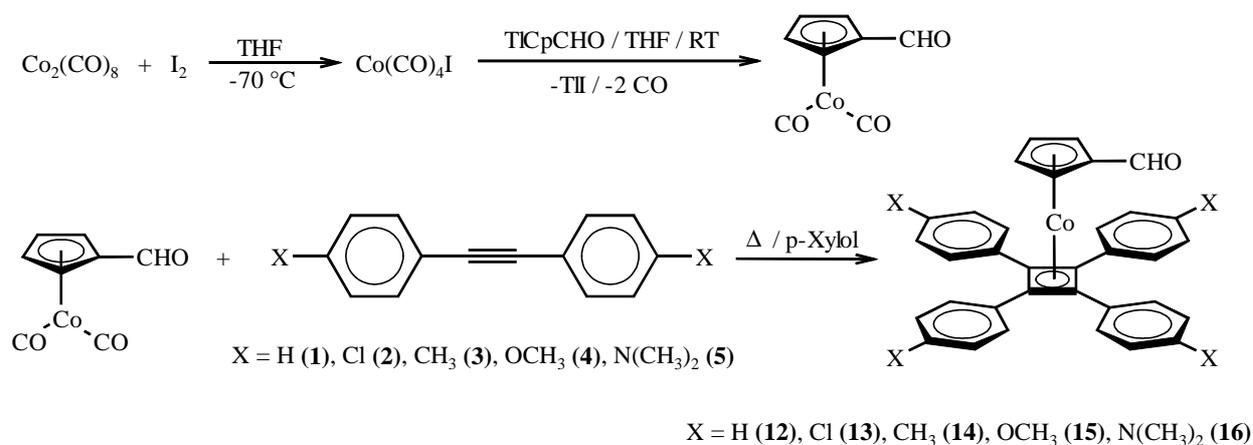
Schema 4.11: Allgemeines Reaktionsschema der *Wittig-Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktionen

4.2.1 Darstellung der Formylcyclopentadienyl-Cobalt-Komplexe;



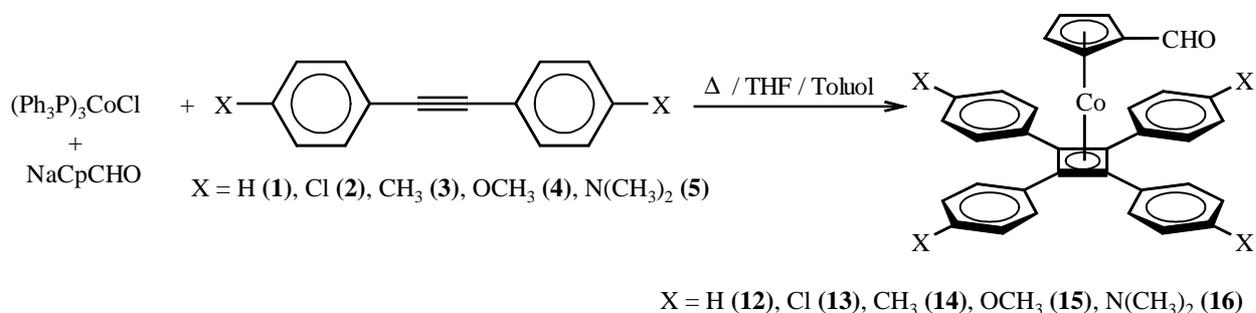
Die Darstellung gemischter Cobalt-Sandwichkomplexe, die aus einem freien oder substituierten Cyclopentadienyl- und Cyclobutadienring bestehen, ist bereits Anfang der 70er Jahre von *Rausch et al.* ausgiebig erfolgt.^[90] Bei seiner Synthesevariante wird zuerst der labile Carbonylkomplex "Co(CO)₄I" durch die oxidative Spaltung von Octacarbonyldicobalt mit Iod in situ hergestellt. Anschließend erfolgt die Umsetzung mit einem Metallcyclopentadienid zum licht-, luft- und hitzeempfindlichen Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)cobalt, das als Ausgangssubstanz für viele Cobalt-induzierte Alkincyclisierungen verwendet wird. Eine Substitution am Cyclopentadienylring kann wie bei den vergleichbaren Ferrocenverbindungen erfolgen. Allerdings hat dieser Reaktionsweg entscheidende Nachteile: So müssen zum einen zuerst bestimmte Zwischenverbindungen wie z.B. (η⁵-Chloromercuricyclopentadienyl)(η⁴-tetraphenylcyclobutadien)cobalt (**20**) dargestellt werden, deren Synthese mit sehr giftigen Edukten erfolgt, und zum anderen sind die Ausbeuten der eigentlichen elektrophilen Substitutionsreaktionen am Cyclopentadienylring recht gering.^[91] Als Beispiel dafür sei die *Vilsmeier*-Reaktion erwähnt, die laut *Rausch et al.* nur eine Ausbeute von 8 % erbringt.^[90]

In der Diplomarbeit von *Dabek* wurde daher zur Darstellung der (η⁵-Formylcyclopentadienyl)-(η⁴-tetraphenylcyclobutadien)coballderivate eine andere Reaktionsvariante entwickelt (Schema 4.12).^[92] Durch die Verwendung von 1-Formylcyclopentadienylthallium zur Herstellung von Dicarbonyl(η⁵-formylcyclopentadienyl)cobalt wurde dabei eine nachfolgende Formylierungsreaktion aus den oben genannten Gründen umgangen.



Schema 4.12: Darstellung der Verbindungen **12 - 16** nach der Variante von *Rausch*

Aufgrund der recht empfindlichen Cobaltcarbonylverbindungen und der daraus resultierenden niedrigen Ausbeuten wird im nächsten Entwicklungsschritt auf eine Alternativsynthese von *Uno et al.* zurückgegriffen (Schema 4.13). Dazu werden Tris(triphenylphosphin)cobaltchlorid als Cobaltquelle, 1-Formylcyclopentadienylnatrium und das jeweilige para-X-substituierte Tolan in einer Eintopfreaktion in einem Toluol-THF-Gemisch gelöst und unter Rückfluß erhitzt.^{[93], [94]}



Schema 4.13: Darstellung der Verbindungen **12 - 16** nach der Variante von *Uno et al.*

Aus dem Vergleich der Durchführung und insbesondere der Ausbeuten der beiden beschriebenen Varianten wird deutlich, daß das Verfahren nach *Uno et al.* erheblich einfacher und effektiver ist als die alte Variante nach *Rausch et al.* (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Gegenüberstellung der Ausbeuten zur Darstellung der Verbindungen **12 - 16** nach den Varianten von *Rausch et al.* und *Uno et al.*

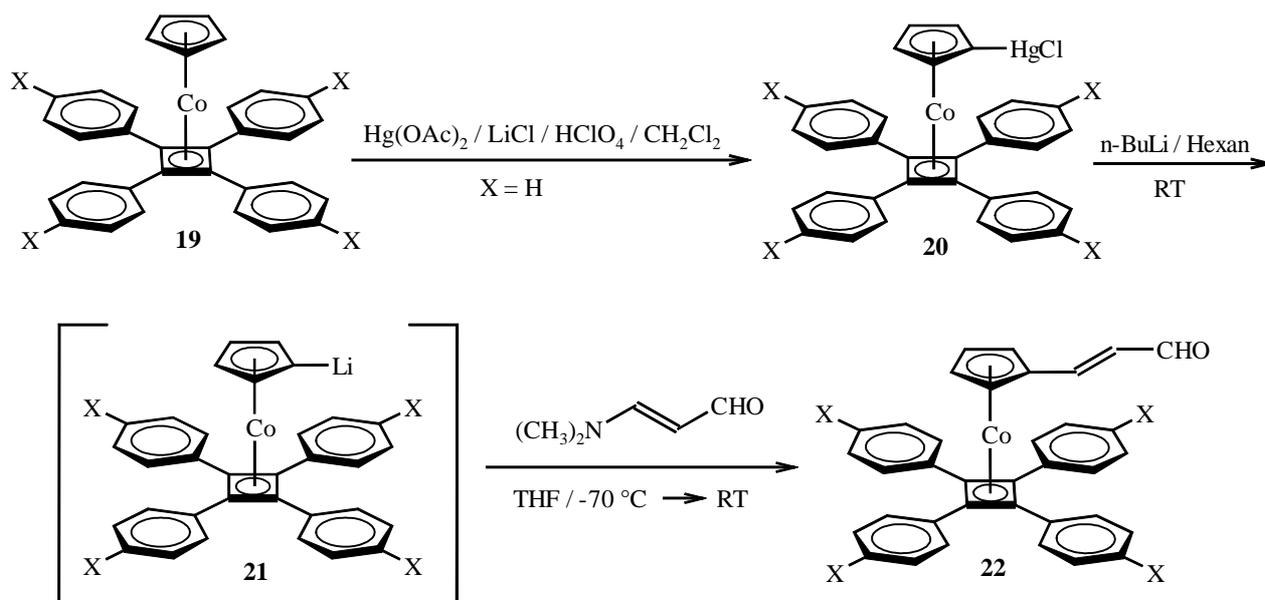
Verb.	Substituent X	<i>Rausch</i> -Variante	<i>Uno</i> -Variante
12	H	27.6 %	67.5 %
13	Cl	26.1 %	51.0 %
14	CH ₃	—	60.2 %
15	OCH ₃	13.6 %	28.0 %
16	N(CH ₃) ₂	15.3 %	46.5 %

4.2.2 Darstellung vinyloger Formylcyclopentadienyl-Cobalt-Komplexe;

$\{(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CBD}\}\text{CoCp-}E\text{-(CH=CH)}_n\text{CHO}$; $n = 1, 2$

4.2.2.1 "Vilsmeier-analoge"-Variante

Eine elegante Methode zur Einführung einer unterschiedlichen Zahl von Ethyleneinheiten ist die *Vilsmeier*-ähnliche Reaktion vinyloger Aminoaldehyde mit *Grignard*- oder Organolithiumverbindungen nach *Jutz*.^[95] Dementsprechend wird wie bei den Formylferrocenverbindungen die Verbindung **22** durch eine Eintopfreaktion von 3-(Dimethylamino)propen-1-al mit $(\eta^5\text{-Lithio-cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien})\text{cobalt}$ (**21**) erhalten.^[96] Die Lithium-substituierte Verbindung **21** muß ihrerseits vorher aus $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien})\text{cobalt}$ (**19**), über die Zwischenverbindung $(\eta^5\text{-Chloromercuricyclopentadienyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien})\text{cobalt}$ (**20**), dargestellt werden.^[90]



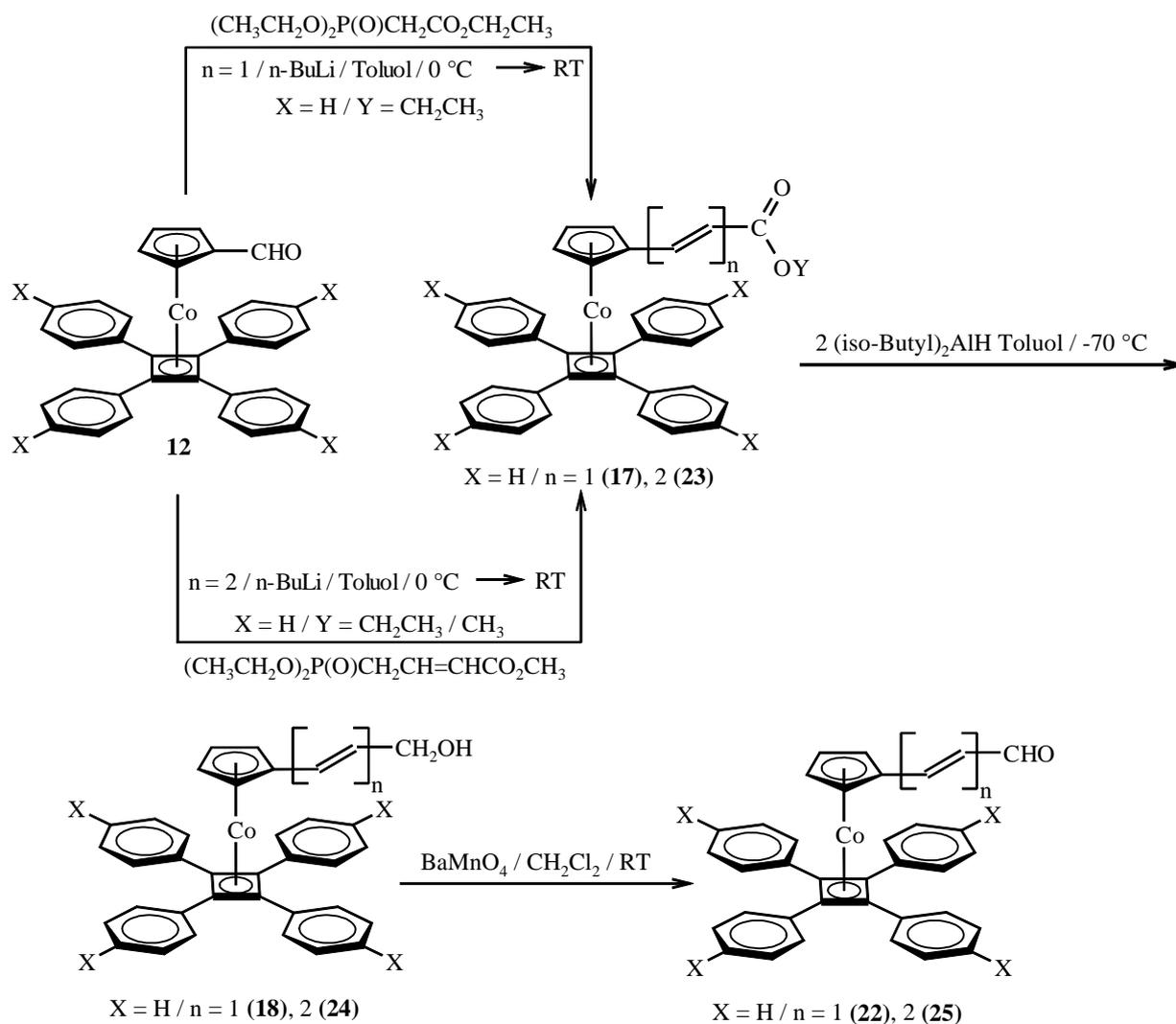
Schema 4.14: Darstellung der Verbindung **22** nach der "Vilsmeier-analogen"-Variante

Diese recht aufwendige Mehrstufensynthese hat einige Nachteile: So sind zum einen die Reaktanden Quecksilberacetat und 3-(Dimethylamino)propen-1-al sehr giftig, und zum anderen die Ausbeuten der Chloromercurierung (30 %) und *Vilsmeier*-ähnlichen Reaktion (41 %) relativ gering.

4.2.2.2 "Wittig-Horner-Wadsworth-Emmons"-Variante

Die Wittig- und Wittig-Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion bilden die am meisten verwendeten Möglichkeiten zur Darstellung funktionalisierter Ethylenbrücken. Insbesondere die WHWE-Variante bietet gegenüber der Wittig-Reaktion einige wesentliche Vorteile:^{[97], [98]}

- Das Phosphonatreagenz ist einfacher darzustellen und sehr oft stabiler als vergleichbare Wittig-Reagenzien.
- Die Phosphonatcarbanionen sind nucleophiler, reagieren unter milderen Bedingungen und besitzen eine größere Anwendungsbreite als die Phosphoniumylide.
- Die als Produkte entstehenden Phosphate sind wasserlöslich bzw. leichter abzutrennen als die Phosphinoxide.
- Die mesomeriestabilisierten Phosphate ergeben bevorzugt Produkte mit trans-Isomerie.



Schema 4.15: Darstellung der Verbindung 22 und 25 nach der "Wittig-Horner-Wadsworth-Emmons"-Variante

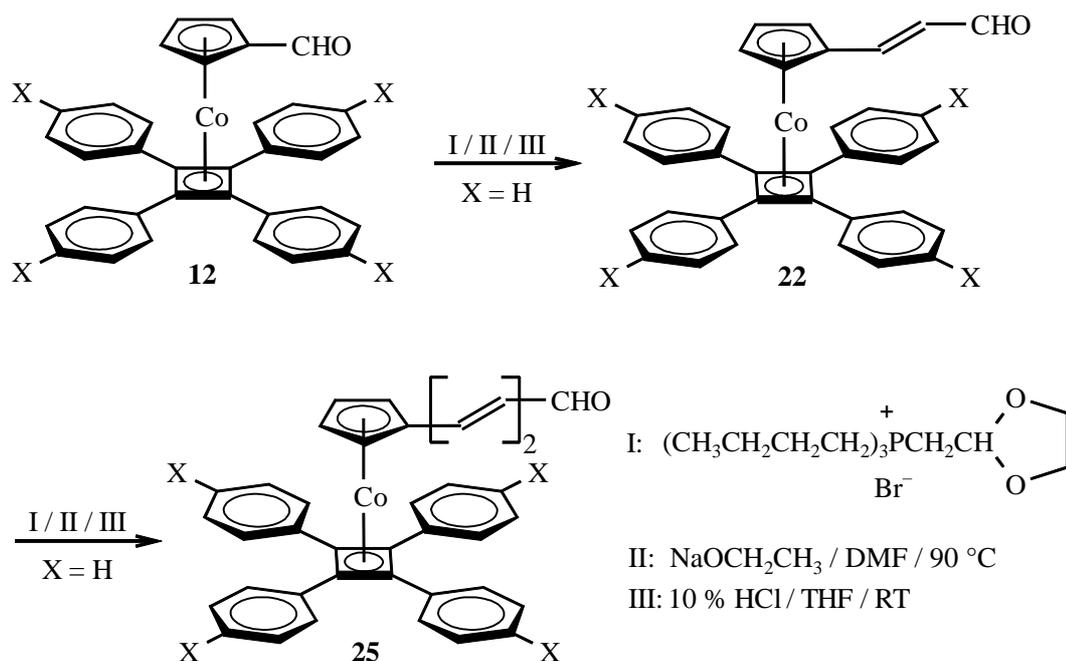
Die beiden Formylkomplexe **22** und **25** werden jeweils in drei Reaktionsschritten dargestellt (Schema 4.15). Als Ausgangssubstanz dient hierfür (η^5 -Formylcyclopentadienyl)(η^4 -tetraphenylcyclobutadien)cobalt (**12**), das im ersten Schritt in einer *Wittig-Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion mit Diethylphosphonoessigsäureethylester bzw. *E*-Diethylphosphonobutensäuremethylester umgesetzt wird.^{[66e], [99]} Im zweiten Fall findet zwar eine Umesterung durch die Ethoxygruppe des *WHWE*-Reagenzes statt, was aber für die weitere Umsetzung nicht nachteilig ist. Die erhaltenen Ester werden dann mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) zum Alkohol reduziert, obwohl bekannt ist, daß bei organischen Carbonsäureestern die Reduktion mit DIBAL in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen nur bis zum Aldehyd verlaufen kann.^[100] Allerdings scheint in diesem Fall der tetraedische Übergangszustand nach der Hydridaddition auch bei diesen tiefen Temperaturen zu reaktiv zu sein, so daß sich durch Überreaktion der Alkohol bildet. Im letzten Teilschritt werden die Alkohole durch Bariummanganat zu den gewünschten Aldehyden oxidiert.^[101]

Diese "*Wittig-Horner-Wadsworth-Emmons*"-Variante führt im Gegensatz zur "*Vilsmeier-analogen*"-Variante in allen drei Stufen zu relativ hohen Ausbeuten. Ihr Nachteil liegt jedoch in der Anzahl der Stufen und der zusätzlichen Darstellung mehrerer Reagenzien.

4.2.2.3 "*Wittig-Oxopropenylierungs*"-Variante

Die Nachteile der beiden oben aufgeführten Varianten lassen durch eine Abart der *Wittig*-Reaktion beseitigen. So entwickelten *Trippett* und *Walker* bereits Anfang der 60er Jahre eine Methode zur Darstellung α,ω -ungesättigter Aldehyde, indem sie resonanzstabilisierte Phosphorane mit verschiedenen Formylverbindungen umsetzten.^[102] Basierend auf diesen Erkenntnissen führten *Cresp et al.* sowie später auch *Spangler* und *McCoy* das 1,3-Dioxolan-2-ylmethyltriphenylphosphoniumbromid als effektives *Wittig*-Reagenz ein (Schema 4.16).^{[103], [104]} Übertragen aus der Literaturvorschrift [104] wird eine Lösung des *Wittig*-Reagenzes in DMF mit der Ausgangssubstanz **12** vereint. Als Zwischenprodukt entsteht eine acetalgeschützte Zwischenverbindung, die durch die Behandlung mit 10%-iger Salzsäure zum trans- α,β -ungesättigten Aldehyd hydrolysiert wird. Eine Wiederholung dieser Prozedur mit der Verbindung **22** als Edukt liefert entsprechend das Produkt **25**.

Die Variante der *Wittig*-Oxopropenylierung ist die bis jetzt einfachste und beste Methode zur Einführung von Ethyleneinheiten zwischen dem Cyclopentadienylring und der Formylgruppe.



Schema 4.16: Darstellung der Verbindungen **22** und **25** nach der "Wittig-Oxopropenylierungs"-Variante

4.2.3 Untersuchungen zur Kristallstruktur an Formylcyclopentadienyl-Cobalt-Komplexen

Die Komplexe **14** sind als Einkristalle durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Dichlormethanolösung angefallen, während die Kristalle von **16** aus einer Diethylether / Hexanolösung durch stetiges Abdampfen des Lösungsmittels ausfielen. Die Einkristalle lagen als kleine quaderförmige rote Plättchen vor, die auf einem Vierkreisdiffraktometer bei RT (**14**) und 173 K (**16**) vermessen wurden. Für den Komplex **14** findet man die trikline Raumgruppe P-1 vor, für **16** die monokline Raumgruppe Pc. Alle weiteren kristallographischen Daten und Angaben zu den Atomkoordinaten sind im Anhang dieser Arbeit aufgeführt.

Bei der Recherche nach vergleichbaren Strukturen bekannter Cobaltkomplexe ist festzustellen, daß es relativ wenige Verbindungen mit einem Cyclopentadienyl-Cyclobutadien-Ligandensystem gibt und demzufolge auch wenige kristallographische Daten. So untersuchten hauptsächlich in den 70er Jahren einige Forschungsgruppen besonders den unsubstituierten Komplex **19** und einige speziell am Fünfring substituierte Verbindungen.^[105] Erst in den 90er Jahren sind von *Harrison et al.* auch Komplexe kristallographisch analysiert worden, die parasubstituierte Phenylringe am Cyclobutadienring hatten.^[106]

Die Analyse spezieller Bindungsabstände und -winkel im Cp- und CBD-Fragment der Komplexe **14** und **16** ergibt grundsätzlich keine wesentlichen Unterschiede zu denen von *Villa et al.* untersuchten iod- und cyanosubstituierten Verbindungen. So liegt der Abstand des Cobaltatoms zu den Kohlenstoffatomen des Cp- und CBD-Ringes mit ca. 2 Å genau im Bereich der unsubstituierten Verbindung **19** und anderer vergleichbarer Cobaltkomplexe (Tab. 4.2).^[105c] Der senkrechte Abstand des Cobaltatoms zu den Flächen des Fünf- und Vierrings liegt in beiden Komplexen bei durchschnittlich 1.69 Å und ist im Bereich derer anderer vergleichbarer Verbindungen (Tab. 4.4). Der Cp-Ring ist ebenso wie der CBD-Ring planar gebaut, wobei insbesondere der Winkel im Vierring mit fast 90° bei beiden Komplexen **14** und **16** eindeutig eine aromatische Struktur anzeigt (Tab. 4.3). Diese Ergebnisse bestätigen die Erkenntnis von *Villa*, daß ein Substituenten am Cp-Ring, in diesem Fall die Formylgruppe, keinen Einfluß auf die Metall-Ligand-Wechselwirkung hat. Umgekehrt entsprechen die Bindungslängen der Formylgruppe in den Komplexen **14** und **16** mit 1.456 Å und 1.219 Å denen im Benzaldehyd (1.467 Å, 1.210 Å). In diesem Fall ist also durch die Koordination eines Cobalt-Ligandensystems keine Veränderung der Bindungslängen auszumachen. Lediglich der Winkel C_q(Cp)-C(41)-O ist um 2 ° gegenüber dem im Benzaldehyd aufgeweitet, was durch Packungseffekte zustande kommt (Tab. 4.4). Die von *Rogers et al.* untersuchte organometallische Chromverbindung (CO)₂NOCrCpCHO zeigt hingegen einen solchen Metall-Ligandeneinfluß. Die CC-Bindungslänge ist mit 1.470 Å länger, während die CO-Bindung verkürzt ist (1.193 Å).^[107a]

Tabelle 4.2: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] der Komplexe **14** und **16**

Cp-Ring	14	16	Cp-Ring	14	16
Co-C(1)	2.054(4)	2.055(8)	C(1)-C(2)	1.430(5)	1.404(11)
Co-C(2)	2.077(4)	2.058(9)	C(1)-C(5)	1.436(5)	1.420(12)
Co-C(3)	2.085(4)	2.058(8)	C(2)-C(3)	1.416(6)	1.379(13)
Co-C(4)	2.075(4)	2.079(8)	C(3)-C(4)	1.421(6)	1.416(12)
Co-C(5)	2.059(4)	2.076(9)	C(4)-C(5)	1.422(6)	1.416(12)
CBD-Ring			CBD-Ring		
Co-C(6)	1.992(3)	1.982(8)	C(6)-C(7)	1.466(4)	1.481(11)
Co-C(7)	1.992(3)	2.004(7)	C(6)-C(9)	1.472(4)	1.472(10)
Co-C(8)	1.989(3)	1.977(8)	C(7)-C(8)	1.476(4)	1.457(10)
Co-C(9)	1.990(3)	1.985(8)	C(8)-C(9)	1.475(4)	1.466(11)

Tabelle 4.3: Ausgewählte Winkel [°] der Komplexe **14** und **16**

Cp-Ring	14	16	Cp-Ring	14	16
C(1)-Co-C(2)	40.50(2)	39.90(3)	C(2)-C(1)-C(5)	107.80(4)	107.80(9)
C(1)-Co-C(5)	40.88(15)	40.20(3)	C(1)-C(2)-C(3)	107.80(4)	108.40(9)
C(2)-Co-C(3)	39.80(2)	39.10(4)	C(2)-C(3)-C(4)	108.80(4)	109.30(8)
C(3)-Co-C(4)	39.90(2)	40.00(3)	C(3)-C(4)-C(5)	107.90(4)	106.80(8)
C(4)-Co-C(5)	40.20(2)	39.80(3)	C(1)-C(5)-C(4)	107.90(4)	107.70(8)
CBD-Ring			CBD-Ring		
C(6)-Co-C(7)	43.18(13)	43.18(3)	C(7)-C(6)-C(9)	90.30(2)	89.40(6)
C(6)-Co-C(9)	43.40(12)	43.60(3)	C(6)-C(7)-C(8)	90.00(2)	90.00(6)
C(7)-Co-C(8)	43.53(12)	42.90(3)	C(7)-C(8)-C(9)	89.80(2)	90.50(6)
C(8)-Co-C(9)	43.53(13)	43.40(3)	C(6)-C(9)-C(8)	89.80(2)	90.10(6)

Bereits bei früher untersuchten phenylsubstituierten Komplexen wurde festgestellt, daß die Phenylringe gegen die Cyclobutadienebene verdrillt sind. Der Wert ist dabei für jeden Phenylring unterschiedlich und liegt zwischen 20 ° und 50 °. Für den Komplex **14** stimmen die Diederwinkel durchaus mit denen in der Literatur überein; für Komplex **16** ist dagegen auffällig, daß die Sechsringe wie Propellerflügel nicht in die gleiche Richtung verdreht sind wie bei **14** und daß sich ein Ring mit einem Winkel von nur 1.5 ° fast in der Ebene des Vierringes befindet (Tab. 4.4). Bedingt durch diese Verdrillung ist im Allgemeinen die Konjugation zwischen dem jeweiligen Vier- und Sechsring nur eingeschränkt möglich. So sind in **14** die CC-Abstände zwischen den beiden Ringen mit 1.463(4) Å etwas kleiner als der von *Allmann* und *Helmer* gefundene Wert für eine Einfachbindung zwischen zwei sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen (Abstand C(sp²)—C(sp²): 1.487 Å).^[108] Daraus läßt sich ableiten, daß bei Verbindung **14** nur eine geringe Konjugation stattfindet. Im Fall der Formylverbindung **16** liegen die Werte für den Cyclobutadien-Phenylringabstand im Bereich des obigen Wertes von 1.487 Å (Tab. 4.4). Demzufolge sind in **16** die Überlappungen der Phenyl- und Cyclobutadienorbitale noch geringer ausgeprägt. Generell gilt, daß die Konjugationsfähigkeit zwischen Vier- und Sechsring mit steigendem Diederwinkel abnimmt. Ein kleiner Einfluß auf den Phenylsubstituenten X läßt sich an der verkürzten C_q(Phenyl)-N-Bindung bzw. dem verlängerten N-CH₃-Abstand in Komplex **16** im Vergleich zum bereits untersuchten η³-Cyclobutenylkomplex (CO)₂NOFeC₄H₄PhN(CH₃)₂ von *Calabrese* und *Ittel* erkennen. Sie ermittelten für den Eisenkomplex einen C(Phenyl)-N-

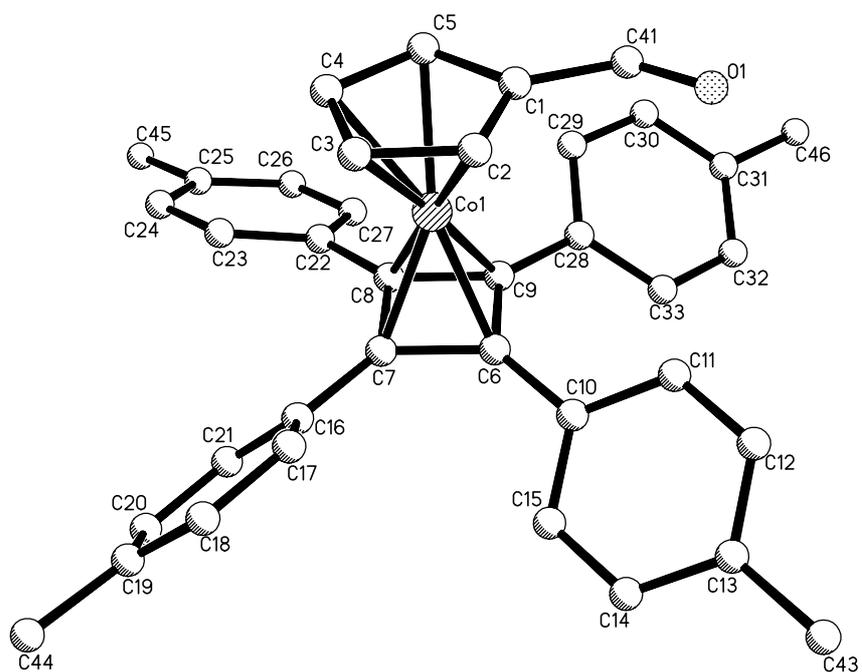
Abstand von nur 1.377 Å , während der Bindungsabstand zu den drei Methylkohlenstoffatomen bei 1.45 Å liegt. Die Winkel um das Stickstoffatom betragen bei unserem Komplex **16** wie auch bei dem von *Calabrese* etwa 120 °.^[107b] Bezüglich des Diederwinkels zwischen dem Vier- und Fünfring läßt sich bei beiden Formylkomplexen eine gewisse sterische Beeinflussung der Phenylsubstituenten ausmachen. Bei Komplex **16** mit den räumlich anspruchsvolleren Dimethylaminosubstituenten ist dieser Winkel mit 176.3 ° etwa 2 ° kleiner als bei der Verbindung **14**. Generell läßt sich festhalten, daß im Kristall kein bedeutender Einfluß der Phenylsubstituenten X auf die Bindungs- und Winkelverhältnisse der Verbindungen **14** und **16** auszumachen ist. Die Untersuchung der Packungsbilder der Kristallstrukturen **14** und **16** erbringt lediglich für **14** eine erkennbare Schichtstruktur mit versetzten CBD-Einheiten (Abb. 4.1). Da es aber keine literaturbekannten Vergleichsstrukturen dieses Typs gibt, lassen sich demzufolge aus diesen Ergebnissen noch keine weiteren Vergleiche und Schlußfolgerungen ziehen.



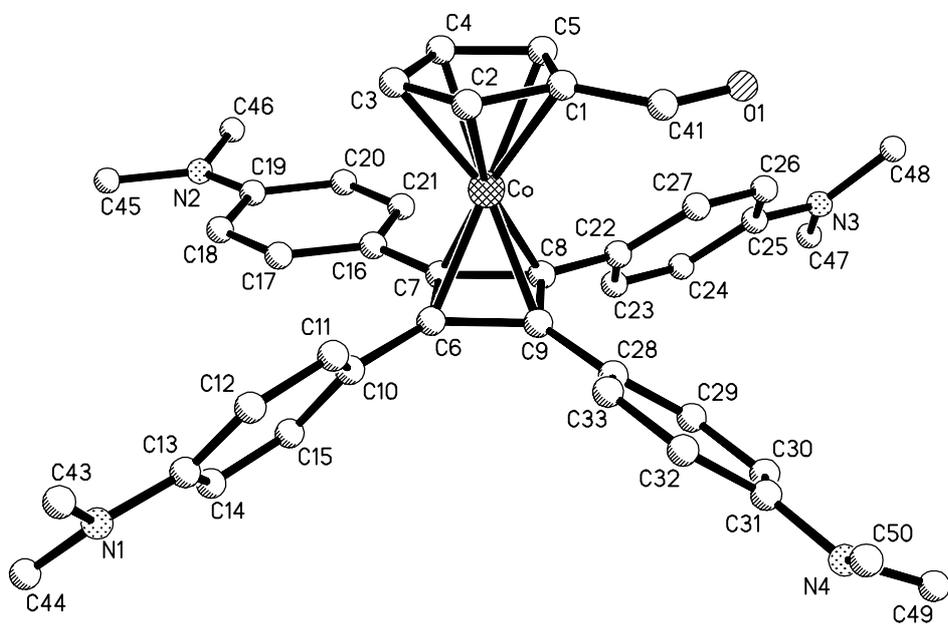
Abbildung 4.1: Packungsbild der Molekülstruktur von **14** (Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome, Anionen und Solvatmoleküle weggelassen worden)

Tabelle 4.4: Spezielle Bindungsabstände und Winkel der Komplexe **14** und **16**

	14	16		14	16
C(6)-C(10) ^a	1.461(4)	1.492(10)	Cp(1-5)/CBD(6-9) ^{b,c}	178.40	176.30
C(7)-C(16) ^a	1.463(4)	1.462(10)	C(1)-C(41)/Cp(1-5) ^{b,c}	6.20	4.90
C(8)-C(22) ^a	1.463(4)	1.481(9)	CBD(6-9)/Ph(10-15) ^{b,c}	36.80	53.70
C(9)-C(28) ^a	1.462(4)	1.469(10)	CBD(6-9)/Ph(16-21) ^{b,c}	43.30	1.50
Co-Cp(1-5) ^{a,c}	1.678	1.683	CBD(6-9)/Ph(22-27) ^{b,c}	23.10	49.50
Co-CBD(6-9) ^{a,c}	1.697	1.694	CBD(6-9)/Ph(28-33) ^{b,c}	35.40	36.80
C(13)-N(1) ^a	—	1.382(9)	C(13)-N(1)-C(43) ^b	—	119.4(7)
C(19)-N(2) ^a	—	1.370(9)	C(13)-N(1)-C(44) ^b	—	120.6(7)
C(25)-N(3) ^a	—	1.405(9)	C(43)-N(1)-C(44) ^b	—	117.9(6)
C(31)-N(4) ^a	—	1.398(11)	C(19)-N(2)-C(45) ^b	—	118.9(7)
C(43)-N(1) ^a	—	1.432(10)	C(19)-N(2)-C(46) ^b	—	120.5(6)
C(44)-N(1) ^a	—	1.437(10)	C(45)-N(2)-C(46) ^b	—	119.9(7)
C(45)-N(1) ^a	—	1.455(10)	C(25)-N(3)-C(47) ^b	—	120.1(6)
C(46)-N(1) ^a	—	1.425(11)	C(25)-N(3)-C(48) ^b	—	120.5(6)
C(47)-N(1) ^a	—	1.429(9)	C(47)-N(3)-C(48) ^b	—	119.2(6)
C(48)-N(1) ^a	—	1.446(9)	C(31)-N(4)-C(49) ^b	—	116.4(7)
C(49)-N(1) ^a	—	1.481(11)	C(31)-N(4)-C(50) ^b	—	120.0(8)
C(50)-N(1) ^a	—	1.447(12)	C(49)-N(4)-C(50) ^b	—	117.2(8)
C(1)-C(41) ^a	1.456(6)	1.456(12)	C(1)-O(1)-C(41) ^b	125.0(4)	125.7(9)
C(41)-O(1) ^a	1.214(5)	1.219(9)	a: in Å, b: in °, c: keine Standardabweichung bestimmt		



14



16

Abbildung 4.2: Molekülstrukturen der Verbindungen **14** und **16** (Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome, Anionen und Solvatmoleküle weggelassen worden)

4.2.4 NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen

Eine wesentliches Ziel dieser Arbeit besteht in der Untersuchung des elektronischen Einflusses der Paraphenylsubstituenten X auf die Donatorstärke der Cyclobutadien-Cyclopentadienyl-Cobalt-Komplexe. In diesem Fall soll bei den Donatorvorstufen **12** - **16**, **22**, **25** herausgefunden werden, ob und in welchem Maße die Donatorfähigkeit der CBDCoCp-Gruppe auf die CO-Seitenkette als generelles Indiz für die elektronenschiebende Fähigkeit des Donatorfragments dienen könnte. Als Analysemethoden kommen dazu neben der NMR-, IR- und UV-vis-Spektroskopie auch die Cyclovoltammetrie zum Einsatz kommen. Speziell in diesem Abschnitt werden für die Untersuchungen als Maßzahlen zum einen die aus der *Hammett*-Korrelation bekannten Substituentenkonstanten σ_p und zum anderen die NMR-Shifts und Wellenzahl der CO-Bande verwendet.

Der Tabelle 4.5 ist zu entnehmen, daß sich die Signale der Formylprotonen- bzw. kohlenstoffatome bei den Verbindungen **12** - **16** fast gar nicht unterscheiden, trotz der Variation der Substituenten X an den Phenylringen. So ist zwar bekannt, daß es in etlichen Verbindungen zwischen den chemischen Verschiebungen einiger Protonensignale und den Elektronegativitäten bzw. *Hammett*- σ -Konstanten von Substituenten lineare Beziehungen gibt, doch gerade die Aldehydgruppe hat gezeigt, daß elektronische Effekte einen eher geringen Einfluß auf ihre Abschirmung haben.^[109] So verwundert es nicht, daß keine Korrelation zwischen den elektronischen Einflüssen der Substituenten X und der Verschiebung des Signals des Formylprotons und -kohlenstoffatoms zu beobachten ist.^[110] Die vinylogenen Verbindungen **22** und **25** zeigen ähnlich wie vergleichbare organische Verbindungen trotz einer Konjugation der Doppelbindungen mit der Formylgruppe die erwarteten kleinen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -Resonanzsignale der Formylgruppe. Eine Ausnahme bildet aber das Signal des Carbonylkohlenstoffs des Komplexes **25**, dessen Wert mit 214 ppm unerwartet tieffeld verschoben ist.

Eine andere physikalische Meßmethode zur Untersuchung des elektronischen Einflusses der Paraphenylsubstituenten X auf die Donatorstärke ist die IR-Spektroskopie, mit deren Hilfe die Wellenzahl der CO-Streckschwingung in Abhängigkeit von den verschiedenen Substituenten gemessen wird. Dabei ist für einen elektronenschiebenden Substituenten eine Schwächung der CO-Bindung zu erwarten, was sich in einer Verschiebung der CO-Bande zu kleineren Wellenzahlen äußern sollte (Tab. 4.5).

Tabelle 4.5: ^1H -, ^{13}C -Daten und Wellenzahlen in Abhängigkeit von den Substituentenkonstanten σ_p bei den Verbindungen **12** - **16**, **22**, **25**

Verb.	X	n	σ_p^a	δ_{CHO} [ppm] ^b	δ_{CHO} [ppm] ^b	ν_{CO} [cm ⁻¹] ^c
12	H	0	0	9.30	190.98	1683
22	H	1	0	8.98	193.00	1671
25	H	2	0	9.44	214.42	1678
13	Cl	0	0.23	9.34	190.69	1680
14	CH ₃	0	-0.17	9.22	191.06	1680
15	OCH ₃	0	-0.27	9.31	191.15	1681
16	N(CH ₃) ₂	0	-0.83	9.30	191.29	1674

a: σ_p -Werte aus Literatur [110], b: in CD₂Cl₂, c: KBr-Preßling

Ein Vergleich der Werte der CO-Streckschwingung aus der Tabelle 4.5 bestätigt auch tendenziell die obige Vorstellung. Eine Ausnahme bildet (η^5 -Formylcyclopentadienyl)(η^4 -tetrakis(4-chlorphenyl)cyclobutadien)cobalt (**13**), bei dem vermutlich durch spezielle intermolekulare Wechselwirkungen mit dem Kaliumbromidgitter des Einbettungsmittels eine unerwartete Erniedrigung der CO-Wellenzahl eintritt. Alle übrigen Verschiebungen der CO-Bande lassen sich jedoch mit den bekannten I- und M-Effekten des Substituenten X auf die Formylgruppe erklären.^[111] Insbesondere die Dimethylaminoverbindung **16** zeigt durch den ausgeprägten +M-Effekt der Phenylsubstituenten eine relativ große Verschiebung der CO-Bande zu kleineren Wellenlängen und bestätigt somit die obige Annahme.

Aus den Erfahrungen bei rein organischen α,β -ungesättigten Aldehyden ist bekannt, daß durch die Konjugation der Ethylengruppe die Wellenzahl der CO-Bande verringert wird, während zusätzliche Ethyleneinheiten nur einen sehr geringen Einfluß besitzen.^[112] Dieses Erkenntnis wird durch die Ergebnisse der Verbindungen **22** und **25** bestätigt, obgleich noch nicht geklärt ist, weswegen der ν_{CO} -Wert von **25** wieder ansteigt.

In Bezug auf die Aussagekraft der Verschiebungen bleibt festzuhalten, daß zwar einige Unterschiede in den ν_{CO} -Werten im Bereich der Meßgenauigkeit ($\pm 2 \text{ cm}^{-1}$) des verwendeten Gerätes liegen, aber grundsätzlich vergleichbar sind mit den Ergebnissen, die Jones *et al.* an parasubstituierten Acetophenonderivaten ermittelten.^[113] Obwohl sich der Substituent bei dieser Verbindung relativ nahe am Reaktionszentrum, der Ketogruppe, befindet, ist doch der Unterschied in den Wellenzahlen der CO-Streckschwingung recht klein. Trotzdem stimmen die Werte

mit den Erwartungen hinsichtlich des Einflusses des Substituenten auf die CO-Gruppe gut überein. Infolgedessen erscheinen die Werte der Verbindungen **12 - 16** durchaus aussagekräftig in Hinblick auf die Abhängigkeit der Donatorstärke von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten X.

Tabelle 4.6: ν_{CO} -Werte bei p-Acetophenonen in Abhängigkeit von den σ_p -Werten

Verbindung	ν_{CO} [cm^{-1}] ^{a,b}
p-Aminoacetophenon	1677
p-Methylacetophenon	1687
Acetophenon	1691
p-Fluoroacetophenon	1692
p-Chloroacetophenon	1692
p-Bromoacetophenon	1693
p-Iodoacetophenon	1693
p-Nitroacetophenon	1700

a: in CCl_4 , b: Meßungenauigkeit von $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$

4.2.5 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Eine wichtige Analysenmethode stellt die Cyclovoltammetrie dar, da durch sie sowohl die thermodynamischen als auch kinetischen Größen einer Verbindung ermittelt werden können. In diesem Fall sollen bei den Formylverbindungen mit Hilfe der Cyclovoltammetrie zuerst mögliche Abhängigkeiten der Redoxpotentiale E von den Phenylsubstituenten X und der Anzahl an Ethyleneinheiten n bestimmt werden. Aus den obigen Korrelationen können dann die relativen Lagen der HOMOs bzw. Donatorstärken der $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-cyclobutadien})\text{cobalt}$ -Komplexe im Grundzustand angegeben werden.

Die cyclovoltammetrischen Analysen der Cobalt-Donatorfragmente $\{(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_4\text{CBD}\}\text{CoCp-(E-(CH=CH)}_n\text{)CHO}$ (X = H / n = 0, 1, 2 und X = Cl, CH₃, OCH₃, N(CH₃)₂ / n = 0) ergeben gemäß den "diagnostischen Kriterien" wie sie u.a. von *Astruc* aufgeführt sind,^[14] daß bei fast allen Verbindungen eine quasireversible 1-Elektron-Oxidation anzutreffen ist, deren Halbstufenpotential $E_{1/2}$ sich je nach Anzahl an Vinyleneinheiten n und Art des Phenylsubstituenten X zwischen 400 und 800 mV befindet und mehr oder minder anodisch gegenüber dem der

Verbindung **19** verschoben ist (Tab. 4.7, Abb. 4.3). Eine Ausnahme bildet die Verbindung **16**; ihre 1-Elektron-Oxidation besitzt gemäß den Auswertungen einen irreversiblen Charakter und ist aufgrund der starken elektronenschiebenden Dimethylaminosubstituenten sehr viel leichter zu oxidieren als **19** (Tab. 4.7, Abb. 4.4). Ein solches elektrochemisches Verhalten bedeutet, daß die oxidierten Verbindungen nur bedingt bzw. im Fall des Komplexes **16** sogar gänzlich instabil sind und vor der Reduktion zerfallen oder weiterreagieren.

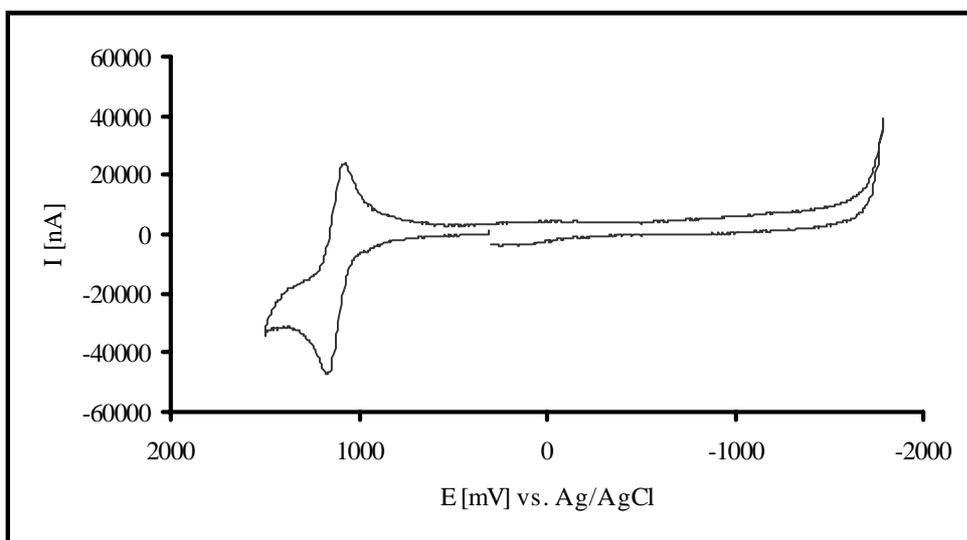


Abbildung 4.3: Cyclovoltammogramm der Verbindung **12**

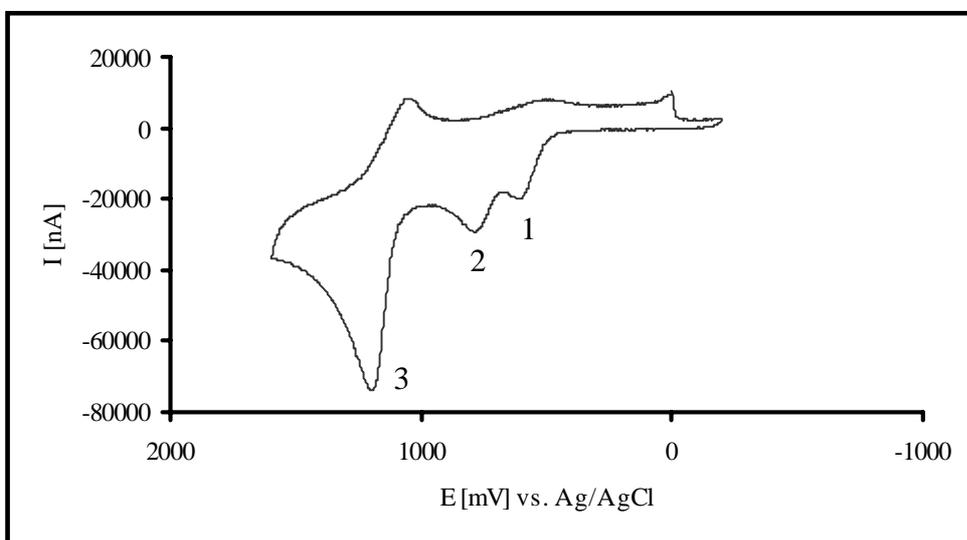
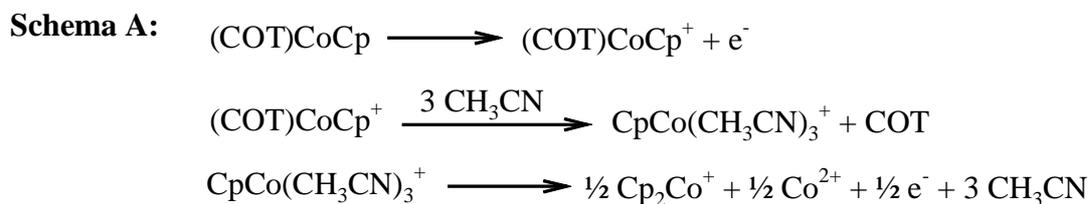


Abbildung 4.4: Cyclovoltammogramm der Verbindung **16**

Insbesondere das Cyclovoltammogramm der Substanz **16** ist recht komplex, da mehrere Peaks auftreten, deren Zuordnung und Bestimmung hinsichtlich der Redoxverhaltens problematisch ist. Nach der Analyse der Meßergebnisse folgen auf die erste irreversible Oxidation (1) zwei weitere irreversible Redoxreaktionen (2, 3), die sich nicht genau zuordnen lassen. Vermutlich handelt

es sich aber um Oxidationen von Folgeprodukten. Insbesondere die dritte Oxidation, die in ähnlicher Art und Weise auch bei den Verbindungen **15** und **25** auftritt, scheint von den elektronenschiebenden Eigenschaften der Phenylsubstituenten X bzw. der Konjugation der Ethylenbrückenorbitale mit den Cyclopentadienylorbitalen abhängig zu sein.

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den bisherigen Erkenntnissen aus Arbeiten von *Koelle*, *Moraczewski* und *Geiger* an etlichen Cyclopentadienyl-Polyolefin-Cobalt-Komplexen ist nur möglich, wenn auch bei diesen Cobaltverbindungen angenommen wird, daß das HOMO metallzentriert ist, so wie es *Clack et al.* mittels quantenchemischer Berechnungen am $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien})\text{cobalt}$ (**19**) herausfanden.^[115] Basierend auf dieser Annahme paßt das elektrochemische Verhalten der Komplexe **12 - 16**, **22** und **25** durchaus zu dem der von *Koelle*, *Moraczewski* und *Geiger* untersuchten CpPolyolefin-Cobalt-Verbindungen.^[116] Sie ermittelten bei ihren Substanzen in dem erwähnten Spannungsbereich meistens irreversible 1-Elektron-Oxidationen, die in ihrer Lage und ihrem Charakter jedoch sowohl von der Art des Polyolefinliganden als auch der Polarität des Lösungsmittel abhängig sind. Demzufolge könnte das quasireversible Verhalten der Formylkomplexe durch den induktiven und mesomeren Effekt der Formylgruppe am Cp-Ring erklärt werden, die dazu führen, daß die Ligandorbitale des Fünfringes in ihrer Lage und ihrem Charakter verändert werden und somit auch eine andere Wechselwirkung mit den übrigen Orbitalen eingehen. Desweiteren wurde speziell bei den Komplexen $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-cyclooctatetraen})\text{cobalt}$ ((COT)CoCp) und $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-cyclooctadien})\text{cobalt}$ ((COD)CoCp) eine oxidative Abspaltung der Polyolefinliganden beobachtet (Schema 4.17). Die daraus resultierenden Folgeprodukte ergeben weitere Peaks in den jeweiligen Cyclovoltammogrammen. Dieses Verhalten der oxidativen Ligandabspaltung könnte auch für die zusätzlichen Oxidationspotentiale bei den Verbindungen **15**, **16** und **25** verantwortlich sein. Allerdings bedarf es dazu noch weiterer elektrochemischer Untersuchungen in der Zukunft.



Schema 4.17: Oxidative Ligandabspaltung bei A) (COT)CoCp- und B) (COD)CoCp-Komplexen

Tabelle 4.7: Redoxpotentiale der Verbindungen **12 - 16, 19, 22, 25** in Dichlormethan

Verb.	X	n	σ_p^a	$E_{1/2} / E_{pa}$ [mV] ^{d,e}
12	H	0	0	635 ^b
22	H	1	0	564 ^b
25	H	2	0	473 ^b /1052 ^c
13	Cl	0	0.23	783 ^b
14	CH ₃	0	-0.17	539 ^b
15	OCH ₃	0	-0.27	432 ^b /868 ^c
16	N(CH ₃) ₂	0	-0.83	-2 ^c /65 ^c /550 ^c
19	H	0	0	459 ^b

a: σ_p -Werte aus Literatur [110], b: quasireversible Oxidation, c: irreversible Oxidation, d: Vorschubgeschwindigkeit: 200 mVs⁻¹, e: gegen Fc/Fc⁺ in CH₂Cl₂

Aus den CV-Daten läßt sich deutlich erkennen, daß die elektronenziehenden Chlorosubstituenten bei der Formylverbindung **13** eine anodische Verschiebung des Potentials $E_{1/2}$ bewirken, was gleichbedeutend ist mit einer verschlechterten Donatorfähigkeit des gesamten Fragments. Der entgegengesetzte Fall tritt hingegen bei den elektronenreichen Phenylsubstituenten X auf; sie erleichtern eine Oxidation, also Elektronenabgabe des Donatorteils, was sich in einer kathodischen Verschiebung des $E_{1/2}$ -Wertes ausdrückt. Diese Abhängigkeit des Oxidationspotentials von den elektronischen Eigenschaften der Phenylsubstituenten X äußert sich in einer linearen Korrelation zwischen dem Potential $E_{1/2}$ einer Verbindung und dessen Donatorstärke, ausgedrückt durch die Substituentenkonstante σ_p .

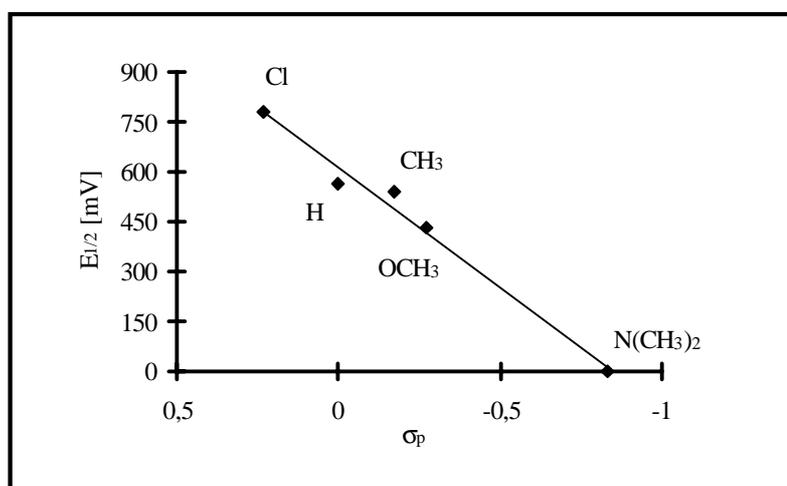


Abbildung 4.5: Lineare Abhängigkeit der Redoxpotentiale $E_{1/2}$ von den Phenylsubstituenten X der Verbindungen **12 - 16**

Für diese lineare Beziehung läßt sich eine Geradengleichung formulieren, die u.a. die Reaktions- und Substituentenkonstante enthält (Gl. 31). Unter Berücksichtigung der Metallzentrierung des HOMOs in den Komplexen kann dann gefolgert werden, daß die Reaktionskonstante ρ_R den Einfluß der Substituenten X bzw. die Cyclobutadien-Cobalt-Wechselwirkung wiedergibt. Je größer also die Steigung der Geraden ist, desto stärker ist der Einfluß bzw. die oben erwähnte CBDCo-Wechselwirkung.

$$(31) \quad E_{1/2} = \rho_R \sigma_p + C$$

σ_p : Hammett-Substituentenkonstante, ρ_R : Reaktionskonstante, C: Achsenabschnitt

In der Literatur sind bis jetzt wenige vergleichbare Zusammenhänge für die Oxidation substituierter Benzolderivate erschienen. So untersuchten *Hoh et al.* den Substituenteneffekt bei parasubstituierten Arylferrocenderivaten mittels chronopotentiometrischer Oxidation.^[117a] Der Wert für die Reaktionskonstante liegt in diesem Fall bei 0.132V und befindet sich im Vergleich zu denen reinen Arylverbindungen eher im unteren Bereich.^[117b] Der Steigungswert für die hier gemessenen Cobaltkomplexe beträgt hingegen 0.726 V und läßt unter Berücksichtigung von Lösungsmiteleinflüssen den Schluß zu, daß der Einfluß der Substituenten X relativ groß ist.^[117a] Einen linearen Zusammenhang beobachtet man auch, wenn die Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ der Verbindungen **12**, **22** und **25** gegen die Anzahl der Vinyleneinheiten n zwischen dem Cyclopentadienylring und der Formylgruppe aufgetragen werden. Dabei sollte das Potential mit steigender Anzahl an Ethyleneinheiten gegen einen Grenzwert verlaufen, den der $E_{1/2}$ -Wert der Verbindung **19** bildet. Gemäß der Abbildung 4.6 läßt sich erkennen, daß der -I- und -M-Effekt der CHO-Gruppe in Verbindung **12** am stärksten ist und dementsprechend die größte Absenkung des HOMOs bewirkt, so daß sich für Komplex **12** die größte anodische Verschiebung des Potentials $E_{1/2}$ im Vergleich zu dem der unsubstituierten Verbindung **19** und den vinylogenen Vorstufen **22** und **25** ergibt. Die zusätzliche Einführung von Ethyleneinheiten zwischen den beiden Gruppen bewirkt eine Abnahme des elektronischen Einflusses der CO-Gruppe auf die Cyclopentadienylgruppe und somit eine Anhebung des HOMOs bzw. einen kathodischen Shift des $E_{1/2}$ -Wertes in Richtung des unsubstituierten Komplexes **19**. Die Donator-Akzeptor-Wechselwirkung nimmt also wie erwartet mit steigender Anzahl an Brückeneinheiten n ab und sollte theoretisch gegen den $E_{1/2}$ -Grenzwert für die Verbindung **19** verlaufen. Dieses Ergebnis wird ebenfalls von *Heck et al.* und anderen Gruppen bei der Untersuchung vinyloger Ferrocenverbindungen erhalten.^{[41], [42], [66h]}

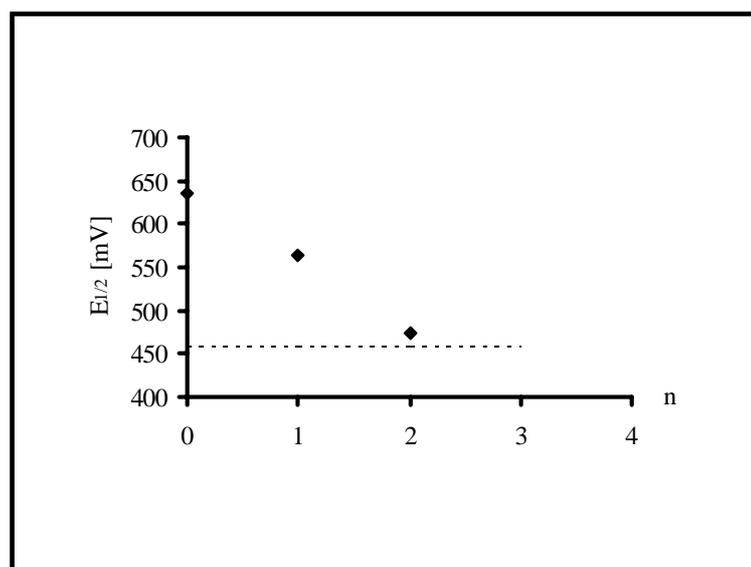


Abbildung 4.6: Abhängigkeit des Halbstufenpotentials $E_{1/2}$ von der Anzahl der Doppelbindungen n bei den Verbindungen **12**, **22**, **25**

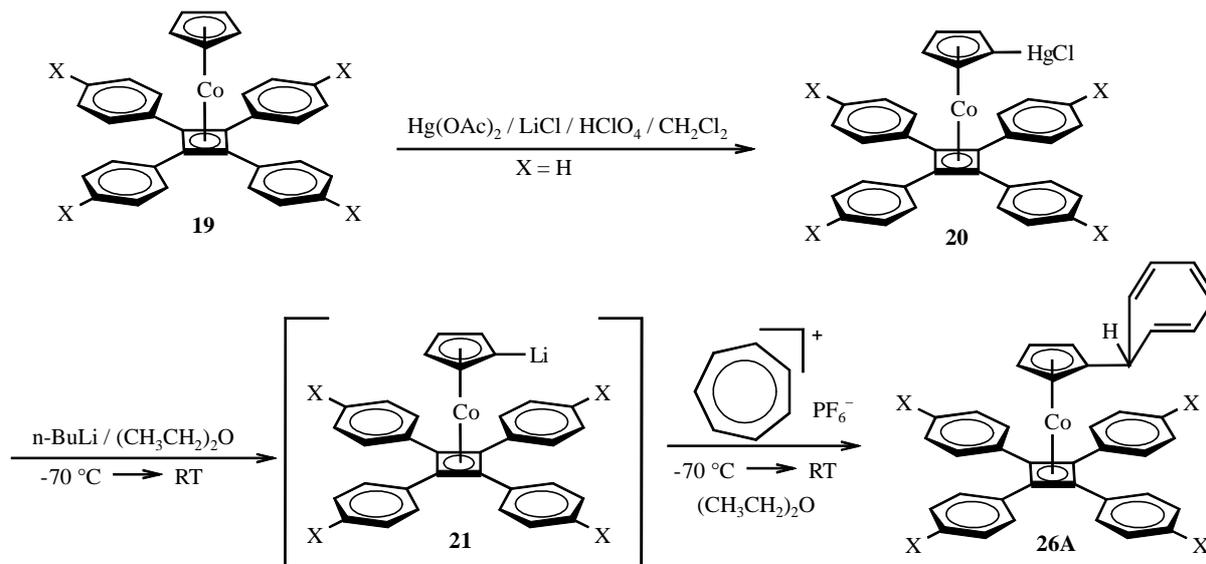
4.3 Darstellung NLO-aktiver Chromophoren, Teil I

4.3.1 Darstellung sesquifulvalentartiger Cobalt-Komplexe

4.3.1.1 Direktverknüpfung von Fünf- und Siebenring

Aus den Arbeiten von *Heck et al.* ist bekannt, daß die direkte Verbindung eines Fünf- mit einem Siebenring bei den Metallocenen über eine Monolithiierung des Cp-Ringes und der anschließenden nucleophilen Addition an ein Tropyliumkation geschieht.^[66b]

Eine Übertragung dieses Reaktionsweges auf die Ausgangsverbindung (η^5 -Cyclopentadienyl)-(η^4 -tetraphenylcyclobutadien)cobalt (**19**) scheitert an der Direktmetallierung des Fünfringes, die bis heute noch nicht gelungen ist. Ein Ausweg zur Monolithiierung der Verbindung **19** gelingt aber über den Umweg der Chloromercurierung; die Zwischenverbindung (η^5 -Chloromercuri-cyclopentadienyl)(η^4 -tetraphenylcyclobutadien)cobalt (**20**) wird dann isoliert und einer Hg-Li-Austauschreaktion unterworfen. Das in situ gebildete (η^5 -Lithiocyclopentadienyl)(η^4 -tetraphenylcyclobutadien)cobalt (**21**) wird schließlich mit Tropyliumhexafluorophosphat umgesetzt.^[90]



Schema 4.18: Darstellung des Isomers **26A**

Neben der Cycloheptatrienverbindung **26A**, die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum am Triplett des H-1'-Wasserstoffatoms bei 2.21 ppm zu erkennen ist, liegt auch noch das Edukt **19** vor, das vermutlich bei der Aufarbeitung durch die Hydrolyse der Zwischenverbindung **21** entsteht. Es kann auch nicht umgesetztes Edukt bei der Chloromercurierung darstellen (Abb. 4.7). Dieses Gemisch kann weder durch Kristallisation noch durch Chromatographie aufgetrennt werden, weswegen es so für die weitere Umsetzung verwendet wird.

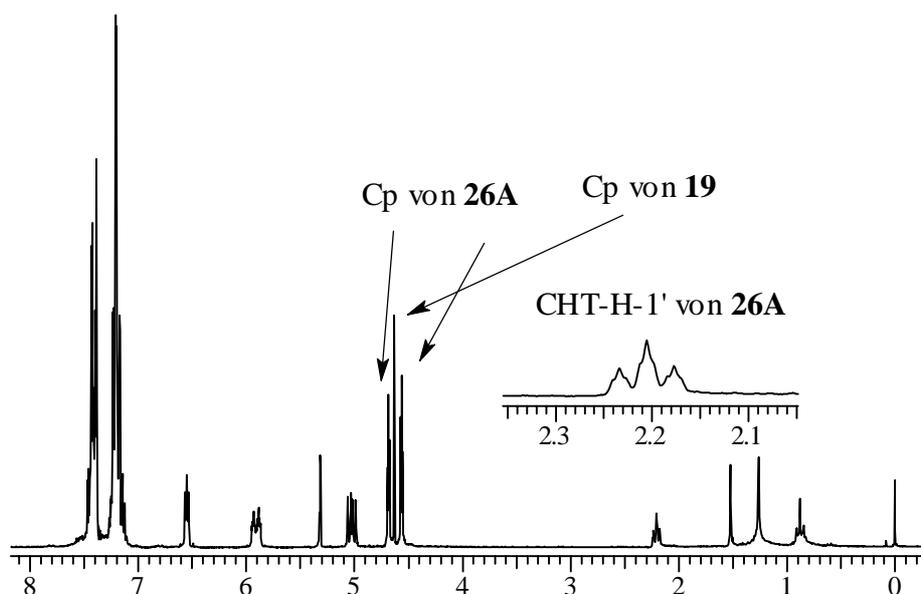
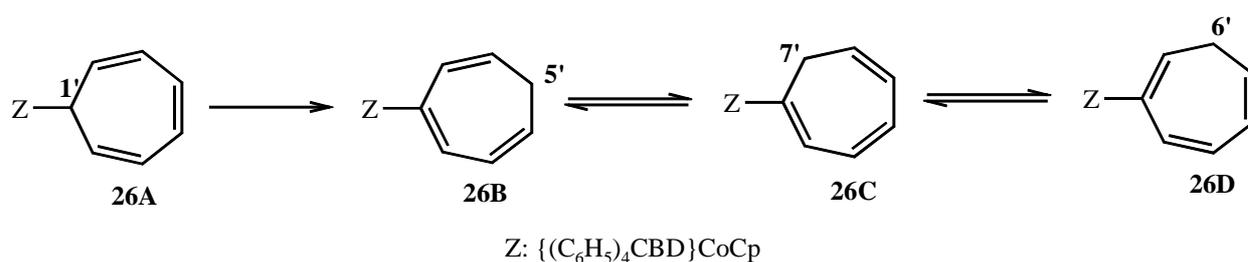


Abbildung 4.7: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Isomers **26A** und des Edukts **19** in Dichlormethan- d_2

Gemäß den Erkenntnissen von *Meyer-Friedrichsen* aus unserer Arbeitsgruppe hat es sich als vorteilhaft erwiesen, für die Darstellung von monokationischen, bimetallicen Tropyliumkomplexen eine Isomerisierung am Cycloheptatrienring durchzuführen (s. Kapitel 4.3.3).^[66g] Infolgedessen wird die Verbindung **26A** nicht weiter direkt umgesetzt, sondern zunächst in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie p-Xylol thermisch erhitzt.

Aus Arbeiten von *ter Borg* und *Kloosterziel* ist bekannt, daß die thermische Umwandlung von Phenylcycloheptatrien in Form einer intramolekularen 1-5-trans-annularen-H-Verschiebung verläuft.^[118] Entsprechend kann die Verbindung **26A** irreversibel in ein Gemisch aus bis zu drei verschiedenen sich im Gleichgewicht befindlichen Isomeren überführt werden (Schema 4.19).



Schema 4.19: Thermische Umlagerung von Isomer **26A**

Die Identifizierung der Isomere erfolgt über das 1H -NMR-Spektrum. Während für das Isomer **26B** die Methylenprotonen ein Triplet bei 1.96 ppm ergeben, sind die Protonen am C-7'-Kohlenstoffatom des Cycloheptatrienringes der Verbindung **26C** als Dublett bei 2.075 ppm zu erkennen. Das Isomer **26D** wird auch bei längerem Erhitzen nicht erhalten. In diesem Gemisch ist immer noch das Edukt **19** enthalten und läßt sich nicht weiter abtrennen (Abb. 4.8).

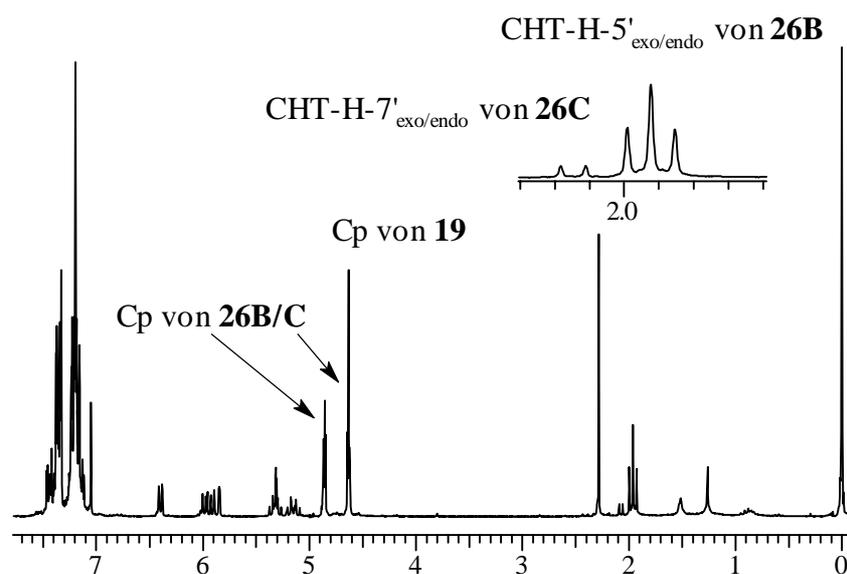
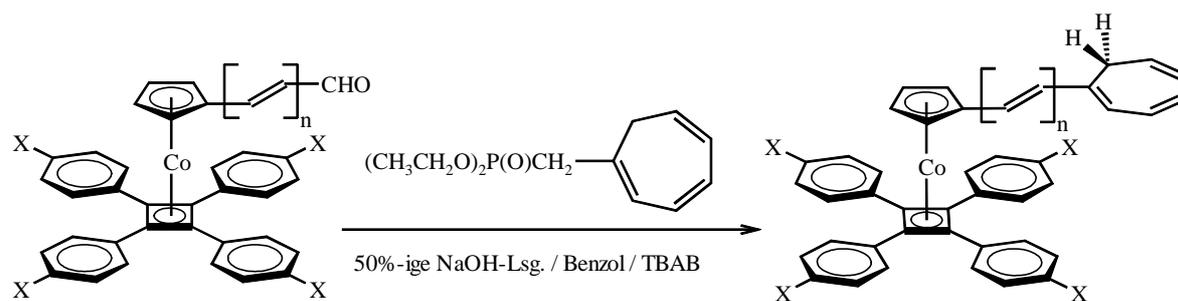


Abbildung 4.8: 1H -NMR-Spektrum der Isomere **26B/C** und des Edukts **19** in Dichlormethan- d_2

4.3.1.2 Darstellung vinyloger, sesquifulvalenartiger Cobalt-Komplexe

Der Einbau von Ethyleneinheiten als Brücke zwischen der Donatorkomplex-Einheit und dem CHT-Ring geschieht mit Hilfe der *Wittig-Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion. Die Vorteile dieses Reaktionstyps gegenüber der klassischen *Wittig*-Reaktion sind bereits im Kapitel 4.2.2.2 näher dargelegt. Einen zusätzlichen Vorteil hinsichtlich der Reaktionsführung und der späteren Aufarbeitung bildet die Verwendung der Phasentransferkatalyse (Schema 4.20). Diese Reaktionsart wird in diesem Fall angewendet, da die Edukte allesamt stabil gegenüber starken Basen sind und unter den herkömmlichen Bedingungen der *WHWE*-Reaktion nur sehr geringe Ausbeuten an gewünschtem Produkt liefern.^[92] Die isolierten Produkte wiesen trotz der recht drastischen Bedingungen laut ¹H-NMR-Spektrum allesamt eine *E*-Isomerie auf. Die Reaktion läuft praktisch in der Form ab, daß die Verbindungen **12** - **16**, **22** und **25** mit Cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-ylmethylphosphonsäurediethylester in Benzol gelöst und dann mit 50%-iger Natronlauge sowie Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) als PTC-Katalysator versetzt werden.^{[119], [66e]}

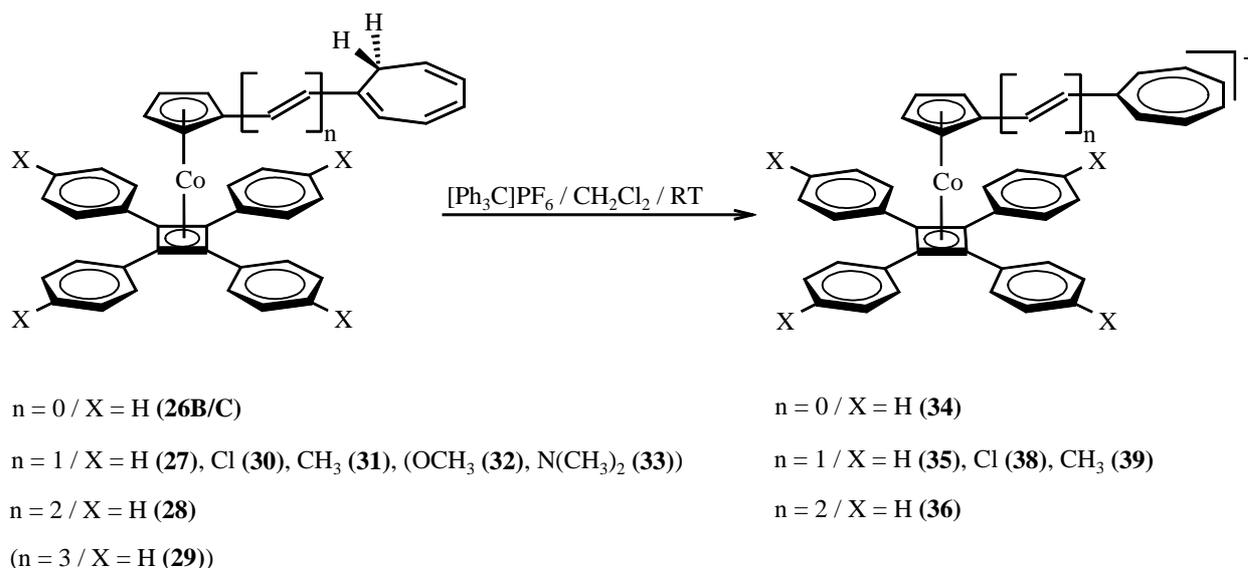


$n = 0 / X = \text{H}$ (**12**), Cl (**13**), CH_3 (**14**), OCH_3 (**15**), $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**16**) $n = 1 / X = \text{H}$ (**27**), Cl (**30**), CH_3 (**31**), OCH_3 (**32**), $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**33**)
 $n = 1 / X = \text{H}$ (**22**) $n = 2 / X = \text{H}$ (**28**)
 $n = 2 / X = \text{H}$ (**25**) $n = 3 / X = \text{H}$ (**29**)

Schema 4.20: Darstellung der Verbindungen **27** - **33** mit Hilfe der *Wittig-Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion

4.3.2 Darstellung monokationischer, mononuklearer Cobalt-Tropylium-Komplexe

Die Darstellung der monokationischen, monometallischen Tropyliumkomplexe geschieht bei RT innerhalb weniger Minuten über eine Hydridabstraktion mit Tritylhexafluorophosphat- bzw. tetrafluoroborat am CHT-Ring der Neutralkomplexe **26B/C** - **33** (Schema 4.21).^[120]



Schema 4.21: Darstellung der Verbindungen **34**, **35**, **36**, **38**, **39** durch Hydridabstraktion

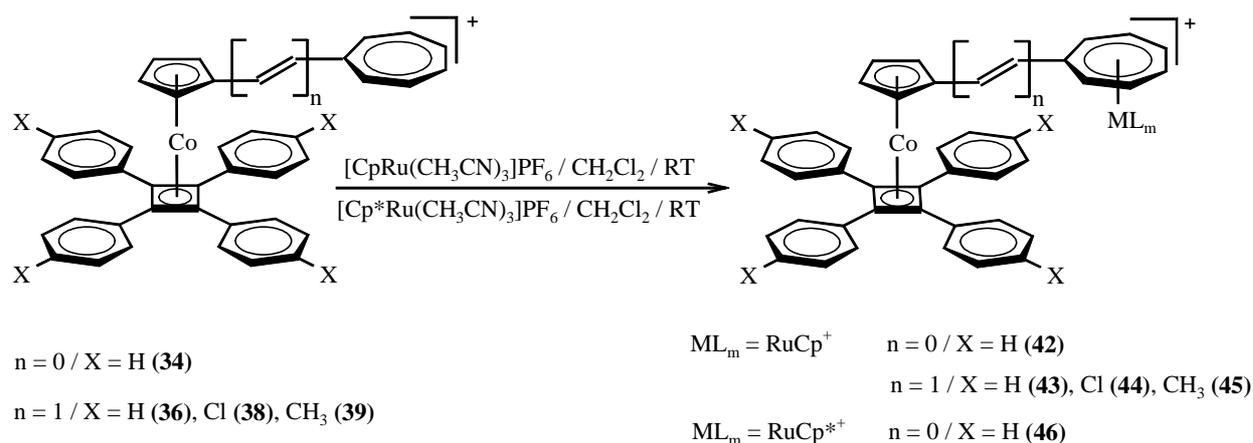
Der Mechanismus einer Hydridabstraktion kann nach heutigen Erkenntnissen auf zwei Arten ablaufen. Für Komplexe mit leicht oxidierbaren Metallzentren wie in Ferrocen findet ein Zwei-Stufen-Mechanismus statt.^[121] Zunächst wird das Metallatom durch das Tritylkation oxidiert. In einer anschließenden intramolekularen Redoxreaktion wird vom Siebenring ein Wasserstoffatom der Methylengruppe abstrahiert. Im Gegensatz dazu findet bei schwerer zu oxidierenden Komplexen mit Ruthenocen als Substituent am CHT-Ring eine unmittelbare Hydridabstraktion an der Methylengruppe des Cycloheptatrienringes statt.^{[116b], [121]} Für entsprechende Cobaltverbindungen, die ein ähnlich positives Oxidationspotential wie die Ruthenocenverbindungen aufweisen, sollte demzufolge die Hydridabspaltung auch nach dem zuletzt genannten Mechanismus ablaufen. Die Hydridabstraktion bei den Ferrocenverbindungen wird daher üblicherweise bei tiefen Temperaturen durchgeführt, da die nach der Oxidation entstandene kationische Zwischenverbindung bei RT zerfällt, bevor die intramolekulare Folgereaktion einsetzen kann.^[122] Der Mechanismus der direkten Hydridabstraktion bei Cobaltkomplexen erlaubt hingegen die Durchführung der Reaktion auch bei RT, ohne daß irgendwelche Nebenprodukte entstehen. Die Tatsache, daß die Tritylsalze nicht nur als Hydridabstraktionsmittel, sondern ebenso als mildes 1-Elektron-Oxidationsmittel wirken,^[123] könnte dagegen die Erklärung für das Mißlingen der Hydridabstraktion an den Cycloheptatrienverbindungen **29**, **32** und **33** sein. Durch die stark elektronenschiebenden Substituenten an den Phenylringen ($X = \text{OCH}_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) wird das Oxidationspotential des Donatorfragments soweit erniedrigt, daß eine Oxidation am Cobalt bevorzugt gegenüber einer Hydridabstraktion abläuft.^[116b] Entsprechend sind in den ¹H-NMR-Spektren lediglich sehr breite Banden zu erkennen, die auf Zersetzungs- oder paramagnetische

Nebenprodukte schließen lassen. Eine Zuordnung bezüglich der gewünschten Verbindungen ist jedoch nicht möglich. Im Fall der Neutralverbindung **29** ist zwar während der Hydridabstraktion ein Farbwechsel zu beobachten, allerdings sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Produktsignale zu finden. Eine genauere Aufklärung dieser Ergebnisse steht noch aus.

4.3.3 Darstellung dikationischer, dinuklearer Cobalt-Tropylium-Komplexe

Eine Möglichkeit zur Darstellung von bimetallicen Chromophoren ist in unserer Arbeitsgruppe von *Mecker* näher untersucht worden.^[66d] Basierend auf Arbeiten von *Mann et al.* wurden an Ferrocenyl- und Ruthenocenyltropyliumverbindungen RuCp- bzw. RuCp^* -Fragmente addiert.^[124] Diese Variante läßt sich auch auf die entsprechenden Tropyliumkomplexe **34**, **35**, **38**, **39** anwenden (Schema 4.22).

Die dikationischen Produkte mit dem RuCp -Akzeptorfragment sind besonders luft- und feuchtigkeitsempfindlich, während die Chromophore mit der RuCp^* -Gruppe relativ inert sind.



Schema 4.22: Darstellung der Verbindungen **42 - 46** durch RuCp -Addition

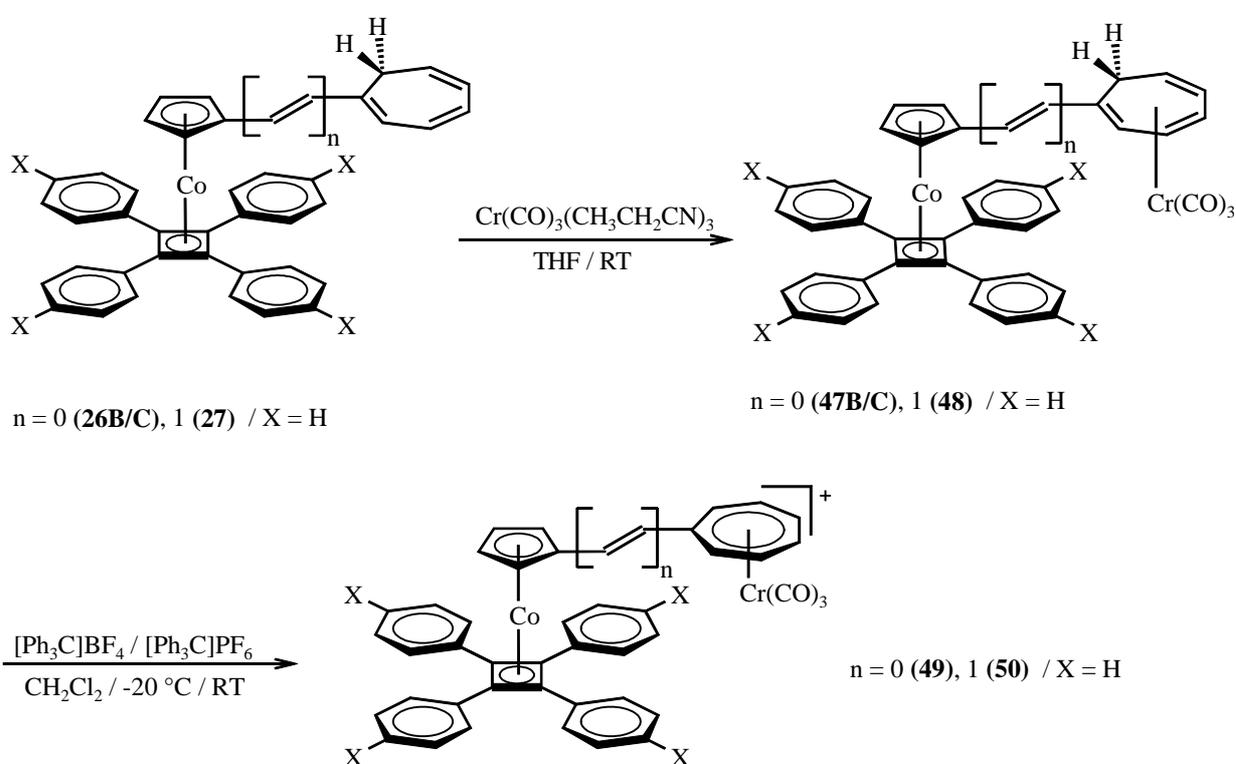
4.3.4 Darstellung monokationischer, dinuklearer Cobalt-Tropylium- und Cycloheptatrienyl- RuCp -Komplexe

4.3.4.1 Darstellung monokationischer, dinuklearer Cobalt-Tropylium-Komplexe

In Arbeiten von *Pauson et al.* ist dargelegt, daß substituiertes Cycloheptatrien, das mit der Chromtricarbonylgruppe komplexiert ist, thermisch umgelagert werden kann, unter der Voraussetzung allerdings, daß sich das Proton am sp^3 -Kohlenstoffatom des Siebenringes in endo-

Position befindet.^[125] Ebenso fand *Meyer-Friedrichsen* heraus, daß sich die zu Verbindung **26A** vergleichbare mit Chromtricarbonyl komplexierte Ruthenocenverbindung nicht isomerisieren läßt, da sich das Proton am sp^3 -Atom in exo-Position zum Cp-Ring befindet. Infolgedessen ist eine Hydridabstraktion des Protons aus dieser Position aus sterischen Gründen deutlich erschwert.^[126] Daher wird das Produkt **26A** zuerst zu **26B/C** isomerisiert. Anschließend werden das Isomerengemisch **26B/C** ebenso wie die vinyloge Verbindung **27** am Cycloheptatrienring mit einem $Cr(CO)_3$ -Fragment komplexiert.^[127]

Nach der Hydridabstraktion bilden sich die bimetallichen Tropyliumkomplexe **49** und **50** (Schema 4.23). Eine umgekehrte Reaktionsfolge, wie sie zur Darstellung der Komplexe **42** - **46** angewendet wird, bringt wie bei den Eisen- und Rutheniumverbindungen kein Ergebnis.



Schema 4.23: Darstellung der Verbindungen **47B/C** - **50** durch $Cr(CO)_3$ -Addition und Hydridabstraktion

Die erhaltenen neutralen Chromcycloheptatrienverbindungen **47B/C** und **48** zeichnen sich dadurch aus, daß die Methylenprotonen durch die Komplexierung magnetisch inäquivalent werden. Dieses macht sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum darin bemerkbar, daß das Proton in exo-Position zur $Cr(CO)_3$ -Gruppe zu höherem Feld verschoben ist, während das Signal des endo-Wasserstoffatoms tieffeld verschoben ist. Weiterhin können mittels $2\text{D-}^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie die meisten Signale den entsprechenden Isomeren eindeutig zugeordnet werden.

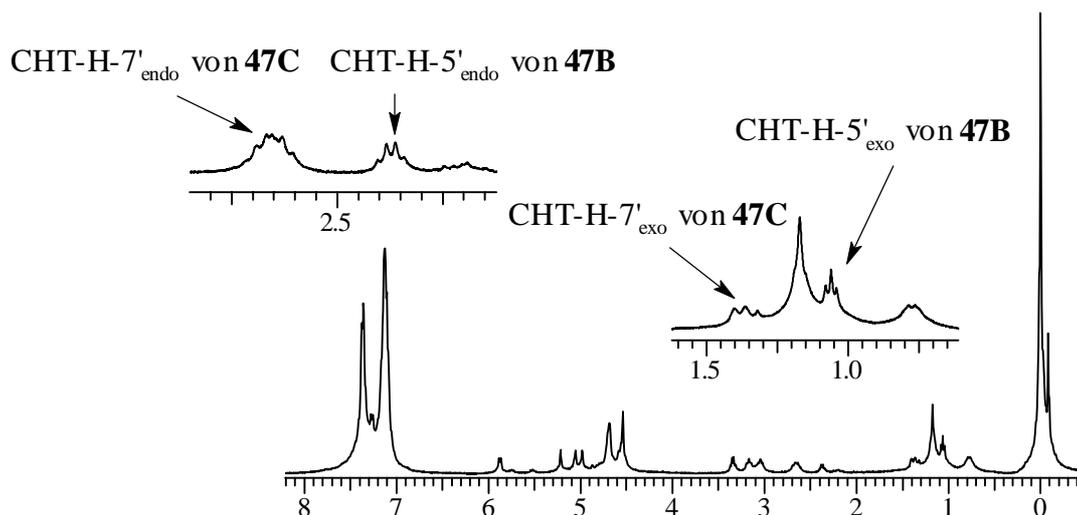
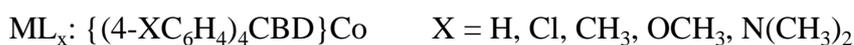
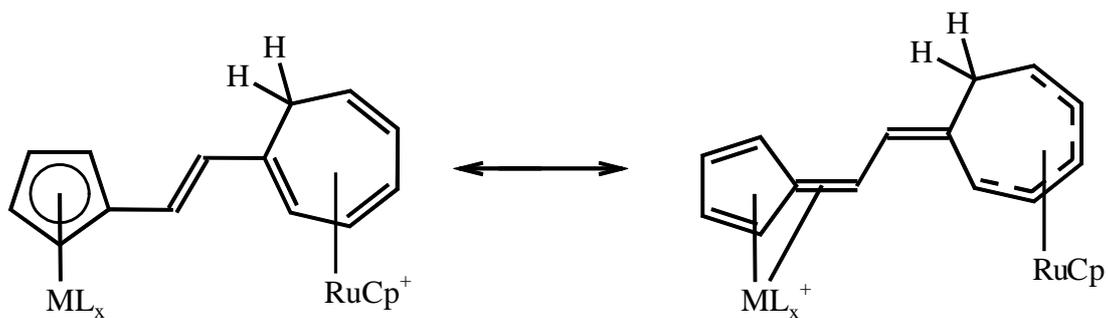


Abbildung 4.9: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindungen **47B/C** in Dichlormethan- d_2

Die hohe Empfindlichkeit der kationischen Chromtricarbonylkomplexe **49** und **50** gegenüber Licht, Luft, Feuchtigkeit und z.T. auch polaren Lösungsmitteln macht eine Untersuchung mit Hilfe der UV-vis-Spektroskopie und der HRS-Meßmethode unmöglich. Bei **49** erfolgt die NMR-spektroskopische Untersuchung deshalb in Dichlormethan. Die Zersetzung der Chromophore läßt sich am schnellen Farbumschlag von rot-violett nach blau bzw. grün innerhalb weniger Minuten erkennen. Dabei bilden sich die monometallischen, monokationischen Tropyliumkomplexe **34** und **35** aus. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Ergebnissen von Wong, der für vergleichbare Ferrocenyl-Komplexe ebenfalls eine rasche Zersetzung beobachtete.^[66e]

4.3.4.2 Darstellung monokationischer, dinuklearer Cobalt-Cycloheptatrienyl-RuCp-Komplexe

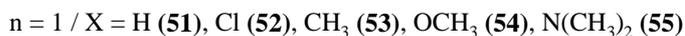
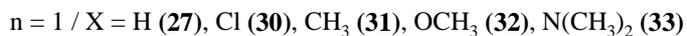
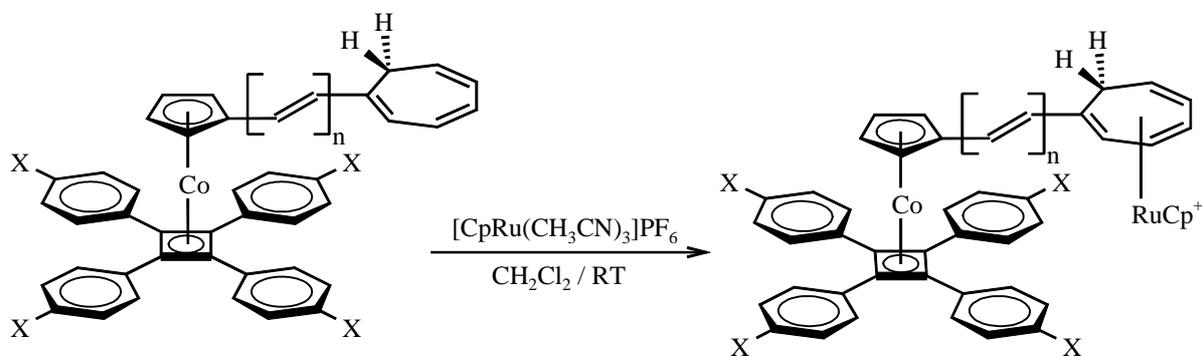
Die RuCp- bzw. RuCp*-Fragmente können sowohl an einen Tropyliumring koordiniert werden, als auch an cyclische Polyolefingruppe addiert werden. Die entsprechenden Cobalt-Cycloheptatrienyl-RuCp-Komplexe besitzen zudem zwei Resonanzstrukturen, von denen in einem Fall der Siebenring in Form eines η^5 -Cycloheptadienylinges vorliegen kann (Schema 4.24).^[124] Demzufolge können diese monokationischen, dinuklearen Cobaltkomplexe auch als mögliche NLO-Chromophore dienen, an denen zudem die elektronischen Eigenschaften der Donatorgruppe über die unterschiedlichen Phenylsubstituenten X gesteuert werden können, nachdem dieser Versuch bei den analogen Tropyliumverbindungen nur zum Teil gelang.



Schema 4.24: Resonanzformen der Cobalt-Cycloheptatrienyl-RuCp-Komplexe

Die Neutralverbindungen **27**, **30** - **33** werden mit [Trisacetonitril(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium]hexafluorophosphat in Dichlormethan umgesetzt. Ein Farbumschlag wie bei den Tropylium-analoga ist während der Reaktion nicht zu beobachten, lediglich eine Farbvertiefung von hellrot hin zu dunkelrot. Die erhaltenen monokationischen, dinuklearen Cycloheptatrienylkomplexe sind recht inert gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff.

Die Signalverschiebung der Protonen des CHTRuCp-Fragments lassen den Schluß zu, daß die positive Ladung dieses Akzeptorfragments eher beim Metall lokalisiert ist.



Schema 4.25: Darstellung der Verbindungen **51** - **55** durch RuCp-Addition

4.3.5 Untersuchungen zur Kristallstruktur an Cobalt-Tropylium-Komplexen

Die Einkristalle der Monokationen **34** und **39** wurden durch eine Gasphasendiffusion von Diethylether in die entsprechende Dichlormethanlösung erhalten. Die kleinen quaderförmigen, grünen Kristalle wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer bei RT (**34**) und 173 K (**39**) vermessen. Die Verbindung **39** liegt in der triklinen Raumgruppe P-1 vor, während **34** die monokline Raumgruppe P2(1) besitzt. Alle übrigen kristallographischen Daten und Angaben zu den Atomkoordinaten sind im Anhang dieser Arbeit aufgeführt. Die Analyse der Kristallstrukturdaten ergibt weiterhin für **34** zwei Moleküle pro asymmetrischer Einheit (**34a/b**), während bei Komplex **39** eine Fehlordnung in der Vinyleneinheit zu beobachten ist (**39a/b**), die auch bei vergleichbaren Ferrocen- und Ruthenocenkomplexen festgestellt worden ist.^[66e,g]

Die Komplexe **34a/b** und **39a/b** sind die ersten kationischen, dipolaren (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -cyclobutadien)cobalt-Komplexe, die kristallographisch untersucht worden sind. Ein Vergleich der Ergebnisse ist daher untereinander möglich, mit den oben charakterisierten Carbonylverbindungen für die Cobalteinheit und mit den bereits dargestellten und kristallographisch untersuchten Ferrocen- und Ruthenocenkomplexen für den kationischen Tropyliumteil.

Bezüglich der ausgewählten Bindungsabstände- und winkel des Cobaltatoms zu den Kohlenstoffatomen des aromatischen Vier- und Fünfrings in der Donatoreinheit ist bei den Kationen **34a/b** und **39a/b** kein nennenswerter Unterschied zu denen der Carbonylvorstufen **14** und **16** zu erkennen. Ebenso verhält es sich mit den Längen und Winkeln innerhalb des Cp- und CBD-Ringes, obgleich sich nun der stark elektronenziehende Tropyliumring als Substituent an der Cyclopentadienylgruppe befindet (Tab. 4.2/4.3/4.10/4.11). Die Bindungsabstände im Tropyliumring von **34a/b** und **39a/b** können nicht zum Vergleich mit denen anderer Eisen- und Rutheniumkomplexen herangezogen werden, da sie eine so große, teilweise unerklärliche Alternanz aufweisen; die Kristallstrukturen besitzen eine geringe Güte (Tab. 4.10). In Bezug auf den Diederwinkel zwischen dem Cp- und CBD-Ring gibt es bedingt in erster Linie durch Packungseffekte zwischen **34a/b** (174.5 °) und **39a/b** (177 °) nur einen geringen Unterschied. Die Phenylringe in den Kationen sind wie erwartet um 20 bis 50 ° aus der CBD-Ebene gedreht, wodurch sich eher eine recht geringe Konjugation zwischen den beiden aromatischen Systemen ausbildet, was sich auch in den Bindungsabständen zeigt, die trotz relativ großer Schwankungsbreite zumeist dem Wert zweier sp²-hybridisierter Kohlenstoffatome (1.487 Å) entsprechen (Tab. 4.12).^[108]

Tabelle 4.10: Ausgewählte Bindungsabstände [Å] der Tropyliumkomplexe **34** und **39** (die Bezeichnung a und b kennzeichnet die zwei unabhängigen Moleküle)

Cp-Ring	34a	34b	39a	39b
Co-C(1)	2.049(9)	2.092(10)	2.000(0)	2.061(8)
Co-C(2)	2.063(12)	2.108(10)	2.020(0)	2.074(9)
Co-C(3)	2.094(10)	2.099(11)	2.082(8)	2.082(8)
Co-C(4)	2.085(13)	2.061(11)	2.083(8)	2.083(8)
Co-C(5)	2.081(12)	2.044(10)	2.080(0)	2.046(8)
C(1)-C(2)	1.430(5)	1.404(11)	1.430(5)	1.404(11)
C(1)-C(5)	1.436(5)	1.420(12)	1.436(5)	1.420(12)
C(2)-C(3)	1.416(6)	1.379(13)	1.416(6)	1.379(13)
C(3)-C(4)	1.421(6)	1.416(12)	1.421(6)	1.416(12)
C(4)-C(5)	1.422(6)	1.416(12)	1.422(6)	1.416(12)
CBD-Ring				
Co-C(6)	2.040(12)	1.993(11)	1.990(6)	
Co-C(7)	1.946(10)	2.029(9)	2.002(6)	
Co-C(8)	1.995(9)	1.982(10)	1.990(7)	
Co-C(9)	1.997(9)	1.979(10)	1.981(6)	
C(6)-C(7)	1.470(2)	1.470(2)	1.487(9)	
C(6)-C(9)	1.455(12)	1.485(15)	1.466(9)	
C(7)-C(8)	1.493(12)	1.446(13)	1.464(9)	
C(8)-C(9)	1.417(15)	1.515(13)	1.478(9)	
Trop-Ring				
C(34)-C(35)	1.390(15)	1.443(15)	1.410(7)	1.400(2)
C(34)-C(40)	1.360(2)	1.470(2)	1.510(7)	1.400(2)
C(35)-C(36)	1.370(2)	1.380(2)	1.230(11)	1.370(3)
C(36)-C(37)	1.380(2)	1.420(2)	1.430(13)	1.410(4)
C(37)-C(38)	1.310(3)	1.410(3)	1.670(6)	1.280(3)
C(38)-C(39)	1.440(2)	1.370(2)	1.460(9)	1.370(3)
C(39)-C(40)	1.410(2)	1.320(2)	1.340(8)	1.390(2)

Tabelle 4.11: Ausgewählte Winkel [°] der Tropyliumkomplexe **34** und **39** (die Bezeichnung a und b kennzeichnet die zwei unabhängigen Moleküle)

Cp-Ring	34a	34b	39a	39b
C(1)-Co-C(2)	39.30(4)	39.50(5)	41.40(0)	40.18(13)
C(1)-Co-C(5)	41.70(4)	42.40(4)	40.60(0)	40.47(12)
C(2)-Co-C(3)	40.90(5)	39.10(5)	39.50(2)	39.50(2)
C(3)-Co-C(4)	38.80(5)	40.30(5)	39.89(11)	39.89(11)
C(4)-Co-C(5)	40.00(5)	38.70(5)	40.23(11)	40.23(11)
C(2)-C(1)-C(5)	108.30(10)	105.40(10)	108.00(0)	106.10(6)
C(1)-C(2)-C(3)	107.70(11)	108.90(11)	108.00(0)	109.00(3)
C(2)-C(3)-C(4)	108.60(10)	108.30(12)	108.00(0)	108.90(3)
C(3)-C(4)-C(5)	109.00(11)	109.10(10)	108.00(0)	106.10(6)
C(1)-C(5)-C(4)	106.30(11)	108.30(11)	108.00(0)	109.90(6)
CBD-Ring				
C(6)-Co-C(7)	43.30(4)	42.80(4)	43.70(3)	
C(6)-Co-C(9)	43.10(4)	43.00(4)	43.30(3)	
C(7)-Co-C(8)	43.00(4)	43.70(3)	43.00(3)	
C(8)-Co-C(9)	44.60(4)	41.90(4)	43.70(3)	
C(7)-C(6)-C(9)	88.60(9)	91.30(8)	89.10(5)	
C(6)-C(7)-C(8)	93.00(8)	86.80(8)	90.60(5)	
C(7)-C(8)-C(9)	88.50(8)	91.80(8)	89.50(5)	
C(6)-C(9)-C(8)	89.80(8)	90.10(8)	90.80(5)	

Tabelle 4.12: Spezielle Bindungsabstände und Winkel der Tropyliumkomplexe **34** und **39** (die Bezeichnung a und b kennzeichnet die zwei unabhängigen Moleküle)

	34a	34b	39a	39b
CBD(6-9)/Ph(10-15) ^{a,c,e}	20.80	22.70	33.40	
CBD(6-9)/Ph(16-21) ^{a,c,e}	64.70	60.70	23.20	
CBD(6-9)/Ph(22-27) ^{a,c,e}	32.90	31.80	51.80	
CBD(6-9)/Ph(28-33) ^{a,c,e}	39.50	39.90	36.00	
Cp(1-5)/CBD(6-9) ^{a,c,e}	174.80	174.30	177.00	177.50
Cp(1-5)/Trop(34-40) ^{a,c,e}	14.20	13.80	(13.40)	(3.30)
X _{Cp} -C(1)-C(34) ^{a,d,e}	175.90	172.90	—	—
X _{Trop} -C(34)-C(1) ^{a,d,e}	178.90	178.90	—	—
X _{Cp} -C(1)-C(41) ^{a,d,e}	—	—	175.00	177.50
X _{Trop} -C(34)-C(42) ^{a,d,e}	—	—	177.50	178.30
Co-C(1) ^b	2.049(9)	2.092(10)	2.000(0)	2.061(8)
Co-C(34)/C(41) ^{b,e}	3.10	3.04	3.03	3.01
C(1)-C(34) ^b	1.493(14)	1.400(2)	—	—
C(1)-C(41) ^b	—	—	1.520(2)	1.436(14)
C(41)-C(42) ^b	—	—	1.520(4)	1.280(2)
C(42)-C(34) ^b	—	—	1.400(7)	1.460(2)
Co-Cp(1-5) ^{b,c}	1.684	1.693	1.683	1.682
Co-CBD(6-9) ^{b,c}	1.698	1.707	1.697	
C(6)-C(10) ^b	1.380(2)	1.530(14)	1.449(9)	
C(7)-C(16) ^b	1.530(12)	1.422(14)	1.463(9)	
C(8)-C(22) ^b	1.430(15)	1.504(13)	1.458(10)	
C(9)-C(28) ^b	1.493(13)	1.448(14)	1.480(9)	
X _{Ph(10-15)}} -X _{Trop} ^{d,e}	3.986	4.101	—	
X _{Ph(10-15)}} -C(34) ^{d,e}	3.582	3.497	—	
C(10)-C(34) ^e	3.715	3.732	—	
X _{Ph(16-21)}} -C(41) ^{d,e}	—	—	3.774	
X _{Ph(16-21)}} -C(42) ^{d,e}	—	—	3.770	
C(16)-C(34) ^e	—	—	3.328	

a: in °, b: in Å, c: Flächennormale eines Ringes, d: Centroid eines Ringes,

e: keine Standardabweichung bestimmt

Anhand der Darstellungen der Strukturen in Abbildung 4.11 und 4.13 sollen für **34a/b** gewisse Wechselwirkungen zwischen dem Tropyliumring und dem unter ihm befindlichen Phenylring und im Fall der Verbindung **39a/b** die entsprechenden Wechselwirkungen zwischen der Doppelbindung und einem Phenylring verdeutlicht werden. So ist für **34a/b** der Abstand zwischen den Centroiden des Phenyl- und Tropyliumringes etwas größer als der doppelte *van der Waals*radius eines Kohlenstoffatoms ($r_{v.d.W.(C)} = 1.85 \text{ \AA}$) bzw. etwa 0.6 \AA größer als der Schichtabstand im Graphit (Tab. 4.12).^[128] Auch die übrigen Abstände zwischen den beiden Ringen lassen entsprechend ihrer Größe auf eine geringe Wechselwirkung der Ringe untereinander schließen. Bezüglich der Komplexe **39a/b** ist eine verstärkte Wechselwirkung des Ethylenkohlenstoffatoms C-41 mit dem C_i-Atom des Phenylringes auszumachen (3.328 \AA). Allerdings liegt der Abstand des Centroiden des Phenylringes zu den beiden Vinylkohlenstoffatomen mit 3.77 \AA erneut in der Größenordnung des doppelten *v. d. Waals*-Kohlenstoffradius. Somit lassen auch bei **39a/b** bis auf den oben beschriebenen Fall keine nennenswerten Wechselwirkungen erkennen.

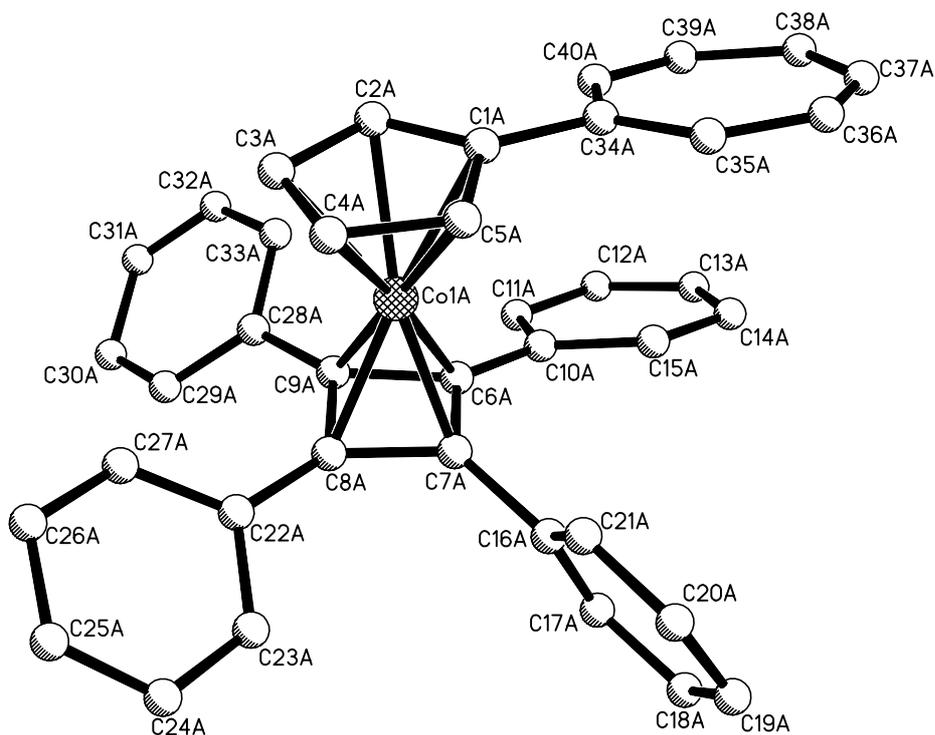


Abbildung 4.10: Molekülstruktur der Verbindung **34a** (Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome, Anionen und Solvatmoleküle weggelassen worden)

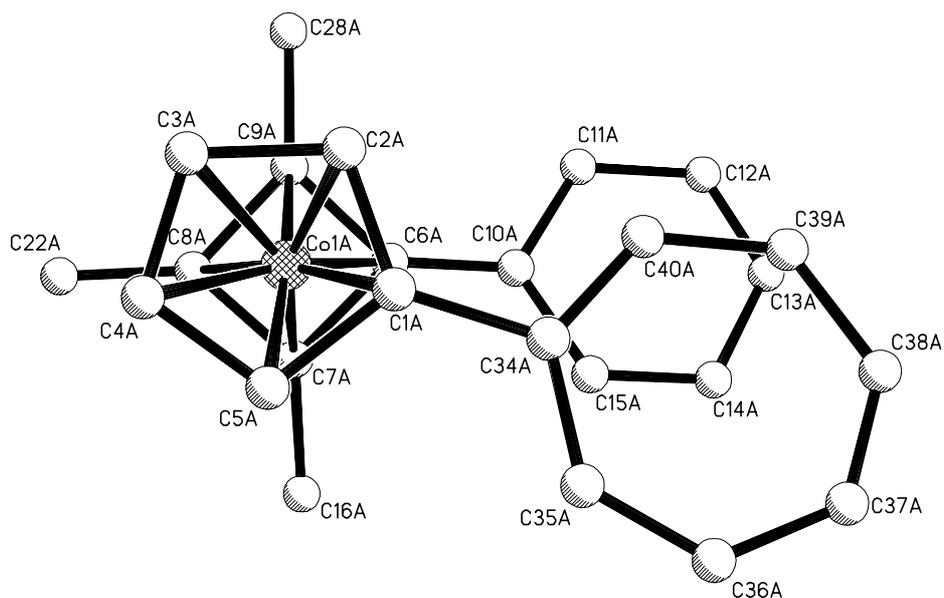


Abbildung 4.11: Spezielle Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung **34a** (Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome, Anionen, Solvatmoleküle und drei übrigen Phenylringe weggelassen worden)

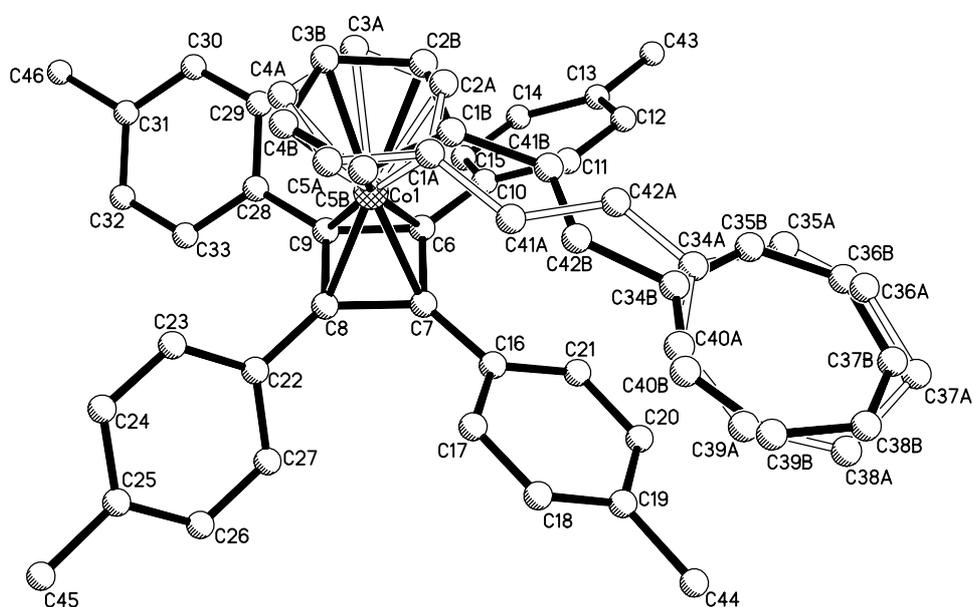


Abbildung 4.12: Molekülstruktur der Verbindungen **39a/b** (Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome, Anionen und Solvatmoleküle weggelassen worden)

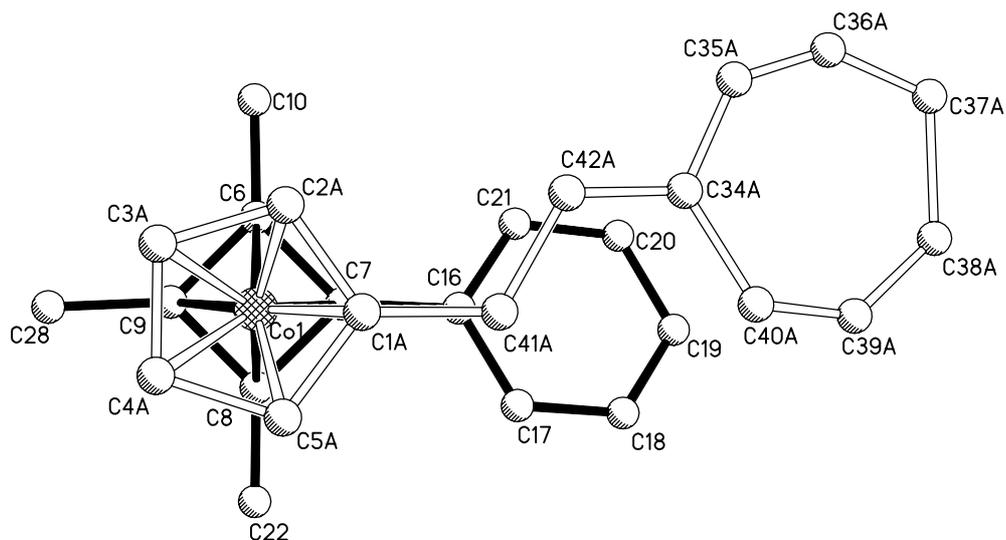


Abbildung 4.13: Spezielle Darstellung der Molekülstruktur der Verbindung **39a** (Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome, Anionen, Solvatmoleküle und drei übrigen Phenylringe weggelassen worden)

Bei Verbindung **39a/b** läßt sich anhand der Zellstruktur erkennen, daß auf eine Schicht mit gleichgerichteten Molekülen eine zweite in entgegengesetzter Richtung folgt. Die sich gegenüberliegenden sequifulvalenartigen Einheiten sind dabei jeweils gegeneinander verdreht. In den Kanälen und Hohlräumen befinden sich die Gegenanionen und Solvatmoleküle. Das Packungsbild von **34a/b** zeigt hingegen keine markante Schichtstruktur.

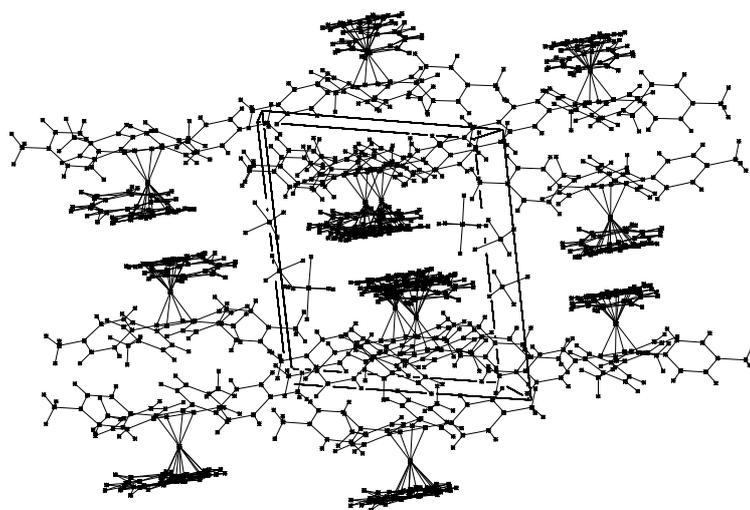
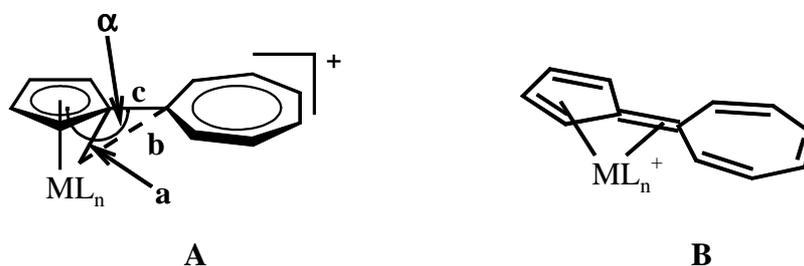


Abbildung 4.14: Packungsbild der Molekülstruktur von **39a/b** (Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome, Anionen und Solvatmoleküle weggelassen worden)

In Kapitel 2.2.3 ist über die Bindungslängenalternanz (BLA) als einen wichtigen Parameter zur Bestimmung der 1. Hyperpolarisierbarkeit β ausgiebig berichtet worden. Im Fall der monokationischen Tropyliumkomplexe **34a/b** und **39a/b** ist allerdings eine Analyse mit Hilfe des BLA-Wertes nicht möglich, da wie bereits erwähnt zum einen bei **34a/b** die Güte der Kristallstrukturdaten sehr schlecht ist, und zum anderen bei **39a/b** eine Fehlordnung in der Sesquifulvaleneinheit vorliegt. Daneben ist generell die Bindungslängendifferenz in cyclischen Systemen bei weitem nicht so stark ausgeprägt wie in offenen Polyenen. Deshalb muß die Kristallstrukturanalyse eine hohe Qualität besitzen. Alternativ zur Bindungslängenalternanz lassen sich aber einige Bindungsabstände- und winkel der Tropyliumkomplexe als Parameter heranziehen, um wichtige Hinweise auf die elektronische Kommunikation zwischen dem Cyclopentadienyl- und Tropyliumring zu erhalten.



Schema 4.26: Spezielle Bindungslängen- und winkel der strukturellen Grenzformen A und B

Die bei den obigen Strukturen untersuchten Bindungslängen sind zum einen die Abstände zwischen dem Metallatom, in diesem Fall dem Cobaltatom, und den quartären Kohlenstoffatomen des Fünf- und Siebenringes, sowie die Bindungsabstände zwischen den beiden Ringsystemen. Eine weitere Größe zur Charakterisierung der DA-Wechselwirkung im Grundzustand stellt der Winkel α dar, der gebildet wird durch den Schwerpunkt des Cp-Ringes und der Bindung der Brückenkohlenstoffatome. Allerdings muß in diesem Zusammenhang abschließend darauf hingewiesen werden, daß diese Ergebnisse nur für einen Kristall gelten und damit keine Aussagen getroffen werden können, wie die Verhältnisse in Lösung sind. Der Abstand des Cobaltatoms zum quartären Kohlenstoffatom des Cp-Ringes liegt in den vier Fällen (**34a/b** und **39a/b**) zwischen 200 und 210 ppm (Tab. 4.12). Gleichfalls finden sich für den Abstand des Cobaltatoms zum Kohlenstoffatom C(34) bzw. C(41) Werte zwischen 300 und 310 ppm. Aus diesen Daten läßt sich keine attraktive Wechselwirkung und somit auch kein Abknicken der Sesquifulvaleneinheit hin zum Cobaltatom erkennen, wie es im Fall einer fulvenoiden Struktur zu erwarten wäre. Diese Schlußfolgerung wird gestützt durch die Werte für den Winkel α , der bei allen Molekülen nur knapp unter 180° liegt, was erneut für einen Bisaromatencharakter

spricht. Bezüglich der Bindungsabstände in der Brückeneinheit ist wegen der Güte der Kristallstrukturen (**34a/b**) bzw. der Fehlordnung innerhalb der Sesquifulvaleneinheit (**39a/b**) eine Interpretation hinsichtlich der Ladungsverteilung im Grundzustand des Moleküls nicht sinnvoll. Die interplanaren Winkel zwischen dem Fünf- und Siebenring sind bei den Chromophoren **34a/b** mit 14° relativ klein, wodurch immer noch eine gute Möglichkeit der elektronischen Wechselwirkung zwischen dem Donator- und Akzeptorfragment gegeben wäre (Tab. 4.12). In der gleichen Größenordnung liegt der Verdrillungswinkel bei **39a**, allerdings bildet er in diesem Fall die Summe der beiden Einzelwinkel zwischen dem Cp-Ring und der Vinyleneinheit sowie dem Fünfring und dem Tropyliumring. Der recht kleine Wert beim Komplex **39b** läßt wiederum auf eine coplanare Struktur der Sesquifulvaleneinheit schließen. Dementsprechend sollte hier die DA-Wechselwirkung der Donator- und Akzeptorgruppe noch besser sein.

Zum Abschluß bleibt festzuhalten, daß sich aufgrund fehlender Vergleichsstrukturen und Güte der erhaltenen Kristallstrukturdaten aus den untersuchten Parametern kein aussagekräftige Aufschluß über das Ausmaß der Donator-Akzeptor-Wechselwirkung im Grundzustand erhalten läßt.

4.3.6 NMR-spektroskopische Untersuchungen

4.3.6.1 NMR-spektroskopische Untersuchungen an dinuklearen Cobalt-Tropylium- und Cycloheptatrienyl-RuCp-Komplexen

A) Untersuchungen an Tropylium-Komplexen

Die Resonanzsignale des Tropyliumringes sind im ^1H -NMR-Spektrum der dinuklearen Verbindungen **43**, **46** und **50** in der gleichen Aufspaltung anzutreffen wie beim mononuklearen Komplex **35**, allerdings sind sie in ihrer Lage um 1 bis 2 ppm zu höherem Feld verschoben (Abb. 4.15). Die Ursache für diese ausgeprägte negative Koordinationsverschiebung ist recht vielfältig und bis zum heutigen Tage noch nicht eindeutig geklärt. So wird vermutet, daß zum einen der Bindungssynergismus eine Rolle spielt. Denn neben einer σ - und π -Hinbindung vom Liganden zum Metall findet auch eine π -Rückbindung zum Liganden statt, die zu einer Erhöhung der Elektronendichte im Ring und damit gleichzeitig zu einer Hochfeldverschiebung der ^1H -NMR-Signale führt.^[129] Zum anderen kann auch eine Umhybridisierung der Ligandenkohlenstoffatome erfolgen.^[130] Eine weitere Ursache ist vermutlich in der Verkleinerung des Ringstroms im komplexierten Tropyliumfragment zu sehen.^[131]

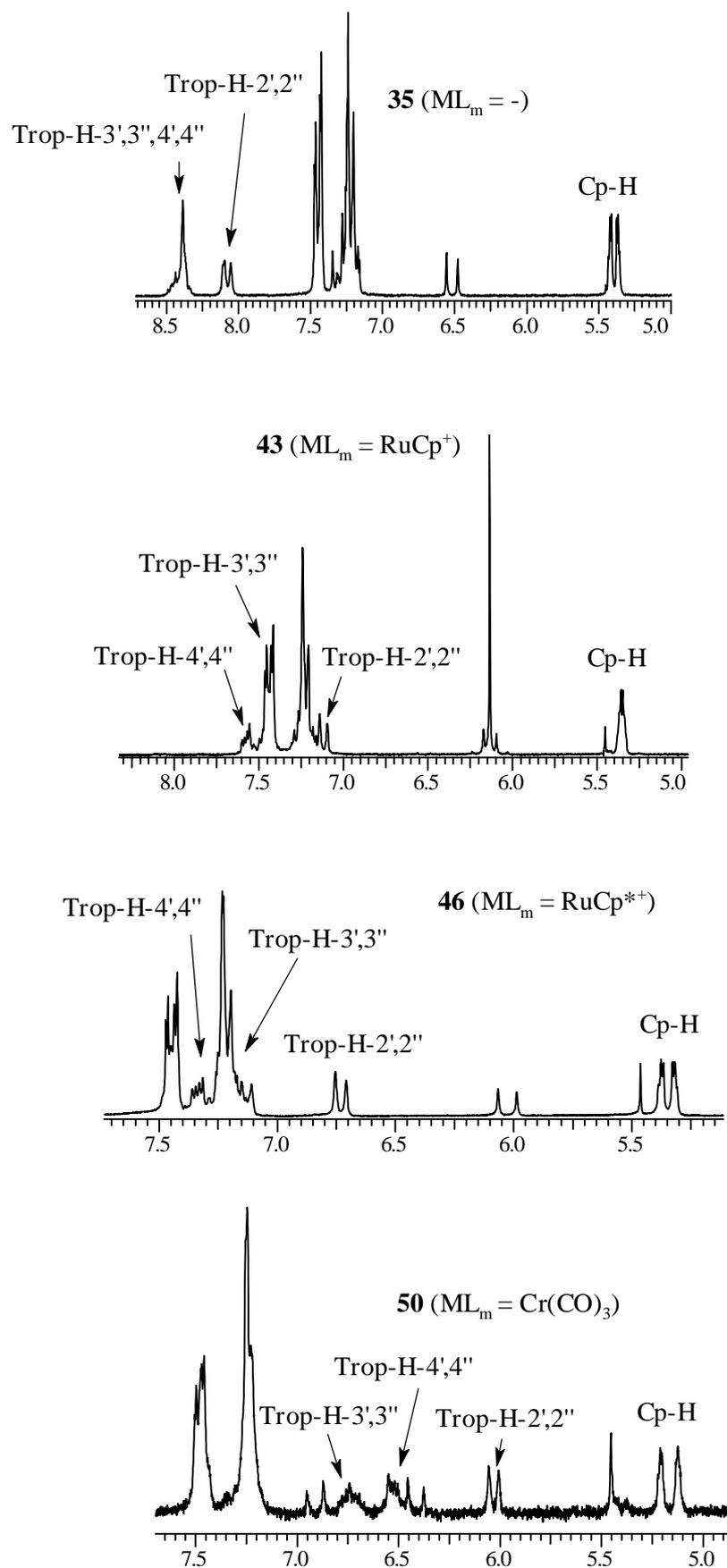


Abbildung 4.15: 1H -NMR-Spektren der Verbindungen **35**, **43**, **46**, **50** in Nitromethan- d_3

Der Abbildung 4.15 ist zu entnehmen, daß zum einen durch die Koordination eines Metall-Liganden die erwartete Hochfeldverschiebung der Protonensignale im Vergleich zum mononuklearen Komplex **35** erfolgt, und daß zum anderen die Chromtricarbonylgruppe am stärksten zurückbindet; bei Verbindung **50** also die größte negative Koordinationsverschiebung zu beobachten ist. Allerdings ist mit Hilfe dieser $^1\text{H-NMR}$ -Daten keinerlei Zusammenhang zwischen den verschiedenen Akzeptorkomplex-Einheiten und einem Ladungsausgleich zwischen Donator und Akzeptor zu erkennen, da die Verschiebung der Resonanzsignale des Fünf- und Siebenringes in die gleiche Richtung verläuft. Als Erklärung dafür könnte die Tatsache dienen, daß bei den $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen auch Faktoren wie die Anisotropie der jeweiligen Liganden eine wichtige Rolle spielen, weswegen bei einer eher elektronischen Betrachtung der Verhältnisse die Verschiebung der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale viel aussagekräftiger erscheint.

Tabelle 4.13: $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten des Cyclopentadienyl- und Tropyliumringes in Abhängigkeit vom Akzeptorfragment ML_m bei den Verbindungen **35**, **43**, **46**, **50**

Verb. ^a	ML_m	$\text{C}_r\text{-Cp}$ [ppm]	$\text{C}_q\text{-Cp}$ [ppm]	$\text{C-1}'$ [ppm]	$\text{C-2}'/2''$ [ppm]	$\text{C-3}'/3''$ [ppm]	$\text{C-4}'/4''$ [ppm]
35	—	85.89/ 91.72	95.08	166.47	147.73	149.23	150.20
43	RuCp^+	86.22/ 91.59	93.97	134.55	96.10	104.94	105.40
46	RuCp^{*+}	85.64/ 90.47	93.40	129.36	97.96	104.18	104.61
50	$\text{Cr}(\text{CO})_3$	84.50/ 88.25	93.64	127.18	100.26	105.95	104.81

a: in CD_3NO_2 , Phenylsubstituent: $\text{X} = \text{H}$, Akzeptorfragment: $\text{Trop}^+ + \text{ML}_m$

Die ^{13}C -Resonanzsignale der Siebenringkohlenstoffatome zeigen im Fall der bimetalischen Verbindungen bedingt durch die π -Rückbindung des Metalls ebenfalls eine Hochfeldverschiebung im Vergleich zu denen des Komplexes **35**. Des Weiteren läßt sich eine geringe gegenläufige Verschiebung der Cp- und C-2'/2''-Resonanzsignale in der Reihenfolge der Akzeptorgruppen: $\text{Cr}(\text{CO})_3 < \text{RuCp}^{*+} < \text{RuCp}^+$ erkennen (Tab. 4.13), dessen Ursache in einem verstärkten DA-Ladungsausgleich und somit gestiegenen Fulvencharakter der Komplexe im Grundzustand liegt.

B) Untersuchungen an Cycloheptatrienyl-RuCp-Komplexen

Die mononukleare Verbindung **27** zeigt im ^1H -NMR-Spektrum bezüglich der Signale des Cp-Ringes am Cobalt zwei Pseudotripletts (Abb. 4.19) bzw. im entsprechenden ^{13}C -Resonanzspektrum zwei Kohlenstoffsignale. Im Gegensatz dazu lassen sich bedingt durch die planare Chiralität der sesquifulvalenartigen Einheit im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum der monokationischen, dinuklearen CHT-Verbindungen Aufspaltungen der Wasserstoff- und Kohlenstoffsignale des Cyclopentadienylringes in bis zu vier Signalgruppen erkennen (Abb. 4.16).

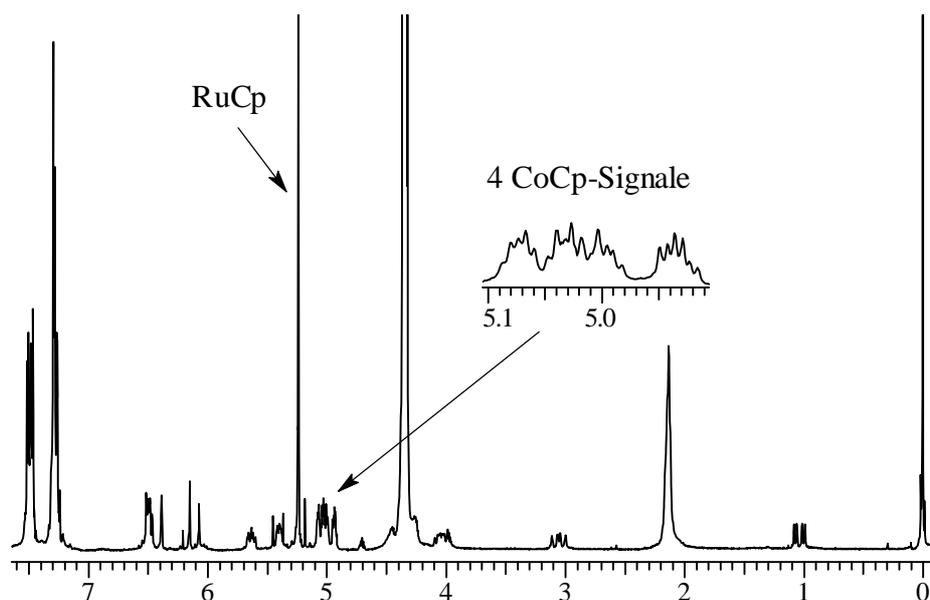
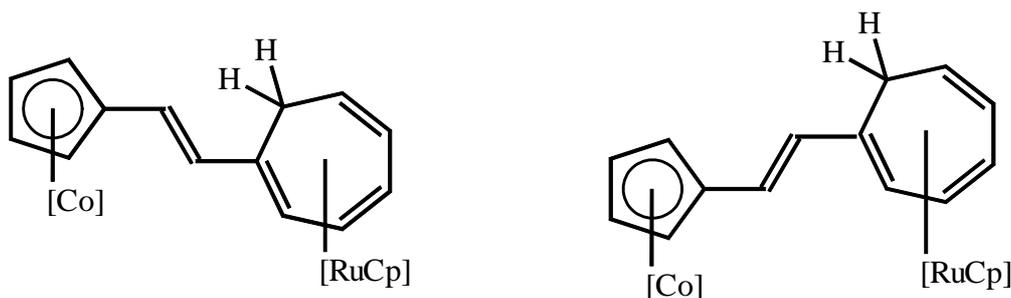


Abbildung 4.16: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **51** in Nitromethan- d_3

Die eben beschriebene Anisochronie der Cp-Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum lässt sich mit Hilfe des Schemas 4.27 besser verstehen. Bedingt durch die eingeschränkte freie Drehbarkeit der Ethyleneinheit zwischen den beiden Ringsystemen ergibt sich eine unterschiedliche Wechselwirkung der Protonen am sp^3 -Kohlenstoffatom mit den Protonen der Brückeneinheit. Dieses führt dementsprechend zu einer differenzierten Aufspaltung der Resonanzsignale des Cyclopentadienylringes.



Schema 4.27: Differenzierte Wechselwirkung zwischen den Brücken- und Ringprotonen

Die Komplexe **54** und **55** mit ihren großen elektronenschiebenden Methoxy- und Dimethylaminosubstituenten zeigen eine Inäquivalenz der Phenyl-, Methyl- und RuCp-Signale, die sich darin äußert, daß z.B. im ^1H -NMR-Spektrum der Methoxyverbindung **54** drei verschiedene aromatische AA'BB'-Systeme und sogar vier Methoxy- bzw. drei RuCp-Signale auszumachen sind (Abb. 4.17). Im Fall der Verbindung **55** sind auch jeweils vier bzw. drei unterschiedliche Signalgruppen zu erkennen, während bei beiden Komplexen fast alle Signale der CHT- und Ethylenprotonen aus bisher ungeklärten Umständen nicht näher zu differenzieren sind. Eine Ausnahme bildet das Protonensignal für H-7'_{exo}, das zumindest für zwei Isomere zu erkennen ist, aber ansonsten auch nicht eindeutiger zuzuordnen ist. In den ^{13}C -NMR-Spektren sind sogar die verschiedenen CHT-Signale der verschiedenen Isomere zu unterscheiden.

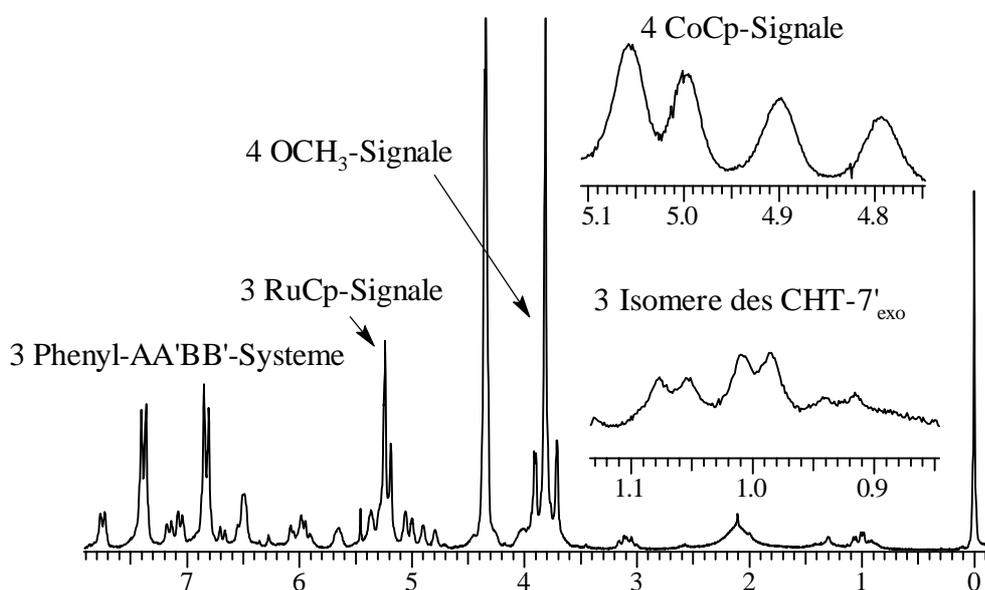
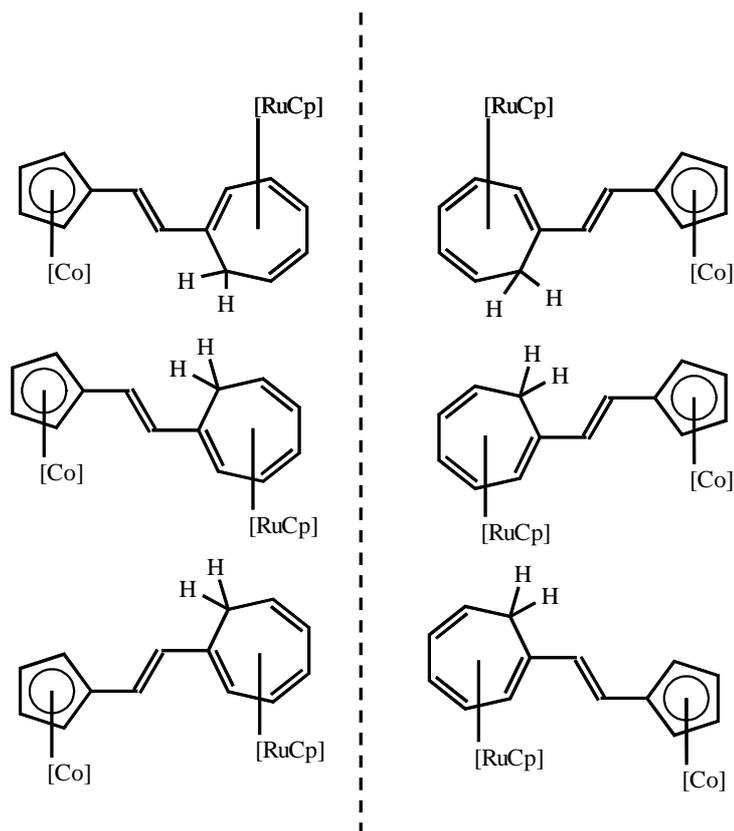


Abbildung 4.17: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **54** in Nitromethan- d_3

Als Erklärung für die unterschiedlichen Signalgruppen in den NMR-Spektren ist die Lage der RuCp-Gruppe und die oben erwähnte Drehbarkeit der Ethylenbrücke anzugeben. So kann das Akzeptorfragment ML_m in transoider oder cisoider Stellung zur Donatorgruppe stehen. Im ersten Fall kann sich bedingt durch die Drehung der sequifulvalenartigen Einheit ein Enantiomerenpaar bilden, das in Form einer Signalgruppe im ^1H -NMR-Spektrum der Komplexe **54** und **55** zu erkennen ist (Schema 4.28, oben). Wenn allerdings eine cisoider Konformation vorliegt, ist die RuCp-Gruppe derart zwischen zwei Phenylgruppen eingeklemmt, daß sich lediglich die Ethylen-einheit drehen kann. Im Protonenspektrum sind deshalb zusätzlich zwei Signalaare für die Enantiomerenpaare auszumachen (Schema 4.28, mitte und unten). Eine Erklärung für das Erscheinen von vier unterschiedlichen Signalen für die Methoxy- und Dimethylaminogruppen in den jeweiligen NMR-Spektren ist bis jetzt noch nicht gefunden worden.



Schema 4.28: Schematische Darstellung der drei Diastereomere

Das Signalverhältnis der Phenylprotonen zwischen den Diastereomeren bei **54** mit den kleineren Phenylsubstituenten ($X = \text{OCH}_3$) als bei **55** ($X = \text{N}(\text{CH}_3)_2$) liegt auf der Seite der transoiden Form, während im Fall von **55** eher ein ausgeglicheneres Verhältnis der Isomere vorliegt. Mittels Temperatur-NMR-Messungen wird zudem deutlich, daß sich bei **54** das Verhältnis zwischen der transoiden und cisoiden Form von 2.5 : 1 bei 190 K zu 4 : 1 bei 290 K umwandelt, da bei höherer Temperatur die Rotation verstärkt wird. (Abb. 4.18).

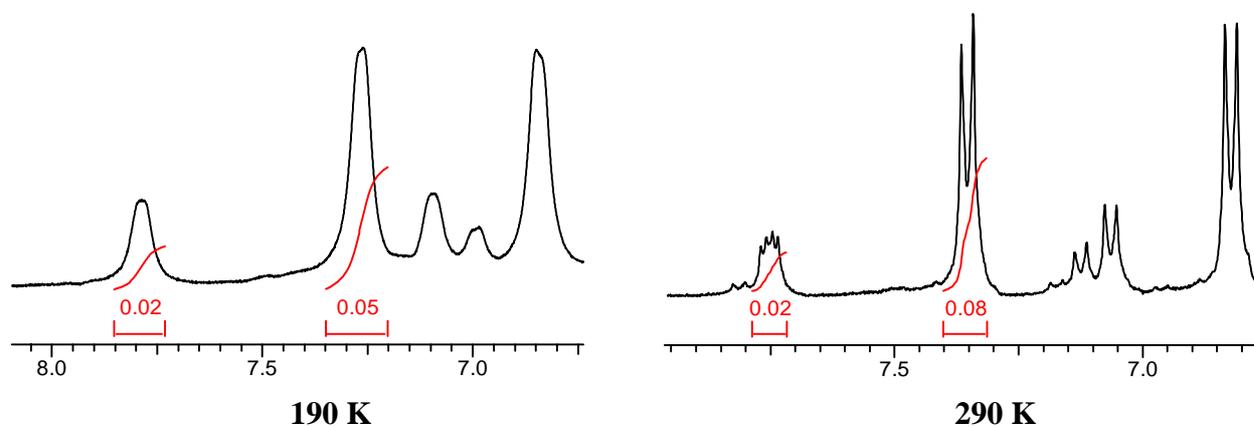
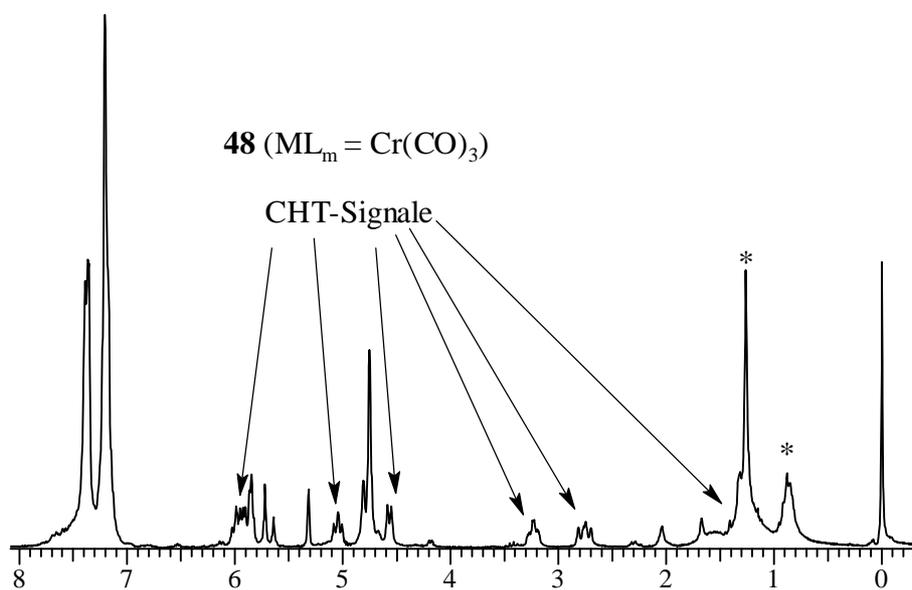
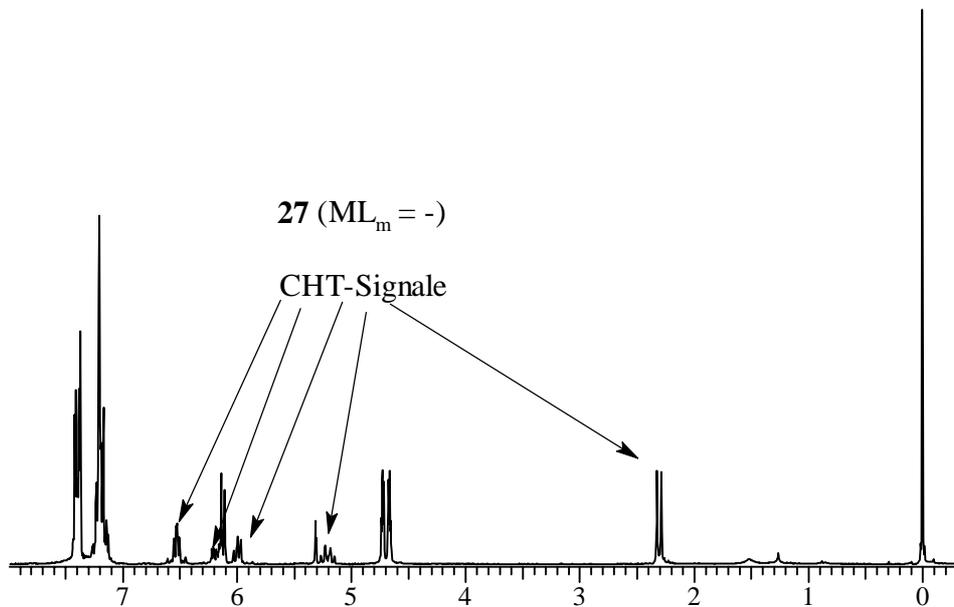
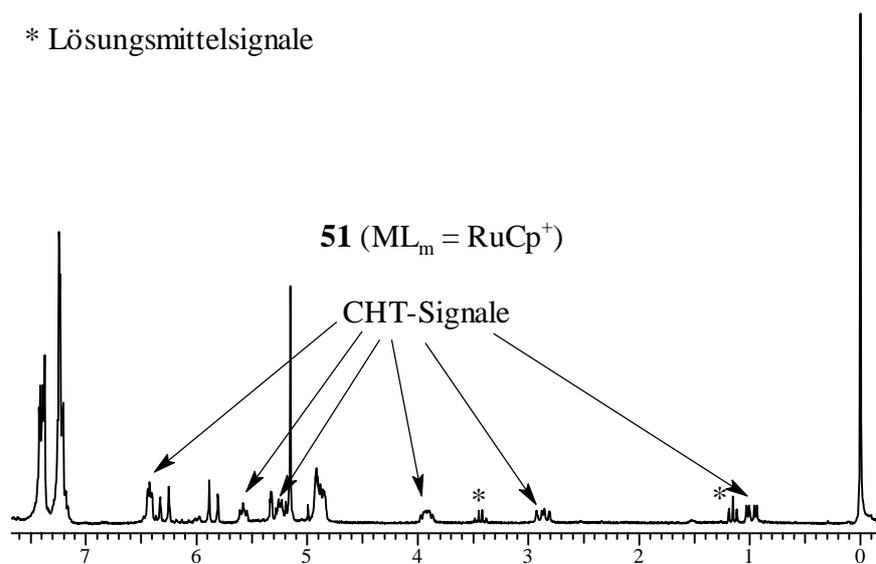


Abbildung 4.18: Temperatur-NMR-Spektren der Verbindung **54** in Aceton- d_6



* Lösungsmittelsignale



* Lösungsmittelsignale

Abbildung 4.19: 1H -NMR-Spektren der Verbindungen **27**, **48**, **51** in Dichlormethan- d_2

Ebenso wie bei den Tropyliumanaloga ist auch bei den dinuklearen CHT-Verbindungen eine negative Koordinationsverschiebung zu beobachten. Allerdings ist bei den ^{13}C -NMR-Signalen der Unterschied in den Verschiebungen zwischen der neutralen Verbindung **48** und dem monokationischen Komplex **51** mit 3 bis 13 ppm sehr viel größer als bei den mono- und dikationischen Chromophoren **35** und **43** sowie **46** und **50** (Tab. 4.13/4.14).

Entsprechend den Erkenntnissen bei der Untersuchung der ^1H -NMR-Spektren der Tropyliumverbindungen **43**, **46** und **50** läßt sich auch bei den komplexierten CHT-Verbindungen **48** und **51** kein Einfluß der verschiedenen Akzeptorkomplex-Einheiten auf die Struktur der Verbindungen im Grundzustand erkennen, da auch in diesem Fall u.a. die Anisotropie der Liganden eine wichtige Rolle spielt. Hingegen steigt auch bei den CHT-Komplexen in der Reihenfolge der Akzeptorgruppen $\text{Cr}(\text{CO})_3 < \text{RuCp}^+$ die Anisochronie der ^{13}C -NMR-Signale der Fünf- und Siebenring, was wieder gleichbedeutend ist mit einer Zunahme der Donator-Akzeptor-Wechselwirkung im Grundzustand.

Tabelle 4.14: ^{13}C -NMR-Daten des Cyclopentadienyl- und Cycloheptatrienylringes in Abhängigkeit vom Akzeptorfragment ML_m bei den Verbindungen **27**, **48**, **51**

Verb. ^a	ML_m	$\text{C}_\tau\text{-Cp}$ [ppm]	C_{q^-} Cp [ppm]	C-1' [ppm]	C-2' [ppm]	C-3' [ppm]	C-4' [ppm]	C-5' [ppm]	C-6' [ppm]	C-7' [ppm]
27	—	80.93/ 85.30	95.96	132.31	125.53	131.05	129.93	130.08	122.33	27.84
48	$\text{Cr}(\text{CO})_3$	79.03/ 83.89/ 85.29/ 85.39	94.92	n.d.	99.65	96.93	98.40	101.05	53.63	23.23
51	RuCp^+	81.05/ 85.27/ 86.34/ 87.26	95.46	56.54	89.48	93.54	95.72	91.16	30.05	22.72

a: in CD_2Cl_2 , Phenylsubstituent: X = H, Akzeptorfragment: CHT + ML_m

4.3.6.2 Untersuchung der Kopplungskonstanten bei Cobalt-Tropylium- und Cycloheptatrienyl-RuCp-Komplexen

Um gewisse Korrelationen zwischen den NMR-Daten und der Struktur einer Verbindungsklasse zu erhalten, muß jeweils zur besseren Vergleichbarkeit dasselbe Solvens verwendet werden. In diesem Fall sind auch aufgrund der besseren Löslichkeit fast sämtliche NMR-spektroskopischen Messungen in Nitromethan durchgeführt worden. Lediglich bei einigen monometallischen, monokationischen NLO-Chromophoren und dem Chromtricarbonylkomplex **49** sind NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Dichlormethan vorgenommen worden.

In diesem Kapitel soll zum einen durch die ^1H - ^1H -Kopplung der Ethylenprotonen und der daraus resultierenden Bindungsordnung der Ethyleneinheit in den sesquifulvalenartigen Tropylium- und Cycloheptatrienverbindungen, sowie zum anderen durch die NMR-Verschiebung einiger wichtiger Signale die strukturelle Zusammensetzung der Moleküle bzw. die Donator-Akzeptor-Wechselwirkung im Grundzustand abgeschätzt werden.

A) Untersuchungen an Tropylium-Komplexen

Der Einfluß der verschiedenen Phenylsubstituenten X auf die Donatorstärke der DA-Komplexe läßt sich im relativ stark polaren Lösungsmittel wie Nitromethan nicht mit Hilfe der Kopplungskonstanten der Vinylprotonen (H-1 und H-2) ermitteln, da die elektronischen Effekte der Substituenten durch das polare Lösungsmittel so sehr kompensiert werden, daß sich im Grundzustand eher ein bisaromatischer Charakter des Moleküls ausbildet. Demzufolge lassen sich weder für die mononuklearen Verbindungen noch für deren dinuklearen Vertreter, mit der RuCp^+ -Gruppe am Tropyliumring, aussagekräftige Korrelationen zwischen den ^3J -Werten der Ethylenbrücke und den Substituentenkonstanten σ_p der Paraphenylsubstituenten X erkennen (Tab. 4.15).

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen in dem weniger polaren Solvens Dichlormethan zeigen bezüglich der ^1H - ^1H -Kopplungskonstanten eine etwas größere Korrelationsfähigkeit, da in solch einem Lösungsmittel die etwas unpolare Resonanzstruktur im Grundzustand stabilisiert wird. Je nach Art des Substituenten X wird der Anteil an Fulvencharakter im Grundzustand erhöht. So ist beim Chromophor **39** mit vier Methylgruppen die Vinylkopplungskonstante ^3J am kleinsten, d.h. der Bisaromatenanteil ist bei dieser Verbindung von

allen dreien am geringsten. Im Gegensatz dazu verhält sich die Verbindung **38**, bei der die relativ hohe Kopplungskonstante einen polarerer Grundzustand anzeigt.

Die Untersuchungen zur Verschiebung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Ethyleneinheit in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität und den Phenylsubstituenten X erbrachte keinerlei erkennbare Korrelationen, weswegen auf eine Darstellung der Meßergebnisse hier auch verzichtet wird.

Alle diese eben erläuterten Erkenntnisse bestätigen abermals die aus der Literatur bekannten Darlegungen, daß eine NMR-spektroskopische Analyse einer Substanz z.T. in ganz erheblichem Maße von der Polarität des Lösungsmittels und damit dem strukturellen Aufbau der Verbindung im Grundzustand abhängig ist.^[42]

Tabelle 4.15: ^1H -NMR-Kopplungskonstanten in Abhängigkeit von den Substituentenkonstante σ_p bei den Verbindungen **35**, **38**, **39**, **43** - **45**

Verb.	X	σ_p^c	ML_m	^3J [Hz]
35^a	H	0	—	15.44
38^a	Cl	0.23	—	15.38
39^a	CH ₃	-0.17	—	15.38
35^b	H	0	—	15.48
38^b	Cl	0.23	—	15.63
39^b	CH ₃	-0.17	—	15.14
43^a	H	0	RuCp ⁺	15.44
44^a	Cl	0.23	RuCp ⁺	15.63
45^a	CH ₃	-0.17	RuCp ⁺	15.44

a: in CD_3NO_2 , b: in CD_2Cl_2 , c: σ_p -Werte aus Literatur [110],

n = 1, Akzeptorfragment: Trop⁺ + ML_m

Wie bereits mehrfach dargelegt, kann neben der Variation des elektronenschiebenden Charakters des Donatorfragments mit Hilfe der Substituenten X auch die Akzeptorstärke durch den Einsatz verschiedener Metall-Ligandgruppen ML_m verändert werden, da mit deren Hilfe die DA-Wechselwirkung bzw. der Ladungsausgleich innerhalb eines Moleküls im Grundzustand variiert werden kann. Aus den Daten der Tabelle 4.16 ist zu schließen, daß die Ethylenkopplungskonstante ^3J von der Stärke der Akzeptorgruppe abhängig ist. Demnach verringert sich die

Bindungsordnung zwischen den Kohlenstoffatomen C-1 und C-2 bzw. steigt der Anteil des Fulvencharakters im Grundzustand in der Reihenfolge der Verbindungen **50** < **46** < **43** \approx **35**. Diese Rangfolge steigender Akzeptorstärke bei dinuklearen Tropyliumkomplexen steht im Einklang mit den Ergebnissen aus den Untersuchungen zur negativen Koordinationsverschiebung mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Daten des Tropyliumfragments im Kapitel über die Aufspaltungsmuster und negativen Koordinationsverschiebungen bei dinuklearen Tropylium- und Cycloheptatrienyl-Komplexen und findet sich ebenso in nahezu derselben Abstufung bei den vergleichbaren Ruthenocenverbindungen in der Arbeit von *Meyer-Friedrichsen* wieder.^[66g] Desweiteren läßt sich bei der Untersuchung der Bindungsordnung auch die monometallische Verbindung **35** einordnen. Sie besitzt gemäß der obigen Reihenfolge im Grundzustand ungefähr die gleiche Akzeptorstärke wie die dikationische Verbindung **43**.

Tabelle 4.16: ^1H -, ^{13}C -NMR-Daten und Kopplungskonstanten der Ethyleneinheit in Abhängigkeit von den Akzeptorfragmenten ML_m bei den Verbindungen **35**, **43**, **46**, **50**

Verb. ^a	ML_m	H-1 [ppm]	H-2 [ppm]	^3J [Hz]	C-1 [ppm]	C-2 [ppm]
37	—	7.15-7.35	6.52	15.44	148.38	126.91
43	RuCp^+	7.18-7.28	6.13	15.44	148.92	119.85
46	RuCp^{*+}	7.10-7.35	6.01	15.68	147.67	117.14
50	$\text{Cr}(\text{CO})_3$	6.91	6.41	15.76	139.05	123.20

a: in CD_3NO_2 , $n = 1$, Phenylsubstituent: X = H, Akzeptorfragment: $\text{Trop}^+ + \text{ML}_m$

Eine weitere Möglichkeit die Wechselwirkung zwischen dem Donator- und dem Akzeptorfragment zu variieren, besteht in der Veränderung der Ethyleneinheitenanzahl n zwischen den beiden Endgruppen. In der einschlägigen Literatur zur NLO-Theorie ist dazu nachzulesen, daß mit steigender Anzahl n an Vinyleneinheiten in der π -Brücke der Ladungsausgleich geringer wird bzw. eine Resonanzform im Grundzustand überwiegt.^{[41], [42]}

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der mononuklearen Verbindungen **34** - **36** bestätigen die obige Theorie (Tab. 4.17/4.18). Die NMR-Signale des Tropyliumringes erfahren mit steigender Größe n eine leichte Tieffeldverschiebung hin zu dem Wert des reinen unsubstituierten Tropyliumsalzes, während gleichzeitig die Resonanzsignale des Cp-Ringes zu höherem Feld verschoben werden. Der Bisoatencharakter des Grundzustandes steigt mit größerem Wert n an bzw. die DA-Wechselwirkung nimmt ab.

Tabelle 4.17: ^1H -NMR-Daten des Cyclopentadienyl- und Tropyliumringes in Abhängigkeit von der Anzahl der π -Brückeneinheiten n bei den Verbindungen **34**, **35**, **36**

Verb. ^a	n	H-2'/2'' [ppm]	H-3'/3'' // 4'/4'' [ppm]	Cp [ppm]
34	0	8.14	7.91-8.02 // 8.28	5.62/5.88
35	1	8.07	8.39-8.49	5.36/5.88
36	2	8.62	8.36-8.46	5.16/5.25
TropPF₆:		9.37		—

a: in CD_3NO_2 , Phenylsubstituent: X = H, Akzeptorfragment: Trop⁺

Tabelle 4.18: ^{13}C -NMR-Daten des Cyclopentadienyl- und Tropyliumringes in Abhängigkeit von der Anzahl der π -Brückeneinheiten n bei den Verbindungen **34**, **35**, **36**

Verb. ^a	n	C _q -Cp [ppm]	C _r -Cp [ppm]	C-1' [ppm]	C-2'/2'' [ppm]	C-3'/3'' [ppm]	C-4'/4'' [ppm]
34	0	96.60	94.51/85.79	165.93	146.89	150.67	148.64
35	1	95.08	91.72/85.89	166.47	147.73	149.23	150.20
36	2	95.80	90.56/85.13	167.49	148.17	149.60	150.21
TropPF₆:		—		156.55			

a: in CD_3NO_2 , Phenylsubstituent: X = H, Akzeptorfragment: Trop⁺

B) Untersuchungen an Cycloheptatrienyl-RuCp-Komplexen

Die Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Brückenatome sind faktisch unabhängig von den elektronischen Effekten der Phenylsubstituenten X. Auch die Werte der Vinylenkopplungskonstanten 3J deuten mit ca. 16 Hz daraufhin, daß der Siebenring verstärkt als η^7 -Cycloheptatrienyl-Einheit im Grundzustand vorliegt. Demzufolge ist auch keine differenzierte DA-Wechselwirkung in Abhängigkeit von den Phenylsubstituenten X zu erkennen (Schema 4.24, Tab. 4.19).

Tabelle 4.19: ^1H - ^1H -Kopplungskonstanten der Verbindungen **51** - **55** in Abhängigkeit von deren Substituentenkonstante σ_p

Verb. ^a	X	σ_p ^b	3J [Hz]
51	H	0	15.87
52	Cl	0.23	15.87
53	CH ₃	-0.17	15.87
54	OCH ₃	-0.27	16.10
55	N(CH ₃) ₂	-0.83	15.80

a: in CD₃NO₂, b: σ_p -Werte aus Literatur [110], n = 1,

Akzeptorfragment: CHTRuCp⁺

In Bezug auf die Abhängigkeit der Kopplungskonstante 3J von den Akzeptorkomplex-Einheiten ML_m ist zwar generell durch die Koordination eine Abnahme des 3J -Wertes und somit eine stärkere DA-Wechselwirkung im Grundzustand zu beobachten, allerdings lassen sich im Gegensatz zu den Tropyliumanaloga auch in dem weniger polaren Lösungsmittel Dichlormethan keinerlei Trends für die Werte der Ethylenkopplungskonstanten in Abhängigkeit von den ML_m-Einheiten ausmachen.

Tabelle 4.20: ^1H -, ^{13}C -NMR-Daten und Kopplungskonstanten der Ethyleneinheit in Abhängigkeit von den Akzeptorfragmenten ML_m bei den Verbindungen **27**, **48**, **51**

Verb. ^a	ML _m	H-1 [ppm]	H-2 [ppm]	3J [Hz]	C-1 [ppm]	C-2 [ppm]
27	—	6.18	6.07	16.11	127.60	123.59
48	Cr(CO) ₃	5.84-6.03	5.68	15.60	124.70	129.75
51	RuCp ⁺	6.43	6.11	15.65	131.65	129.49

a: in CD₂Cl₂, n = 1, Phenylsubstituent: X = H, Akzeptorfragment: CHT + ML_m

4.3.6.3 Ladungsabhängige Protonenverschiebung bei Cobalt-Tropylium- und Cycloheptatrienyl-RuCp-Komplexen

Eine weitere Möglichkeit einen Zusammenhang zwischen dem Molekülaufbau im Grundzustand und der Ladungsverteilung im Sesquifulvalenkomplex zu erhalten, bildet die ladungsabhängige

Protonenverschiebung bei aromatischen Verbindungen. In einer Arbeit von *Elschenbroich et al.* ist dargelegt, wie für bestimmte aromatische Komplexe ein linearer Zusammenhang zwischen deren chemischen Verschiebung der ^1H -NMR-Signale und der formalen Ladung eines jeden Ringatoms besteht, wodurch die Formalladung äquivalenter Substanzen abgeschätzt werden kann.^[131]

In diesem Fall werden die ^1H -NMR-Resonanzsignale der Cyclopentadienylringprotonen von gemischten RuCp-Sandwichkomplexen gegen die formale Ladung pro Wasserstoffatom aufgetragen (Tab. 4.21, Abb. 4.20). Mit Hilfe der erhaltenen Geradengleichung läßt sich dann die Ladung am Akzeptorfragment bei den dinuklearen Tropylium- und Cycloheptatrienverbindungen abschätzen. Mit diesen ermittelten Wertes können im Folgenden erneut Aussagen über den Ladungsausgleich im Grundzustand des Moleküles getroffen werden.

Tabelle 4.21: Korrelation zwischen den ^1H -NMR-Daten der Cyclopentadienylringe und der Ladung/H-Atom bei verschiedenen Rutheniumverbindung

Verb. ^a	Ladung/H-Atom	$\delta(\text{Cp})$ [ppm]
Cp₂Ru	0	4.56
CHTRuCp⁺	0.08	5.49
BzRuCp⁺	0.09	5.33 ^[132]
TropRuCp²⁺	0.16	6.32

a: in CD₃NO₂

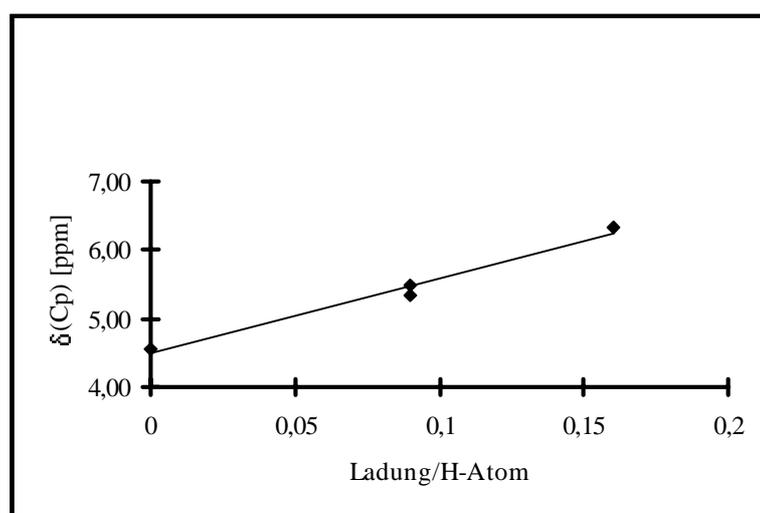


Abbildung 4.20: Korrelation zwischen der Ladung und den ^1H -NMR-Verschiebungen für $\delta(\text{Cp})$ /Ladung-H-Atom mit Hilfe der Verbindungen Cp₂Ru, CHTRuCp⁺, BzRuCp⁺ und TropRuCp²⁺

Die Ergebnisse zur Berechnung der formalen Ladung bei den dinuklearen Tropylium- und Cycloheptatrienylverbindungen sind in Tabelle 4.22 aufgeführt. Daraus läßt sich u.a. die Erkenntnis ableiten, daß der Wert der formalen Ladung bei den Verbindungen **42** - **45** zwischen 1.62 und 1.70 liegt und kleiner ist als bei den äquivalenten Ferrocen- und Ruthenocenverbindungen.^[66c] Eine mögliche Erklärung für die ausgeprägtere Donatorfähigkeit könnte die bessere Überlappung zwischen den Cobalt- und Ligandorbitalen sein. Allerdings bedarf es zur Aufklärung dieser Beobachtung noch weiterer Untersuchungen.

Ein Vergleich der Ladungswerte von **42** und **43** zeigt, daß durch die Einführung einer π -Brückeneinheit der Ladungsausgleich verringert wird, da die Wechselwirkung zwischen den Donator- und Akzeptororbitalen mit steigendem Abstand abnimmt.

Der Einfluß der Phenylsubstituenten X auf die formale Ladung bei den Komplexen **43** - **45** ist nur bei den relativ stark elektronenziehenden Chlorosubstituenten deutlich zu erkennen, da in diesem Fall bedingt durch den -I-Effekt der Substituenten die positive Ladung am Akzeptorfragment erhöht wird. Bei den Cycloheptatrienylverbindungen **51** - **55** ist dagegen ein einheitlicher Trend im Einfluß der Phenylsubstituenten X, entsprechend ihrer elektronischen Effekte, auf die Größe der formalen Ladung auszumachen. Eine graphische Auftragung der Ladung gegen die Substituentenkonstante σ_p der CHTRuCp-Verbindungen ergibt durchaus eine gute Korrelation, wobei im Fall von **54** und **55** die am stärksten hochfeldverschobenen Signale der RuCp-Gruppe verwendet werden (Abb. 4.21).

Tabelle 4.18: Berechnung der Ladung am Akzeptorfragment durch die ¹H-NMR-Daten der Cyclopentadienylringe bei den Verbindungen **42** - **45** und **51** - **55**

Verb. ^a	X	σ_p^d	Akzeptoreinheit	$\delta(\text{Cp})$ [ppm]	Ladung
42^b	H	0	TropRuCp ²⁺	6.10	1.62
43^c	H	0	TropRuCp ²⁺	6.13	1.65
44^c	Cl	0.23	TropRuCp ²⁺	6.18	1.70
45^c	CH ₃	-0.17	TropRuCp ²⁺	6.13	1.65
51^c	H	0	CHTRuCp ⁺	5.24	0.68
52^c	Cl	0.23	CHTRuCp ⁺	5.27	0.71
53^c	CH ₃	-0.17	CHTRuCp ⁺	5.23	0.67
54^c	OCH ₃	-0.27	CHTRuCp ⁺	5.19/5.24/5.25	0.63/0.68
55^c	N(CH ₃) ₂	-0.83	CHTRuCp ⁺	5.12/5.21/5.23	0.57/0.65/0.67

a: in CD₃NO₂, b: n = 0, c: n = 1, d: σ_p -Werte aus Literatur [110]

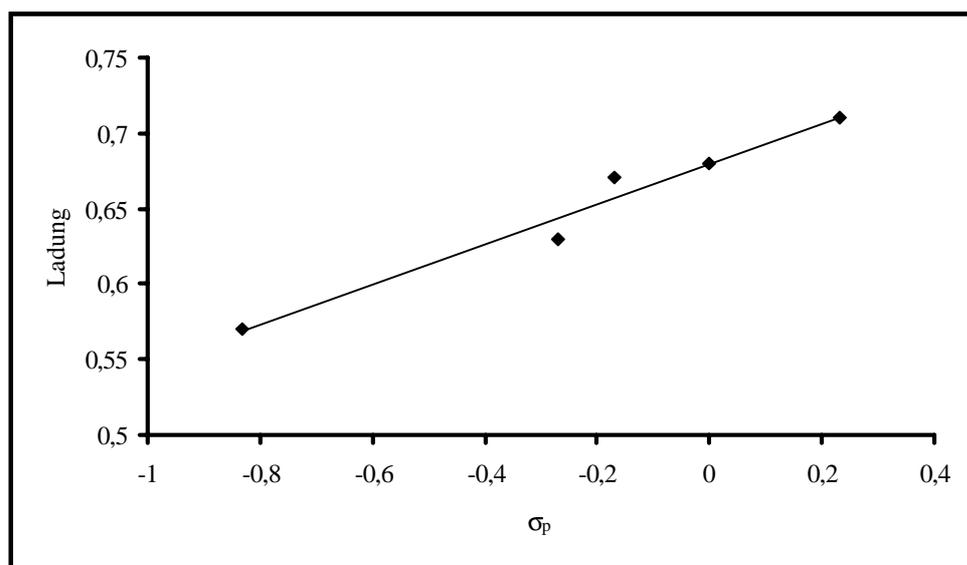


Abbildung 4.21: Korrelation zwischen den Substituentenkonstanten σ_p und der Ladung bei den Verbindungen **51 - 55**

4.3.7 IR-spektroskopische Untersuchungen

Generell lassen sich aus der Lage und damit Energie der Doppelbindungsbanden bei den ethylenverbrückten neutralen und geladenen Verbindungen Aussagen über die Donator- und Akzeptorstärke in den Komplexen treffen. In diesem Fall scheitert die IR-spektroskopische Analyse der C=C-Banden allerdings daran, daß sich in dem Bereich um 1600 cm^{-1} ebenfalls die aromatischen C=C-Valenzschwingungen der Phenylgruppen befinden, die somit sämtliche anderen aussagekräftigen Banden überdecken.

Eine weitere wichtige Schwingungsbande stellt die CO-Streckschwingung der neutralen und positiv geladenen $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Verbindungen dar. Während die Neutralkomplexe drei CO-Banden zeigen, beobachtet man für die Tropyliumchromtricarbonylkomplexen nur zwei Schwingungsbanden.

Aus der Tabelle 4.19 ist zu entnehmen, daß bei den neutralen Verbindungen **47B/C** und **48** im Vergleich zur unsubstituierten $\text{CHTCr}(\text{CO})_3$ -Verbindung die CO-Banden um ca. 20 Wellenzahlen erniedrigt sind, was eindeutig der elektronenschiebenden Wirkung des Donatorfragments zuzurechnen ist, die ihrerseits eine Abschwächung der Bindungsordnung der CO-Liganden bewirkt. Diese Wirkung ist aber für diese zwei Beispiele offensichtlich unabhängig von der Anzahl an Ethyleneinheiten. Bei den monokationischen Komplexen **49** und **50** läßt sich aus der gleichen Begründung eine Erniedrigung um 10 - 15 Wellenzahlen erkennen.

Abschließend bleibt festzuhalten, daß mit Hilfe der IR-Spektroskopie der elektronenschiebende Charakter der Sandwicheinheit dokumentiert wird, wobei die Effekte für die CHT-Verbindungen größer als für ihre Tropyliumanaloga ausfallen.

Tabelle 4.19: CO-Streckschwingung der dinuklearen Chromverbindungen **47B/C - 50** und der unsubstituierten Analoga

Verb.	Akzeptoreinheit	n = 0	n = 1
47B/C^a // 48^a	CHTCr(CO) ₃	1969, 1902, 1875	1968, 1905, 1875
49^a // 50^b	TropCr(CO) ₃	2056, 2010	2056, 2010
<hr/>			
CHTCr(CO)₃ :^{c,d}		1991, 1921, 1893	
TropCr(CO)₃ :^{a,d}		2067, 2026	

a: KBr-Preßling; b: in CH₂Cl₂, c: NaCl-Preßling, Phenylsubstituent: X = H, d: aus Lit. [66g]

4.3.8 Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Durch die Bestimmung der Oxidations- und Reduktionspotentiale mit Hilfe der Cyclovoltammetrie lassen sich die relativen energetischen Lagen der HOMOs und LUMOs einer Verbindung wiedergeben. Gemäß den Meßergebnissen der hier untersuchten Substanzen ist das HOMO am Cobaltdonatorfragment lokalisiert und besitzt zudem einen hohen Metallcharakter.^[115] Das LUMO wird hingegen durch die kationischen Akzeptorfragmente dominiert. Die Potentialdifferenz ΔE kann somit mit gewissen Abstrichen als ein relatives Maß für die HOMO-LUMO-Energiedifferenz betrachtet werden. Als Einschränkung gilt zum einen, daß entsprechend den neuesten noch nicht veröffentlichten quantenchemischen Berechnungen von *Prosenc* und *Heck* bei vergleichbaren Ferrocenverbindungen das HOMO-3 bzw. HOMO-1 sowie das LUMO+2 an den eigentlichen CT-Übergängen beteiligt sind,^[133] und zum anderen, daß irreversible Redoxprozesse nur bedingt zur Analyse geeignet sind, da die Redoxvorgänge und -potentiale stark von den Folgereaktionen beeinflusst werden und die Reproduzierbarkeit somit eingeschränkt ist.

A) Untersuchungen an Tropylium-Komplexen

Den Daten aus der Tabelle 4.20 sind einige wesentliche Erkenntnisse über das elektrochemische Verhalten der mono- und dikationischen, mono- und heteronuklearen Tropyliumkomplexe zu entnehmen. So zeichnen sich Komplexe mit starker Donator-Akzeptor-Wechselwirkung bzw. mit starken elektronenziehenden Phenylsubstituenten X durch eine irreversible 1-Elektron-Oxidation aus, während alle anderen eine quasireversible 1-Elektron-Oxidation zeigen (Tab. 4.20, Abb. 4.22).^[114] Der Grund dafür ist darin zu sehen, daß die entstehende positive Ladung bei den Komplexen **34**, **38**, **42** und **44** relativ ungenügend stabilisiert wird, so daß die Zwischenstufe bereits weiter reagiert bevor es zur Reduktion kommt.

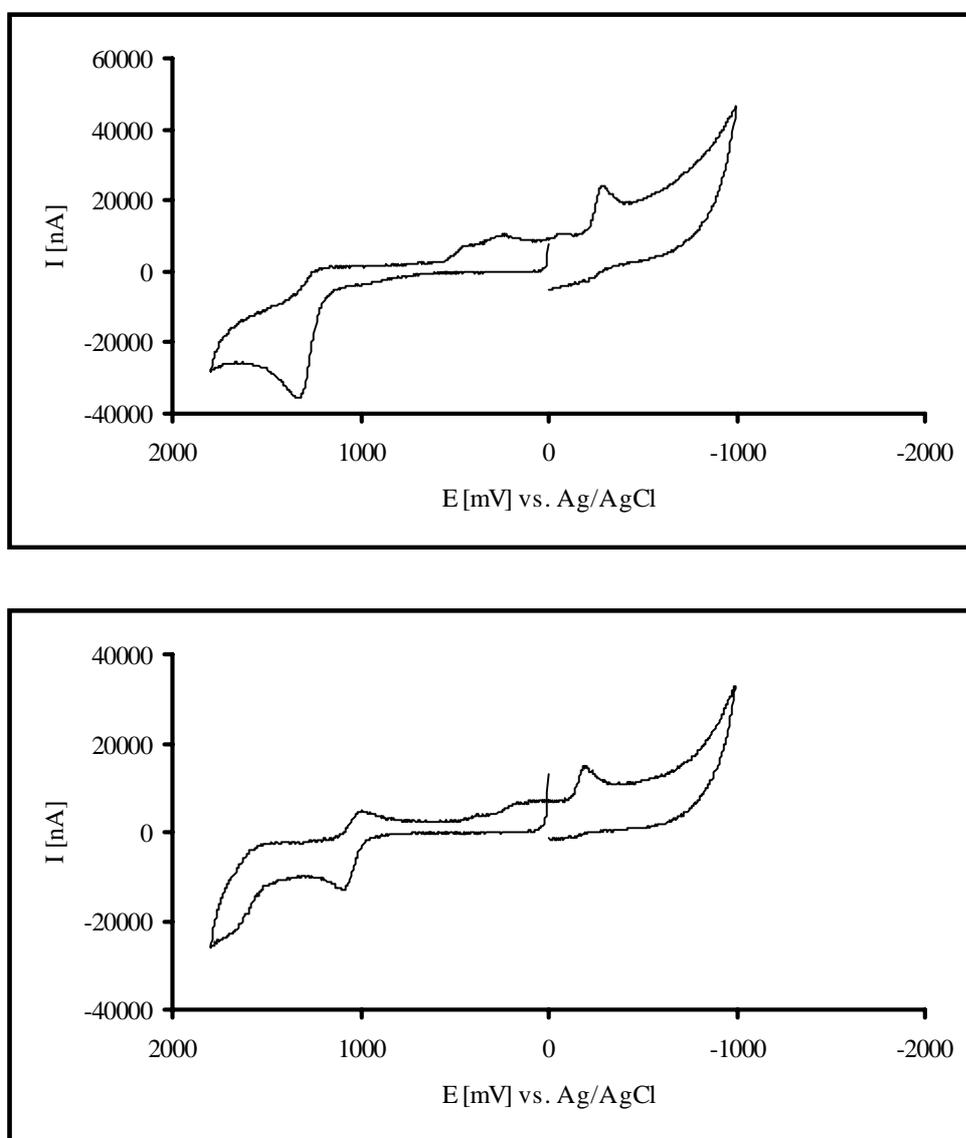


Abbildung 4.22: oben: Cyclovoltammogramm von **34** (irreversible 1-Elektron-Oxidation), unten: Cyclovoltammogramm von **39** (quasireversible 1-Elektron-Oxidation)

Allen Verbindungen ist gemeinsam, daß die Oxidationspotentiale anodisch gegenüber dem Potential der unsubstituierten Verbindung **19** verschoben sind (Tab. 4.7, 4.20). Dieses läßt sich mit dem elektronenziehenden Charakter der Tropyliumkomplex-Einheit erklären, wodurch ein Ladungstransfer vom Donator zum Akzeptor stattfindet. In Bezug auf das Reduktionsverhalten läßt sich für alle Verbindungen eine irreversible 1-Elektron-Reduktion der Tropyliumeinheit erkennen (Tab. 4.20). Nach intensiveren Untersuchungen von *Plesch* und *Stasko* am unsubstituierten Tropyliumring bzw. *Ceccon* und *Romanin* bei metallkoordinierten Tropyliumverbindungen handelt es sich um einen EC-Mechanismus, bei dem nach der Reduktion eine schnelle Dimerisierung des Tropyliumradikals erfolgt, wodurch die Reduktion irreversibel wird.^[134]

Die Reduktionspotentiale E_{pc} der unkomplexierten Verbindungen **34 - 36, 38** und **39** sind im Vergleich zu dem der unsubstituierten Verbindung Trop^+ kathodisch verschoben, d.h. die Reduzierbarkeit des Akzeptorfragments ist wegen des oben erwähnten Ladungsausgleich erschwert. Durch die Einführung einer zweiten positiven Ladung in Form einer Koordination der RuCp^{2+} -Gruppe wird die Reduktionsfähigkeit gegenüber der des unsubstituierten Komplexes Trop^+ erleichtert. Hingegen ist der gegenteilige Effekt zu beobachten, wenn die RuCp^{*2+} -Gruppe koordiniert ist, da die fünf Methylgruppen die Wirkung der Ladung kompensieren. Die Untersuchung der dikationischen, bimolekularen Verbindungen **42 - 45** ergibt, daß die jeweiligen Oxidationspotentiale in ihrer Lage nahezu unverändert gegenüber denen ihrer mononuklearen Analogverbindungen sind, während die jeweilige Reduktion leichter abläuft als bei den Monokationen und der unsubstituierten Verbindung TropRuCp^{2+} . Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, daß eine zusätzliche Konjugation zwischen dem Tropyliumring und deren Substituenten das LUMO der Akzeptorgruppe weiter absenkt und somit die Reduktionsfähigkeit noch erhöht. Bei Verbindung **46** ist sowohl das Reduktionpotential gegenüber dem der unsubstituierten Verbindung TropRuCp^{*2+} kathodisch verschoben, als auch die Oxidation gleichzeitig schwieriger als z.B. bei Verbindung **43**, da die DA-Wechselwirkung hier sehr groß ist. Jedoch ist dieser Vergleich der Oxidationspotentiale zwischen **43** und **46** wegen der Irreversibilität der Oxidation bei **46** auch nur eingeschränkt möglich.

Die Oxidationspotentiale der Verbindungen **34 - 36, 42** und **43** nähern sich mit steigender Anzahl an Ethyleneinheiten n dem Wert der Verbindung **19**, d.h. die Donator-Akzeptor-Wechselwirkung nimmt wegen des stetig geringeren elektronischen Einflusses der Tropyliumeinheit ab (Abb. 4.23). Gleichzeitig kann die zusätzlich entstehenden Ladungen durch die Konjugation der Brückeneinheit besonders stabilisiert werden.

Ein solches Verhalten ist auch bei den Formylverbindungen **12**, **22** und **25** zu beobachten. Dort bildet die Aldehydgruppe die Akzeptoreinheit, und die Wechselwirkung mit der Donatoreinheit wird ebenfalls mit steigender Anzahl n an Brückeneinheiten geringer (Tab. 4.7, Abb. 4.6).

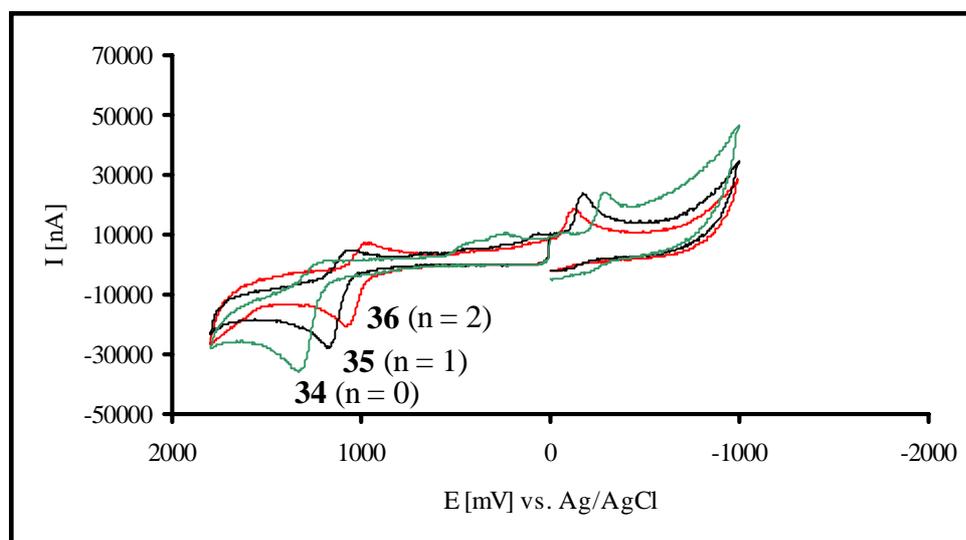


Abbildung 4.23: Cyclovoltammogramme der Verbindungen **34** - **36**

Die mono- und dikationischen Komplexe **35**, **38**, **39**, **43** - **45** mit ihren verschiedenen Phenylsubstituenten X zeigen in ihrem Redoxverhalten die erwartete Tendenz. So erschweren die Chlorosubstituenten bei **38** bzw. **44** die Oxidation bzw. erleichtern die Reduktion, während die Methylsubstituenten bei **39** und **45** durch ihren elektronenschiebenden Charakter eine umgekehrte Wirkung ausüben. Eine solche Abhängigkeit hinsichtlich des Oxidationsverhaltens ist bereits bei den cyclovoltametrischen Untersuchungen der Formylverbindungen festgestellt und erklärt worden.^[116] Dementsprechend läßt sich auch für die Tropyliumverbindungen festhalten, daß die relativen Lagen der jeweiligen HOMOs durch die elektronischen Eigenschaften der Substituenten X erheblich beeinflußt werden. Die Reduktionspotentiale E_{pc} der substituierten und unsubstituierten Tropyliumkomplexe können in Abhängigkeit von den elektronischen Effekten der Substituenten X als Maß für die DA-Wechselwirkung im Grundzustand verwendet werden. Aus der Reihenfolge **38** < **35** < **39** und **44** < **43** < **45** läßt sich bei den Methylverbindungen **39** und **45** eine verstärkte Kommunikation zwischen der Donator- und Akzeptoreinheit ausmachen, was sich auch in einer geringeren Anregungsenergie ΔE zeigt. Jedoch sind diese Angaben nur eingeschränkt gültig, da die Chlorokomplexe **38** und **44** ein irreversibles Redoxverhalten aufweisen und somit aus den eingangs erwähnten Gründen nur bedingt mit den anderen Substanzen vergleichbar sind.

Die elektrochemischen Untersuchungen an NLO-Chromophoren mit unterschiedlichen Akzeptorfragmenten (**35**, **43**, **46**) zeigen, daß bei **35** und **43** die Oxidationspotentiale nahezu

unabhängig von der Akzeptorgruppe um ca. 630 mV liegen, während die irreversible Oxidation bei **46** einen Wert von fast 690 mV aufweist. Daraus läßt sich folgende Reihenfolge zunehmender Donator-Akzeptor-Wechselwirkung im Grundzustand der drei Substanzen angeben: **43** \approx **35** < **46**, während hingegen in der Rangfolge **46** > **35** > **43** die HOMO-LUMO-Energie abnimmt. Andererseits steigt die Reduzierbarkeit der dikationischen Verbindungen in der Reihenfolge **46** < **35** < **43**. Der Widerspruch bezüglich des elektrochemischen Verhaltens der Verbindungen **43** und **46** kann mit der Irreversibilität des Redoxverhaltens erklärt werden, weswegen diese Reihenfolgen nur grobe Tendenzen wiedergeben. Die Steigerung der Anzahl an Ethyleneinheiten *n* führt zu einer Verminderung der Elektronenaffinität der Akzeptoreinheiten. Daraus folgert eine geringere DA-Wechselwirkung im Grundzustand der Verbindung **43** im Vergleich zu **42**. Ein grundsätzlicher Vergleich zwischen den mono- und dinuklearen Tropyliumverbindungen verdeutlicht eine Verminderung der ΔE -Werte durch Komplexierung.

Tabelle 4.20: Redoxpotentiale der Verbindungen **34 - 36, 38, 39, 42 - 46** in Nitromethan

Verb.	X	n	σ_p^a	ML _m	$E_{1/2} / E_{pa}$ [mV] ^b	E_{pc}^f [mV] ^b	ΔE [mV] ^c
34	H	0	0	—	841 ^c	-779	1620
35	H	1	0	—	626 ^d	-660	1286
36	H	2	0	—	535 ^d	-611	1146
38	Cl	1	0.23	—	781 ^c	-635	1416
39	CH ₃	1	-0.17	—	558 ^d	-678	1236
42	H	0	0	RuCp ⁺	862 ^c	-474	1336
43	H	1	0	RuCp ⁺	633 ^d	-441	1074
44	Cl	1	0.23	RuCp ⁺	788 ^c	-431	1219
45	CH ₃	1	-0.17	RuCp ⁺	546 ^d	-453	999
46	H	1	0	RuCp ^{*+}	684 ^c	-799	1483
Trop⁺:					—	-607	—
TropRuCp²⁺:					—	-520 ^g	—
TropRuCp^{*2+}:					—	-780 ^g	—

a: σ_p -Werte aus Literatur [110], b: gegen Fc/Fc⁺ in CH₃NO₂, c: $\Delta E = E_{1/2} - E_{pc}$ bzw. $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$, d: quasireversiblen Oxidation, Vorschubgeschwindigkeit: 200 mVs⁻¹, e: irreversible Oxidation, Vorschubgeschwindigkeit: 200 mVs⁻¹, f: irreversible Reduktion, Vorschubgeschwindigkeit: 200 mVs⁻¹, Akzeptorfragment: Trop⁺ + ML_m, g: aus Lit. [66g]

B) Untersuchungen an Cycloheptatrienyl-RuCp-Komplexen

Die elektrochemischen Analysen der Cycloheptatrienylverbindungen **51** - **55** zeigen u.a., daß die metallbasierten Oxidationen bei den Produkten **51** - **55** gemäß den "diagnostischen Kriterien" ein quasireversibles 1-Elektron-Oxidationsverhalten besitzen (Tab. 4.21).^[114] Zusätzlich lassen sich bei den Komplexen **54** und **55** mit stark elektronenschiebenden Phenylsubstituenten ($X = \text{OCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$) noch ein bzw. zwei irreversible 1-Elektron-Oxidationen ausmachen, die bei den entsprechenden Aldehydvorstufen **15** und **16** ebenfalls schon auftreten und deren Ursache eine oxidative Ligandabspaltung sein kann (s. Kapitel 4.2.5).^[116]

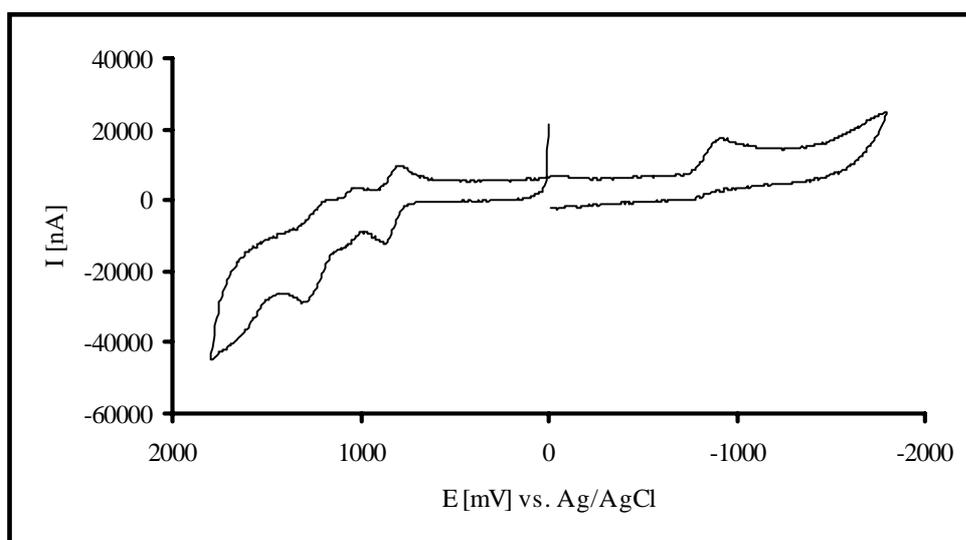


Abbildung 4.24: Cyclovoltammogramm der Verbindung **54**

Tabelle 4.21: Redoxpotentiale der Verbindungen **51** - **55** in Dichlormethan

Verb.	X	σ_p^a	$E_{1/2} / E_{pa} [\text{mV}]^b$	$E_{pc} [\text{mV}]^{b,f}$	$\Delta E [\text{mV}]^c$
51	H	0	455 ^d	-1428	1883
52	Cl	0.23	561 ^d	-1400	1961
53	CH ₃	-0.17	353 ^d	-1451	1804
54	OCH ₃	-0.27	261 ^d /731 ^e	-1440	1661
55	N(CH ₃) ₂	-0.83	90 ^d /524 ^e /783 ^e	-1467	1557
CHTRuCp⁺:			-673 ^e	-1848	—

a: σ_p -Werte aus Literatur [110], b: gegen Fc/Fc^+ in CH_2Cl_2 , c: $\Delta E = E_{1/2} - E_{pc}$, d: quasireversible Oxidation, Vorschubgeschwindigkeit: 200 mVs^{-1} , e: irreversible Oxidation, Vorschubgeschwindigkeit: 200 mVs^{-1} , f: irreversible Reduktion, Vorschubgeschwindigkeit: 200 mVs^{-1} , Akzeptorfragment: $\text{CHT} + \text{RuCp}^+$

Die Lagen der Oxidationspotentiale sind im Vergleich zu denen der analogen Tropyliumverbindungen kathodisch verschoben, da die CHTRuCp^+ -Einheit den schwächeren Akzeptor bildet und somit einen geringeren Ladungsausgleich im Grundzustand bewirkt. Entsprechend den Fomylkomplexen **12 - 16** ist auch bei den dinuklearen, monokationischen Verbindungen **51 - 55** eine deutliche kathodische Verschiebung des $E_{1/2}$ -Wertes der Oxidation mit steigendem Elektronenschub des Substituenten X zu beobachten (Tab. 4.7/4.21, Abb. 4.5). Die irreversiblen 1-Elektron-Reduktionen ($\text{Ru(II)} \rightarrow \text{Ru(I)}$) sind in ihrer Lage geringfügig von den elektronischen Effekten der Phenylsubstituenten X abhängig. Generell ist das Reduktionspotential bei den CHT-Komplexen vom Betrag her um ca. 400 mV kleiner als bei der unsubstituierten Verbindung CHTRuCp^+ , weil durch die starke Konjugation des sesquifulvalenartigen Ligandensystems die unbesetzten Orbitale der Systeme deutlich abgesenkt werden. Die in der Literatur für die unsubstituierte Verbindung CHTRuCp^+ angegebene Oxidation des CHT-Ringes und die anschließende Reduktion des Tropyliumringes läßt sich bei unserer elektrochemischen Analyse der Verbindung CHTRuCp^+ und den obigen Verbindungen **51 - 55** nicht erkennen.^[124] Eine mögliche Erklärung dafür ist die, daß die Messungen aus der Literatur in Acetonitril erfolgten, während in unserem Fall Dichlormethan verwendet wurde. Die Potentialdifferenz ΔE , die mit gewissen Einschränkungen auch als relatives Maß der HOMO-LUMO-Differenz gelten kann, ist bei den Cycloheptatrienverbindungen **51 - 55** abhängig von den elektronischen Effekten der Substituenten X, wobei die DA-Wechselwirkung zunimmt bzw. der ΔE -Wert kleiner wird, je stärker der elektronenschiebende Charakter von X ist (Abb. 4.24).

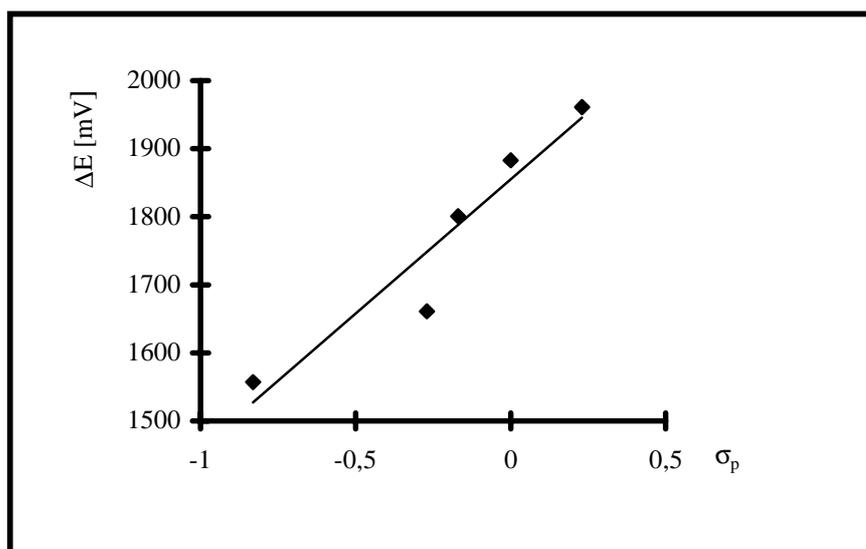


Abbildung 4.24: Lineare Abhängigkeit der Differenz ΔE von der Substituentenkonstanten σ_p der Verbindungen **51 - 55**

4.3.9 UV-vis-spektroskopische Untersuchungen

4.3.9.1 Orbitalmodelle zur Beschreibung der CT-Übergänge

Die UV-vis-Spektren von rein organischen D- π -A-Chromophoren zeigen nur einen CT-Übergang, während bei den organometallischen Vertretern zwei Banden zu beobachten sind.^{[135], [67]} In Bezug auf die zwei Absorptionsbanden ist eine genaue Zuordnung hinsichtlich der Verantwortung für die Hyperpolarisierbarkeit β sowie der strukturellen Korrelation bis jetzt noch nicht eindeutig geklärt. Heutzutage gibt es drei Orbitalmodelle, die je nach Verbindungsklasse mehr oder minder gut die Zustände beschreiben. Im Folgenden werden diese drei Modelle vorgestellt, um dann mit ihnen die eigenen gemessenen UV-vis-Daten zu deuten.

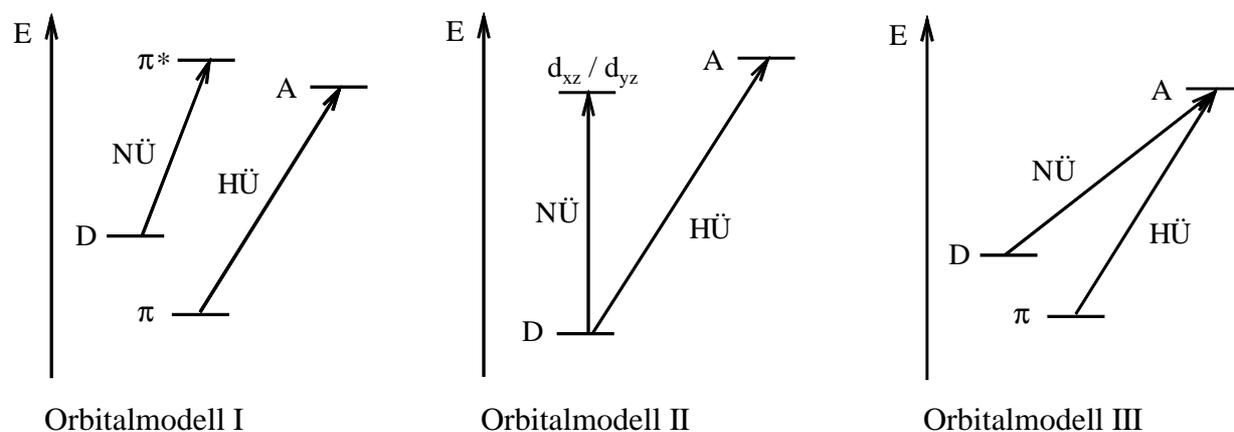
Anfang der 90er Jahre entwickelten *Calabrese et al.* das erste Orbitalmodell mit Hilfe von Extended-*Hückel*-Berechnungen.^[76] Danach findet ein niederenergetischer Übergang zwischen dem HOMO (M) bestehend aus nichtbindenden Metallorbitalen ($d_{z^2} / d_{x^2 - y^2} / d_{xy}$) und dem brückenlokalisierten LUMO (π^*) statt. Zusätzlich tritt ein höherenergetischer CT-Übergang vom nächst tieferen HOMO (π), das Metall-Cyclopentadienyl- π -Brücken-Charakter besitzt, zum akzeptorlokalisierten Orbital (A) auf. Nach weiteren Berechnungen beteiligen sich beide Übergänge gleichermaßen an der Hyperpolarisierbarkeit β_0 (Schema 4.29).

Zum gleichen Zeitpunkt führten ZINDO- und SOS-Berechnungen von *Kanis, Ratner* und *Marks* zu einem neuen Orbitalmodell II, bei dem der Hauptanteil am NLO-Effekt vom DA-CT-Übergang zwischen dem Donatormetall (D) und dem Akzeptorfragment (A) herrührt, während der metallokalisierte d-d-Ligandenübergang ($D \rightarrow d_{xz} / d_{yz}$) nur einen kleinen Beitrag liefert (Schema 4.29).^[8]

Die Synthese weiterer organometallischer NLO-Chromophore mit relativ starken Akzeptorgruppen diente *Barlow et al.* als Grundlage zur Entwicklung eines dritten Modells.^[136] In diesem Fall findet der niederenergetische Übergang von den $d_{z^2} / d_{x^2 - y^2} / d_{xy}$ -Orbitalen des Donatormetalls (D) zum akzeptorlokalisierten Akzeptorfragment (A) statt. Das HOMO (π) mit dem oben bereits beschriebenen Metall-Cyclopentadienyl- π -Brücken-Charakter und abermals das obige akzeptorlokalisierte Akzeptorfragment (A) dienen für einen höherenergetischen CT-Übergang (Schema 4.29). Bei diesem Modell sind erneut beide Übergänge an der Hyperpolarisierbarkeit β_0 beteiligt, wobei der DA-CT-Übergang den höheren Anteil besitzt.

Bezüglich der Intensitäten der jeweiligen Charge-Transfers vermuteten *Kanis, Ratner* und *Marks*, daß sich der niederenergetische CT-Übergang einen Teil seiner Intensität durch die

Überlappung bestimmter Orbitale im Grund- und angeregten Zustand von der HÜ-Anregung "leiht". Beim Orbitalmodell III "leiht" sich hingegen der DA-Übergang einen Teil seiner Intensität vom höherenergetischen Übergang aus. Als Konsequenz folgt daraus, daß sich die jeweiligen Anteile der Übergänge am β_0 -Wert verschieben können.

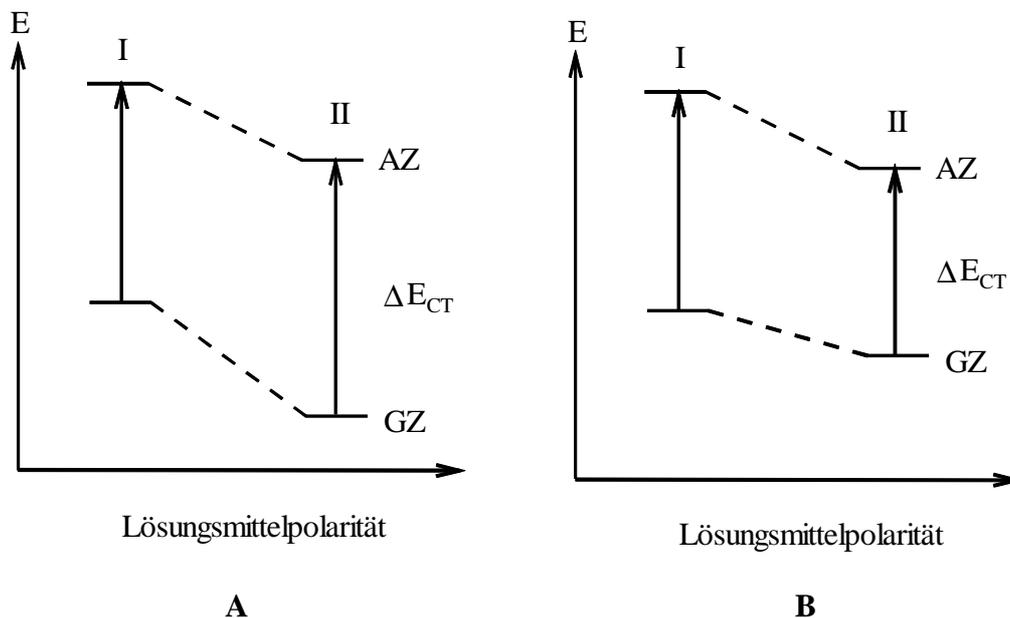


Schema 4.29: Drei Orbitalmodelle zur Interpretation der UV-vis-Daten von organometallischen D- π -A-Systemen, (NÜ: niederenergetischer Übergang, HÜ: höherenergetischer Übergang)

4.3.9.2 Solvatochromes Verhalten der Cobalt-Tropylum- und Cycloheptatrienyl-RuCp-Komplexe

Wie mit Hilfe des ZNM gezeigt werden konnte, lassen sich durch UV-vis-spektroskopische Messungen wichtige Hinweise auf das NLO-Verhalten einer Substanz erhalten. Danach ist es wichtig, daß die Verbindungen im Grund- wie auch angeregten Zustand unterschiedliche Polarität bzw. Dipolmomente (μ_g , μ_e) besitzen, was wiederum dazu führt, daß die Anregungsenergie ΔE_{CT} durch die Lösungsmittelpolarität beeinflusst werden kann. Eine solche Abhängigkeit wird als Solvatochromie bezeichnet. Die physikalische Ursache dieses Phänomens liegt in der dipolaren Wechselwirkung zwischen den NLO-Chromophoren und den jeweiligen Lösungsmittelmolekülen. Ein Molekül ist z.B. im Grundzustand stärker als im angeregten Zustand polarisiert. Bei steigender Lösungsmittelpolarität kann dann der angeregte Zustand weit weniger stark solvatisiert werden, was sich in einer höheren Energie ΔE_{CT} und einer stärkeren Dipolmomentänderung $\Delta\mu_{CT}$ äußert. Im UV-vis-Spektrum ist dann eine hypsochrome Verschiebung (blue-shift, negative Solvatochromie) zu beobachten (I \rightarrow II, Fall A). Anderenfalls tritt eine bathochrome Verschiebung (red-shift, positive Solvatochromie) auf, wenn die Lösungsmittel-

polarität steigt, der Grundzustand aber weniger gut solvatisiert ist. In Bezug auf die Anregungsenergie ΔE_{CT} ist nun ein kleinerer Wert nötig (I \rightarrow II, Fall B).^[133]



Schema 4.30: Schema zur A) negativen Solvatochromie, B) positiven Solvatochromie

In den theoretischen Ausführungen über das Zwei-Niveau-Modell ist bereits ausführlich dargelegt, wie die Solvatochromie Anhaltspunkte hinsichtlich der Polarität einer Verbindung und damit auch der Größenordnung des zu erwartenden NLO-Effekts liefert. Mit Hilfe der Gleichungen von *De Martino et al.* könnten also über die solvatochrome Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ Abschätzungen zur ersten Hyperpolarisierbarkeit β vorgenommen werden. Allerdings ist es für eine genauere Analyse wichtig zu wissen, in welchem Maße das Molekül im Grundzustand polarisiert ist, wie groß also die DA-Wechselwirkung ist. Wenn z.B. die Ladung eines Moleküls im Grundzustand bereits stark delokalisiert ist, findet bei nicht zu großem Ladungstransfer nur eine geringe solvatochrome Verschiebung statt. Ist aber die Polarisation im Grund- wie auch angeregten Zustand identisch, wird die Dipoldifferenz $\Delta\mu_{CT}$ sogar Null sein. Folglich ist dann auch kein solvatochromes Verhalten zu beobachten. Eine geringe Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ kann auch dann auftreten, wenn bei Molekülen mit teilweise delocalisierter Ladung ein so großer Ladungstransfer stattfindet, daß eine Umkehr des Dipolmoments im angeregten Zustand erfolgt. In solch einem Fall ist eine geringe oder sogar positive Solvatochromie festzustellen, allerdings gilt dann die oben beschriebene direkte Korrelation zwischen der Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ und der ersten Hyperpolarisierbarkeit β unter zur Hilfenahme des ZNM nicht mehr.

A) Untersuchungen an Tropylium-Komplexen

Die UV-vis-Banden aller Endverbindungen sollen mit Hilfe der obigen Modelle zugeordnet und hinsichtlich ihrer Bedeutung für die NLO-Aktivität analysiert werden. In Bezug auf die Solvatochromie können nur die monokationischen Tropyliumverbindungen **34** - **36**, **38** und **39** untersucht werden, da die dikationischen Vertreter in Dichlormethan nahezu unlöslich sind.

Tabelle 4.22: UV-vis Daten der Verbindungen **34** - **39** und **42** – **46**

Verb.	X	n	ML _m	LA-CT			DA-CT		
				CH ₂ Cl ₂	CH ₃ NO ₂	Δ $\tilde{\nu}$	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ NO ₂	Δ $\tilde{\nu}$
				$\tilde{\nu}_{\max}^a$ (ε) ^b	$\tilde{\nu}_{\max}^a$ (ε) ^b		$\tilde{\nu}_{\max}^a$ (ε) ^b	$\tilde{\nu}_{\max}^a$ (ε) ^b	
34	H	0	—	25907 (21420)	26596 (14745)	-689	15528 (8526)	16667 (7135)	-1139
35	H	1	—	22075 (17577)	23041 (8276)	-966	13908 (19427)	15128 (9578)	-1220
36	H	2	—	19920 (21646)	21277 (18589)	-1357	12821 (40385)	14347 (32918)	-1526
38	Cl	1	—	22222 (35870)	23364 (15393)	-1142	14164 (35656)	15383 (15335)	-1221
39	CH ₃	1	—	21277 (25426)	22321 (15228)	-1044	13228 (23530)	14327 (14163)	-1099
42	H	0	RuCp ⁺	—	27397 (12927)	—	—	17986 (7829)	—
43	H	1	RuCp ⁺	—	24631 (11816)	—	—	16077 (8758)	—
44	Cl	1	RuCp ⁺	—	25126 (10658)	—	—	16474 (6670)	—
45	CH ₃	1	RuCp ⁺	—	23981 (20736)	—	—	15060 (6844)	—
46	H	1	RuCp ^{*+}	—	25510 (11025)	—	—	16949 (11900)	—

a: in cm⁻¹, b: in M⁻¹ cm⁻¹, c: Δ $\tilde{\nu}$ = 1/λ_{max}(CH₂Cl₂) - 1/λ_{max}(CH₃NO₂), Akzeptorfragment: Trop⁺ + ML_m

Aus den UV-vis-spektroskopischen Untersuchungen methylsubstituierter Metallocene ist bekannt, daß durch elektronenschiebende Substitution die höchstbesetzten Molekülorbitale (D und π) eines Metallocens in ihrer Energie angehoben werden.^[136] Dadurch sollte im Fall des Orbitalmodelles I der HÜ-Übergang bathochrom verschoben werden, während die Verschiebung des NÜ-Übergangs von der Größe der Methylierung abhängt. Das Modell II sollte für den höherenergetischen Übergang ebenfalls einen red-shift zeigen; im Gegensatz zum NÜ-(d-d)-Übergang, der durch die größere Ligandenfeldaufspaltung eine hypsochrome Verschiebung erfährt. Das Modell III zeigt schließlich für beide Übergänge eine bathochrome Verschiebung, da beide Energielevels (D und π) angehoben werden, während der Akzeptorlevel (A) in seiner energetischen Lage unverändert bleibt.

Die Untersuchung der Tropyliumkomplexe **35**, **38** und **39** mit ihren unterschiedlichen Phenylsubstituenten X zeigen für beide Übergänge in Dichlormethan und Nitromethan eine gleich-gerichtete Verschiebung (Tab. 4.22, Abb. 4.25). Damit scheidet die Darstellung II als Erklärungsmodell aus. So sind durch die elektronenschiebenden Methylsubstituenten die Übergänge bei Verbindung **39** im Vergleich zu der Lage bei **35** zu geringerer CT-Energie verschoben, während es im Fall der Chlorverbindung **38** wie erwartet umgekehrt ist.

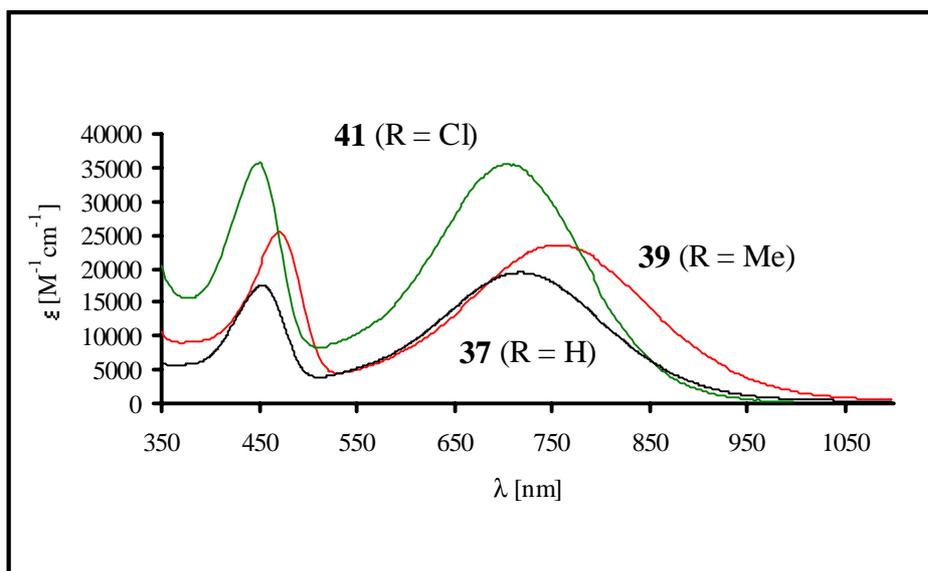


Abbildung 4.25: UV-vis-Spektren der Verbindungen **35**, **38**, **39** in Dichlormethan

Die Solvatochromieuntersuchungen der drei Kationen zeigen alle eine hypsochrome Verschiebung um ca. -1000 cm^{-1} . Diese negative Solvatochromie wird häufig bei Kationen beobachtet (Abb. 4.26). Da beide Übergänge gleichermaßen betroffen sind, sollten gemäß des dritten Modells auch beide einen Beitrag zur Hyperpolarisierbarkeit β_0 liefern.

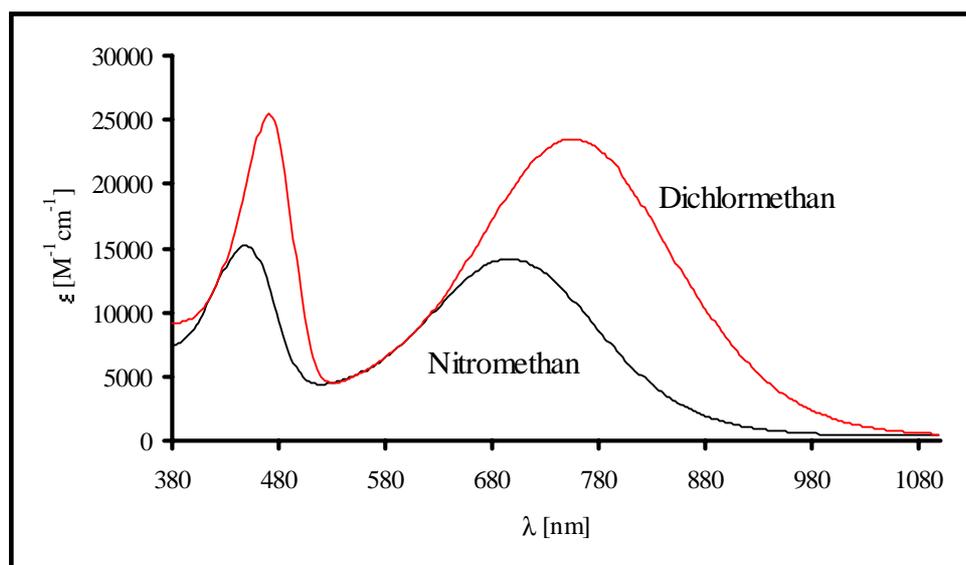


Abbildung 4.26: UV-vis-Spektren der Verbindung **39** in Dichlormethan und Nitromethan

Die Kationen **35**, **38** und **39** zeigen keine direkte Korrelation zwischen elektronischen Einflüssen der Substituenten und der solvatochromen Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$. Die Verbindung **38** besitzt sogar den größten $\Delta\tilde{\nu}$ -Wert, obwohl die elektronenziehenden Chlorsubstituenten eher den NLO-Effekt verringern sollten. Diese Beobachtung lässt sich gemäß den oben gemachten Ausführungen damit erklären, daß entweder bei den monokationischen Komplexe **35** und **39** ein so starker Ladungstransfer stattfindet, daß eine Umkehrung des Dipolmoments erfolgt, oder aber daß der Grundzustand bei **35** und **39** bereits stark fulvenoiden Charakter besitzt. Die Folge wäre in beiden Fällen eine kleinere negative Solvatochromie als bei **38**. Desweiteren fällt bei den drei Komplexen auf, daß die Extinktionskoeffizienten ϵ in Dichlormethan größer sind als in Nitromethan, was gemäß des ZNM gleichbedeutend ist mit einem größeren Übergangsdipolmoment M_{CT} in dem weniger polaren Lösungsmittel.

Aus der allgemeinen *Hückel*-Theorie ist bekannt, daß mit größerer Konjugationslänge der Brückeneinheit das HOMO und LUMO (π , π^*) des Brückenfragments stetig angehoben bzw. abgesenkt wird. Im Gegensatz dazu bleiben die Donator- und Akzeptororbitale in ihrer Lage nahezu unverändert; vorausgesetzt sie sind nicht zu stark mit den Orbitalen der Brückeneinheit elektronisch gekoppelt. In Bezug auf die Orbitalmodelle bedeutet dies im Fall des Modells I für beide Übergänge eine bathochrome Verschiebungen, während die Lagen der Absorptionsmaxima im zweiten Modell fast gleich bleiben sollten, da die dort involvierten Orbitale nur wenig bis gar nicht mit den Brückenorbitalen elektronisch gekoppelt sind. Beim dritten Erklärungsmodell sollte der DA-CT-Übergang ebenfalls unverändert bleiben, dafür aber der

Ligand-Akzeptor-Übergang mit steigender Anzahl an Brückeneinheiten eine deutliche bathochrome Verschiebung erfahren.^[136]

Die Ergebnisse der Verbindungen **34** - **36** werden am besten durch das Modell III beschrieben, da sich in beiden Lösungsmitteln der höherenergetische Übergang weitaus stärker zu kleineren Absorptionsenergien hin verändert als der niederenergetische Übergang, der sich einer mero-cyaninartigen Struktur des Sesquifulvalenkomplexe entgegen bewegt (Tab. 4.22, Abb. 4.27).^[135] Ein solches Verhalten wird durch die elektrochemischen Untersuchungen gestützt, bei denen herauskam, daß sich die Potentialdifferenz ΔE mit steigender Anzahl an Ethyleneinheiten einem Grenzwert nähert. Folglich sollte sich also auch die DA-CT-Energie einem Minimum annähern.

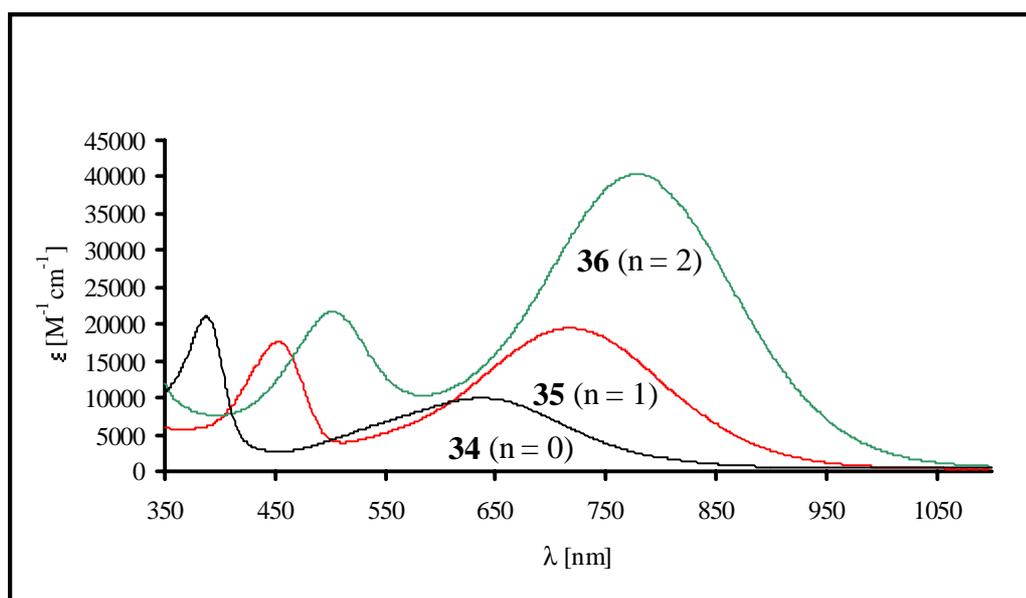


Abbildung 4.27: UV-vis-Spektren der Verbindungen **34** - **36** in Dichlormethan

So wie bei den α,ω -Diferrocenylpolyenen erhöhen sich auch bei den Komplexen **34** - **36** bis auf eine Ausnahme, der höherenergetische Übergang von $n = 0$ zu $n = 1$, die Intensitäten beider Übergänge mit steigender Anzahl n .^[137] Dabei ist bezüglich der Intensität der π - π^* -Übergänge bei Polyenen bekannt, daß auch diese bei steigender Anzahl n zunehmen.^[138] Hingegen ist die Intensitätszunahme im Fall der DA-Übergänge durch eine Intensitätsübertragung vom LA-Übergang erfolgt, da die energetischen Differenzen zwischen den einzelnen Zuständen stetig geringer werden. Durch die Einführung der Vinyleneinheiten wird im Fall der Kationen **34** - **36** der solvatochrome Effekt für den LA-CT-Übergang um den Faktor 1.5 und 2 verstärkt, da in ausgedehnten Systemen die Polarisierbarkeit zunimmt. Dagegen beträgt der Verstärkungsfaktor für den DA-Charge-Transfer von **34** nach **36** lediglich 1.5. Diese Erkenntnisse bestätigen die obigen Darlegungen, daß durch die Variation der Vinyleneinheiten hauptsächlich der LA-CT-Übergang verändert wird.

Generell läßt sich zum solvatochromen Verhalten der monometallischen Komplexe **34** - **36**, **38** und **39** sagen, daß der $\Delta\tilde{\nu}$ -Wert bei beiden Übergängen jeweils in der gleichen Größenordnung liegt. Dieses bestätigt erneut die Vorhersagen des Orbitalmodells III.

In Bezug auf eine steigende Akzeptorstärke ist bei allen Orbitalmodellen mit einer bathochromen Verschiebung des höherenergetischen Übergangs zu rechnen. Im Gegensatz dazu ist der niederenergetische Übergang bei den beiden ersten Modellen in seiner Lage recht unverändert. Lediglich im dritten Modell sollte auch für diesen Übergang eine Verschiebung zu kleineren Übergangsenergien zu beobachten sein.

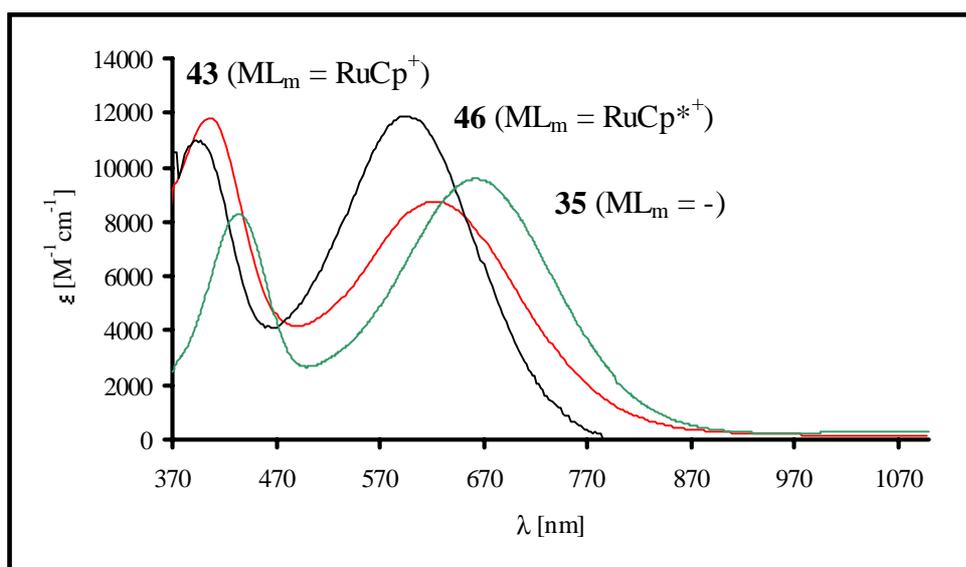


Abbildung 4.28: UV-vis-Spektren der Verbindungen **35**, **43**, **46** in Nitromethan

Die Auswertung der UV-vis-Daten der dikationischen Komplexe **42** - **46** zeigt, daß die Koordination eines Metallfragments am Tropyliumring zu einer hypsochromen Verschiebung beider Absorptionsbanden führt; im Gegensatz also zu allen bisherigen Modellvorstellungen und den Ergebnissen aus den elektrochemischen Untersuchungen (s. Kapitel 4.3.8, Tab. 4.20). Dieser Widerspruch in der Größenordnung des CT-Überganges läßt sich u.U. damit erklären, daß durch die Koordination eines Metallfragments am Tropyliumring neue besetzte und unbesetzte Orbitale entstehen. Folglich sind wahrscheinlich im Grund- und angeregten Zustand der mono- und dinuklearen Verbindungen unterschiedliche Grenzorbitale involviert. Zusätzlich könnten auch bei elektrochemischen Redoxreaktion andere Molekülorbitale beteiligt sein als bei der photo-chemischen Anregung. Eine solche Beobachtung machte *Farrell* auch bei seinen sequifulvalenartigen NLO-Chromophoren, die als Akzeptorkomplex-Einheit u.a. ein komplexierte Guajazulenylumkation enthielten.^[66i]

Die Extinktionskoeffizienten ϵ sind entsprechend den Vorstellungen des Modells III bei beiden Übergängen fast gleich groß und nehmen auch im Fall von **46** fast in gleichem Maße zu. Lediglich bei Verbindung **43** steigt die Intensität der höherenergetischen Bande stärker an, was wieder durch eine "Intensitätsübertragung" bedingt durch Überlappung von bestimmten Orbitalen zustande kommt.

B) Untersuchungen an Cycloheptatrienyl-RuCp-Komplexen

Die UV-vis-Spektren der kationischen Cycloheptatrienylkomplexe **51** - **55** zeigen nur eine starke Absorptionsbande, die sich im Bereich zwischen 420 nm und 434 nm befindet und nach den bisherigen Erkenntnissen einen DA-CT-Übergang darstellt. Allerdings zeigen die Lagen der Banden nur eine geringe Abhängigkeit von den verschiedenen Phenylsubstituenten X. Die recht hohen Anregungsenergien bei den CHT-Verbindungen lassen eher auf eine geringe DA-Wechselwirkung im Grundzustand schließen. In Bezug auf die Extinktionskoeffizienten der Banden liegen die Werte mit ca. $15000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ im Bereich derer der Tropyliumkomplexe. Zudem ist bei dem Kation **55** sowohl in Dichlormethan als auch in Nitromethan die jeweilige Bande lediglich als breite Schulter vorhanden, so daß eine Auswertung bezüglich der Übergangsenergie und des solvatochromen Verhaltens nicht möglich ist (Tab. 4.23, Abb. 4.29).

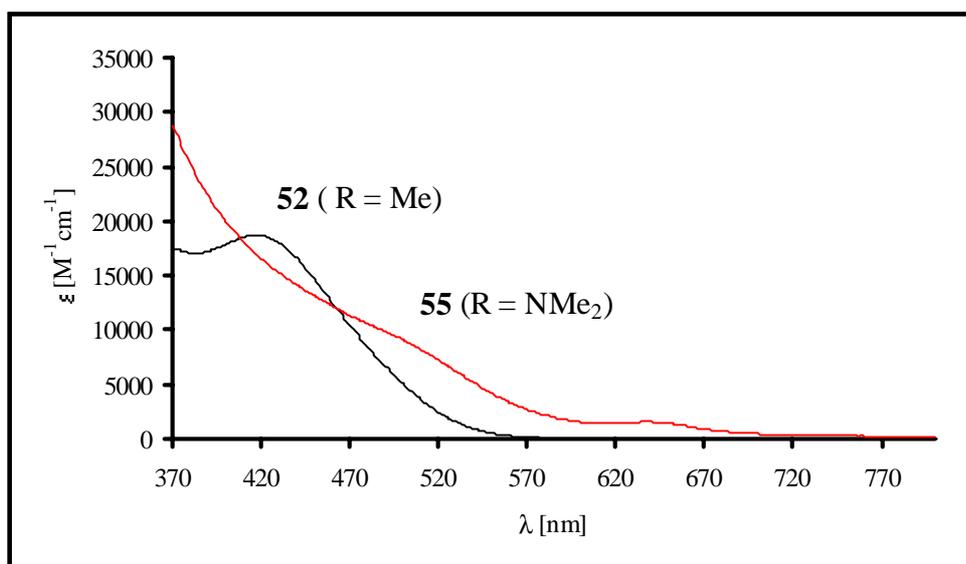


Abbildung 4.29: UV-vis-Spektren der Verbindungen **52** und **55** in Nitromethan

Generell ist die Solvatochromie bei den Cycloheptatrienylkomplexen bei weitem nicht so stark ausgeprägt wie bei ihren Tropyliumanaloga (Tab. 4.23, Abb. 4.30). Eine Korrelation zwischen

den σ_p -Werten und der solvatochromen Verschiebung ist bei den Komplexen **51** - **53** nur in geringem Maße zu erkennen. Der $\Delta\tilde{\nu}$ -Wert der CHT-Kations **54** zeigt hingegen eine auffallend geringe negative Solvatochromie, die auch wieder mit einer Umkehr des Dipolmoments im angeregten Zustand oder einer starken Depolarisation im Grundzustand erklärt werden kann.

Tabelle 4.23: UV-vis-Daten der Verbindungen **51** - **55**

Verb.	X	DA-CT		$\Delta\tilde{\nu}$
		CH ₂ Cl ₂	CH ₃ NO ₂	
		$\tilde{\nu}_{\max}^a$ (ε) ^b	$\tilde{\nu}_{\max}^a$ (ε) ^b	
51	H	23041	23753	-712
		(14711)	(17072)	
52	Cl	23364	23981	-617
		(13835)	(18711)	
53	CH ₃	23041	23753	-712
		(21889)	(15216)	
54	OCH ₃	23640	23809	-169
		(19309)	(14811)	
55	N(CH ₃) ₂	n.d.	n.d.	—
		—	—	

a: in cm⁻¹, b: in M⁻¹ cm⁻¹, c: $\Delta\tilde{\nu} = \lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) - \lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{NO}_2)$,

Akzeptorfragment: CHT + RuCp⁺

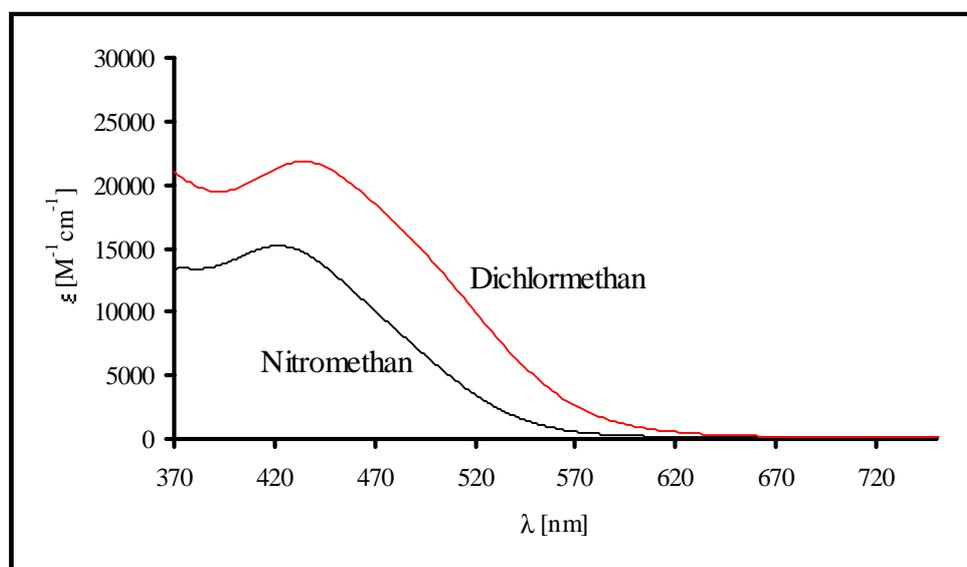
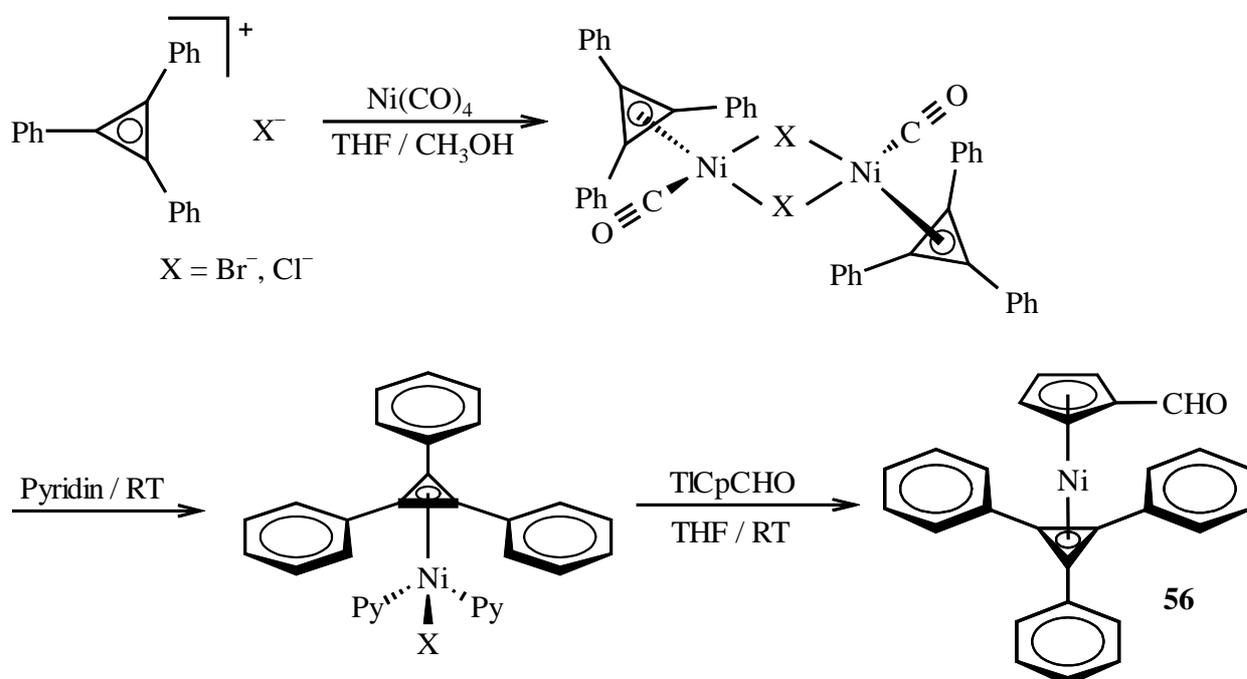


Abbildung 4.30: UV-vis-Spektren der Verbindung **53** in Dichlormethan und Nitromethan

4.4 Darstellung NLO-aktiver Chromophore, Teil II

4.4.1.1 Darstellung des Formylcyclopentadienyl-Nickel-Komplexes **56** als Donatorvorstufe

In der ersten Reihe der Übergangsmetalle sind vom Chrom, Mangan, Eisen und Cobalt einige gemischte Sandwichverbindungen dargestellt worden, die einen Cyclopentadienylring auf der einen und ein entsprechendes carbocyclisches Ringsystem auf der anderen Seite besitzen.^[139] Demzufolge entwickelten *Rausch et al.* eine Synthesestrategie zur Darstellung des (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -triphenylcyclopropenylium)nickels.^[140] Dieses Verfahren soll hier verwendet werden, um (η^5 -Formylcyclopentadienyl)(η^3 -triphenylcyclopropenylium)nickel (**56**) als neue Donatorvorstufe zu erhalten und zu untersuchen (Schema 4.31).



Schema 4.31: Schema der dreistufigen Synthese von Verbindung **56**

Die Vor- und Zwischenstufen wie das Triphenylcyclopropenyliumbromid oder -chlorid, das Bis[carbonyl(μ -bromo)- bzw. Bis[carbonyl(μ -chloro)(η^3 -triphenylcyclopropenylium)nickel] und das Dipyridin(bromo)- bzw. Dipyridin(chloro)(η^3 -triphenylcyclopropenylium)nickel werden nach literaturbekannten Vorschriften dargestellt.^{[141], [142], [143]}

Wegen der Toxizität von Nickeltetracarbonyl sind auch Alternativsynthesen mit Nickelcyclooctadien als Nickelreagenz versucht worden, allerdings ohne Erfolg.^[144]

Die obigen Nickelpyridinverbindungen werden in THF gelöst und mit 1-Formylcyclopentadienylthallium versetzt. Der Ansatz wird maximal eine halbe Stunde bei RT gerührt, da anderenfalls eine Zersetzung des Produktes stattfindet; erkennbar am Verschwinden der Carbonylstreckschwingung.^[140] Die Formylverbindung **56** ist im Gegensatz zum cobaltanalogen Produkt **12** recht sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich.

4.4.1.2 Spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen des Formylcyclopentadienyl-Nickel-Komplexes **56**

Die Nickelverbindung **56** wird genauso auf ihre Donatorfähigkeit untersucht wie die vergleichbaren Cobaltverbindungen. Die NMR- und IR-spektroskopischen Ergebnisse sind in der Tabelle 4.24 zusammengefaßt:

Tabelle 4.24: ¹H-, ¹³C-NMR- und IR-spektroskopische Daten der Verbindungen **12**, **16**, **56** in Abhängigkeit von den Substituentenkonstanten σ_p und dem Donatormetall

Verb. ^a	M	X	σ_p ^b	δ_{CHO} [ppm]	δ_{CHO} [ppm]	ν_{CO} [cm ⁻¹] ^c
12	Co	H	0	9.30	190.98	1683
56	Ni	H	0	9.30	186.08	1676
16	Co	N(CH ₃) ₃	-0.83	9.30	191.29	1674

a: in CD₂Cl₂, b: σ_p -Werte aus Literatur [110], c: KBr-Preßling

Die ¹H-NMR-Signale des Formylprotons sind bei allen Verbindungen um die 9.30 ppm und somit recht unabhängig von den elektronischen Einflüssen der Substituenten X und dem Metall des Donators. Die stärkere Donatorfähigkeit der Nickelverbindung gegenüber dem Cobaltkomplex macht sich eher im ¹³C-NMR-Spektrum bemerkbar. Das Resonanzsignal des Aldehydkohlenstoffatoms ist um ca. 5 ppm hochfeldverschoben im Vergleich zu den cobaltanalogen Komplexen **12** und **16**; letzterer besitzt vier Dimethylaminogruppen an den Phenylringen als elektronenschiebende Substituenten X.

Noch deutlicher ist die verbesserte Donatorstärke der Verbindung **56** im IR-Spektrum an der CO-Streckfrequenz auszumachen. Der Wert von 1676 cm⁻¹ zeigt, daß der Nickelkomplex **56** in

etwa der elektronenschiebenden Kraft der mit Aminogruppen substituierten Formylverbindung **16** entspricht.

Die cyclovoltammetrische Analyse der Formylverbindung **56** zeigt im Vergleich zur cobaltanalogen Verbindung **12** eine irreversible 1-Elektron-Oxidation des metallbasierten HOMOs, dessen Potentiallage zudem um ca. 300 mV kathodisch verschoben ist (Tab. 4.25).^[114] Ansonsten sind keinerlei Redoxreaktionen zu erkennen (Abb. 4.32). Die Irreversibilität der elektrochemischen Oxidation weist dabei auf die Instabilität des Kations **56** hin.

Zwar liegt die energetische Lage des HOMOs der Nickelverbindung **56** in seiner Größenordnung nahe der der Cobaltverbindung **15**, d.h., daß die Donatorstärke von **56** entspricht beinahe der von **15** (Tab. 4.25), so wie es auch schon IR-spektroskopisch ermittelt wurde, allerdings ist diese Einordnung auch nur als grobe Tendenz zu betrachten, da ein Vergleich zwischen quasi-reversiblen und irreversiblen Redoxprozessen entsprechend den Ausführungen des Kapitels 4.3.8 nur bedingt erlaubt ist.

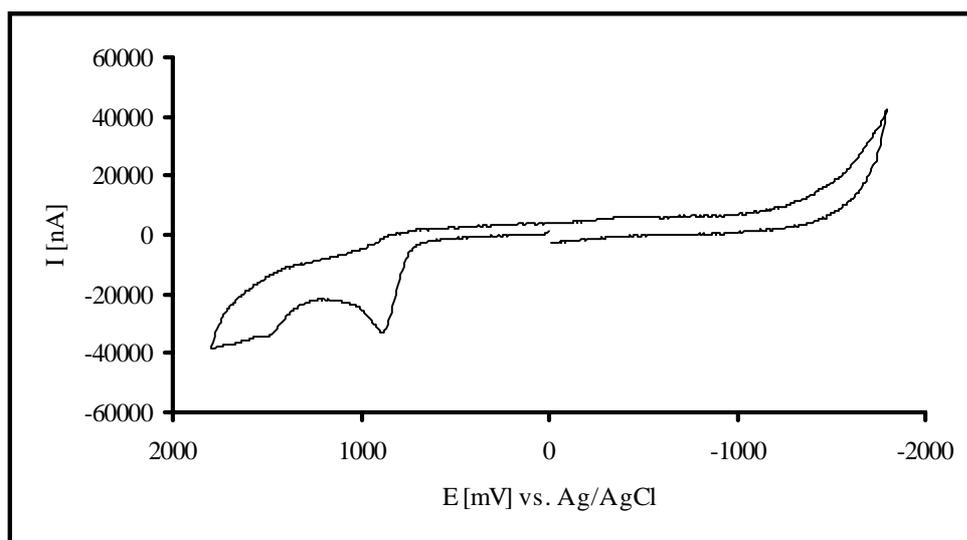


Abbildung 4.32: Cyclovoltammogramm der Verbindung **56**

Tabelle 4.25: Redoxpotentiale der Verbindungen **12**, **15**, **56** in Dichlormethan

Verb.	M	X	σ_p^a	$E_{1/2} / E_{pa} [mV]^{d,e}$
12	Co	H	0	635 ^b
15	Co	OCH ₃	-0.27	432 ^b /868 ^c
56	Ni	H	0	309 ^c

a: σ_p -Werte aus Literatur [110], b: quasireversible Oxidation, c: irreversible Oxidation, d: Vorschubgeschwindigkeit: 200 mVs⁻¹, e: gegen Fc/Fc⁺ in CH₂Cl₂

4.4.2 Darstellung monokationischer Nickel-Tropylium- und Cycloheptatrienyl-RuCp-Komplexe

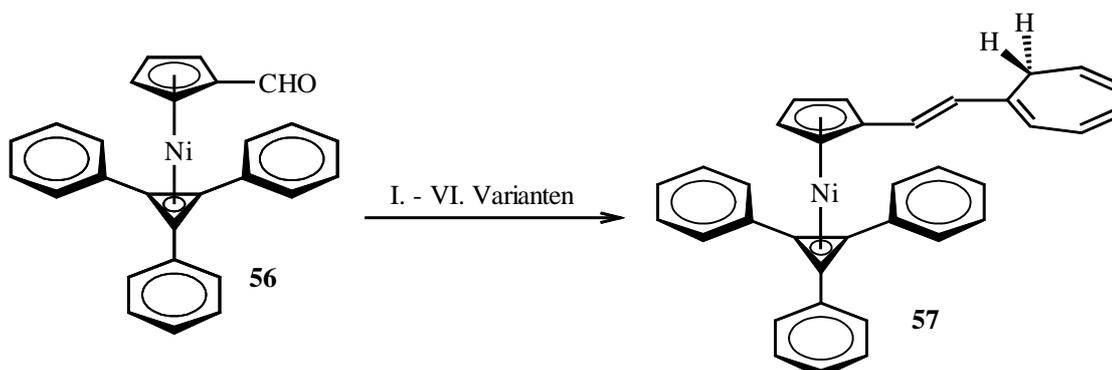
4.4.2.1 Darstellungsvarianten für den Nickel-Cycloheptatrien-Komplex **57**

Die Darstellung der vinylenverbrückten Cycloheptatrienverbindung **57** wird auf verschiedene Arten versucht (Abb. 4.33). Dabei werden neben dem Wittig- bzw. Wittig-Horner-Wadsworth-Emmons-Reagenz, auch die Basen, Lösungsmittel und Reaktionsbedingungen variiert. Als Reagenzien werden zum einen Cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-ylmethylphosphonsäurediethylester (A) sowie zum anderen [(Cyclohepta-1',3',6'-trien-1'-ylmethyl)triphenylphosphonium]tetrafluorborat (B) verwendet.^[66e] Alle übrigen Modifikationen sind in der Tabelle 4.26 aufgeführt.

Tabelle 4.26: Darstellung von Verbindung **57** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

Ansatz	Reagenz	Base	Solvens	Reaktionstemperatur/ -bedingung	Ausbeute [%] (<i>E</i> -Isomer)
I.	A	NaH	DME	Δ	—
II.	A	NaOH/TBAB	Benzol/Wasser	Δ / PTC	—
III.	B	NaH	THF	- 5 °C \rightarrow RT	25 ^a
IV.	A	n-BuLi	Toluol	- 70 °C \rightarrow RT	9.9
V.	A	n-BuLi	Toluol	- 10 °C \rightarrow RT	18.2
VI.	A	n-BuLi	THF	- 10 °C \rightarrow RT	33

a: Isomerengemisch des CHT-Ringes: 1',3',6'-CHT / 1',3',5'-CHT 7 : 3



Schema 4.33: Darstellungsschema für die Verbindung **57**

Aus diesen unterschiedlichen Modifikationen ergeben sich einige wichtige Schlußfolgerungen:

- Höhere Reaktionstemperaturen als RT sind zu vermeiden.
- Die besten Ergebnisse werden durch Verwendung von n-BuLi als Base und THF als Lösungsmittel erhalten. In polaren Solventien sind das Phosphonatcarbanion und **57** gut löslich.
- Das *Wittig-Horner-Wadsworth-Emmons*-Reagenz (A) erweist sich hinsichtlich der Handhabung, Aufarbeitung und Ausbeute als besser geeignet zur Darstellung eines isomerenreinen *E*-Produktes als das *Wittig*-Reagenz (B).

Das *E*-1- $\{(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^3\text{-triphenylcyclopropenylum})\text{nickel}\}$ -2-(cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl)ethen (**57**) ist im Gegensatz zum Edukt **56** erheblich stabiler und unempfindlicher gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. Allerdings zeigt auch diese Verbindung in polaren Lösungsmitteln nach längerer Zeit eine gewisse Zersetzung; erkennbar am Farbumschlag der NMR-Probe von dunkelrot nach braunrot.

Die Signale der Verbindung **57** im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum entsprechen in ihrer Verschiebung und in ihrem Aufspaltungsmuster denen von vergleichbaren cobaltanalogen Verbindungen.

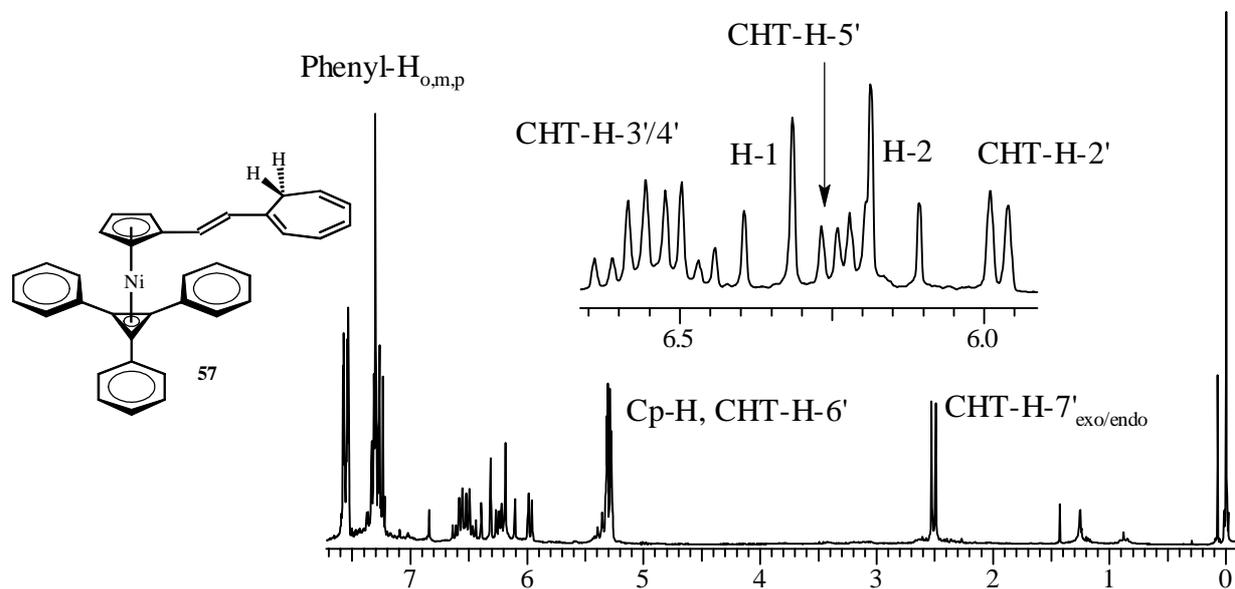
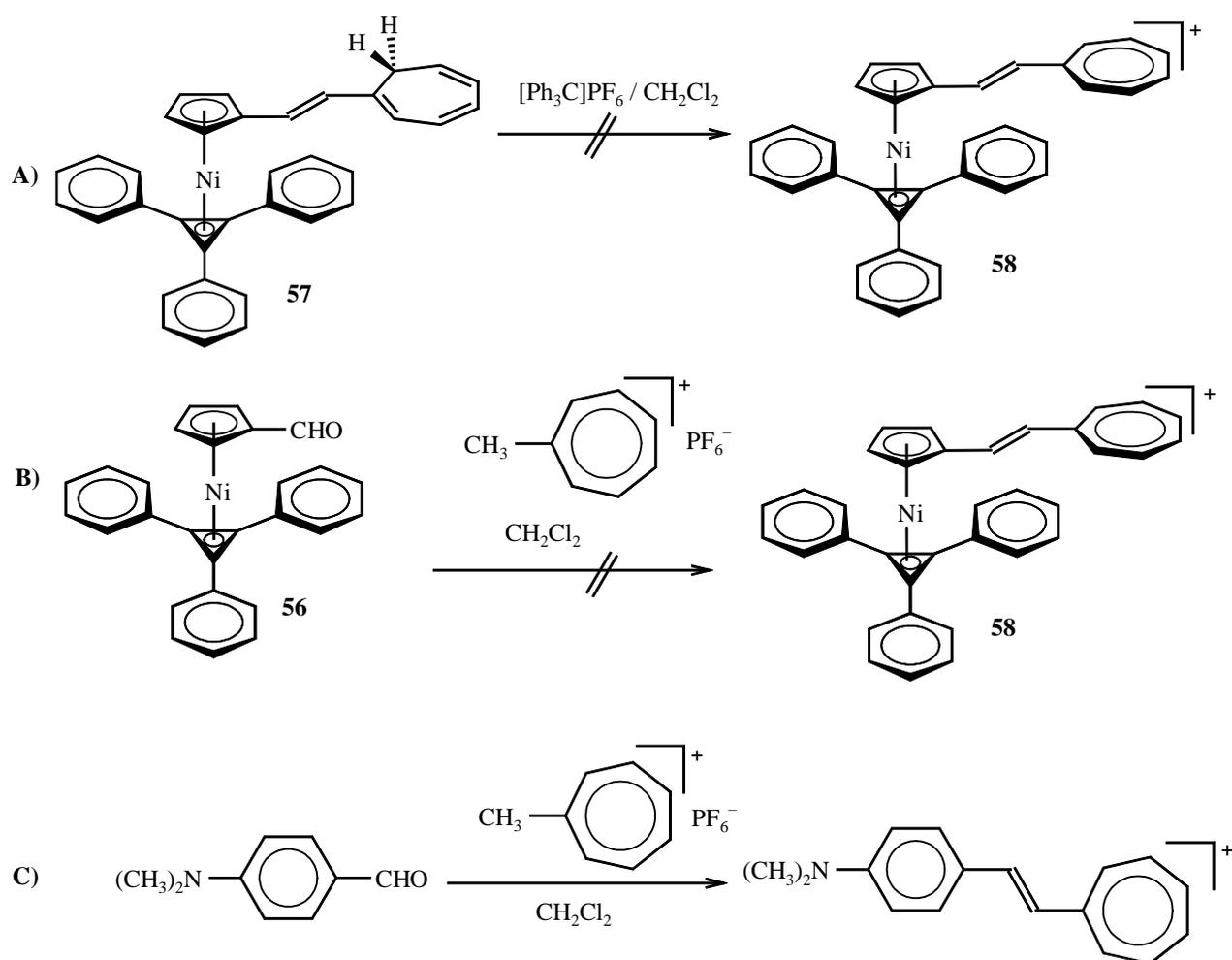


Abbildung 4.34: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **57** in Dichlormethan- d_2

4.4.2.2 Versuche zur Darstellung des Nickel-Tropylium-Komplexes 58

Die Bildung der Tropyliumspezie **58** sollte wie bei den cobaltanalogen Verbindungen durch die Umsetzung der CHT-Verbindung **57** mit dem Tritylhexafluorophosphat erfolgen (Schema 4.34). Allerdings wird wie im Fall der Cobalt-Tropylium-Verbindungen **32** und **33** vermutlich der Komplex oxidiert. Darauf deutet u.a. das Oxidationspotential des entsprechenden Aldehyd-Vorläufer-Komplexes **56** hin. Gemäß den NMR-Spektren unterliegen die erhaltenen Oxidationsprodukte offenbar einer Zersetzung.



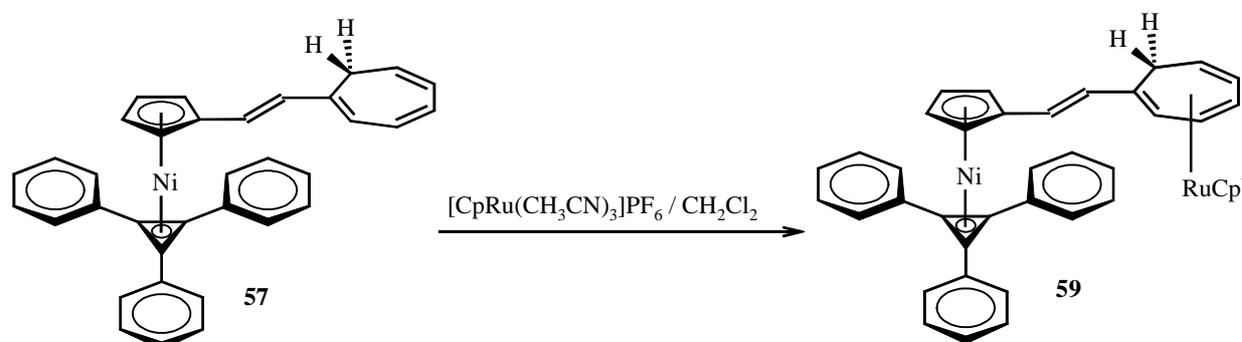
Schema 4.34: Versuche zur Darstellung von Verbindung **58**: Hydridabstraktion (A/B), Kondensationsreaktion zwischen 4-Dimethylaminobenzaldehyd und Methyltropyliumhexafluorophosphat (C)

Als Alternative zu der Hydridabstraktion wird die Kondensation von Methyltropyliumhexafluorophosphat mit der Formylverbindung **56** versucht (Schema 4.34).^{[145], [146]} Aber auch diese Variante schlägt fehl; im NMR-Spektrum sind keinerlei Produktsignale zu erkennen. Die Ursache für das Mißlingen der Reaktion ist bis jetzt noch nicht geklärt; es scheint aber nicht am

Reaktanden Methyltropyliumhexafluorophosphat zu liegen, da dieser mit der Verbindung 4-Dimethylaminobenzaldehyd die erwartete Verbindung 1-Tropylium-2-(4-dimethylaminobenzol)-ethen ergibt (Schema 4.34).^[146] Demzufolge ist zu vermuten, daß die Formylverbindung **56** zu hydrolyse- oder säureempfindlich unter diesen Reaktionsbedingungen ist.

4.4.2.3 Darstellung des Nickel-Cycloheptatrienyl-RuCp-Komplexes **59**

Entsprechend den Erfahrungen zur Synthese von cobaltanalogen monokationischen bimetallicen Cycloheptatrienyl-Komplexen wird auch die Neutralverbindung **57** mit [Trisacetonitril (η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium]hexafluorophosphat umgesetzt.^[124]



Schema 4.35: Darstellung von Verbindung **59** durch RuCp-Addition

Das erhaltene Produkt **59** ist als Feststoff an der Luft recht stabil, allerdings zeigt es in Lösung nach bei längerer Zeit erhebliche Zersetzungserscheinungen in Form einer Farbänderung von rot nach gelbbraun, bei gleichzeitiger Abscheidung eines unlöslichen gelben Feststoffes. Folglich ist eine fundierte Analyse der spektroskopischen Eigenschaften erheblich erschwert.

4.4.3 Spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen am Nickel-Cycloheptatrienyl-RuCp-Komplex **59**

Die Verschiebungen und Aufspaltungen der einzelnen Protonensignale bei Verbindung **59** sind fast identisch mit denen der Cobaltverbindungen. So sind auch bei **59** die Wasserstoffatome am sp^3 -Kohlenstoffatom magnetisch inäquivalent und die Protonensignale des Cp-Ringes bedingt durch die planare Chiralität der sesquifulvalenartigen Einheit in drei verschiedene Signale aufgespalten (s. Schema 4.27). Die recht starke Hochfeldverschiebung der Cp-Signale deutet auf einen

verstärkten Elektronenschub der (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -cyclopropenylum)nickel-Einheit hin. Die Ausbildung von zwei verschiedenen Singulets für die RuCp-Einheit läßt wie schon bei den CHT-Verbindungen **54** und **55** darauf schließen, daß auch bei **59** u.U. Diastereomere vorkommen können (s. Schema 4.28). Die Wasserstoff- und Kohlenstoffsignale des CHT-Ringes und der Ethyleneinheit sind allerdings in diesem Fall nicht zu differenzieren. Die Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums hinsichtlich der verschiedenen Phenylsignale ist ebenfalls fast unmöglich, da im Bereich zwischen 7 und 9 ppm ein großer Signalberg vorhanden ist, dessen Ursache paramagnetische Verunreinigungen oder auch Zersetzungsprodukte sein könnten, die trotz Umkristallisation nicht abgetrennt werden konnten (Abb. 4.35). Demzufolge ist eine Aufklärung bezüglich potentieller Diastereomere bis jetzt nicht möglich.

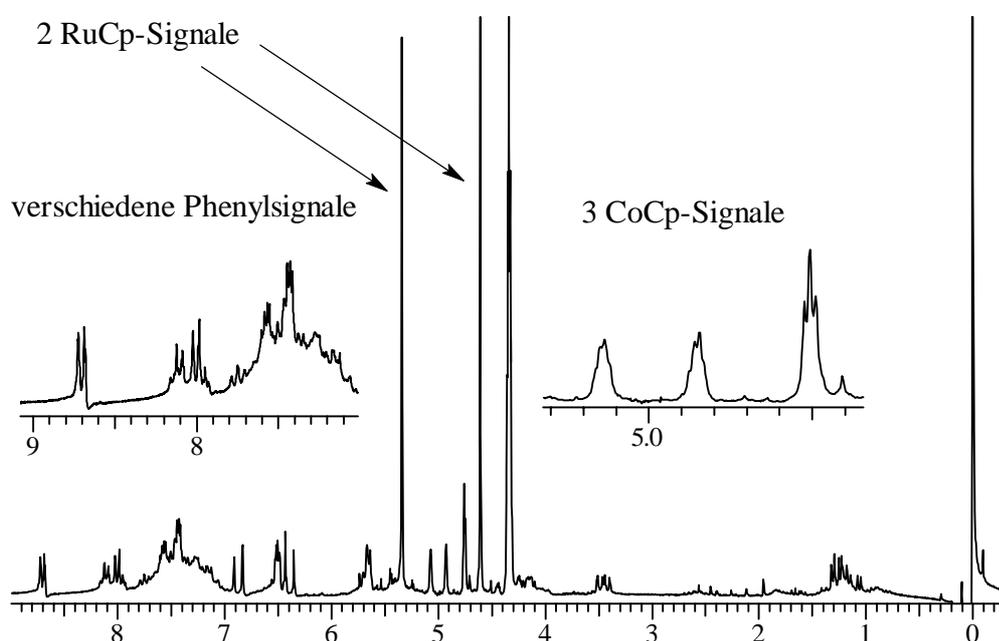


Abbildung 4.35: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **59** in Nitromethan- d_3

Die Kopplungskonstante der Vinyleneinheit liegt bei 15.87 Hz und deutet wie bei den Cobaltkomplexen **51** - **55** eher auf einen starken Bisaromatencharakter im Grundzustand von **59** hin.

Ebenso wie bei den entsprechenden Cobaltverbindungen ist auch bei Komplex **59** die ladungsabhängige Protonenverschiebung errechnet worden. Die Werte für die Ladung pro Wasserstoffatom der zwei RuCp-Einheiten betragen 0.77 und 0.10 und deuten im ersten Fall auf eine DA-Wechselwirkung im Grundzustand der Verbindung **59** in der Größenordnung der Cobaltverbindung **55** hin (s. Kapitel 4.3.6.3). Der zweite Ladungswert erscheint unerklärlich klein und würde auf einen bis jetzt noch nie ermittelten Ladungsausgleich zwischen Donator und Akzeptor schließen lassen. Eine genauere Aufklärung hierzu muß in der Zukunft noch erfolgen.

Die CV-Analyse der Verbindung **59** hat sowohl eine irreversible 2-Elektron-Oxidation als auch eine irreversible 1-Elektron-Reduktion zum Ergebnis.^[114] Die Irreversibilität könnte dabei wieder auf die Instabilität des gebildeten dikationischen Zwischenprodukts zurückgeführt werden (Tab. 4.27, Abb. 4.36). Zusätzlich tritt bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten noch eine zweite irreversible 1-Elektron-Reduktion um 1300 mV auf, die bis jetzt noch keinem elektrochemischen Prozeß zu geordnet werden kann.

Tabelle 4.27: Redoxpotentiale der Verbindungen **51** und **59** in Dichlormethan

Verb.	X	σ_p^a	$E_{1/2} / E_{pa}$ [mV] ^b	E_{pc}^f [mV] ^b	ΔE [mV] ^c
51	H	0	455 ^d	-1428	1883
59	H	0	495 ^e	-1317/-1454	1949
CHTRuCp⁺:			-673 ^e	-1848	—

a: σ_p -Werte aus Literatur [110], b: gegen Fc/Fc⁺ in CH₂Cl₂, c: $\Delta E = E_{1/2} - E_{pc}$ bzw. $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$

d: quasireversible Oxidation, Vorschubgeschwindigkeit: 200 mVs⁻¹, e: irreversible Oxidation,

Vorschubgeschwindigkeit: 200 mVs⁻¹, f: irreversible Reduktion, Vorschubgeschwindigkeit: 200 mVs⁻¹,

Akzeptorfragment: CHT + RuCp⁺

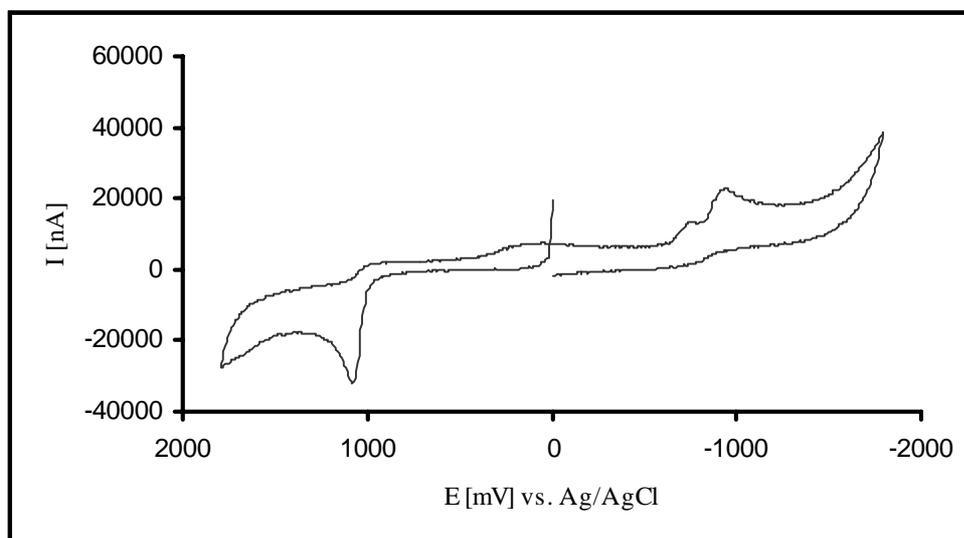


Abbildung 4.36: Cyclovoltammogramm der Verbindung **59**

Die Lagen der Redoxpotentiale bei **59** entsprechen in etwa denen der vergleichbaren Cobaltverbindung **51**. Die daraus resultierende Potentialdifferenz ΔE deutet mit einem Wert von ca. 1950 mV eine sehr geringe DA-Wechselwirkung im Grundzustand der Verbindung **59** an. Es muß aber erneut darauf hingewiesen werden, daß wegen der irreversiblen Redoxreaktionen und

der damit verbundenen, eingeschränkten Reproduzierbarkeit die obigen Ergebnisse nur grobe Tendenzen widerspiegeln.

Das UV-vis-Spektrum des kationischen Cycloheptatrienylkomplexes **59** zeigt wie seine cobalt-analogen Vertreter nur eine starke Absorptionsbande, die sich in Dichlormethan bei 414 nm befindet. Dieser DA-CT-Übergang ist in Nitromethan hingegen als breite Bande ohne definiertes Maximum vorhanden. Dementsprechend können keine konkreten quantitativen Aussagen hinsichtlich der Solvatochromie getroffen werden. Es ist lediglich eine hypsochrome Verschiebung qualitativ zu erkennen (Abb. 4.37). In Bezug auf die Intensitäten der Banden liegen die Werte nur bei einem Drittel derer der analogen Cobaltkomplexe.

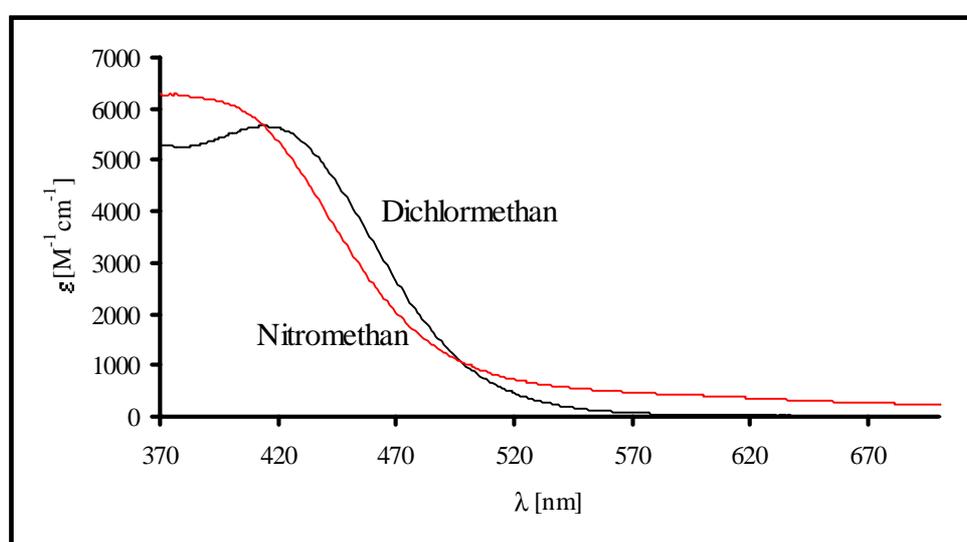


Abbildung 4.37: UV-vis-Spektren der Verbindung **59** in Dichlormethan und Nitromethan

Aus den obigen Ergebnissen der UV-vis-spektroskopischen Messungen läßt sich bezüglich der Wechselwirkung zwischen dem Donator und Akzeptor im Grundzustand vermuten, daß der Ladungsausgleich für **59** gleich oder kleiner sein wird als bei den vergleichbaren Cobaltverbindungen, da einerseits die Übergangsenergien ΔE_{CT} nahezu gleich sind, andererseits aber gerade der Extinktionskoeffizient ϵ und damit auch das Übergangsdipolmoment M_{CT} recht klein sind. Diese Erkenntnisse werden durch die Ergebnisse aus den cyclovoltammetrischen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen gestützt.

4.5 HRS-Untersuchungen und Fluoreszenzanalysen

Die Untersuchung der Tropylium- und Cycloheptatrienverbindungen geschieht mit Hilfe der hyper-Rayleigh-Streuungsmethode. Zur Eliminierung des dispersiven Anteils am SHG-Signal wird auf der Basis des Zwei-Niveau-Modells der statische Teil der Hyperpolarisierbarkeit β berechnet. Dieser β_0 -Wert dient oft als Vergleichswert, da die Absorption λ_{\max} der Moleküle wie auch in den Fällen der Sesquifulvalenkomplexe nahe der Resonanzfrequenz 2ω liegt. Demzufolge sind die SHG-Signale um den resonanzverstärkenden Anteil zu korrigieren. Ein Problem bei der Berechnung des β_0 -Wertes ist die Verwendung nur einer Absorptionsbande. Denn laut den Ausführungen in Kapitel 4.3.9.3 sind am CT-Übergang beide Energieübergänge beteiligt. Allerdings ist das ZNM nur für organische Moleküle mit einer Charge-Transfer-Bande entwickelt worden, weswegen im Fall der Sequifulvalenkomplexe lediglich der DA-CT-Übergang verwendet wird, da dieser eine geringere Anregungsenergie besitzt und der Anteil des LA-CT-Übergangs gemäß den UV-vis-spektroskopischen Untersuchungen als geringer eingestuft wird. Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Bestimmung der NLO-Aktivität ist die Fluoreszenz, die auf eine Zwei-Photonen-Absorption beruht (s. Kapitel 2.4). Der Einfluß der Fluoreszenz auf die SHG-Werte läßt sich in der Weise erfassen, daß vor den Eingang zum Photomultiplier verschiedene Interferenzfilter gesetzt wurden, die eine Durchlässigkeit bei 450 nm, 500 nm, 532 nm, 560 nm, 600 nm, 650 nm, 700 nm und 750 nm besitzen.

In den Tabellen 4.28 und 4.29 sind alle bis jetzt vermessenen Substanzen dieser Arbeit aufgeführt. Einige Verbindungen müssen noch hinsichtlich ihrer NLO-Aktivität und Zwei-Photonen-Absorption induzierten Fluoreszenz zu einem späteren Zeitpunkt untersucht werden.

Den Meßergebnissen der Tabelle 4.28 ist zu entnehmen, daß die Verbindung **34** keine meßbare NLO-Aktivität hervorbringt, da die Absorption im Bereich um 532 nm zu hoch ist, und damit die Resonanzverstärkung aufhebt. Alle weiteren Tropyliumverbindungen ergeben einen β - bzw. β_0 -Wert. Desweiteren zeigen sich tendenziell die erwarteten Korrelationen zwischen der NLO-Aktivität und den verschiedenen Phenylsubstituenten X (Verbindung **35**, **38**, **39**), der unterschiedlichen Anzahl an Ethyleneinheiten n (Verbindung **34**, **35**, **36**) und den Akzeptor-substituenten ML_m (Verbindung **35**, **43**, **46**) (Tab. 4.28). Allerdings läßt sich bei allen Verbindungen ein mehr oder minder großer Anteil an Fluoreszenz bedingt durch Zwei-Photonen-Absorption detektieren (Abb. 4.38). Die Intensitäten des berechneten frequenzverdoppelten Effekts sind also zu hoch und dürften nicht den wahren Werten entsprechen. Eine ausgiebige

Diskussion mittels der β_0 -Werte ist aber nur möglich, wenn die erhaltenen Werte fluoreszenzbereinigt sind. Generell ist das mit Methoden zu erreichen, die bereits in Kapitel 2.4 beschrieben worden sind. So wurden drei Messungen bei einer Eingangswellenlänge des Lasers von 1500 nm durchgeführt. Doch waren bei Verbindung **34**, **35** und **51** keine erkennbaren β -Werte zu detektieren. Eine andere Möglichkeit bestünde darin den HRS-Anteil am gesamten Streulicht rechnerisch zu ermitteln.^[35] Allerdings ist die Intensität des SHG-Signals zu klein und die spektrale Auflösung zu schlecht, um das Fluoreszenzsignal exakt zu ermitteln. Dieses Verfahren ist daher bis jetzt in unserer Arbeitsgruppe noch nicht angewendet worden.

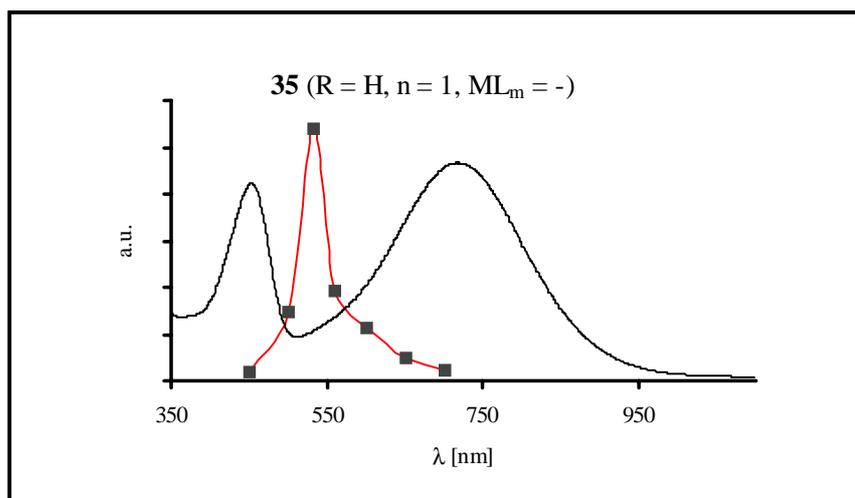
Abschließend bleibt somit festzuhalten, daß die oben beschriebenen Korrelationen nicht ausgiebiger diskutiert werden können, da der Fluoreszenzanteil an der emittierten Lichtintensität bei 532 nm bis jetzt noch nicht quantifiziert werden kann. Ein weiteres Ziel könnte es sein, die generelle Beteiligung der Fluoreszenz auf der Basis der Zwei-Photonen-Absorption zu umgehen.

Tabelle 4.28: β - und β_0 -Werte der Verbindungen **34 - 36, 38, 39, 43, 46**

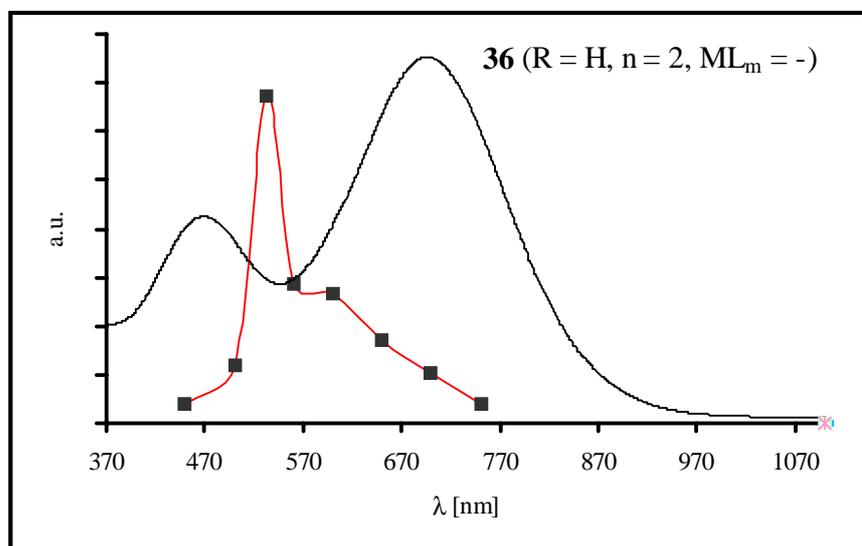
Verb.	X	n	ML _m	Solvens	λ_{\max} [nm]	β [10^{-30} esu]	β_0 [10^{-30} esu]
34	H	0	—	CH ₂ Cl ₂	386/644	— ^b	—
				CH ₃ NO ₂	376/600	— ^b	—
35	H	1	—	CH ₂ Cl ₂	453/719	-504 ^a	260
				CH ₃ NO ₂	434/661	-600 ^a	199
36	H	2	—	CH ₂ Cl ₂	502/780	-448 ^a	239
				CH ₃ NO ₂	470/697	-881 ^a	339
38	Cl	1	—	CH ₂ Cl ₂	450/706	-400 ^a	170
				CH ₃ NO ₂	428/650	-665 ^a	205
39	CH ₃	1	—	CH ₂ Cl ₂	470/756	-498	251
				CH ₃ NO ₂	448/698	-613 ^a	252
43	H	1	RuCp ⁺	CH ₂ Cl ₂	—	—	—
				CH ₃ NO ₂	406/622	-422 ^c	100
46	H	1	RuCp ^{*+}	CH ₂ Cl ₂	—	—	—
				CH ₃ NO ₂	392/590	-1005 ^c	181

a: Zwei-Photonen-Absorptions-Fluoreszenz, b: kein HRS-Signal detektierbar, c: Fluoreszenz muß noch ermittelt werden, Akzeptorfragment: Trop⁺ + ML_m

A)



B)



C)

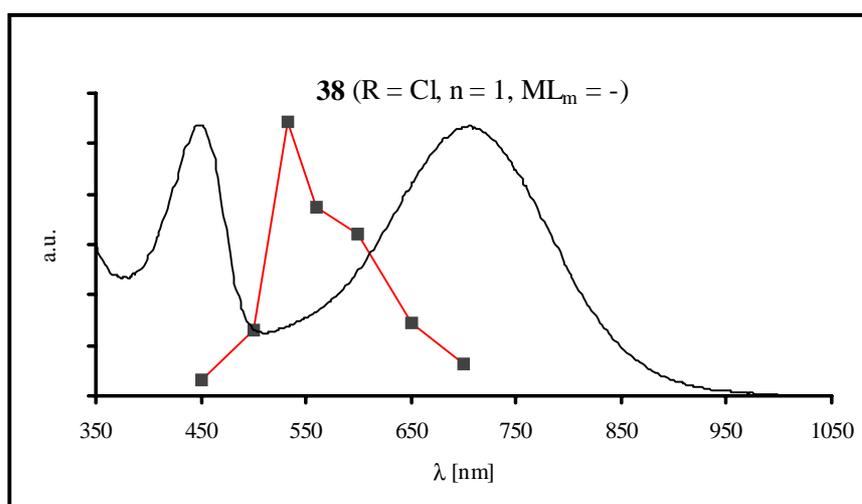


Abbildung 4.38: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **35**, **36** und **38** in Dichlormethan (A/C) und Nitromethan (B)

Für die Cycloheptatrienverbindungen **51** - **55** sind die Werte der statischen Hyperpolarisierbarkeit β_0 wie erwartet sehr viel kleiner als bei ihren Tropyliumanaloga. Ebenso liegt keine deutliche Korrelation zwischen den elektronischen Effekten der Substituenten X und den β_0 -Werten vor (Tab. 4.29). Allerdings sind genauere Interpretationen ebenso wie bei den analogen Tropyliumkomplexen wenig sinnvoll, da bei allen monokationischen, dinuklearen Cycloheptatrienylverbindungen **51** - **55** in beiden Lösungsmitteln eine äußerst hoher Fluoreszenzanteil zu beobachten ist (Abb. 4.39). Besonders bei den Komplexen mit stark elektronenschiebenden Substituenten wie z.B. Komplex **55** ist der Fluoreszenzanteil am SHG-Signal so groß, daß auf eine HRS-Messung unter den bisher üblichen Bedingungen verzichtet werden kann. Lediglich bei der Chlorverbindung **52** ist der Fluoreszenzbeitrag geringer. Die Nickelverbindung **59** zeigt in Nitromethan entgegen der cobaltanalogen Verbindung **51** recht geringere Fluoreszenz. Somit könnte bei dieser Verbindung eine durchaus aussagekräftiger β -Wert gemessen werden (Abb. 4.39).

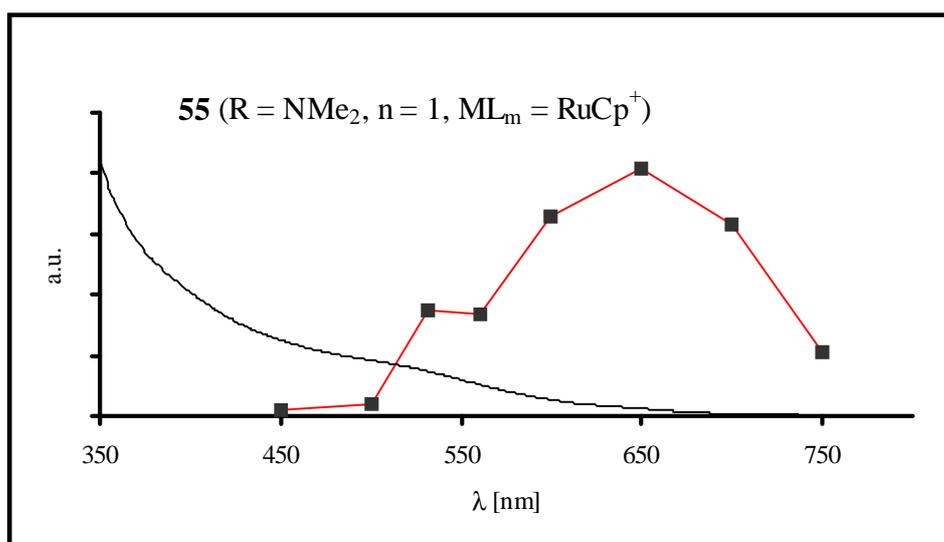
Tabelle 4.29: β - und β_0 -Werte der Verbindungen **51** - **55**

Verb.	X	Solvens	λ_{\max} [nm]	β [10^{-30} esu]	β_0 [10^{-30} esu]
51	H	CH ₂ Cl ₂	434	-357 ^a	99
		CH ₃ NO ₂	421	-144 ^a	46
52	Cl	CH ₂ Cl ₂	428	-222 ^a	66
		CH ₃ NO ₂	417	-154 ^a	50
53	CH ₃	CH ₂ Cl ₂	434	-267 ^a	75
		CH ₃ NO ₂	421	-167 ^a	53
54	OCH ₃	CH ₂ Cl ₂	423	-234 ^a	75
		CH ₃ NO ₂	420	-165 ^a	53
55	N(CH ₃) ₂	CH ₂ Cl ₂	b.sh. ^b	— ^a	—
		CH ₃ NO ₂	b.sh. ^b	— ^a	—

a: Zwei-Photonen-Absorptions-Fluoreszenz, b: nicht exakt zu bestimmrn,

Akzeptorfragment: CHT + RuCp⁺

A)



B)

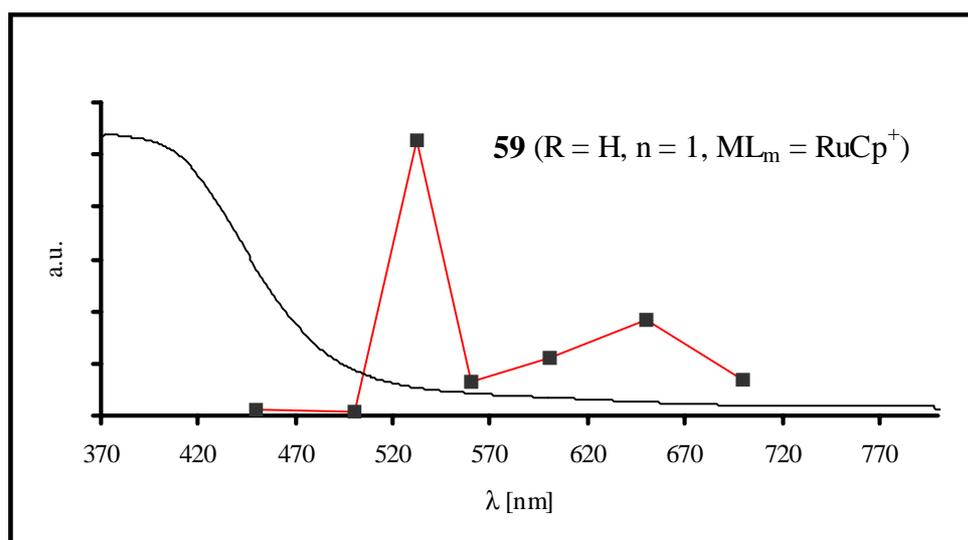


Abbildung 4.39: Absorptions- und Emissionsspektren der Verbindungen **55** und **59** in Dichlormethan (A) und Nitromethan (B)

5. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Darstellung und Charakterisierung kationischer, dipolarer, organometallischer nichtlinear optischer (NLO) Chromophore, deren elektronenschiebende Donator (D)- und elektronenziehende Akzeptorgruppen (A) entweder direkt oder über Vinyleneinheiten (π -Brücke) elektronisch miteinander gekoppelt sind. Die verwendeten Charakterisierungsmethoden umfaßten die Kristallstrukturanalyse, NMR-, IR- und UV-vis-Spektroskopie sowie die Cyclovoltammetrie. Die erhaltenen Daten sollten in erster Linie mit der Donator-Akzeptor-Wechselwirkung im Grundzustand der Moleküle korreliert werden. Diese Ergebnisse sollten dann durch die Werte der ersten Hyperpolarisierbarkeit β evaluiert werden, die mittels hyper-Rayleigh-Streuungsmethode (HRS) bestimmt wurden

Als Donatoren in den sesquifulvalenartigen D- π -A-Komplexen wurden (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -cyclobutadien)cobalt-Einheiten verwendet, deren CBD-Liganden zusätzlich para-X-modifizierte Arylsubstituenten X (X = H, Cl, CH₃, OCH₃, N(CH₃)₂) trugen. Über diese Substituenten sollten die elektronischen Eigenschaften des Donators gesteuert werden. Die Koordination der CBD-Einheiten gelang durch Cyclodimerisierung entsprechender Tolane am (η^5 -Cyclopentadienyl)cobalt-Halbsandwichkomplex. Die Darstellung der substituierten Diphenylacetylene erfolgte über Pd-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen. Lediglich die Darstellung des Tolans Bis-(4-trifluormethylphenyl)ethin (**7**) ist bis jetzt trotz vieler Variationen nicht in ausreichender Menge gelungen. Die (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^3 -cyclopropenylium)nickel-Sandwichkomplexe wurden durch die direkte Addition von Triphenylcyclopropenyliumbromid- oder chlorid an einen Nickel-Pyridin-Komplex erhalten. Als Brückenfragment wurden Ethyleneinheiten eingeführt, deren Anzahl mit Hilfe der Wittig-Oxopropenylierung und Wittig-Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion verändert wurde. Die zweite Reaktion konnte wegen der hohen Stabilität der Edukte und Produkte mittels der PTC durchgeführt werden. Durch eine Hydridabstraktion wurde als Akzeptorfragment ein Tropyliumring dargestellt, dessen Stärke durch die zusätzliche Addition von Metall-Ligandgruppen (Cr(CO)₃, RuCp⁺, RuCp^{*+}) verändert wurde. Daneben fungiert auch die (η^6 -Cycloheptatrienyl)(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium-Einheit als Akzeptor. Allerdings fand bei der Darstellung von mononuklearen Cobalttropyliumkomplexen mit stark elektronenschiebenden Phenylsubstituenten (X = OCH₃, N(CH₃)₂), mit drei Ethyleneinheiten als Brückenfragment und dem Nickelkomplex **57** (X = H, n = 1) eine Oxidation statt einer Hydridabstraktion statt. Bei den CHT-Cobaltverbindungen **54**, **55** (X = OCH₃, N(CH₃)₂, n = 1, ML_m = RuCp⁺) und dem analogen Nickelkomplex **59** (X = H, n = 1, ML_m = RuCp⁺) bildete sich durch die RuCp-

Gruppe eine planare Chiralität im sesquifulvalenartigen Ligandsystem aus, die sich durch unterschiedliche NMR-Signale der Isomere äußert.

Die Formylgruppe der Vorstufen **12** - **16**, **22** und **25** ($X = \text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$ / $X = \text{H}$, $n = 1, 2$) sollte als Sonde für den elektronenliefernden Charakter der Komplexeinheit dienen. Doch weder die kristallographischen, noch die NMR- und IR-spektroskopischen Analysen zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Donatorstärke von den elektronischen Eigenschaften der Phenylsubstituenten X. Lediglich aus den cyclovoltammetrischen Messungen läßt sich erkennen, daß die Lage der quasireversiblen 1-Elektron-Oxidation mit Werten zwischen 0 und 800 mV ganz erheblich von den elektronischen Einflüssen der Substituenten X abhängt. Auch der Einbau von Vinyleneinheiten zwischen der Cp- und Formylgruppe verändert deutlich die Lage des Oxidationspotentials $E_{1/2}$.

Nur von den Tropyliumkomplexen **34** ($X = \text{H}$, $n = 0$) und **39** ($X = \text{CH}_3$, $n = 1$) sind Kristallstrukturen erhalten worden, die in ihren Strukturdaten aber keine Abhängigkeit von den Phenylsubstituenten X oder der Anzahl an Ethyleneinheiten zeigen. Wegen der geringen Güte der Strukturanalysen lassen sich keine Aussagen bezüglich der DA-Wechselwirkung im Grundzustand der Moleküle machen.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen ergeben, daß in der Rangfolge der Akzeptorgruppen $\text{Cr}(\text{CO})_3 < \text{RuCp}^{*+} < \text{---} \approx \text{RuCp}^+$ die Kopplungskonstanten 3J der Vinyleneinheit abnehmen bzw. die DA-Wechselwirkung zunimmt. Solche Abhängigkeiten lassen sich aber bei der Variation der Phenylsubstituenten X und der Anzahl an Ethyleneinheiten n nicht ausmachen. Die cyclovoltammetrischen Messungen aller mono- und dikationischen Tropyliumverbindungen zeigten generell eine quasireversible oder irreversible 1-Elektron-Oxidation des Donatorfragments, während das Akzeptorfragment eine irreversible 1-Elektron-Reduktion aufwies. Die Potentialdifferenz ΔE kann dabei mit gewissen Einschränkungen als Maß für die Anregungsenergie ΔE_{CT} zwischen dem HOMO und LUMO eines Moleküls dienen. Wie erwartet, läßt sich aus den ΔE -Werten einerseits erkennen, daß der Ladungsausgleich im Grundzustand der Moleküle mit steigender Donator- und Akzeptorstärke zunimmt und andererseits, daß die DA-Wechselwirkung mit steigender Anzahl an Ethyleneinheiten abnimmt.

In den UV-vis-Spektren ließen sich ein höherenergetischer Übergang (LA-CT) und ein niederenergetische Übergang (DA-CT) ausmachen. Beide Banden zeigen für die monokationischen Verbindungen **34** - **36** ($X = \text{H}$, $n = 0 - 2$), **38** ($X = \text{Cl}$, $n = 1$) und **39** ($X = \text{CH}_3$, $n = 1$) ein recht großes negatives solvatochromes Verhalten, was wiederum ein Maß für die Polarisierbarkeit des Moleküls bildet. Allerdings deuten die Werte der negativen Solvatochromie bei den Komplexen

35 und **39** auf eine Umkehr des Dipolmoments nach der elektronischen Anregung hin. Durch die Erhöhung der Bindungslänge bei **34** - **36** ($X = H$, $n = 0 - 2$) werden beide Banden bathochrom verschoben, wobei sich der DA-CT-Übergang einer Energiegrenze nähert, die einer Merocyanin-Struktur entspricht. Die dikationischen Cobaltverbindungen **42** - **46** ($X = H$, $n = 0$ / $X = H, Cl, CH_3$, $n = 1$) zeigen eine hypsochrome Verschiebung der Banden. Dieser Widerspruch zwischen den CV- und UV-vis-Daten läßt sich mit der Ausbildung neuer Grenzorbitalen durch die Komplexierung erklären, d.h., daß vermutlich unterschiedliche Orbitale für die CT-Übergänge und das Redoxverhalten verantwortlich sind.

Die dinuklearen CHT-Verbindungen **51** - **55** ($X = H, Cl, CH_3, OCH_3, N(CH_3)_2$, $n = 1$, $ML_m = RuCp^+$) lassen weder mit Hilfe der NMR-Spektroskopie, noch durch die negative solvatochrome Verschiebung der einzigen Absorptionsbande (DA-CT) im UV-vis-Spektrum eine deutliche Abhängigkeit von den elektronischen Einflüssen der Phenylsubstituenten X erkennen. Lediglich bei der Potentialdifferenz ΔE zwischen der quasireversiblen 1-Elektron-Oxidation und der irreversiblen 1-Elektron-Reduktion, die am $RuCp$ -Fragment lokalisiert ist, läßt eine Korrelation mit den Parasubstituenten X ausmachen.

Die Donatorstärke der Formylverbindung **56** ($X = H$) liegt gemäß den cyclovoltammetrischen und IR-spektroskopischen Analysen in der Größenordnung der Cobaltkomplexe **15** ($X = OCH_3$) und **16** ($X = N(CH_3)_2$). Die Verbindung **59** ($X = H$, $n = 1$, $ML_m = RuCp^+$) zeigt schließlich gemäß aller spektroskopischen Untersuchungen eine gewisse DA-Wechselwirkung im Grundzustand.

Die NLO-Aktivität der Verbindungen wurde generell mit Hilfe des HRS-Verfahrens gemessen. Aus dem Wert der ermittelten ersten Hyperpolarisierbarkeit β wurde dann mittels Zwei-Niveau-Modell die statische Hyperpolarisierbarkeit β_0 errechnet, da sich das Absorptionsmaximum λ_{max} der Komplexe in der Nähe der Resonanzfrequenz 2ω befindet, und damit zu einer überhöhten Resonanzverstärkung führt. Generell wurde für die Berechnung der β_0 -Werte nur der niederenergetische DA-CT-Übergang verwendet, da bei einem Einbezug beider CT-Übergänge das Drei-Niveau-Modell verwendet werden müßte.

Allerdings wurde bei allen Verbindungen bis auf Komplex **59** im Bereich um 532 nm Fluoreszenz induziert durch Zwei-Photonen-Absorption festgestellt. Die Ermittlung der Fluoreszenz erfolgte dabei durch den Einsatz von Interferenzfiltern mit unterschiedlichen Transmissionen. Folglich ist eine vergleichende Diskussion der β_0 -Werte wegen des bis jetzt noch nicht zu quantifizierenden Fluoreszenzanteils unmöglich. Auch die Verwendung einer anderen Einstrahlwellenlänge (1500 nm) erbrachte kein Ergebnis.

5.1 Summary

The objective of this work was to synthesize and characterize cationic, dipolar organometallic nonlinear optical chromophores (NLO) containing electron donor (D) and electron acceptor (A) groups which are coupled either directly or via a different number of ethylenic spacers (π -bridge). The employed methodologies to investigate all the compounds include X-ray diffraction studies, NMR-, IR- and UV-vis spectroscopy and especially cyclovoltammetry. Afterwards, it should be attempted to find any correlations between the collected data and the donor-acceptor-interaction in the ground state of the molecules. Finally, these results should be evaluated according to the values of the first hyperpolarizability β which were measured by hyper-Rayleigh-scattering technique (HRS).

The new sesquifulvalene-type D- π -A-complexes have a (η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -cyclobutadiene)cobalt moiety as a donor group. The cyclobutadiene (CBD) fragments themselves are substituted by four phenyl ligands carrying different substituents X at para position (X = H, Cl, CH₃, OCH₃, N(CH₃)₂). The electronic properties of these donor groups were modified by the electronic effects of the p-substituents X. The coordinated CBD fragment was succeeded by the cyclodimerisation of different tolanes with the (η^5 -cyclopentadienyl)cobalt half-sandwich complex. The preparation of these organic ethynes took place by means of palladium-catalyzed cross-coupling reactions. However, until now it has not been possible to prepare bis(4-trifluoromethylphenyl)ethyne despite attempting a lot of published varieties. The analogue (η^5 -cyclopentadienyl)(η^3 -cyclopropenylium)nickel moiety was received by a direct addition of triphenylcyclopropenyliumbromide or -chloride on a nickel-pyridine complex. The *Wittig-oxopropenylation* and *Wittig-Horner-Wadsworth-Emmons* reaction were used to introduce different numbers n of ethylene units. The second kind of reaction was largely executed by the phase-transfer catalysis because of the immense stability of the starters and products. The cationic tropylium moiety was prepared by hydride abstraction and acts as the acceptor, the strength of which was modified by additional coordination of metal ligands ML_m (ML_m = Cr(CO)₃, RuCp⁺, RuCp^{*+}). Also the (η^6 -cycloheptatrienyl)(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium moiety acts as another possible acceptor. Indeed this kind of hydride abstraction did not occur if compounds were used with strong electron donating phenyl substituents (X = OCH₃, N(CH₃)₂), with three ethylene units and the nickel compound **57** (X = H, n = 1). It is supposed that the trityl salt acts as an oxidising reagent. The NMR-spectra of the cycloheptatriene (CHT) cobalt complexes **54**, **55** (X = OCH₃, N(CH₃)₂, n = 1, ML_m = RuCp⁺) and the analogue nickel compound **59** (X = H, n = 1,

$ML_m = RuCp^+$) show different proton signals for the diastereomeres because of the planar chirality of the sesquifulvalene-type ligand system which is coordinated by the $RuCp$ group.

The formyl group of the complexes **12 - 16**, **22** and **25** ($X = H, Cl, CH_3, OCH_3, N(CH_3)_2 / X = H, n = 1, 2$) was intended to be a probe for the electron donating character of the donor. But neither the X-ray structure analysis nor the NMR- and IR-spectroscopic investigations show any real correlation of the donor strength towards the electronic influence of the substituents X. Only the electrochemical data demonstrate that the position of the quasi-reversible 1-electron-oxidation ranging between 0 and 800 mV is shifted depending on the electronic effect of the phenyl substituents X. Additionally, also the introduction of different numbers of ethylene units between the Cp- and formyl fragment strongly affects the position of the oxidation potential $E_{1/2}$.

Crystal structures were only kept from the monocationic tropylium complexes **34** ($X = H, n = 0$) and **39** ($X = CH_3, n = 1$). However, there is no correlation observed between the crystal data and any structural variations. So it is impossible to make any conclusions referring to the donor-acceptor-interaction in the ground state because of the bad quality of the X-ray structure analysis. From the ethylene coupling constants 3J of the NMR spectroscopic data of the mono- and dicationic species can be inferred that the DA-interaction increases in a row of the acceptor groups $Cr(CO)_3 < RuCp^{*+} < \text{---} \approx RuCp^+$. Such a correlation is not observed by varying the substituents X or the number of π -linker units.

The cyclic voltammetry studies of all mono- and dicationic tropylium compounds reveal a quasi-reversible or irreversible 1-electron-oxidation for the cobalt fragment whereas the acceptor moiety show an irreversible 1-electron-reduction. Including some restrictions the potential difference ΔE can be used as a measure for the charge-transfer (CT) energy ΔE_{CT} between the HOMO and the LUMO of the molecule. As expected all ΔE -values clarify that the charge compensation in the ground state of the molecules increases if the donor or acceptor strength gets stronger. Again as already emphasised the DA-interaction decreases if the number of π -linker units increases.

The UV-vis spectra of the tropylium species show two absorption bands. The high energy band is assigned to a ligand-acceptor-CT transition whereas the donor-acceptor-CT transition occurs at lower energies. Both absorption bands of the mononuclear cobalt compounds **34 - 36** ($X = H, n = 0 - 2$), **38** ($X = Cl, n = 1$) and **39** ($X = CH_3, n = 1$) show strong negative solvatochromic behaviour which is a first indication of the polarizability of a molecule in general. By all means the values of the negative solvatochromism of the mononuclear complexes **35** and **39** suggest a

reversal of the dipole moment after the electronic excitation. According to the CT energy in a row of **34** to **36** the DA-CT band is shifted to an energy minimum which can be assigned to merocyanine structure of the molecule. In contrast to the general theory and the results of the cyclic voltammetry measurements both CT bands of the dicationic cobalt complex **42** - **46** ($X = H$, $n = 0$ / $X = H, Cl, CH_3$, $n = 1$) show a hypsochromic behaviour. This inconsistency of different energy shifts can be explained by the formation of some new frontier orbitals at these bimetallic species. This means that different orbitals are obviously responsible for the CT transition and redox behaviour.

The dinuclear CHT compounds **51** - **55** ($X = H, Cl, CH_3, OCH_3, N(CH_3)_2$, $n = 1$, $ML_m = RuCp^+$) suggest neither the NMR-spectroscopic data nor the blue-shift of the only donor-acceptor-CT transition in the UV-vis spectra any real dependence on the electronic effects of the phenyl substituents X . Only the potential difference ΔE between the oxidation potential $E_{1/2}$ (quasi-reversible 1-electron-oxidation) and the reduction potential E_{pc} (irreversible 1-electron-reduction), localised on the (η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium fragment, indicate some of this pronounced behaviour.

The spectroscopic and electrochemical study predicts almost the same donor strength for the nickel formyl complex **56** ($X = H$) than for the analogue cobalt compounds **15** ($X = OCH_3$) and **16** ($X = N(CH_3)_2$). Finally, the possible nickel NLO-chromophore **59** ($X = H$, $n = 1$, $ML_m = RuCp^+$) show a little bit of donor-acceptor interaction in the ground state.

The investigations for the NLO activity were recorded by HRS technique. After determining the first hyperpolarizability β the value of the resonance free static hyperpolarizability β_0 is calculated by the two-level-model because the absorption maximum λ_{max} of the complex at the resonance frequency 2ω leads to a strong resonance enhancement of β . All tropylium complexes have both CT transitions taking part in the NLO effect, although only the low-energy transition is used for these calculations because taking both needs the three-level-model for the calculation.

In order to check every compound for fluorescence induced by two-photon-absorption, several bandpass filters with peak-transmittances at different wavelengths were introduced in front of the photomultiplier. In conclusion, you can be said that every compound are fluorescent in the proximity of the HRS signal instead of complex **59**. So as a consequence, it is impossible to discuss the β_0 -values because the part of the fluorescence on the HRS signal has not been determined as yet. Even an attempted irradiation at other wavelength (1500 nm) did not provide any results.

6. Synthese

Alle Reaktionen mit hydrolyse- und luftempfindlichen Verbindungen wurden in der Standard-Schlenktechnik unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet. Dichlormethan, Acetonitril und Nitromethan wurden über Calciumhydrid, Diethylether, Tetrahydrofuran, n-Hexan und Toluol wurden über Natrium / Kalium getrocknet und von Sauerstoff befreit.

In Bezug auf einige Reaktionen mit Benzol als Lösungsmittel wurde eine Ersatzstoffprüfung durchgeführt. Allerdings konnten die Ergebnisse mit anderen aromatischen Lösungsmitteln nicht bestätigt werden.

Etliche Substanzen sind mit Dichlormethan kontaminiert, das sich weder durch Trocknung im Hochvakuum noch durch Kristallisation entfernen läßt und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dementsprechend zu verifizieren ist.

Zur Analyse der Verbindungen wurden folgende Spektrometer verwendet:

NMR: Varian Gemini 200 BB; Bruker AM 360 (alle Messungen bei RT relativ zu TMS)

IR: Perkin-Elmer Modell 325

UV-vis: Perkin-Elmer Modell 554

Elementaranalyse: Heraeus Elementaranalysator CHN-O-Rapid

Massenspektrometrie: Finnigan MAT 311 A (EI-MS), 70-250S VG Analytical (FAB-MS)

Cyclovoltammetrie: Amel 5000 (Lösungsmittel: CH_2Cl_2 bzw. CH_3NO_2 , Referenzelektrode: Ag/AgCl, Hilfselektrode: Platin-Elektrode, Leitsalz: 0.4 M TBAP, Standardreferenz: $\text{Fc}^{0/+1}$)

hyper-Rayleigh-Streuungsmessung: Nd:YAG-Laser (Coherent Infinity 40-100, 1064 nm, 3.5 ns, 20 Hz), Impulsenergie: 100 mJ, Lösungsmittel: CH_2Cl_2 und CH_3NO_2 , Referenzsubstanz: p-Nitroanilin in CH_2Cl_2 ($\beta = 21.6 \times 10^{-30}$ esu) und CH_3NO_2 ($\beta = 34.6 \times 10^{-30}$ esu)

Röntgenstrukturanalyse: Hilger & Watts (Mo- K_α -Strahlung, 173 K), Syntex (Mo- K_α -Strahlung, RT)

Die nachfolgenden Verbindungen sind entsprechend den aufgeführten Vorschriften dargestellt und untersucht worden:

1-Formylcyclopentadienylnatrium^[147], 1-Formylcyclopentadienylthallium^[148], Tris(triphenylphosphin)cobaltchlorid^[93], p-Dimethylaminoiodbenzol^[149], Tetrakis(triphenylphosphin)palladium^[150], 1-(4-Trifluormethylphenyl)propin (**10**)^[81], 4,4'-Bistrifluormethylbenzophenon (**11**)^[151], Bariummanganat^[101], (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -tetraphenylcyclobutadien)cobalt (**19**)^[90], (η^5 -

Chloromercuricyclopentadienyl)(η^4 -tetraphenylcyclobutadien)cobalt (**20**)^[90], (η^5 -Lithiocyclopentadienyl)(η^4 -teraphenylcyclobutadien)cobalt (**21**)^[90], Cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-ylmethylphosphonsäurediethylester^[98], *E*-Diethylphosphonobutensäuremethylester^[99], 1,3-Dioxolan-2-ylmethyltriphenylphosphoniumbromid^[104], Dichloromethylphosphonsäurediethylester^[77c], [Cyclohepta-1',3',6'-trien-1'-ylmethyltriphenylphosphonium]tetrafluoroborat^[66e], Methylcycloheptatrien^[145], Methyltropyliumhexafluorophosphat^[145], Trityltetrafluoroborat^[152], Tritylhexafluorophosphat^[152], Di- μ -chlorobis{chloro(η^6 -benzol)ruthenium}^[153], [Trisacetonitril(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium]hexafluorophosphat^[132], [Trisacetonitril(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium]hexafluorophosphat^[154], Tropyliumhexafluorophosphat^[155], Tricarbonyl(trispropionitril)chrom^[156], Triphenylcyclopropenyliumbromid^[141], Triphenylcyclopropenyliumchlorid^[141], Bis{carbonyl(μ -bromo)(η^3 -triphenylcyclopropenylium)nickel}^[142], Bis{carbonyl(μ -chloro)(η^3 -triphenylcyclopropenylium)nickel}^[142], Dipyridin(bromo)(η^3 -triphenylcyclopropenylium)nickel^[143], Dipyridin(chloro)(η^3 -triphenylcyclopropenylium)nickel^[143]

6.1 Versuche zur Darstellung von Bis(4-trifluormethylphenyl)ethin (**7**)

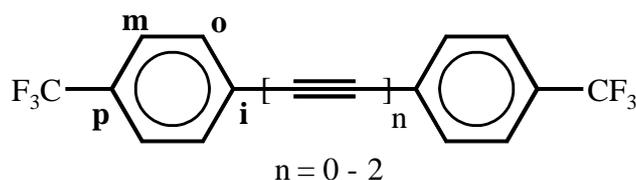


Abbildung 6.1: Bezeichnung der Phenyleinheit

6.1.1

4-Trifluorphenylethin (150 mg, 0.90 mmol) wird in THF (5 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird bei -70 °C eine 15 %-ige n-BuLi-Lösung in Hexan (0.55 ml, 1.80 mmol) zugetropft. Nach 15 min Rühren wird das Zinkchlorid-THF-Addukt (0.50 g, 1.80 mmol) gelöst in THF (2 ml) hinzugegeben. Die gelbe Lösung wird nun 15 min bei RT gerührt und dann mit 4-Brombenzotrifluorid (0.13 ml, 0.90 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (55 mg, 0.045 mmol) suspendiert in THF (2 ml) versetzt. Die rotbraune Lösung wird 1h bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch eine Säulenfiltration gereinigt (Al₂O₃ neutral, 5 % Wasser, Eluent: Hexan).

Gemäß der spektroskopischen Untersuchungen handelt es sich um das Homokupplungsprodukt 1,4-Bis(4-trifluormethylphenyl)butadiin (**8**)

Ausbeute: 150 mg (0.44 mmol) weißer Feststoff (100 %)

6.1.2

4-Brombenzotrifluorid (0.30 ml, 2.20 mmol) und 2-Methylbut-3-in-2-ol (0.22 ml, 2.20 mmol) werden in Benzol (4 ml) gelöst. Es kommen Triethylbenzylammoniumchlorid (17 mg, 0.073 mmol) als Phasentransferkatalysator, Kupferiodid (21 mg, 0.11 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (134 mg, 0.11 mmol) hinzu. Schließlich werden 5 M Natronlauge (4 ml) addiert. Das Zweiphasensystem wird über Nacht bei RT gerührt. Dann wird abermals 4-Brombenzotrifluorid (0.30 ml, 2.20 mmol) dazugegeben und die Lösung 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach der Trennung der beiden Phasen wird die wäßrige Phase mit Diethylether (20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch eine Säulenchromatographie wird das Rohprodukt gereinigt (Kieselgel 60, Eluent: Hexan / Dichlormethan 5 : 1).

Es wird erneut nur das Homokupplungsprodukt 1,4-Bis(4-trifluormethylphenyl)butadiin (**8**) erhalten.

Ausbeute: 100 mg (0.30 mmol) weißer Feststoff (13.4 %)

6.1.3

4-Trifluorphenylethin (200 mg, 1.18 mmol) und 4-Brombenzotrifluorid (0.16 ml, 1.18 mmol) werden in Benzol (4 ml) gelöst und mit Triethylbenzylammoniumchlorid (12 mg, 0.06 mmol) als Phasentransferkatalysator, Kupferiodid (11 mg, 0.05 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (70 mg, 0.06 mmol) versetzt. Schließlich werden 5.5 M Natronlauge (3 ml) addiert. Das Zweiphasensystem wird 2 d bei RT gerührt. Nach der Trennung der beiden Phasen wird die wäßrige Phase mit Diethylether (20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Säulenchromatographie wird das Rohprodukt gereinigt (Al₂O₃ neutral, 5 % Wasser, Eluent: Hexan).

Als Endprodukt wird erneut das Homokupplungsprodukt 1,4-Bis(4-trifluormethylphenyl)butadiin (**8**) isoliert.

Ausbeute: 200 mg (0.59 mmol) weißer Feststoff (100 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 7.64 (d, ³J = 2.93 Hz, 4 H, H_o), 7.66 (d, ³J = 2.93 Hz, 4 H, H_m)

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 75.72, 81.27 (C≡C), 124.21 (q, ¹J = 272.60 Hz, CF₃), 125.80 (q, ³J = 3.42 Hz, C_m), 128.88 (C_i), 131.26 (q, ²J = 33.33 Hz, C_p), 133.28 (C_o)

Smp.: 155-159 °C

IR: (KBr, cm⁻¹): 1615 (C=C), 1321 (CF_{as}), 1138 (CF_s), 841 (CH)

EI-MS: (m/z, %): 338 (100)[M⁺], 319 (12)[M⁺-F], 269 (6)[M⁺-CF₃], 199 (2)[M⁺-2CF₃]

6.1.4

Magnesiumspäne (243 mg, 10 mmol) werden in einem Diethylether-THF-Gemisch (1 : 1, 16 ml) suspendiert. Nach der langsamen Zugabe von 4-Brombenzotrifluorid (0.30 ml, 2.20 mmol) bei 0 °C wird die *Grignard*-Reaktion durch ein paar Tropfen 1,2-Dichlormethan initiiert.

Nachdem sich das gesamte Magnesium aufgelöst hat, wird der Rest vom 4-Brombenzotrifluorid (1.10 ml, 7.80 mmol) gelöst im Diethylether-THF-Gemisch (1 : 1, 36 ml) bei 0 °C zugetropft. Die rotbraune Lösung wird 0.5 h bei RT gerührt. Anschließend werden bei 5 °C Cobaltdichlorid (325 mg, 2.50 mmol) und Tetrachlorethen (5.20 ml, 50 mmol) hinzugegeben. Die braune Lösung wird nun 6 h unter Rückfluß erhitzt. Daraufhin wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Diethylether (200 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das rote Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Al₂O₃ neutral, 5 % Wasser, Eluent: Hexan).

Anhand der spektroskopischen Untersuchungen läßt sich feststellen, daß es sich bei dem Produkt um 4,4'-Bis(trifluormethyl)biphenyl (**9**) handelt.^[85]

Ausbeute: 660 mg (2.27 mmol) gelb-weißer Feststoff (22.8 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 7.74 (s, 8 H, Arom.-H_{o,m})

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 124.70 (q, ¹J = 271.75 Hz, CF₃), 126.27 (q, ³J = 3.42 Hz, C_m), 128.10 (C_o), 143.66 (q, ²J = 32.46 Hz, C_p), 143.66 (C_i)

Smp.: 86 °C, **Lit.:** 89 °C

IR: (KBr, cm⁻¹): 3079, 3050 (CH), 1617 (C=C), 1321 (CF_{as}), 1134 (CF_s), 826 (CH)

EI-MS: (m/z, %): 290 (100)[M⁺], 271 (17)[M⁺-F], 175 (1)[M⁺-6F], 152 (7)[M⁺-2CF₃]

6.1.5.1

Molybdänhexacarbonyl (7 mg, 0.03 mmol), 1-(4-Trifluormethylphenyl)-2-(trimethylsilyl)ethin (300 mg, 1.20 mmol) und p-Chlorphenol (23 mg, 0.18 mmol) werden in p-Xylol (4 ml) gelöst und bei 150 °C 2 d unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anhand der dünnschichtchromatographischen Untersuchungen kann keinerlei Umsetzung festgestellt werden (Al₂O₃ neutral, Eluent: Hexan).

6.1.5.2

Molybdänhexacarbonyl (10 mg, 0.04 mmol), 1,4-Bis(4'-trifluormethylphenyl)butadiin (**8**) (100 mg, 0.30 mmol) und p-Chlorphenol (12 mg, 0.09 mmol) werden in 1,2-Dichlorbenzol (4 ml) gelöst. Die braune Lösung wird 11 h unter Rückfluß erhitzt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein polymeres Rohprodukt zurück, das laut dünnschicht-

chromatographischer Untersuchung kein gewünschtes Produkt enthält (Al_2O_3 neutral, Eluent: Hexan).

6.1.5.3

Molybdänhexacarbonyl (8 mg, 0.03 mmol), 1-(4-Trifluormethylphenyl)propin (**10**) (110 mg, 0.60 mmol) und p-Chlorphenol (23 mg, 0.18 mmol) werden in 1,2-Dichlorbenzol (4 ml) gelöst. Die Lösung wird 7 h unter Rückfluß erhitzt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Al_2O_3 neutral, 5 % Wasser, Eluent: Hexan).

Das Rohprodukt enthält gemäß den $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen u.a. das Produkt **7**.^[81]

Ausbeute: 5 mg unsauberes Rohprodukt

6.1.6

Eine 1.5 M n-BuLi-Lösung in Hexan (0.25 ml, 0.40 mmol) wird in THF (0.4 ml) gelöst, auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 1,1,3,3-Hexamethyldisilazan (75 mg, 0.46 mmol) versehen. Nach der Erwärmung auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ wird abermals auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und die Lösung mit Dichloromethylphosphonsäurediethylester (89 mg, 0.44 mmol) und 4,4'-Bistrifluormethylbenzophenon (**11**) (114 mg, 0.52 mmol) gelöst in THF (1 ml) versetzt. Die Lösung wird 10 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und über 30 min hinweg auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Dann wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eine 1.5 M n-BuLi-Lösung in Hexan (0.75 ml, 1.20 mmol) zugegeben und die Lösung erneut über 30 min auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Das tiefbraune Reaktionsgemisch wird mit Wasser (10 ml) versetzt und mit Diethylether (30 ml) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 2 M Salzsäure (5 ml) und Wasser (10 ml) gewaschen. Dann folgt die Trocknung über Magnesiumsulfat. Schließlich wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Al_2O_3 neutral, 5 % Wasser, Eluent: Pentan).

In der ersten Fraktion befindet sich das Produkt **7** in sehr geringer Ausbeute.^[81]

Ausbeute: 5 mg unsauberes Produkt **7**

6.1.7.1

In DMSO (4 ml) werden Bis(4-chlorphenyl)ethin (**2**) (100 mg, 0.40 mmol), Natriumtrifluoracetat (435 mg, 3.20 mmol) und Kupferiodid (304 mg, 1.60 mmol) suspendiert. Die Lösung wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, dabei fällt lediglich rotes Kupferoxid aus und es findet gemäß

dünnschichtchromatographischer Untersuchungen keine Reaktion statt (Al_2O_3 neutral, Eluent: Hexan).

6.1.7.2

In DMAC (4 ml) werden Bis(4-bromphenyl)ethin (**6**) (100 mg, 0.30 mmol), Natriumtrifluoracetat (326 mg, 2.40 mmol) und Kupferiodid (228 mg, 1.40 mmol) suspendiert. Die Lösung wird 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Diethylether (250 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Al_2O_3 neutral, 5 % Wasser, Eluent: Pentan).

Man erhält ein Produktgemisch aus drei Komponenten, von denen eines das Produkt **7** darstellt. Durch Umkristallisation aus Pentan kann die Verbindung **7** lediglich angereichert werden.^[81]

Ausbeute: 30 mg unsauberes Produkt **7**

6.2 Allgemeine Darstellung der Formylcyclopentadienyl-Cobalt-Komplexe als Donatorvorstufen; $\{(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_4\text{CBD}\}\text{CoCpCHO}$; X = H, Cl, CH_3 , OCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$

Tris(triphenylphosphin)cobaltchlorid wird in Toluol suspendiert und mit einem Äquivalent Formylcyclopentadienylnatrium gelöst in THF versetzt. Die Lösung wird 0.5 h bei RT gerührt und färbt sich dabei rot. Dann werden zwei Äquivalente des jeweiligen Tolans gelöst in Toluol addiert. Die Lösung wird 2.5 h bis 8 h unter Rückfluß erhitzt. Das Ende der Reaktion läßt sich dünnschichtchromatographisch bestimmen. Schließlich wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

6.2.1 (η^5 -Formylcyclopentadienyl)(η^4 -tetraphenylcyclobutadien)cobalt (**12**)^[90]

Tris(triphenylphosphin)cobaltchlorid (1.88 g, 2 mmol) in Toluol (10 ml), Formylcyclopentadienylnatrium (232 mg, 0.20 mmol) in THF (5 ml), Diphenylethin (**1**) (785 mg, 0.40 mmol) in Toluol (20 ml), 6 h unter Rückfluß, Säulenchromatographie: Al_2O_3 neutral, 5 % Wasser, Eluent: Toluol / Hexan 2 : 1.

Ausbeute: 700 mg (1.37 mmol) orange-roter Feststoff (67.5 %)

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CD_2Cl_2 , δ in ppm): 4.91 (pt, $^3J = 2.00$ Hz, 2 H, Cp), 5.22 (pt, $^3J = 2.00$ Hz, 2 H, Cp), 7.23-7.30 (m, 12 H, $\text{H}_{\text{m,p}}$), 7.41-7.45 (m, 8 H, H_o), 9.30 (s, H, CHO)

$^{13}\text{C-NMR}$: (50 MHz, CD_2Cl_2 , δ in ppm): 77.55 (CBD), 83.43 (Cp), 89.02 (Cp), 92.97 ($\text{C}_q\text{-Cp}$), 127.34 (C_p), 128.52 (C_m), 129.17 (C_o), 135.25 (C_i), 190.98 (CHO)

Smp.: 186 °C; **Lit.:** 189-190 °C

IR: (KBr, cm^{-1}): 3079, 3057, 3026 (CH_{Ph}), 1683 ($\text{C}=\text{O}$), 1596, 1499, 1444 ($\text{C}=\text{C}_{\text{Ph}}$), 1391 (CHO), 1155, 1026 ($\text{C}=\text{C}_{\text{Cp}}$), 744, 707 (CH)

6.2.2 (η^5 -Formylcyclopentadienyl)(η^4 -tetrakis(4-chlorphenyl)cyclobutadien)cobalt (13)

Tris(triphenylphosphin)cobaltchlorid (538 mg, 0.61 mmol) in Toluol (5 ml), Formylcyclopentadienylnatrium (70 mg, 0.61 mmol) in THF (5 ml), Bis(4-chlorphenyl)ethin (**2**) (300 mg, 1.22 mmol) in Toluol (15 ml), 2.5 h Rückfluß, Säulenchromatographie: Al_2O_3 neutral, 5 % Wasser; Eluent: Toluol / Hexan 2 : 1.

Ausbeute: 200 mg (0.31 mmol) orange-roter Feststoff (51 %)

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CD_2Cl_2 , δ in ppm): 4.89 (pt, $^3\text{J} = 2.10$ Hz, 2 H, Cp), 5.22 (pt, $^3\text{J} = 2.10$ Hz, 2 H, Cp), 7.24 (d, $^3\text{J} = 8.79$ Hz, 8 H, H_m), 7.33 (d, $^3\text{J} = 9.03$ Hz, 8 H, H_o), 9.34 (s, H, CHO)

$^{13}\text{C-NMR}$: (50 MHz, CD_2Cl_2 , δ in ppm): 76.26 (CBD), 83.55 (Cp), 89.09 (Cp), 92.95 ($\text{C}_q\text{-Cp}$), 129.01 (C_m), 130.27 (C_o), 133.25 (C_i , Cp), 190.69 (CHO)

Smp.: 254 °C

IR: (KBr, cm^{-1}): 3108 (CH_{Ph}), 1680 ($\text{C}=\text{O}$), 1601, 1495, 1458 ($\text{C}=\text{C}_{\text{Ph}}$), 1397 (CHO), 1119, 1012 ($\text{C}=\text{C}_{\text{Cp}}$), 1081 (CCl), 827 (CH)

CHN: $\text{C}_{34}\text{H}_{21}\text{Cl}_4\text{CoO}$ (M = 646.1) ber.: C 63.19, H 3.28

gef.: C 63.08, H 3.41

EI-MS: (m/z, %): 647 (37), 645 (27)[$\text{M}^+(\text{Cl-Isotopenmuster})$], 124 (62)[CpCo^+], 58 (100) [Co^+]

6.2.3 (η^5 -Formylcyclopentadienyl)(η^4 -tetrakis(4-methylphenyl)cyclobutadien)cobalt (14)

Tris(triphenylphosphin)cobaltchlorid (442 mg, 0.50 mmol) in Toluol (6 ml), Formylcyclopentadienylnatrium (69 mg, 0.60 mmol) in THF (2 ml), Bis(4-methylphenyl)ethin (**3**) (200 mg, 1.00 mmol) in Toluol (3 ml), 4.5 h Rückfluß, Säulenchromatographie: Al_2O_3 neutral, 5 % Wasser, Eluent: Hexan / Diethylether 10 : 1.

Ausbeute: 165 mg (0.29 mmol) orange-roter Feststoff (60.2 %)

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CD_2Cl_2 , δ in ppm): 2.22 (s, 12 H, CH_3), 4.76 (pt, $^3\text{J} = 2.20$ Hz, 2 H, Cp), 5.08 (pt, $^3\text{J} = 2.20$ Hz, 2 H, Cp), 6.97 (d, $^3\text{J} = 8.10$ Hz, 8 H, H_m), 7.22 (d, $^3\text{J} = 8.10$ Hz, 8 H, H_o), 9.22 (s, H, CHO)

$^{13}\text{C-NMR}$: (50 MHz, CD_2Cl_2 , δ in ppm): 21.52 (CH_3), 77.40 (CBD), 83.19 (Cp), 88.97 (Cp), 92.90 ($\text{C}_q\text{-Cp}$), 128.98 (C_m), 129.17 (C_o), 132.28 (Cp), 137.15 (C_i), 191.06 (CHO)

Smp.: 258 °C

IR: (KBr, cm^{-1}): 3025 (CH)_{Ph}, 2918, 2856 (CH_3), 1680 ($\text{C}=\text{O}$), 1517, 1456 ($\text{C}=\text{C}$)_{Ph}, 1380 (CH_3), 1113, 1018 ($\text{C}=\text{C}$)_{Cp}, 817 (CH)

CHN: $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{CoO}$ ($M = 564.21$) (CH_2Cl_2) ber.: C 72.12, H 5.43

gef.: C 71.53, H 5.54

EI-MS: (m/z , %): 564 (100)[M^+], 471 (49)[{(4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$)₄CBD} Co^+], 358 (15)[M^+ -(4- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}$)₂]

6.2.4 (η^5 -Formylcyclopentadienyl)(η^4 -tetrakis(4-methoxyphenyl)cyclobutadien)cobalt (15)

Tris(triphenylphosphin)cobaltchlorid (370 mg, 0.42 mmol) in Toluol (6 ml), Formylcyclopentadienylnatrium (48 mg, 0.42 mmol) in THF (1.5 ml), Bis(4-methoxyphenyl)ethin (**4**) (200 mg, 0.84 mmol) in Toluol (2 ml), 8 h Rückfluß, Säulenchromatographie: Al_2O_3 neutral, 5 % Wasser, Eluent: Hexan / Diethylether 1 : 1.

Ausbeute: 74 mg (0.12 mmol) orange-roter Feststoff (28 %)

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CD_2Cl_2 , δ in ppm): 3.81 (s, 12 H, OCH_3), 4.85 (pt, $^3\text{J} = 2.10$ Hz, 2 H, Cp), 5.19 (pt, $^3\text{J} = 2.10$ Hz, 2 H, Cp), 6.78 (d, $^3\text{J} = 8.80$ Hz, 8 H, H_m), 7.36 (d, $^3\text{J} = 8.80$ Hz, 8 H, H_o), 9.31 (s, H, CHO)

$^{13}\text{C-NMR}$: (50 MHz, CD_2Cl_2 , δ in ppm): 55.59 (OCH_3), 76.99 (CBD), 82.99 (Cp), 88.80 (Cp), 92.65 ($\text{C}_q\text{-Cp}$), 113.99 (C_m), 127.37 (C_i), 130.20 (C_o), 158.91 (Cp), 191.15 (CHO)

Smp.: 208 °C

IR: (KBr, cm^{-1}): 3034, 3000 (CH)_{Ph}, 2952, 2931 (CH_3), 2833 (COCH_3), 1681 ($\text{C}=\text{O}$), 1606, 1515, 1459 ($\text{C}=\text{C}$)_{Ph}, 1389 (CH_3), 1109, 1031 ($\text{C}=\text{C}$)_{Cp}, 1246 (COCH_3), 809 (CH)

CHN: $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{CoO}_5$ ($M = 628.4$) ber.: C 72.60, H 5.29

gef.: C 71.69, H 5.42

EI-MS: (m/z , %): 629 (100)[M^+], 476 (6)[{(4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$)₄CBD} Co^+], 391 (8)[M^+ -(4- $\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{C}$)₂], 124 (10)[CpCo^+], 95 (20)[CpCHO^+], 58 (33)[Co^+]

6.2.5 (η^5 -Formylcyclopentadienyl)(η^4 -tetrakis(4-dimethylaminophenyl)cyclobutadien)cobalt (16)

Tris(triphenylphosphin)cobaltchlorid (210 mg, 0.23 mmol) in Toluol (2 ml), Formylcyclopentadienylnatrium (28 mg, 0.23 mmol) in THF (1 ml), Bis(4-dimethylaminophenyl)ethin (**5**) (120 mg, 0.46 mmol) in Toluol (7 ml), 5 h Rückfluß, Säulenchromatographie: Al_2O_3 neutral, 5 % Wasser, Eluent: Dichlormethan / Hexan 5 : 1.

Ausbeute: 72 mg (0.11 mmol) orange-roter Feststoff (46.5 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 2.95 (s, 24 H, N(CH₃)₂), 4.81 (pt, ³J = 1.90 Hz, 2 H, Cp), 5.32 (pt, ³J = 1.90 Hz, 2 H, Cp), 6.59 (d, ³J = 8.90 Hz, 8 H, H_m), 7.31 (d, ³J = 8.90 Hz, 8 H, H_o), 9.30 (s, H, CHO)

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 40.57 (N(CH₃)₂), 77.50 (CBD), 82.81 (Cp), 88.71 (Cp), 93.03 (C_q-Cp), 112.10 (C_m), 123.18 (C_i), 129.86 (C_o), 149.53 (C_p), 191.29 (CHO)

Smp.: 260 °C

IR: (KBr, cm⁻¹): 2852 (CH₃), 1674 (C=O), 1608, 1481, 1444 (C=C)_{Ph}, 1389 (CH₃), 1126, 1035 (C=C)_{Cp}, 1352 (CN), 817 (CH)

CHN: C₄₂H₄₅CoN₄O (M = 680.78) ber.: C 74.10, H 6.66, N 8.23

gef.: C 74.56, H 6.92, N 7.83

EI-MS: (m/z, %): 680 (100)[M⁺], 528 (9)[{(4-(CH₃)₂NC₆H₄)₄CBD}⁺], 57 (22)[Co⁺]

6.3 Allgemeine Darstellung vinyloger Formylcyclopentadienyl-Cobalt-Komplexe; {(C₆H₅)₄CBD}CoCp-*E*-(CH=CH)_nCHO; n = 1, 2

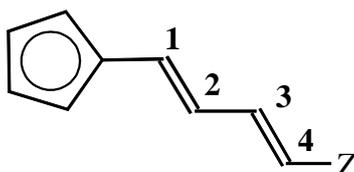


Abbildung 6.2: Bezeichnung der Ethyleneinheiten

6.3.1 *E*-3-{(η⁵-Cyclopentadiendiyl)(η⁴-tetraphenylcyclobutadien)cobalt}propensäureethylester (17)

Diethylphosphonoessigsäureethylester (94 mg, 0.42 mmol) wird bei 0 °C in Toluol (1.5 ml) gelöst und mit einer 1.5 M n-BuLi-Lösung in Hexan (0.26 ml, 0.42 mmol) versetzt. Die gelbe Lösung wird 1 h bei RT gerührt. Anschließend wird die Lösung erneut auf 0 °C gekühlt und mit einer Lösung von {(C₆H₅)₄CBD}CoCpCHO (**12**) (207 mg, 0.42 mmol) in Toluol (2 ml) versetzt. Der Reaktionsansatz wird 1 d bei RT gerührt und dabei dünnschichtchromatographisch kontrolliert (Kieselgel 60, Eluent: Hexan / Diethylether 1 : 1).

Nach der Hydrolyse wird mit Diethylether (60 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60, Eluent: Hexan / Diethylether 2 : 1).

Ausbeute: 179 mg (0.31 mmol) orange-roter Feststoff (76 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 1.26 (t, ³J = 7.14 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 4.09 (q, ³J = 7.14 Hz, 2 H, OCH₂CH₃), 4.79 (pt, ³J = 2.00 Hz, 2 H, Cp), 4.86 (pt, ³J = 2.00 Hz, 2 H, Cp), 5.57 (d, ³J = 15.75 Hz, H, H-2), 6.90 (d, ³J = 15.75 Hz, H, H-1), 7.22-7.27 (m, 12 H, H_{m,p}), 7.36-7.41 (m, 8 H, H_o)

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 14.67 (OCH₂CH₃), 60.23 (OCH₂CH₃), 76.67 (CBD), 82.89 (Cp), 86.44 (Cp), 91.88 (C_q-Cp), 117.13 (C-2), 126.84 (C_p), 128.40 (C_m), 129.10 (C_o), 135.64 (C_i), 139.81 (C-1), 166.63 (CO₂CH₂CH₃)

Smp.: 147 °C

IR: (KBr, cm⁻¹): 3080, 3057, 3025 (CH)_{Ph}, 2978, 2925 (CH₃), 1705 (C=O), 1631 (C=C), 1597, 1499, 1444 (C=C)_{Ph}, 1400 (CH₃), 1259 (CO), 1192 (CO), 1155, 1025 (C=C)_{Cp}, 978 (C=CH), 744, 705 (CH)

CHN: C₃₈H₃₁CoO₂ (M = 578.17) ber.: C 78.88, H 5.40

gef.: C 78.16, H 6.37

EI-MS: (m/z, %): 578 (100)[M⁺], 415 (78)[{(C₆H₅)₄CBD}Co⁺]

6.3.2 *E*-3-{(η⁵-Cyclopentadiendiyl)(η⁴-tetraphenylcyclobutadien)cobalt}-2-propen-1-ol (18)

{(C₆H₅)₄CBD}CoCp-*E*-(CH=CH)CO₂CH₂CH₃ (**17**) (80 mg, 0.14 mmol) wird in Toluol (2 ml) gelöst und bei -70 °C langsam mit einer 1 M Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung in Cyclohexan (0.28 ml, 0.28 mmol) versetzt. Nach 4 h Rühren bei -70 °C wird die gelbe Lösung hydrolysiert und mit Diethylether (60 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60, Eluent: Hexan / Diethylether 1 : 1).

Ausbeute: 74 mg (0.14 mmol) gelber Feststoff (100 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 3.76 (dd, ³J = 6.3 Hz, 4.15 Hz, 2 H, CH₂OH), 4.67 (pt, ³J = 2.10 Hz, 2 H, Cp), 4.70 (pt, ³J = 2.10 Hz, 2 H, Cp), 5.63 (dd, ³J = 15.90 Hz, 4.4 Hz, H, H-2), 5.74 (d, ³J = 15.63 Hz, H, H-1), 7.21-7.26 (m, 12 H, H_{m,p}), 7.38-7.43 (m, 8 H, H_o)

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 63.83 (CH₂OH), 75.66 (CBD), 81.45 (Cp), 84.25 (Cp), 94.89 (C_q-Cp), 124.23 (C-2), 126.23 (C_p), 128.24 (C-1, C_m), 129.15 (C_o), 136.34 (C_i)

Smp.: 160 °C

IR: (KBr, cm⁻¹): 3393 (OH), 3056 (CH)_{Ph}, 2923 (CH₂), 1654 (C=C), 1596, 1498, 1443 (C=C)_{Ph}, 1025 (C=C)_{Cp}, 1073 (CO), 964 (C=CH) 748, 698 (CH)

CHN: C₃₆H₂₉CoO (M = 536.16) ber.: C 80.57, H 5.45

gef.: C 80.05, H 5.89

EI-MS: (m/z, %): 536 (100)[M⁺], 519 (17)[{(C₆H₅)₄CBD}CoCp(CH=CH)CH₂⁺], 415 (37) [(C₆H₅)₄CBD}Co⁺]

6.3.3 *E*-3-{(η⁵-Cyclopentadiendiyl)(η⁴-tetraphenylcyclobutadien)cobalt}-2-propen-1-al (**22**)

6.3.3.1

Die Verbindung {(C₆H₅)₄CBD}CoCpHgCl (**20**) (193 mg, 0.27 mmol) wird in Hexan (20 ml) suspendiert und mit einer 1.5 M n-BuLi-Lösung in Hexan (0.18 ml, 0.28 mmol) versetzt. Die gelbe Lösung wird 1 h bei RT gerührt. Anschließend wird bei -70 °C eine Lösung von 3-(Dimethylamino)propen-1-al (27 mg, 0.27 mmol) in THF (2.7 ml) langsam zugetropft. Das orange Reaktionsgemisch wird über Nacht bei RT gerührt.

Nach der Hydrolyse wird mit Diethylether (50 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Al₂O₃ neutral, 5 % Wasser, Eluent: Hexan / Diethylether 5 : 1).

Ausbeute: 59 mg (0.11 mmol) orange-roter Feststoff (41 %)

6.3.3.2

Zu einer Lösung von {(C₆H₅)₄CBD}CoCp-*E*-(CH=CH)CH₂OH (**18**) (145 mg, 0.27 mmol) in Dichlormethan (15 ml) wird festes Bariummanganat (964 mg, 2.70 mmol) gegeben. Die Suspension wird 8 h bei RT gerührt. Die dünnschichtchromatographisch Untersuchung zeigt das Ende der Reaktion an (Al₂O₃ neutral, Eluent: Hexan / Diethylether 2 : 1). Nach der Filtration wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Al₂O₃ neutral, 5 % Wasser, Eluent: Hexan / Diethylether 1 : 1).

Ausbeute: 134 mg (0.25 mmol) orange-roter Feststoff (92.5 %)

6.3.3.3

{(C₆H₅)₄CBD}CoCpCHO (**12**) (150 mg, 0.30 mmol) werden in DMF (2 ml) gelöst und mit einer Lösung von 1,3-Dioxolan-2-ylmethyltriphenylphosphoniumbromid (0.40 ml, 0.33 mmol) versetzt. Die Lösung wird auf 90 °C erwärmt. Währenddessen wird eine 20%-ige Natriumethanolat-Lösung in Ethanol (0.17 ml, 0.45 mmol) hinzugegeben. Die rote Lösung wird über Nacht bei 90 °C erhitzt. Nach der Hydrolyse und Extraktion mit Diethylether (50 ml) werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Zwischenprodukt in THF (4 ml) gelöst. Nach der Zugabe 10%-iger Salzsäure (4 ml) wird die rote Lösung 2 h bei RT gerührt. Die anschließende Aufarbeitung

geschieht wie oben beschrieben. Abschließend wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Al₂O₃ neutral, 5 % Wasser, Eluent: Toluol).

Ausbeute: 142 mg (0.27 mmol) orange-roter Feststoff (89.9 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 4.89 (pt, ³J = 2.20 Hz, 2 H, Cp), 4.93 (pt, ³J = 2.20 Hz, 2 H, Cp), 5.86 (dd, ³J = 15.60 Hz, 7.8 Hz, H, H-2), 6.64 (d, ³J = 15.90 Hz, H, H-1), 7.21-7.28 (m, 12 H, H_{m,p}), 7.37-7.41 (m, 8 H, H_o), 8.98 (d, ³J = 7.8 Hz, H, CHO)

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 77.13 (CBD), 83.40 (Cp), 87.32 (Cp), 91.15 (C_q-Cp), 127.01 (C_p), 127.23 (C-2), 128.43 (C_m), 129.06 (C_o), 135.46 (C_i), 149.41 (C-1), 193.00 (CHO)

Smp.: 204 °C

IR: (KBr, cm⁻¹): 1671 (C=O), 1618, 1499, 1458 (C=C), 1365 (CHO), 1112, 1027 (C=C)_{Cp}, 744, 689 (CH)

CHN: C₃₆H₂₇CoO (M = 534.16) ber.: C 80.89, H 5.09

gef.: C 80.40, H 5.61

EI-MS: (m/z, %): 534 (100)[M⁺], 415 (10)[{(C₆H₅)₄CBD}Co⁺], 178 (40)[CoCp(CH=CH)CHO⁺]

6.3.4 *E,E*-5-{(η⁵-Cyclopentadiendiyl)(η⁴-tetraphenylcyclobutadien)cobalt}-2,4-pentadien-säureester (**23**)

E-Diethylphosphonobutensäuremethylester (95 mg, 0.40 mmol) wird bei 0 °C in Toluol (3 ml) gelöst. Dazu werden eine 1.5 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan (0.30 ml, 0.45 mmol) und {(C₆H₅)₄CBD}CoCpCHO (**12**) (200 mg; 0.40 mmol) gelöst in Toluol (2 ml) gegeben. Die rote Lösung wird 2 d bei RT gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch kontrolliert (Al₂O₃ neutral, Eluent: Hexan / Dichlormethan 1 : 1).

Nach der Hydrolyse wird der Ansatz mit Diethylether (60 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird dann im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Al₂O₃ neutral, 5 % Wasser, Eluent: Hexan / Dichlormethan 6 : 5).

Anhand der ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen kann man ein Gemisch aus Methyl- und Ethylester ausmachen.

Ausbeute: 75 mg orange-rotes Feststoffgemisch von **23**

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 1.29 (t, ³J = 7.14 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 3.72 (s, 3 H, OCH₃), 4.17 (q, ³J = 6.96 Hz, 2 H, OCH₂CH₃), 4.75 (pt, ³J = 2.10 Hz, 2 H, Cp), 4.77 (pt, ³J = 2.10 Hz, 2 H, Cp), 5.60 (d, ³J = 15.20 Hz, H, H-4), 5.90 (dd, ³J = 15.40 Hz, 10.81 Hz, H,

H-2), 6.13 (d, $^3J = 15.40$ Hz, H, H-1), 6.93 (dd, $^3J = 15.20$ Hz, 10.60 Hz, H, H-3), 7.15-7.26 (m, 12 H, $H_{m,p}$), 7.35-7.40 (m, 8 H, H_o)

^{13}C -NMR: (50 MHz, CD_2Cl_2 , δ in ppm): 14.50 (OCH_2CH_3), 51.56 (OCH_3), 60.70 (OCH_2CH_3), 76.41 (CBD), 81.98 (Cp), 86.08 (Cp), 93.88 (C_q -Cp), 118.45 (C-2(Me)), 119.15 (C-2(Et)), 125.35 (C-4(Me/Et)), 126.64 (C_p), 128.33 (C_m), 129.02 (C_o), 135.34 (C-1(Et)), 135.54 (C-1(Me)), 135.82 (C_i), 145.01 (C-3(Et)), 145.34 (C-3(Me)), 167.30 ($CO_2CH_2CH_3$), 167.87 (CO_2CH_3)

IR: (KBr, cm^{-1}): 3058; 3024 (CH)_{Ph}, 2945 (CH), 1712 (C=O), 1616 (C=C), 1596, 1498, 1444 (C=C)_{Ph}, 1370 (CH_3), 1241 (CO), 1163 (CO), 1042, 1066 (OCH_2), 1129, 1026 (C=C)_{Cp}, 935, 918 (C=CH), 743, 708 (CH)

6.3.5 *E,E*-5- $\{(\eta^5$ -Cyclopentadiendiyl) $(\eta^4$ -tetraphenylcyclobutadien)cobalt}-2,4-pentadien-1-ol (**24**)

Das Gemisch $\{(C_6H_5)_4CBD\}CoCp$ -*E,E*-($CH=CH$) $_2CO_2CH_3$ (**23**) und $\{(C_6H_5)_4CBD\}CoCp$ -*E,E*-($CH=CH$) $_2CO_2CH_2CH_3$ (**23**) (70 mg, 0.12 mmol) wird in Toluol (3 ml) gelöst und bei -70 °C langsam mit einer 1 M Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung in Cyclohexan (0.25 ml, 0.24 mmol) versetzt. Nach 0.5 h Rühren bei -70 °C wird die gelbe Lösung hydrolysiert und mit Diethylether (40 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Al_2O_3 neutral, 5 % Wasser, Eluentgradienten: Hexan / Diethylether 1 : 1 \rightarrow Dichlormethan).

Ausbeute: 60 mg (0.11 mmol) gelber Feststoff (91 %)

1H -NMR: (200 MHz, CD_2Cl_2 , δ in ppm): 4.11 (d, $^3J = 5.86$ Hz, 2 H, CH_2OH), 4.65 (pt, $^3J = 2.10$ Hz, 2 H, Cp), 4.68 (pt, $^3J = 2.10$ Hz, 2 H, Cp), 5.58-5.80, 5.87-6.07 (2m, 4 H, H-1/2/3/4), 7.14-7.25 (m, 12 H, $H_{m,p}$), 7.36-7.41 (m, 8 H, H_o)

^{13}C -NMR: (50 MHz, CD_2Cl_2 , δ in ppm): 63.72 (CH_2OH), 75.87 (CBD), 81.17 (Cp), 84.93 (Cp), 95.65 (C_q -Cp), 126.39, 127.84, 131.26, 131.97 (C-1,2,3,4), 126.45 (C_p), 128.27 (C_m), 129.08 (C_o), 136.24 (C_i)

Smp.: 190 °C

IR: (KBr, cm^{-1}): 3430 (OH), 3079, 3054, 3020 (CH)_{Ph}, 2859 (CH_2), 1647 (C=C), 1595, 1498, 1443 (C=C)_{Ph}, 1385 (OH), 1155, 1025 (C=C)_{Cp}, 1050 (CO), 983, 949 (C=CH), 745, 701 (CH)

CHN: $C_{38}H_{31}CoO$ (M = 562.17) ($\frac{1}{2} CH_2Cl_2$) ber.: C 76.43, H 5.33

gef.: C 77.44, H 6.21

EI-MS: (m/z, %): 561 (100)[M^+], 545 (10)[$M^+ - OH$], 415 (12)[$\{(C_6H_5)_4CBD\}Co^+$]

6.3.6 *E,E*-5- $\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien)cobalt}\}$ -2,4-pentadien-1-al (**25**)

6.3.6.1

Zu einer Lösung von $\{(C_6H_5)_4CBD\}CoCp\text{-}E,E\text{-}(CH=CH)_2CH_2OH$ (**24**) (55 mg, 0.10 mmol) in Dichlormethan (5 ml) wird festes Bariummanganat (500 mg, 2.00 mmol) gegeben. Die Suspension wird 7 h bei RT gerührt. Die Reaktion wird dabei dünnenschichtchromatographisch verfolgt (Al_2O_3 neutral, Eluent: Dichlormethan / Hexan 2 : 1). Die Lösung wird filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Al_2O_3 neutral, 5 % Wasser, Eluentgradient: Dichlormethan / Hexan 2 : 1 \rightarrow Dichlormethan / Hexan 5 : 1 \rightarrow Dichlormethan).

Ausbeute: 32 mg (0.05 mmol) roter Feststoff (55.6 %)

6.3.6.2

$\{(C_6H_5)_4CBD\}CoCp\text{-}E\text{-}(CH=CH)CHO$ (**22**) (100 mg, 0.30 mmol) werden in DMF (2 ml) gelöst und mit einer Lösung von 1,3-Dioxolan-2-ylmethyltriphenylphosphoniumbromid (0.25 ml, 0.21 mmol) versetzt. Die Lösung wird auf 90 °C erwärmt und dabei mit einer 20%-igen Natriumethanolat-Lösung in Ethanol (0.11 ml, 0.29 mmol) versetzt. Die rote Lösung wird 19 h bei 90 °C erhitzt. Währendessen wird der Verlauf der Reaktion dünnenschichtchromatographisch verfolgt (Al_2O_3 neutral, Eluent: Toluol).

Nach der Hydrolyse und Extraktion mit Diethylether (100 ml) werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Zwischenprodukt in THF (6 ml) gelöst. Nach der Zugabe von 10%-iger Salzsäure (4 ml) wird die rote Lösung 2 h bei RT gerührt. Die anschließende Aufarbeitung geschieht wie oben beschrieben. Abschließend wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Al_2O_3 neutral, 5 % Wasser, Eluent: Toluol).

Ausbeute: 98 mg (0.17 mmol) roter Feststoff (93.3 %)

$^1H\text{-NMR}$: (200 MHz, CD_2Cl_2 , δ in ppm): 4.80 (pt, $^3J = 2.10$ Hz, 2 H, Cp), 4.83 (pt, $^3J = 2.10$ Hz, 2 H, Cp), 5.87 (dd, $^3J = 15.00$ Hz, 8.06 Hz, H, H-4), 6.08 (dd, $^3J = 15.3$ Hz, 10.26 Hz, H, H-2), 6.22 (d, $^3J = 15.2$ Hz, H, H-1), 6.71 (dd, $^3J = 15.10$ Hz, 10.26 Hz, H, H-3), 7.19-7.27 (m, 12 H, $H_{m,p}$), 7.36-7.40 (m, 8 H, H_o), 9.44 (d, $^3J = 8.06$ Hz, H, CHO)

$^{13}\text{C-NMR}$: (50 MHz, CD_2Cl_2 , δ in ppm): 76.68 (CBD), 82.39 (Cp), 86.48 (Cp), 93.36 ($\text{C}_q\text{-Cp}$), 125.09(C-2), 126.71 (C_p), 128.37 (C_m), 129.02 (C_o), 129.73 (C-4), 135.66 (C_i), 137.93 (C-1), 153.05 (C-3), 214.42 (CHO)

Smp.: 215 °C

IR: (KBr, cm^{-1}): 3079, 3056; 3024 (CH)_{Ph}, 1678 (C=O), 1609, 1499, 1443 (C=C)_{Ph}, 1367 (CHO), 1123, 1008 (C=C)_{Cp}, 745, 701 (CH)

CHN: $\text{C}_36\text{H}_{29}\text{CoO}$ (M = 560.16) ber.: C 81.42, H 5.21

gef.: C 80.61, H 5.50

EI-MS: (m/z, %): 560 (100)[M^+], 415 (10)[$\{(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CBD}\}\text{Co}^+$], 204(6)[$\text{CoCp}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CHO}^+$], 175 (20)[$\text{CoCp}(\text{CH}=\text{CH})_2^+$]

6.4 Darstellung und Isomerisierung von $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CBD}\}\text{CoCpCHT}$

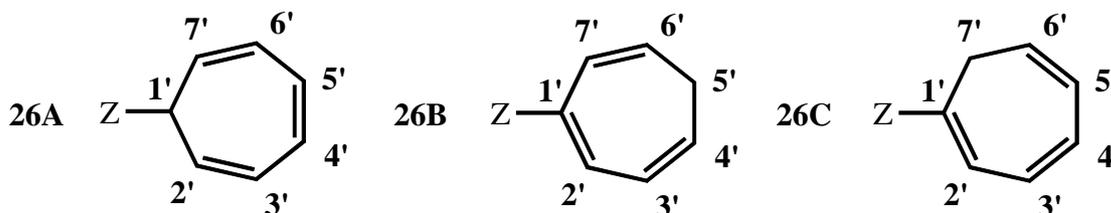


Abbildung 6.3: Numerierung des Cycloheptatrienringes bei den Isomeren **26A/B/C**

6.4.1 (Cyclohepta-2',4',6'-trien-1'-yl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -tetraphenylcyclobutadien)cobalt (**26A**)

In Diethylether (15 ml) werden $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CBD}\}\text{CoCpHgCl}$ (**20**) (140 mg, 0.20 mmol) und eine 1.5 M n-BuLi-Lösung in Hexan (0.26 ml, 0.39 mmol) bei -70 °C zusammengegeben und 15 min bei RT gerührt. Dann wird die gelbe Lösung auf -70 °C gekühlt, mit Tropyliumhexafluorophosphat (47 mg, 0.20 mmol) versetzt und 3 h bei RT gerührt. Die Kontrolle des Reaktionsverlaufs geschieht dünnschichtchromatographisch (Al_2O_3 neutral, Eluent: Toluol). Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Al_2O_3 neutral, 5 % Wasser, Eluent: Hexan).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist ein Gemisch aus (Cyclohepta-2',4',6'-trien-1'-yl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -tetraphenylcyclobutadien)cobalt (**26A**) und (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -tetraphenylcyclobutadien)cobalt (**19**) im Verhältnis 9 : 1 zu erkennen, das nicht weiter aufgetrennt wird.

Ausbeute: 60 mg (Gemisch aus $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CBD}\}\text{CoCp-2',4',6'-CHT}$ (**26A**) und $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CBD}\}\text{CoCp}$ (**19**))

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 2.21 (t, ³J = 5.74 Hz, H, H-1' (**26A**)), 4.56 (pt, ³J = 2.00 Hz, 2 H, Cp (**26A**)), 4.63 (s, 5 H, Cp (**19**)), 4.68 (pt, ³J = 2.00 Hz, 2 H, Cp (**26A**)), 5.02 (dd, ³J = 8.79 Hz, 5.86 Hz, 2 H, H-2'/7'(**26A**)), 5.91 (m, 2 H, H-3'/6'(**26A**)), 6.55 (dd, ³J = 3.41 Hz, 2.69 Hz, 2 H, H-4'/5'(**26A**)), 7.15-7.26 (m, 24 H, H_{m,p} (**26A**), H_{m,p} (**19**)), 7.39-7.47 (m, 16 H, H_o (**26A**), H_o (**19**))

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 37.53 (C-1'(**26A**)), 75.17 (CBD (**26A**), CBD (**19**)), 81.52 (Cp (**26A**)), 83.48 (Cp (**19**)), 83.71 (Cp (**26A**)), 101.68 (C_q-Cp (**26A**)), 124.13 (C-3'/6'(**26A**)), 125.83 (C-2'/7'(**26A**)), 126.44 (C_p (**26A**), C_p (**19**)), 128.26 (C_m (**26A**), C_m (**19**)), 129.14 (C_o (**26A**), C_o (**19**)), 131.05 (C-4'/5'(**26A**)), 136.68 (C_i (**26A**), C_i (**19**))

EI-MS: (m/z, %): 570 (47)[M⁺ (**26A**)], 480 (56)[M⁺-CHT (**26A**), M⁺ (**19**)], 415 (12)[{(C₆H₅)₄-CBD}Co⁺], 214 (67)[CoCpCHT⁺ (**26**)], 392 (6)[M⁺-(C₆H₅C)₂], 91 (34)[CHT⁺ (**26**)], 58 (26)[Co⁺]

6.4.2 Isomerisierung von (Cyclohepta-2',4',6'-trien-1'-yl-η⁵-cyclopentadienyl)(η⁴-tetraphenylcyclobutadien)cobalt (**26A**) zu (Cyclohepta-1',3',6'-trien-1'-yl-η⁵-cyclopentadienyl)(η⁴-tetraphenylcyclobutadien)cobalt (**26B**) und (Cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl-η⁵-cyclopentadienyl)(η⁴-tetraphenylcyclobutadien)cobalt (**26C**)

Das Isomer {(C₆H₅)₄CBD}CoCp-2',4',6'-CHT (**26A**) (15 mg, 0.03 mmol) wird in p-Xylol (2 ml) gelöst und 1 d auf 140 °C erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Dem ¹H-NMR-Spektrum ist zu entnehmen, daß sich das Gemisch aus (Cyclohepta-1',3',6'-trien-1'-yl-η⁵-cyclopentadienyl)(η⁴-tetraphenylcyclobutadien)cobalt (**26B**), (Cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl-η⁵-cyclopentadienyl)(η⁴-tetraphenylcyclobutadien)cobalt (**26C**) und (η⁵-Cyclopentadienyl)(η⁴-tetraphenylcyclobutadien)cobalt (**19**) im Verhältnis 8 : 1 : 1 zusammensetzt. Allerdings können für **26C** nicht alle Signale zugeordnet werden. Es findet keine weitere Auftrennung statt.

Ausbeute: 15 mg (Gemisch aus {(C₆H₅)₄CBD}CoCp-1',3',6'-CHT (**26B**), {(C₆H₅)₄CBD}CoCp-1',3',5'-CHT (**26C**) und {(C₆H₅)₄CBD}CoCp (**19**))

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 1.96 (t, ³J = 6.80 Hz, 2 H, H-5'_{exo/endo} (**26B**)), 2.07 (d, ³J = 7.08 Hz, 2 H, H-7'_{exo/endo} (**26C**)), 4.63 (m, 9 H, Cp (**26B/C**), Cp (**19**)), 4.86 (m, 4 H, Cp (**26B/C**)), 5.14 (dt, ³J = 9.60 Hz, 7.00 Hz, H, H-6' (**26B**)), 5.35 (dt, ³J = 9.20 Hz, 6.80 Hz, H, H-4' (**26B**)), 5.87 (d, ³J = 9.52 Hz, H, H-7' (**26B**)), 5.97 (dd, ³J = 9.40 Hz, 6.00 Hz, H, H-3' (**26B**)), 6.40 (d, ³J = 6.20 Hz, H, H-2' (**26B**)), 7.11-7.25 (m, 36 H, H_{m,p} (**26B/C**), H_{m,p} (**19**)), 7.34-7.55 (m, 24 H, H_o (**26B/C**), H_o (**19**))

Für das Isomer **26C** konnten nicht alle ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Signale zugeordnet werden.

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 28.01 (C-5' (**26B**)), 75.56 (CBD (**26B/C**), CBD (**19**)), 79.74 (Cp (**26B/C**)), 83.50 (Cp (**19**)), 85.18 (Cp (**26B/C**)), 93.80 (C_q-Cp (**19**)), 100.05 (C_q-Cp (**26B/C**)), 120.64 (C-4' (**26B**)), 120.70 (C-6' (**26B**)), 126.40 (C_p (**26B/C**)), 126.40 (C-2' (**26B**)), 126.45 (C-7' (**26B**)), 126.60 (C_p (**19**)), 126.87 (C-3' (**26B**)), 128.25 (C_m (**26B/C**)), 128.28 (C_m (**19**)), 129.06 (C_o (**26B/C**)), 129.18 (C_o (**19**)), 135.78 (C-1' (**26B**)), 136.31 (C_i (**26B/C**), C_i (**19**))
 EI-MS: (m/z, %): 570 (100)[M⁺ (**26B/C**)], 480 (12)[M⁺-CHT (**26B/C**), M⁺ (**19**)]

6.5 Allgemeine Darstellung der Cobalt-Cycloheptatrien-Komplexe;

{(4-XC₆H₄)₄CBD}CoCp-*E*-(CH=CH)_nCHT; X = H, Cl, CH₃, OCH₃, N(CH₃)₂ / n = 1, 2, 3

Die Aldehydkomplexe (**12** - **16**, **22**, **25**) werden mit Cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-ylmethylphosphonsäurediethylester in Benzol gelöst. Es wird die gleiche Volumenmenge 50%-ige Natronlauge und eine Spatelspitze Tetrabutylammoniumbromid zugegeben. Das Zweiphasengemisch wird 2.5 bis 10 h unter Rückfluß erhitzt. Währendessen wird der Verlauf der Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt. Abschließend wird hydrolysiert und der Reaktionsansatz mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

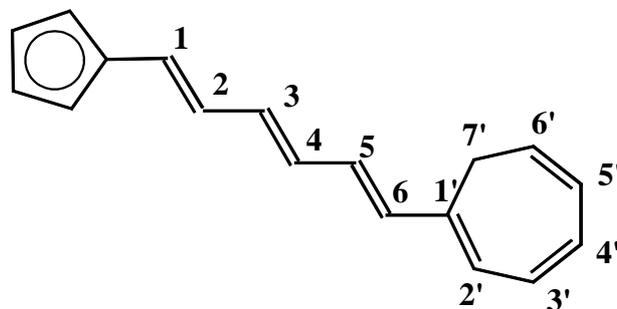


Abbildung 6.4: Numerierung der Ethyleneneinheiten und des Cycloheptatrienringes

6.5.1 *E*-1-{(η⁵-Cyclopentadiendiyl)(η⁴-tetraphenylcyclobutadien)cobalt}-2-(cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl)ethen (**27**)

{(C₆H₅)₄CBD}CoCpCHO (**12**) (526 mg, 1.03 mmol), Cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-ylmethylphosphonsäurediethylester (498 mg, 2.06 mmol), Benzol (25 ml), 50%-ige Natronlauge (5 ml), 9 h Rückfluß, Säulenchromatographie: Al₂O₃ neutral, 5 % Wasser, Eluent: Hexan / Diethylether 2 : 1.

Ausbeute: 466 mg (0.78 mmol) orange-roter Feststoff (75.5 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 2.30 (d, ³J = 7.1 Hz, 2 H, H-7'_{exo/endo}), 4.66 (pt, ³J = 2.00 Hz, 2 H, Cp), 4.72 (pt, ³J = 2.00 Hz, 2 H, Cp), 5.20 (dt, ³J = 9.28 Hz, 7.08 Hz, H, H-6'), 5.98 (d, ³J = 5.13 Hz, H, H-2'), 6.07 (d, ³J = 16.11 Hz, H, H-2), 6.17 (dd, ³J = 9.52 Hz, 4.40 Hz, H, H-5'), 6.18 (d, ³J = 16.11 Hz, H, H-1), 6.53 (2dd, ³J = 9.90 Hz, 5.01 Hz, 4.39 Hz, 2 H, H-3'/4'), 7.16-7.23 (m, 12 H, H_{m,p}), 7.37-7.43 (m, 8 H, H_o)

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 27.84 (C-7'), 75.94 (CBD), 80.93 (Cp), 85.30 (Cp), 95.96 (C_q-Cp), 122.33 (C-6'), 123.59 (C-2), 125.53 (C-2'), 126.55 (C_p), 127.60 (C-1), 128.28 (C_m), 129.06 (C_o), 129.93 (C-4'), 130.08 (C-5'), 131.05 (C-3'), 132.31 (C-1'), 136.34 (C_i)

Smp.: 164 °C

IR: (KBr, cm⁻¹): 3080, 3059, 3019 (CH)_{Ph}, 2953, 2922, 2874 (CH₂), 1676 (C=C), 1596, 1498, 1443 (C=C)_{Ph}, 1125, 1026 (C=C)_{Cp}, 970 (C=CH), 747, 706 (CH)

CHN: C₄₂H₃₃Co (M = 596.5) ber.: C 84.54, H 5.58

gef.: C 84.38, H 5.86

EI-MS: (m/z, %): 597 (5)[M⁺], 357 (16)[{(C₆H₅)₄CBD}⁺], 180 (4)[Cp(CH=CH)CHT⁺], 124 (23)[CpCo⁺], 58 (100)[Co⁺]

6.5.2 *E,E*-1-{(η⁵-Cyclopentadiendiyl)(η⁴-tetraphenylcyclobutadien)cobalt}-4-(cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl)-1,3-butadien (28)

{(C₆H₅)₄CBD}CoCp-*E*-(CH=CH)CHO (**22**) (134 mg, 0.24 mmol), Cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-ylmethylphosphonsäurediethylester (121 mg, 0.48 mmol), Benzol (15 ml), 50%-ige Natronlauge (5 ml), 6 h Rückfluß, Säulenchromatographie: Alox neutral, 5 % Wasser, Eluent: Hexan / Diethylether 5 : 1.

Ausbeute: 124 mg (0.20 mmol) orange-roter Feststoff (79.5 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 2.59 (d, ³J = 7.08 Hz, 2 H, H-7'_{exo/endo}), 4.67 (pt, ³J = 2.00 Hz, 2 H, Cp), 4.69 (pt, ³J = 2.00 Hz, 2 H, Cp), 5.44 (dt, ³J = 8.79 Hz, 7.20 Hz, H, H-6'), 5.75 (d, ³J = 15.63 Hz, H, H-4), 6.02-6.32 (m, 5 H, H-1/2/3, H-2'/5'), 6.56 (2dd, ³J = 10.07 Hz, 5.86 Hz, 4.27 Hz, 2 H, H-3'/4'), 7.16-7.24 (m, 12 H, H_{m,p}), 7.36-7.42 (m, 8 H, H_o)

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 28.18 (C-7'), 76.00 (CBD), 81.29 (Cp), 84.88 (Cp), 96.06 (C_q-Cp), 122.74 (C-6'), 126.01 (C-4), 126.52 (C_p), 127.06, 127.88, 128.84, 130.32, 132.97 (C-2'/5', C-1,2,3), 128.28 (C_m), 129.10 (C_o), 131.12 (C-3'/4'), 132.63 (C-1'), 136.24 (C_i)

Smp.: 130 °C

IR: (KBr, cm⁻¹): 3022 (CH)_{Ph}, 2924, 2851 (CH₂), 1596, 1498, 1443 (C=C)_{Ph}, 1025 (C=C)_{Cp}, 979 (C=CH), 744, 705 (CH)

CHN: C₄₄H₃₅Co (M = 622.70) (¼ CH₂Cl₂) ber.: C 82.54, H 5.56

gef.: C 82.63, H 5.88

EI-MS: (m/z, %): 623 (79)[M⁺], 416 (94)[{(C₆H₅)₄CBD}Co⁺], 266 (67)[CoCp(CH=CH)₂CHT⁺]

6.5.3 *E,E,E*-1-{(η⁵-Cyclopentadiendiyl)(η⁴-tetraphenylcyclobutadien)cobalt}-6-(cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl)-1,3,5-hexatrien (29)

{(C₆H₅)₄CBD}CoCp-*E*-(CH=CH)₂CHO (**25**) (41 mg, 0.07 mmol), Cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-ylmethylphosphonsäurediethylester (34 mg, 0.14 mmol), Benzol (4 ml), 50%-ige Natronlauge (3 ml), 4 h Rückfluß, Säulenchromatographie: Al₂O₃ neutral, 5 % Wasser, Eluent: Hexan / Diethylether 3 : 1.

Ausbeute: 41 mg (0.06 mmol) orange-roter Feststoff (91 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 2.63 (d, ³J = 7.14 Hz, 2 H, H-7'_{exo/endo}), 4.67 (pt, ³J = 2.00 Hz, 2 H, Cp), 4.70 (pt, ³J = 2.00 Hz, 2 H, Cp), 5.44 (dt, ³J = 8.80 Hz, 6.80 Hz, H, H-6'), 5.75 (d, ³J = 14.00 Hz, H, H-6), 6.02-6.37 (m, 6 H, H-2'/5', H-2/3/4/5), 6.53-6.61 (m, 3 H, H-1, H-3'/4'), 7.14-7.25 (m, 12 H, H_{m,p}), 7.36-7.43 (m, 8 H, H_o)

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 28.14 (C-7'), 75.94 (CBD), 81.11 (Cp), 85.12 (Cp), 96.03 (C_q-Cp), 122.70 (C-6'), 126.49 (C_p), 126.49, 127.88, 128.93, 132.06, 133.51, 134.44 (C-2'/5', C-2/3/4/5), 126.83 (C-6), 128.25 (C_m), 129.05 (C_o), 130.53 (C-1), 130.91 (C-4'), 131.04 (C-3'), 132.81 (C-1'), 136.21 (C_i)

Smp.: 129 °C

IR: (KBr, cm⁻¹): 3079, 3055, 3021 (CH)_{Ph}, 2924, 2850 (CH₂), 1724, 1675 (C=C), 1597, 1498, 1443 (C=C)_{Ph}, 1156, 1026 (C=C)_{Cp}, 993 (C=CH), 744, 705 (CH)

CHN: C₄₆H₃₇Co (CH₂Cl₂) (M = 648.73) ber.: C 76.94, H 5.36

gef.: C 76.70, H 6.47

EI-MS: (m/z, %): 648 (17)[M⁺], 415 (13)[{(C₆H₅)₄CBD}Co⁺], 356 (55)[{(C₆H₅)₄CBD]⁺], 278 (14)[CoCp(CH=CH)₃C₆H₆⁺], 57 (15)[Co⁺]

6.5.4 *E*-1-{(η⁵-Cyclopentadiendiyl)(η⁴-tetrakis(4-chlorphenyl)cyclobutadien)cobalt}-2-(cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl)ethen (30)

{(4-ClC₆H₄)₄CBD}CoCpCHO (**13**) (100 mg, 0.15 mmol), Cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-ylmethylphosphonsäurediethylester (90 mg, 0.36 mmol), Benzol (4 ml), 50%-ige Natronlauge (4 ml), 2.5 h Rückfluß, Säulenchromatographie: Al₂O₃ neutral, 5 % Wasser, Eluent: Hexan / Diethylether 5 : 1.

Ausbeute: 110 mg (0.15 mmol) orange-roter Feststoff (96.5 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 2.36 (d, ³J = 7.08 Hz, 2 H, H-7'_{exo/endo}), 4.65 (pt, ³J = 2.00 Hz, 2 H, Cp), 4.71 (pt, ³J = 2.00 Hz, 2 H, Cp), 5.25 (dt, ³J = 9.00 Hz, 7.10 Hz, H, H-6'), 6.01 (dd, ³J = 4.15 Hz, 2.00 Hz, 1.71 Hz, H, H-2'), 6.04 (d, ³J = 16.11 Hz, H, H-2), 6.15 (d, ³J = 16.11 Hz, H, H-1), 6.21 (ddd, ³J = 9.34 Hz, 3.60 Hz, 2.00 Hz, H, C-5'), 6.55 (2dd, ³J = 8.85 Hz, 4.40 Hz, 3.15 Hz, 2 H, H-3'/4'), 7.17 (d, ³J = 8.79 Hz, 8 H, H_m), 7.28 (d, ³J = 8.79 Hz, 8 H, H_o)

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 27.69 (C-7'), 74.66 (CBD), 81.05 (Cp), 85.22 (Cp), 96.23 (C_q-Cp), 122.30 (C-2), 127.84 (C-6'), 126.24 (C-2'), 127.84 (C-5'), 128.73 (C_m), 130.12 (C_o), 130.44 (C-4'), 130.58 (C-1), 131.09 (C-3'), 131.85 (C-1'), 132.26 (C_i), 134.330 (C_p)

Smp.: 190 °C

IR: (KBr, cm⁻¹): 3017 (CH)_{Ph}, 2922, 2851 (CH₂), 1601, 1495, 1443 (C=C)_{Ph}, 1117, 1011 (C=C)_{Cp}, 1081 (CCl), 952 (C=CH), 818 (CH)

CHN: C₄₂H₂₉Cl₄Co (M = 734.44) ber.: C 68.69, H 3.98

gef.: C 67.99, H 4.24

EI-MS: (m/z, %): 736 (2), 734 (6), 732 (4)[M⁺-(Cl-Isotopenmuster)], 722 (2), 720 (6), 718 (4)[M⁺-CH₂-(Cl-Isotopenmuster)], 91 (100)[CHT⁺], 58 (100)[Co⁺]

6.5.5 *E*-1-{(η⁵-Cyclopentadiendiyl)(η⁴-tetrakis(4-methylphenyl)cyclobutadien)cobalt}-2-(cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl)ethen (31)

{(4-CH₃C₆H₄)₄CBD}CoCpCHO (**14**) (40 mg, 0.07 mmol), Cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-ylmethylphosphonsäurediethylester (40 mg, 0.16 mmol), Benzol (5 ml), 50 %-ige Natronlauge (5 ml), 6 h Rückfluß, Säulenchromatographie: Al₂O₃ neutral, 5 % Wasser, Eluent: Hexan / Diethylether 2 : 1.

Ausbeute: 31 mg (0.05 mmol) orange-roter Feststoff (67.4 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 2.26 (s, 12 H, CH₃), 2.30 (d, ³J = 7.10 Hz, 2 H, H-7'_{exo/endo}), 4.62 (pt, ³J = 2.10 Hz, 2 H, Cp), 4.67 (pt, ³J = 2.10 Hz, 2 H, Cp), 5.21 (dt, ³J = 9.03 Hz, 7.20 Hz, H, H-6'), 5.93 (d, ³J = 5.10 Hz, H, H-2'), 6.09 (s, 2 H, H-1/2), 6.18 (dd, ³J = 9.28 Hz, 3.78 Hz, H, C-5'), 6.52 (2dd, ³J = 9.77 Hz, 4.88 Hz, 4.30 Hz, 2 H, H-3'/4'), 6.98 (d, ³J = 7.81 Hz, 8 H, H_m), 7.26 (d, ³J = 8.06 Hz, 8 H, H_o)

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 21.21 (CH₃); 27.51 (C-7'), 75.42 (CBD), 80.64 (Cp), 84.77 (Cp), 95.32 (C_q-Cp), 122.01 (C-6'), 123.60 (C-2), 125.02 (C-2'), 127.29 (C-5'), 128.62 (C_m), 128.67 (C_o), 129.08 (C-1), 129.57 (C-4'), 130.81 (C-3'), 132.20 (C-1'), 133.05 (C_p), 135.93 (C_i)

Smp.: 230 °C

IR: (KBr, cm⁻¹): 3084, 3025 (CH)_{Ph}, 2918, 2855 (CH₂,CH₃), 1654 (C=C), 1618, 1516, 1438 (C=C)_{Ph}, 1380 (CH₃), 1110, 1018 (C=C)_{Cp}, 952 (C=CH), 809 (CH)

CHN: C₄₆H₄₁Co (M = 652.25) (¼ CH₂Cl₂) ber.: C 82.42, H 6.21

gef.: C 82.44, H 6.82

EI-MS: (m/z, %): 652 (100)[M⁺], 471.6 (43)[{(4-CH₃C₆H₄)₄CBD}Co⁺], 240.3 (91) [CoCp-(CH=CH)CHT⁺], 57.1 (79)[Co⁺]

6.5.6 *E*-1-{(η⁵-Cyclopentadiendiyl)(η⁴-tetrakis(4-methoxyphenyl)cyclobutadien)cobalt}-2-(cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl)ethen (32)

{(4-H₃COC₆H₄)₄CBD}CoCpCHO (**15**) (30 mg, 0.05 mmol), Cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-ylmethylphosphonsäurediethylester (27 mg, 0.11 mmol), Benzol (3 ml), 50%-ige Natronlauge (3 ml), 4 h Rückfluß, Säulenchromatographie: Al₂O₃ neutral, 5 % Wasser, Eluent: Toluol.

Ausbeute: 32 mg (0.04 mmol) orange-roter Feststoff (93.6 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 2.34 (d, ³J = 7.08 Hz, 2 H, H-7'_{exo/endo}), 3.77 (s, 12 H, OCH₃), 4.62 (pt, ³J = 2.00 Hz, 2 H, Cp), 4.68 (pt, ³J = 2.00 Hz, 2 H, Cp), 5.24 (dt, ³J = 9.27 Hz, 7.00 Hz, H, H-6'), 5.96 (d, ³J = 5.37 Hz, H, H-2'), 6.07 (d, ³J = 15.78 Hz, H, H-2), 6.16 (d, ³J = 15.78 Hz, H, H-1), 6.18 (dd, ³J = 9.28 Hz, 4.40 Hz, H, C-5'), 6.53 (2dd, ³J = 10.55 Hz, 5.58 Hz, 4.80 Hz, 2 H, H-3'/4'), 6.72 (d, ³J = 8.79 Hz, 8 H, H_m), 7.30 (d, ³J = 8.79 Hz, 8 H, H_o)

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 27.87 (C-7'), 55.54 (OCH₃), 75.29 (CBD), 80.70 (Cp), 84.86 (Cp), 95.58 (C_q-Cp), 113.77 (C_m), 122.22 (C-6'), 124.22 (C-2), 125.14 (C-2'), 127.65 (C-5'), 128.45 (C_i), 129.13 (C-1), 129.86 (C-4'), 130.07 (C_o), 131.14 (C-3'), 132.55 (C-1'), 158.43 (C_p)

Smp.: 226 °C

IR: (KBr, cm⁻¹): 2999, 2952, 2928 (CH₂,CH₃), 2833 (COCH₃), 1607, 1513, 1450 (C=C)_{Ph}, 1382 (CH₃), 1243 (COCH₃), 1173, 1033 (C=C)_{Cp}, 954 (C=CH), 809 (CH)

CHN: C₄₆H₄₁CoO₄ (M = 716.76) (¼ CH₂Cl₂) ber.: C 75.27, H 5.57

gef.: C 75.69, H 6.78

EI-MS: (m/z, %): 716.5 (100)[M⁺], 702 (M⁺-CH₂), 535.2 (12)[{(4-CH₃OC₆H₄)₄CBD}Co⁺], 240.1 (52)[CoCp(CH=CH)CHT⁺], 57.1 (79)[Co⁺]

6.5.7 *E*-1-{(η⁵-Cyclopentadiendiyl)(η⁴-tetrakis(4-dimethylaminophenyl)cyclobutadien)cobalt}-2-(cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl)ethen (**33**)

{(4-(CH₃)₂NC₆H₄)₄CBD}CoCpCHO (**16**) (80 mg, 0.12 mmol), Cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl-methylphosphonsäurediethylester (57 mg, 0.42 mmol), Benzol (6 ml), 50%-ige Natronlauge (3 ml), 10 h Rückfluß, Säulenchromatographie: Al₂O₃ neutral, 5 % Wasser, Eluent: Hexan / Diethylether 1 : 1.

Ausbeute: 48 mg (0.06 mmol) roter Feststoff (53.1 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 2.34 (d, ³J = 7.22 Hz, 2 H, H-7'_{exo/endo}), 2.92 (s, 24 H, N(CH₃)₂), 4.58 (pt, ³J = 1.95 Hz, 2 H, Cp), 4.64 (pt, ³J = 1.95 Hz, 2 H, Cp), 5.24 (dt, ³J = 8.23 Hz, 7.20 Hz, H, H-6'), 5.94 (d, ³J = 5.82 Hz, H, H-2'), 6.07 (d, ³J = 16.00 Hz, H, H-2), 6.10-6.20 (m, H, H-5'), 6.20 (d, ³J = 16.00 Hz, H, H-1), 6.40-6.60 (m, 2 H, H-3'/4'), 6.54 (d, ³J = 11.67 Hz, 8 H, H_m), 7.26 (d, ³J = 11.67 Hz, 8 H, H_o)

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 27.99 (C-7'), 40.61 (N(CH₃)₂), 75.64 (CBD), 80.36 (Cp), 84.54 (Cp), 95.26 (C_q-Cp), 112.10 (C_m), 122.09 (C-6'), 124.40 (C_i), 124.51 (C-2'), 125.35 (C-5'), 127.48 (C-2), 128.31 (C-4'), 129.37 (C-3'), 129.72 (C_o), 131.22 (C-1), 132.86 (C-1'), 149.12 (C_p)

Smp.: 305 °C

IR: (KBr, cm⁻¹): 3085, 3015 (CH)_{Ph}, 2993, 2976, 2888, 2850 (CH₂,CH₃), 1609, 1524, 1444 (C=C)_{Ph}, 1388 (CH₃), 1195 (CN), 1126, 1004 (C=C)_{Cp}, 945 (C=CH), 814 (CH)

CHN: C₅₀H₅₃CoN₄ (M = 768.93) (½ CH₂Cl₂) ber.: C 74.75, H 6.71, N 6.90
 gef.: C 75.20, H 6.86, N 7.02

EI-MS: (m/z, %): 767.9 (100)[M⁺], 586.9 (12)[{(4-(CH₃)₂NC₆H₄)₄CBD}Co⁺], 528.1 (26)[{(4-(CH₃)₂NC₆H₄)₄CBD}⁺], 240.1 (26)[CoCp(CH=CH)CHT⁺], 57.2 (8)[Co⁺]

6.6 Allgemeine Darstellung monokationischer, mononuklearer Cobalt-Tropylium-Komplexe

Die Cycloheptatrien-Komplexe (**26B/C** - **33**) werden in Dichlormethan gelöst und mit 0.9 bis 1 Äquivalent einer Lösung aus Tritylhexafluorophosphat in Dichlormethan versetzt. Die Lösungen werden 5 bis 10 min bei RT gerührt. Hierbei findet eine Farbänderung von orange-rot nach grün oder blau statt. Anschließend wird Diethylether addiert und das ausgefallene Produkt abfiltriert, im Hochvakuum getrocknet und u.U. mittels Gasphasendiffusion umkristallisiert.

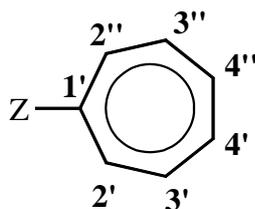


Abbildung 6.5: Numerierung des Tropyliumringes

6.6.1 [(η^7 -Cycloheptatriendiylum- η^5 -cyclopentadienyl)(η^4 -tetraphenylcyclobutadien)-cobalt]hexafluorophosphat (**34**)

{(C₆H₅)₄CBD}CoCp-1',3',5'-CHT (**26B**) und {(C₆H₅)₄CBD}CoCp-1',3',6'-CHT (**26C**) (132 mg, 0.23 mmol) in Dichlormethan (7 ml), Tritylhexafluorophosphat (80 mg, 0.21 mmol) in Dichlormethan (3 ml), 10 min bei RT rühren, Farbänderung von orange-rot nach blau, Diethylether (20 ml).

Ausbeute: 120 mg (0.17 mmol) blau-schwarzer Feststoff (81.6 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 5.62 (pt, ³J = 2.10 Hz, 2 H, Cp), 5.88 (pt, ³J = 2.10 Hz, 2 H, Cp), 7.18-7.30 (m, 8 H, H_o), 7.34-7.38 (m, 12 H, H_{m,p}), 7.91-8.02 (m, 2 H, H-3'/3''), 8.14 (d, ³J = 10.62 Hz, 2 H, H-2'/2''), 8.28 (dd, ³J = 10.07 Hz, 4.03 Hz, 2 H, H-4'/4'')

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 82.17 (CBD), 85.79 (Cp), 94.51 (Cp), 96.60 (C_q-Cp), 128.83 (C_p), 130.14 (C_{o,m}), 135.01 (C_i), 146.89 (C-2'/2''), 148.64 (C-4'/4''), 150.67 (C-3'/3''), 165.93 (C-1')

Smp.: 245 °C (Zers.)

IR: (KBr, cm⁻¹): 3052, 3031 (CH)_{Ph}, 1611, 1492, 1442 (C=C)_{Ph}, 1126, 1003 (C=C)_{Cp}, 834, 547 (PF₆), 747, 705 (CH)

CHN: C₄₀H₃₀CoF₆P (M = 714.58) (¼ CH₂Cl₂) ber.: C 65.70, H 4.18

gef.: C 66.04, H 4.26

FAB-MS: (m/z, %): 569 (100)[M⁺], 415 (15)[{(C₆H₅)₄CBD}Co⁺], 213 (15)[CoCpTrop⁺]

UV-vis: (λ_{\max} (nm), ϵ_{\max} (M⁻¹cm⁻¹)): 386 (21420), 644 (8526) in CH₂Cl₂

376 (14745), 600 (7135) in CH₃NO₂

6.6.2 [*E*-1-{(η⁵-Cyclopentadiendiyl)(η⁴-tetraphenylcyclobutadien)cobalt}-2-(η⁷-cycloheptatriendiylum)ethen]hexafluorophosphat (35)

{(C₆H₅)₄CBD}CoCp-*E*-(CH=CH)CHT (**27**) (77 mg, 0.13 mmol) in Dichlormethan (5 ml), Tritylhexafluorophosphat (31 mg, 0.13 mmol) in Dichlormethan (2 ml), 5 min bei RT rühren, Farbänderung von orange-rot nach grün, Diethylether (20 ml), Kristallisation aus Dichlormethan / Diethylether (Gasphasendiffusion).

Ausbeute: 50 mg (0.07 mmol) violett-schwarze Kuben (52.3 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 5.36 (pt, ³J = 2.00 Hz, 2 H, Cp), 5.42 (pt, ³J = 2.00 Hz, 2 H, Cp), 6.52 (d, ³J = 15.44 Hz, H, H-2), 7.15-7.35 (m, 13 H, H-1, H_{m,p}), 7.42-7.47 (m, 8 H, H_o), 8.07 (d, ³J = 8.84 Hz, 2 H, H-2'/2''), 8.39-8.49 (m, 4 H, H-3'/3'',4'/4'')

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 80.57 (CBD), 85.89 (Cp), 91.72 (Cp), 95.08 (C_q-Cp), 126.91 (C-2), 128.47 (C_p), 129.91 (C_m), 130.01 (C_o), 135.87 (C_i), 147.73 (C-2'/2''), 148.38 (C-1), 149.23 (C-3'/3''), 150.20 (C-4'/4''), 166.47 (C-1')

Smp.: 275 °C (Zers.)

IR: (KBr, cm⁻¹): 3057 (CH), 1599, 1498, 1457 (C=C)_{Ph}, 1122, 1025 (C=C)_{Cp}, 962 (C=CH), 848, 545 (PF₆), 749, 708 (CH)

CHN: C₄₂H₃₂CoF₆P (M = 740.61) (¼ CH₂Cl₂) ber.: C 66.61, H 4.30

gef.: C 66.33, H 4.44

FAB-MS: (m/z, %): 595 (24)[M⁺], 415 (16)[{(C₆H₅)₄CBD}Co⁺], 356 (100)[{(C₆H₅)₄CBD}⁺]

UV-vis: (λ_{max} (nm), ε_{max} (M⁻¹cm⁻¹)): 453 (17577), 719 (19427) in CH₂Cl₂

432 (14868), 670 (16299) in CH₃NO₂

6.6.3 [*E,E*-1-{(η⁵-Cyclopentadiendiyl)(η⁴-tetraphenylcyclobutadien)cobalt}-4-(η⁷-cycloheptatriendiylum)-1,3-butadien]hexafluorophosphat (36)

{(C₆H₅)₄CBD}CoCp-*E,E*-(CH=CH)₂CHT (**28**) (60 mg, 0.10 mmol) in Dichlormethan (2 ml), Tritylhexafluorophosphat (30 mg, 0.08 mmol) in Dichlormethan (1 ml), 5 min bei RT rühren, Farbänderung von orange-rot nach dunkelgrün, Diethylether (20 ml), Kristallisation aus Dichlormethan / Diethylether (Gasphasendiffusion).

Ausbeute: 21 mg (0.03 mmol) grün-schwarze Kuben (28.4 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 5.16 (pt, ³J = 2.10 Hz, 2 H, Cp), 5.25 (pt, ³J = 2.10 Hz, 2 H, Cp), 6.34 (dd, ³J = 14.89 Hz, 11.23 Hz, H, H-2), 6.62 (d, ³J = 14.89 Hz, H, H-4), 6.85 (d, ³J = 14.65 Hz, H, H-1), 7.24-7.32 (m, 12 H, H_{m,p}), 7.44-7.59 (m, 9 H, H-3, H_o), 8.36-8.46 (m, 4 H, H-3'/3'',4'/4''), 8.62 (d, ³J = 9.03 Hz, 2 H, H-2'/2'')

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 79.75 (CBD), 85.13 (Cp), 90.56 (Cp), 95.80 (C_q-Cp), 128.66 (C_p), 128.82 (C-2), 129.85 (C_m), 130.47 (C_o), 131.44 (C-4), 136.54 (C_i), 148.17 (C-2'/2''), 148.33 (C-1), 149.60 (C-3'/3''), 150.21 (C-4'/4''), 152.94 (C-3), 167.49 (C-1')

Smp.: 340 °C (Zers.)

IR: (KBr, cm⁻¹): 1586, 1498, 1437 (C=C)_{Ph}, 1124, 1002 (C=C)_{Cp}, 929 (C=CH), 846, 545 (PF₆), 747, 705 (CH)

CHN: C₄₄H₃₄CoF₆P (M = 766.65) ber.: C 68.93, H 4.47

gef.: C 68.33, H 4.53

FAB-MS: (m/z, %): 621 (5)[M⁺], 415 (3)[{(C₆H₅)₄CBD}Co⁺], 356 (100)[{(C₆H₅)₄CBD}⁺]

UV-vis: (λ_{max} (nm), ε_{max} (M⁻¹cm⁻¹)): 502 (21646), 780 (40385) in CH₂Cl₂

470 (18589), 697 (32918) in CH₃NO₂

6.6.4 Versuch zur Darstellung von [*E,E,E*-1-{(η⁵-Cyclopentadiendiyl)(η⁴-tetraphenylcyclobutadien)cobalt}-6-(η⁷-cycloheptatriendiylum)-1,3,5-hexatrien]hexafluorophosphat (**37**)

{(C₆H₅)₄CBD}CoCp-*E*-(CH=CH)₃CHT (**29**) (20 mg, 0.03 mmol) in Dichlormethan (2 ml), Tritylhexafluorophosphat (11 mg, 0.03 mmol) in Dichlormethan (1 ml), 5 min bei RT rühren, Farbänderung von orange-rot nach grün-braun, Diethylether (20 ml).

Der grün-braune Feststoff ist nur schwer in Dichlormethan löslich und ist laut ¹H-NMR-Spektrum nicht das Produkt **37** sondern ein Oxidations- oder Zersetzungsprodukt.

6.6.5 [*E*-1-{(η⁵-Cyclopentadiendiyl)(η⁴-tetrakis(4-chlorphenyl)cyclobutadien)cobalt}-2-(η⁷-cycloheptatriendiylum)ethen]hexafluorophosphat (**38**)

{(4-ClC₆H₄)₄CBD}CoCp-*E*-(CH=CH)CHT (**30**) (63 mg, 0.09 mmol) in Dichlormethan (4 ml), Tritylhexafluorophosphat (33 mg, 0.08 mmol) in Dichlormethan (2 ml), 5 min bei RT rühren, Farbänderung von orange-rot nach dunkelgrün, Diethylether (20 ml), Kristallisation aus Dichlormethan / Diethylether (Gasphasendiffusion).

Ausbeute: 30 mg (0.03 mmol) grün-schwarze Kuben (40 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 5.36 (pt, ³J = 2.00 Hz, 2 H, Cp), 5.46 (pt, ³J = 2.00 Hz, 2 H, Cp), 6.69 (d, ³J = 15.38 Hz, H, H-2), 7.22 (d, ³J = 6.76 Hz, 8 H, H_m), 7.42 (d, ³J = 6.76 Hz, 8 H, H_o), 7.46 (d, ³J = 15.38 Hz, H, H-1), 8.30 (d, ³J = 10.44 Hz, 2 H, H-2'/2''), 8.43-8.52 (m, 4 H, H-3'/3'',4'/4'')

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 78.90 (CBD), 86.05 (Cp), 92.20 (Cp), 94.80 (C_q-Cp), 127.70 (C-2), 129.91 (C_m), 131.59 (C_o), 133.49 (C_i), 134.30 (C_p), 147.51 (C-1), 147.85 (C-2'/2''), 150.02 (C-3'/3''), 151.23 (C-4'/4''), 166.11 (C-1')

Smp.: 285 °C (Zers.)

IR: (KBr, cm⁻¹): 1598, 1496, 1457 (C=C)_{Ph}, 1176, 1012 (C=C)_{Cp}, 1082 (CCl), 968 (C=CH), 837, 558 (PF₆)

CHN: C₄₂H₂₈Cl₄CoF₆P (M = 878.39) ber.: C 57.43, H 3.21

gef.: C 57.95, H 3.74

FAB-MS: (m/z, %): 735 (55), 733 (92), 731 (68)[M⁺-(Cl-Isotopenmuster)], 554 (25), 552 (43), 550 (27) [{(4-ClC₆H₄)₄CBD}Co⁺-(Cl-Isotopenmuster)]

UV-vis: (λ_{max} (nm), ε_{max} (M⁻¹cm⁻¹)): 450 (35870), 706 (35656) in CH₂Cl₂

428 (15393), 650 (15335) in CH₃NO₂

6.6.6 [E-1-{(η⁵-Cyclopentadiendiyl)(η⁴-tetrakis(4-methylphenyl)cyclobutadien)cobalt}-2-(η⁷-cycloheptatriendiylum)ethen]hexafluorophosphat (39)

{(4-CH₃C₆H₄)₄CBD}CoCp-E-(CH=CH)CHT (31) (38 mg, 0.06 mmol) in Dichlormethan (2 ml), Tritylhexafluorophosphat (20 mg, 0.05 mmol) in Dichlormethan (1 ml), 5 min bei RT rühren, Farbänderung von orange-rot nach grün, Diethylether (20 ml).

Ausbeute: 30 mg (0.04 mmol) grün-schwarzer Feststoff (73 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 2.23 (s, 12 H, CH₃), 5.35 (pt, ³J = 2.10 Hz, 2 H, Cp), 5.39 (pt, ³J = 2.10 Hz, 2 H, Cp), 6.52 (d, ³J = 15.38 Hz, H, H-2), 7.04 (d, ³J = 7.90 Hz, 8 H, H_m), 7.33 (d, ³J = 7.90 Hz, 8 H, H_o), 7.46 (d, ³J = 15.38 Hz, H, H-1), 8.04 (d, ³J = 9.03 Hz, 2 H, H-2'/2''), 8.29-8.33 (m, 4 H, H-3'/3'', 4'/4'')

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 21.62 (CH₃), 80.88 (CBD), 85.85 (Cp), 92.10 (Cp), 105.23 (C_q-Cp), 126.86 (C-2), 130.07 (C_m), 130.31 (C_o), 132.81 (C_p), 138.55 (C_i), 147.18 (C-2'/2''), 148.48 (C-3'/3''), 149.16 (C-1), 149.63 (C-4'/4''), 166.08 (C-1')

Smp.: 222 °C (Zers.)

IR: (KBr, cm⁻¹): 2919 (CH₃), 1595, 1496, 1455 (C=C)_{Ph}, 1385 (CH₃), 1129, 1056 (C=C)_{Cp}, 962 (C=CH), 848, 558 (PF₆)

CHN: C₄₆H₄₀CoF₆P (CH₂Cl₂) (M = 796.72) ber.: C 64.03, H 4.80

gef.: C 62.72, H 5.23

FAB-MS: (m/z, %): 651 (35)[M⁺], 471 (100)[{(4-CH₃C₆H₄)₄CBD}Co⁺], 412 (5)[{(4-CH₃-C₆H₄)₄CBD}⁺]

UV-vis: (λ_{\max} (nm), ϵ_{\max} ($M^{-1}cm^{-1}$)): 470 (25426), 756 (23530) in CH_2Cl_2
448 (15228), 698 (14163) in CH_3NO_2

6.6.7 Versuch zur Darstellung von [E-1- $\{(\eta^5$ -Cyclopentadienyliyl)(η^4 -tetrakis(4-methoxyphenyl)cyclobutadien)cobalt}-2-(η^7 -cycloheptatrienylium)ethen]hexafluorophosphat (40)

$\{(4-CH_3OC_6H_4)_4CBD\}CoCp-E-(CH=CH)CHT$ (**32**) (42 mg, 0.06 mmol) in Dichlormethan (2 ml), Tritylhexafluorophosphat (21 mg, 0.06 mmol) in Dichlormethan (1 ml), 5 min bei RT rühren, schwache Farbänderung von orange-rot nach dunkelrot, Diethylether (30 ml).

Der braune Feststoff ist laut 1H -NMR-Spektrum ein Zersetzungs- oder Oxidationsprodukt.

6.6.8 Versuch zur Darstellung von [E-1- $\{(\eta^5$ -Cyclopentadienyliyl)(η^4 -tetrakis(4-dimethylaminophenyl)cyclobutadien)cobalt}-2-(η^7 -cycloheptatrienylium)ethen]hexafluorophosphat (41)

$\{(4-(CH_3)_2NC_6H_4)_4CBD\}CoCp-E-(CH=CH)CHT$ (**33**) (30 mg, 0.04 mmol) in Dichlormethan (2 ml), Tritylhexafluorophosphat (13 mg, 0.03 mmol) in Dichlormethan (1 ml), 5 min bei RT rühren, schwache Farbänderung von orange-rot nach dunkelrot; Diethylether (10 ml).

Der graubraune Feststoff ist gemäß der spektroskopischer Untersuchungen ein paramagnetisches Zersetzungs- oder Oxidationsprodukt.

6.7 Allgemeine Darstellung dikationischer, dinuklearer Cobalt-Tropylium-Komplexe

Die monokationischen Tropyliumkomplexe (**34**, **35**, **38**, **39**) werden in Dichlormethan gelöst und mit einem Äquivalent [Trisacetonitril(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium]hexafluorophosphat bzw. [Trisacetonitril(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium]hexafluorophosphat versetzt. Die Lösung wird über Nacht bei RT gerührt. Dann wird das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

6.7.1 [μ -(η^7 : η^5 -Sesquifulvalen)(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium(η^4 -tetraphenylcyclobutadien)cobalt]bishexafluorophosphat (42)

$\{(C_6H_5)_4CBD\}CoCpTrop]PF_6$ (**34**) (30 mg, 0.04 mmol) und [Trisacetonitril(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium]hexafluorophosphat (20 mg, 0.04 mmol) in Dichlormethan (3 ml).

Ausbeute: 35 mg (0.03 mmol) dunkelgrün-schwarzer Feststoff (81.4 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 5.62 (pt, ³J = 2.10 Hz, 2 H, Cp), 5.83 (pt, ³J = 2.10 Hz, 2 H, Cp), 6.10 (s, 5 H, RuCp), 7.08 (dd, ³J = 5.29 Hz, 3.52 Hz, 2 H, H-4'/4''), 7.12 (d, ³J = 9.70 Hz, 2 H, H-2'/2''), 7.23-7.30 (m, 8 H, H_o), 7.35-7.41 (m, 14 H, H_{m,p}, H-3'/3'')

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 82.40 (CBD), 85.23 (Cp), 91.88 (RuCp), 93.94 (Cp), 94.53 (C-2'/2''), 103.49 (C-4'/4''), 103.71 (C-3'/3''), 113.50 (C_q-Cp), 124.00 (C-1'), 129.22 (C_p), 130.10 (C_m), 130.25 (C_o), 134.81 (C_i)

Smp.: 230 °C (Zers.)

IR: (KBr, cm⁻¹): 3121 (CH)_{Ph}, 1597, 1498, 1443 (C=C)_{Ph}, 834, 544 (PF₆), 742, 706 (CH)

CHN: C₄₅H₃₅CoF₁₂P₂Ru (M = 1025.70) (1/2 CH₂Cl₂) ber.: C 48.44, H 3.32
gef.: C 48.70, H 3.90

FAB-MS: (m/z, %): 758 (6), 756 (10)[M²⁺+F⁻-(Ru-Isotopenmuster)], 738 (24), 736 (30)[M²⁺-(Ru-Isotopenmuster)], 725 (13), 723 (16)[{(C₆H₅)₄CBD}CoCp(CH=CH)C₆H₅RuCpHPF₇⁺-(Ru-Isotopenmuster)], 569 (36)[M²⁺-RuCp], 415 (33)[{(C₆H₅)₄CBD}Co⁺]

UV-vis: (λ_{max} (nm), ε_{max} (M⁻¹cm⁻¹)): 365 (12927), 556 (7829) in CH₃NO₂

6.7.2 [*E*-1-{(η⁵-Cyclopentadiendiyl)(η⁴-tetraphenylcyclobutadien)cobalt}-2-{(η⁷-cycloheptatriendiylum)(η⁵-cyclopentadienyl)ruthenium}ethen]bishexafluorophosphat (43)

[{(C₆H₅)₄CBD}CoCp-*E*-(CH=CH)Trop]PF₆ (35) (50 mg, 0.07 mmol) und [Trisacetonitril(η⁵-cyclopentadienyl)ruthenium]hexafluorophosphat (31 mg, 0.07 mmol) in Dichlormethan (5 ml).

Ausbeute: 20 mg (0.02 mmol) dunkelblau-schwarzer Feststoff (28.2 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 5.35 (bs, 2 H, Cp), 5.45 (bs, 2 H, Cp), 6.13 (d, ³J = 15.44 Hz, H, H-2), 6.13 (s, 5 H, RuCp), 7.11 (d, ³J = 8.92 Hz, 2 H, H-2'/2''), 7.18-7.28 (m, 13 H, H-1, H_{m,p}), 7.41-7.49 (m, 10 H, H-3'/3''), H_o), 7.57 (dd, ³J = 5.89 Hz, 3.00 Hz, 2 H, H-4'/4'')

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 80.67 (CBD), 86.22 (Cp), 91.59 (Cp), 92.20 (RuCp), 93.97 (C_q-Cp), 96.10 (C-2'/2''), 104.18 (C-3'/3''), 104.61 (C-4'/4''), 119.85 (C-2), 128.82 (C_p), 130.11 (C_m), 130.57 (C_o), 134.55 (C-1'), 136.24 (C_i), 148.92 (C-1)

Smp.: 220 °C (Zers.)

IR: (KBr, cm⁻¹): 3081 (CH)_{Ph}, 1598, 1498, 1458 (C=C), 1167, 1024 (C=C)_{Cp}, 966 (C=CH), 835, 546 (PF₆), 746, 696 (CH)

CHN: C₄₇H₃₇CoF₁₂P₂Ru (M = 1051.74) (1/2 CH₂Cl₂) ber.: C 52.14, H 3.50
gef.: C 51.89, H 4.07

Ausbeute: 29 mg (0.03 mmol) dunkelgrün-schwarzer Feststoff (74.4 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 2.23 (s, 12 H, CH₃), 5.32 (bs, 2 H, Cp), 5.33 (bs, 2 H, Cp), 6.13 (s, 5 H, RuCp), 6.14 (d, ³J = 15.44 Hz, H, H-2), 7.04 (d, ³J = 8.06 Hz, 8 H, H_m), 7.14 (d, ³J = 9.28 Hz, 2 H, H-2'/2''), 7.31 (d, ³J = 8.06 Hz, 8 H, H_o), 7.38-7.42 (m, 3 H, H-1, H-3'/3''), 7.59 (dd, ³J = 5.90 Hz, 2.9 Hz, 2 H, H-4'/4'')

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 21.67 (CH₃), 80.64 (CBD), 85.76 (Cp), 91.79 (Cp), 91.79 (RuCp), 94.07 (C_q-Cp), 95.26 (C-2'/2''), 103.57 (C-3'/3''), 103.79 (C-4'/4''), 112.29 (C-2), 130.17 (C_m), 130.34 (C_o), 132.84 (C_i), 134.50 (C-1'), 138.51 (C_p), 149.44 (C-1)

Smp.: 250 °C (Zers.)

IR: (KBr, cm⁻¹): 3087 (CH)_{Ph}, 2917 (CH₃), 1594, 1494, 1455 (C=C)_{Ph}, 1349 (CH₃), 1165, 1056 (C=C)_{Cp}, 835, 580 (PF₆)

CHN: C₅₁H₄₅CoF₁₂P₂Ru (M = 1107.85) (CH₂Cl₂) ber.: C 53.36, H 3.97

gef.: C 51.82, H 4.67

FAB-MS: (m/z, %): 972 (13), 970 (19)[{(4-H₃CC₆H₄)₄CBD}CoCp(CH=CH)C₆H₅RuCpHPF₇²⁺-(Ru-Isotopenmuster)], 837 (5), 835 (7)[M²⁺+F⁻-(Ru-Isotopenmuster)], 820 (13), 818 (16)[M²⁺-(Ru-Isotopenmuster)], 805 (7), 803 (9)[{(4-CH₃C₆H₄)₄CBD}CoCp(CH=CH)C₆H₅RuCpHPF₇²⁺-(Ru-Isotopenmuster)], 651 (33)[M²⁺-RuCp], 471 (100)[{(4-CH₃C₆H₄)₄CBD}Co⁺], 412 (10)[{(4-CH₃C₆H₄)₄CBD}⁺]

UV-vis: (λ_{max} (nm), ε_{max} (M⁻¹cm⁻¹)): 417 (20736), 664 (6844) in CH₃NO₂

6.7.5 [*E*-1-{(η⁵-Cyclopentadiendiyl)(η⁴-tetraphenylcyclobutadien)cobalt}-2-{(η⁷-cycloheptatriendiylum)(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium}ethen]bishexafluorophosphat (46)

[{(C₆H₅)₄CBD}CoCp-*E*-(CH=CH)Trop]PF₆ (**35**) (50 mg, 0.07 mmol) und [Trisacetonitril(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium]hexafluorophosphat (35 mg, 0.07 mmol) in Dichlormethan (3 ml).

Ausbeute: 29 mg (0.03 mmol) grün-schwarzer Feststoff (39.4 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 2.04 (s, 15 H, RuCpCH₃), 5.31 (pt, ³J = 2.10 Hz, 2 H, Cp), 5.36 (pt, ³J = 2.10 Hz, 2 H, Cp), 6.01 (d, ³J = 15.68 Hz, H, H-2), 6.72 (d, ³J = 9.26 Hz, 2 H, H-2'/2''), 7.10-7.25 (m, 15 H, H-3'/3''), H-1, H_{m,p}), 7.36 (dd, ³J = 5.88 Hz, 3.92 Hz, 2 H, H-4'/4''), 7.42-7.46 (m, 8 H, H_o)

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 10.50 (RuCpCH₃); 79.92 (CBD), 85.64 (Cp), 90.47 (Cp), 93.40 (C_q-Cp), 97.96 (C-2'/2''), 104.94 (C-3'/3''), 105.40 (C-4'/4''), 110.24 (RuCpCH₃), 117.14 (C-2), 128.39 (C_p), 129.36 (C-1'), 129.73 (C_m), 130.32 (C_o), 136.02 (C_i), 147.67 (C-1)

Smp.: 200 °C (Zers.)

IR: (KBr, cm⁻¹): 3068 (CH)_{Ph}, 2923, 2855 (CH₃), 1603, 1498, 1457 (C=C), 1162, 1025 (C=C)_{Cp}, 1383 (CH₃), 841, 546 (PF₆), 740, 697 (CH)

CHN: C₅₂H₄₇CoF₁₂P₂Ru (M = 1121.88) (1½ CH₂Cl₂) ber.: C 51.44, H 4.03

gef.: C 51.29, H 5.00

FAB-MS: (m/z, %): 850 (1), 848 (3)[M²⁺+F⁻-(Ru-Isotopenmuster)], 834 (5), 832 (8)[M²⁺-(Ru-Isotopenmuster)], 821 (3), 819 (5)[{(C₆H₅)₄CBD}CoCp(CH=CH)C₆H₅RuCpHPF₇²⁺-(Ru-Isotopenmuster)], 595 (1)[M²⁺-RuCp], 415 (37)[{(C₆H₅)₄CBD}Co⁺]

UV-vis: (λ_{max} (nm), ε_{max} (M⁻¹cm⁻¹)): 392 (11025), 590 (11900) in CH₃NO₂

6.8 Darstellung der Cobalt-Cycloheptatrienyl-Cr(CO)₃-Komplexe;

{(C₆H₅)₄CBD}CoCp-E-(CH=CH)_n-η⁶-CHTCr(CO)₃; n = 0, 1

6.8.1 Darstellung der Isomere Tricarbonylchrom(η⁶-cyclohepta-1',3',6'-trien-1'-yl-η⁵-cyclopentadienyl)(η⁴-tetraphenylcyclobutadien)cobalt (**47B**), Tricarbonylchrom(η⁶-cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl-η⁵-cyclopentadienyl)(η⁴-tetraphenylcyclobutadien)cobalt (**47C**)

Das Isomerengemisch aus {(C₆H₅)₄CBD}CoCp-1',3',6'-CHT (**26B**) und {(C₆H₅)₄CBD}CoCp-1',3',5'-CHT (**26C**) (70 mg, 0.12 mmol), das noch {(C₆H₅)₄CBD}CoCp (**19**) enthält, wird in THF (3 ml) gelöst und mit einer Lösung von Tricarbonyl(trispropionitril)chrom (80 mg, 0.27 mmol) in THF (2 ml) versetzt. Die dunkelrote Lösung wird 3 d bei RT gerührt. Über die dünnschichtchromatographische Kontrolle wird das Ende der Reaktion angezeigt (Al₂O₃ neutral, Eluent: Toluol). Schließlich wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgearbeitet (Al₂O₃ neutral, 5 % Wasser, Eluent: Toluol).

Ausbeute: 43 mg (0.06 mmol) roter Feststoff (49.4 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 1.05 (m, H, H-5'_{exo} (**47B**)), 1.36 (m, H, H-7'_{exo} (**47C**)), 2.37 (dd, ²J = 15.40 Hz, ³J = 7.60 Hz, H, H-5'_{endo} (**47B**)), 2.60-2.73 (m, H, H-7'_{endo} (**47C**)), 3.00- 3.08 (m, H, H-4'/6' (**47B**)), 3.12-3.22 (m, H, H-6' (**47C**)), 4.45-4.90 (m, 11 H, H-2' (**47C**), Cp (**47B/C**), H-3' (**47B**), H-5' (**47C**)), 5.02 (d, ³J = 26.60 Hz, H, H-7' (**47B**)), 5.52 (pt, ³J = 8.00 Hz, H, H-4' (**47C**)), 5.81 (pt, ³J = 7.00 Hz, H, H-3' (**47C**)), 5.87 (m, ³J = 7.00 Hz, H, H-2' (**47B**)), 7.01-7.21 (m, 24 H, H_{m,p} (**47B/C**)), 7.30-7.44 (m, 16 H, H_o (**47B/C**))

Smp.: 190-220 °C

IR: (KBr, cm^{-1}): 3057, 3024 (CH_{Ph}), 2926, 2851 (CH_2), 1969, 1902, 1875 ($\text{C}=\text{O}$), 1603, 1498, 1457 ($\text{C}=\text{C}_{\text{Ph}}$), 1157, 1026 ($\text{C}=\text{C}_{\text{Cp}}$), 740, 697 (CH)

CHN: $\text{C}_{43}\text{H}_{31}\text{CoCrO}_3$ ($M = 706.65$) ($\frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$) ber.: C 69.75, H 4.31
gef.: C 68.30, H 6.00

EI-MS: (m/z , %): 706 (2)[M^+], 622 (8)[$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 570 (11) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$], 556 (4)[$\{(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{-CBD}\}\text{CoCpC}_6\text{H}_5^+$], 415 (2)[$\{(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CBD}\}\text{Co}^+$], 357 (18)[$\{(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CBD}\}^+$], 58 (100)[Co^+]

6.8.2 *E*-1- $\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien)cobalt}\}$ -2- $\{(\eta^6\text{-cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl})\text{tricarbonylchrom}\}$ ethen (48)

Die Zwischenverbindung $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CBD}\}\text{CoCp-}E\text{-}(\text{CH}=\text{CH})\text{CHT}$ (**27**) (260 mg, 0.40 mmol) wird in THF (20 ml) gelöst und mit Tricarbonyl(trispropionitril)chrom (140 mg, 0.46 mmol) gelöst in THF (2 ml) versetzt. Die tiefrote Lösung wird über Nacht bei RT gerührt. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Al_2O_3 neutral, 5 % Wasser, Eluent: Hexan / Diethylether 3 : 1).

Ausbeute: 319 mg (0.40 mmol) rot-violetter Feststoff (100 %)

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CD_2Cl_2 , δ in ppm): 0.75-0.85 (m, H, H-7'_{exo}), 2.75 (dd, $^2J = 13.40$ Hz, $^3J = 9.20$ Hz, H, H-7'_{endo}), 3.23 (dt, $^3J = 9.05$ Hz, 3.60 Hz, H, H-6'), 4.57 (d, $^3J = 6.80$ Hz, H, H-2'), 4.75 (bs, 3 H, Cp), 4.81 (bs, H, Cp), 5.04 (pt, $^3J = 7.20$ Hz, H, H-5'), 5.68 (d, $^3J = 15.60$ Hz, H, H-2), 5.84-6.03 (m, 3 H, H-1, H-3'/4'), 7.21-7.30 (m, 12 H, $\text{H}_{\text{m,p}}$), 7.35-7.39 (m, 8 H, H_o)

$^{13}\text{C-NMR}$: (50 MHz, CD_2Cl_2 , δ in ppm): 23.23 (C-7'), 53.63 (C-6'), 76.07 (CBD), 76.88 (C-1'), 79.03, 83.89, 85.29, 85.39 (4 Cp), 94.92 ($\text{C}_q\text{-Cp}$), 96.93, 98.40 (C-3'/4'), 99.65 (C-2'), 101.05 (C-5'), 124.70 (C-1), 126.54 (C_p), 128.25 (C_m), 129.04 (C_o), 129.75 (C-2), 136.14 (C_i), 232.59 (CO)

Smp.: 230 °C

IR: (KBr, cm^{-1}): 3057 (CH_{Ph}), 2924, 2853 (CH_2), 1968, 1905, 1875 ($\text{C}=\text{O}$), 1745 ($\text{C}=\text{C}$), 1596, 1499, 1443 ($\text{C}=\text{C}$), 1157, 1026 ($\text{C}=\text{C}_{\text{Cp}}$), 743, 705 (CH)

CHN: $\text{C}_{45}\text{H}_{33}\text{CoCrO}_3$ ($M = 732.68$) ber.: C 73.77, H 4.54
gef.: C 73.73, H 4.85

EI-MS: (m/z , %): 597 (42)[$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$], 416 (16)[$\{(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CBD}\}\text{Co}^+$], 357 (18)[$\{(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{-CBD}\}^+$], 180 (22) [$\text{Cp}(\text{CH}=\text{CH})\text{CHT}^+$], 124 (14)[CpCo^+], 91 (23)[CHT^+], 58 (85)[Co^+]

6.9 Allgemeine Darstellung monokationischer, dinuklearer Cobalt-Tropylium-Komplexe

Die Cycloheptatrien-Cr(CO)₃-Komplexe (**47B/C**, **48**) werden in Dichlormethan gelöst und mit 0.9 bis 1 Äquivalent Tritylhexafluorophosphat bzw. -tetrafluoroborat gelöst in Dichlormethan versetzt. Die Lösungen werden 1 h bei –20 °C gerührt. Hierbei findet eine Farbvertiefung von orange-rot nach dunkelrot statt. Anschließend wird Diethylether addiert und das ausgefallene Produkt abfiltriert, im Hochvakuum getrocknet und u.U. umkristallisiert.

6.9.1 [μ -(η^7 : η^5 -Sesquifulvalen)tricarbonylchrom(η^4 -tetraphenylcyclobutadien)cobalt]-hexafluorophosphat (**49**)

{(C₆H₅)₄CBD}CoCp-1',3',6'- η^6 -CHTCr(CO)₃ (**47B**) und {(C₆H₅)₄CBD}CoCp-1',3',5'- η^6 -CHTCr(CO)₃ (**47C**) (30 mg, 0.04 mmol) in Dichlormethan (2 ml), Tritylhexafluorophosphat (15 mg, 0.04 mmol) in Dichlormethan (1 ml), 10 min bei RT rühren, leichte Farbvertiefung von orange-rot nach dunkelrot, Diethylether (10 ml).

Ausbeute: 20 mg (0.02 mmol) rot-brauner Feststoff (62.5 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 5.22 (bs, 2 H, Cp), 5.33 (bs, 2 H, Cp), 5.82 (bs, 2 H, H-2'/2''), 6.22 (bs, 4 H, H-3'/3'',4'/4''), 7.20-7.23 (m, 8 H, H_o), 7.29 (bs, 12 H, H_{m,p})

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 79.13 (CBD), 82.80 (Cp), 90.26 (Cp), 95.70 (C_q-Cp), 96.69 (C-2'/2''), 102.50 (C-4'/4''), 104.01 (C-3'/3''), 128.00 (C-1'), 127.77 (C_p), 128.91 (C_m), 129.06 (C_o), 134.37 (C_i), 221.90 (CO)

Smp.: 150 °C (Zers.)

IR: (KBr, cm⁻¹): 3083 (CH)_{Ph}, 2056, 2010 (C=O), 1557, 1499, 1444 (C=C)_{Ph}, 1129 (C=C)_{Cp}, 838, 547 (PF₆), 747, 708 (CH)

CHN: C₄₃H₃₀CoCrF₆O₃P (M = 850.60) (4 CH₂Cl₂) ber.: C 47.43, H 3.22

gef.: C 45.88, H 3.61

FAB-MS: (m/z, %): 705 (11)[M⁺], 621 (25)[M⁺-3CO], 569 (46)[M⁺-Cr(CO)₃], 415 (27) [(C₆H₅)₄CBD}Co⁺, 213 (33)[CoCpTrop⁺]

6.9.2 [*E*-1-{(η^5 -Cyclopentadiendiyl)(η^4 -tetraphenylcyclobutadien)cobalt}-2-{(η^7 -cycloheptatriendiylum)tricarbonylchrom}ethen]tetrafluoroborat (**50**)

{(C₆H₅)₄CBD}CoCp-*E*-(CH=CH)- η^6 -CHTCr(CO)₃ (**48**) (100 mg, 0.14 mmol) und Trityltetrafluoroborat (39 mg, 0.12 mmol) in Dichlormethan (5 ml), 3 h bei –20 °C rühren, Farbänderung von orange-rot nach violett; Addition von Diethylether (10 ml).

Ausbeute: 70 mg (0.09 mmol) violett-schwarzer Feststoff (62.5 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 5.12 (bs, 2 H, Cp), 5.21 (bs, 2 H, Cp), 6.03 (d, ³J = 9.68 Hz, 2 H, H-2'/2''), 6.41 (d, ³J = 15.76 Hz, H, H-2), 6.53 (dd, ³J = 6.07 Hz, 3.10 Hz, 2 H, H-4'/4''), 6.69-6.77 (m, 2 H, H-3'/3''), 6.91 (d, ³J = 15.76 Hz, H, H-1), 7.23-7.29 (m, 12 H, H_{m,p}), 7.47-7.49 (m, 8 H, H_o)

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 78.57 (CBD), 84.50 (Cp), 88.25 (Cp), 93.64 (C_q-Cp), 100.26 (C-2'/2''), 104.81 (C-4'/4''), 105.95 (C-3'/3''), 123.20 (C-2), 127.18 (C-1'), 128.47 (C_p), 129.74 (C_m), 130.23 (C_o), 136.66 (C_i), 139.05 (C-1), 223.54 (CO)

Smp.: 200 °C (Zers.)

IR: (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 3055 (CH), 2056, 2010 (C=O), 1557, 1499, 1444 (C=C), 1175, 1036 (C=C)_{Cp}, 1055 (BF₄), 747, 708 (CH)

CHN: C₄₅H₃₂BCoCrF₄O₃ (M = 818.48) ber.: C 66.04, H 3.94

gef.: C 66.31, H 4.34

FAB-MS: (m/z, %): 731 (20)[M⁺], 647 (65)[M⁺-3CO], 595 (35)[M⁺-Cr(CO)₃], 415 (100) [(C₆H₅)₄CBD}Co⁺]

6.10 Allgemeine Darstellung monokationischer, dinuklearer Cobalt-Cycloheptatrienyl-RuCp-Komplexe

Die Verbindungen (**27**, **30** - **33**) und 0.9 bis 1 Äquivalent [Trisacetonitril(η⁵-cyclopentadienyl)ruthenium]hexafluorophosphat werden in Dichlormethan gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Dabei findet eine Farbvertiefung der hellroten Lösung statt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Dichlormethan / Diethylether (Gasphasendiffusion) umkristallisiert.

6.10.1 [E-1-{(η⁵-Cyclopentadiendiyl)(η⁴-tetraphenylcyclobutadien)cobalt}-2-{(η⁶cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl)(η⁵-cyclopentadienyl)ruthenium}ethen]hexafluorophosphat (**51**)

{(C₆H₅)₄CBD}CoCp-E-(CH=CH)CHT (**27**) (50 mg, 0.08 mmol) und [Trisacetonitril(η⁵-cyclopentadienyl)ruthenium]hexafluorophosphat (36 mg, 0.08 mmol) in Dichlormethan (5 ml).

Ausbeute: 60 mg (0.07 mmol) orange-rote Nadeln (78.9 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 1.03 (dd, ²J = 13.67 Hz, ³J = 4.88 Hz, H, H-7'_{exo}), 3.05 (dd, ²J = 13.67 Hz, ³J = 9.28 Hz, H, H-7'_{endo}), 4.04 (ddd, ³J = 9.28 Hz, 7.12 Hz, 4.88 Hz, H, H-6'), 4.92-4.95 (m, H, Cp), 4.98-5.08 (3m, 3 H, Cp), 5.24 (s, 5 H, RuCp), 5.41 (d, ³J = 3.91 Hz, H, H-2'), 5.60-5.68 (m, H, H-5'), 6.11 (d, ³J = 15.87 Hz, H, H-2), 6.43 (d, ³J = 15.87 Hz, H, H-1), 6.48-6.58 (m, 2 H, H-3'/4'), 7.22-7.31 (m, 12 H, H_{m,p}), 7.46-7.51 (m, 8 H, H_o)

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 22.72 (C-7'), 30.05 (C-6'), 56.54 (C-1'), 77.65 (CBD), 81.05 (Cp), 85.27 (RuCp), 85.27, 86.34, 87.26 (Cp), 89.48 (C-2'), 91.16 (C-5'), 93.54 (C-3'), 95.46 (C_q-Cp), 95.72 (C-4'), 128.01 (C_p), 129.49 (C-2), 129.49 (C_m), 130.24 (C_o), 131.65 (C-1), 137.02 (C_i)

Smp.: 190 °C (Zers.)

IR: (KBr, cm⁻¹): 3079, 3056 (CH)_{ph}, 2920 (CH₂), 1617 (C=C), 1596, 1498, 1443 (C=C), 1178, 1026 (C=C)_{Cp}, 968 (C=CH), 838, 558 (PF₆), 742, 696 (CH)

CHN: C₄₇H₃₈CoF₆PRu (M = 903.75) (½ CH₂Cl₂) ber.: C 60.29, H 3.73

gef.: C 60.13, H 4.33

FAB-MS: (m/z, %): 765 (54), 763 (77)[M⁺-(Ru-Isotopenmuster)], 415 (46)[{(C₆H₅)₄CBD}Co⁺]

UV-vis: (λ_{max} (nm), ε_{max} (M⁻¹cm⁻¹)): 434 (14711) in CH₂Cl₂

421 (17072) in CH₃NO₂

6.10.2 [E-1-{(η⁵-Cyclopentadiendiyl)(η⁴-tetrakis(4-chlorphenyl)cyclobutadien)cobalt}-2-{(η⁶-cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl)(η⁵-cyclopentadienyl)ruthenium}ethen]hexafluorophosphat (52)

{(4-ClC₆H₄)₄CBD}CoCp-E-(CH=CH)CHT (**30**) (80 mg, 0.11 mmol) und [Trisacetonitril(η⁵-cyclopentadienyl)ruthenium]hexafluorophosphat (45 mg, 0.10 mmol) in Dichlormethan (3 ml).

Ausbeute: 100 mg (0.10 mmol) orange-rote Nadeln (86.9 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 1.08 (dd, ²J = 13.67 Hz, ³J = 4.88 Hz, H, H-7'_{exo}), 3.10 (dd, ²J = 13.67 Hz, ³J = 9.28 Hz, H, H-7'_{endo}), 4.07 (ddd, ³J = 9.15 Hz, 6.72 Hz, 5.12 Hz, H, H-6'), 4.93-4.95 (m, H, Cp), 5.02-5.04 (m, 2 H, Cp), 5.12-5.14 (m, H, Cp), 5.27 (s, 5 H, RuCp), 5.41 (dd, ⁴J = 2.45 Hz, ³J = 4.40 Hz, H, H-2'), 5.63-5.71 (m, H, H-5'), 6.07 (d, ³J = 15.87 Hz, H, H-2), 6.40 (d, ³J = 15.87 Hz, H, H-1), 6.55 (2dd, ³J = 4.03 Hz, 3.70 Hz, 2.20 Hz, 1.71 Hz, 2 H, H-3'/4'), 7.27 (d, ³J = 8.55 Hz, 8 H, H_m), 7.42 (d, ³J = 8.79 Hz, 8 H, H_o)

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 22.62 (C-7'), 30.35 (C-6'), 55.37 (C-1'), 76.46 (CBD), 80.58 (Cp), 85.37 (RuCp), 86.22, 86.51, 87.26 (Cp), 89.89 (C-2'), 91.30 (C-5'), 93.85 (C-3'), 95.67 (C_q-Cp), 95.82 (C-4'), 129.71 (C_m), 129.93 (C-2), 130.49 (C-1), 131.55 (C_o), 133.08 (C_i), 135.34 (C_p)

Smp.: 175 °C (Zers.)

IR: (KBr, cm⁻¹): 3115 (CH)_{ph}, 2924, 2853 (CH₂), 1618 (C=C), 1495 (C=C)_{ph}, 1121, 1012 (C=C)_{Cp}, 1082 (CCl), 985 (C=CH), 838, 558 (PF₆)

CHN: C₄₇H₃₄Cl₄CoF₆PRu (M = 1045.57) ber.: C 53.99, H 3.28

gef.: C 54.53, H 4.07

FAB-MS: (m/z, %): 901 (100), 899 (77)[M⁺-(Cl-Isotopenmuster)], 734 (4)[M⁺-RuCp-(Cl-Isotopenmuster)], 553 (6)[M⁺-2Cl⁻-RuCp-(Cl-Isotopenmuster)]

UV-vis: (λ_{max} (nm), ε_{max} (M⁻¹cm⁻¹)): 428 (13835) in CH₂Cl₂

417 (18711) in CH₃NO₂

6.10.3 [E-1-{(η⁵-Cyclopentadiendiyl)(η⁴-tetrakis(4-methylphenyl)cyclobutadien)cobalt}-2-{(η⁶-cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl)(η⁵-cyclopentadienyl)ruthenium}ethen]hexafluorophosphat (53)

{(4-CH₃C₆H₄)₄CBD}CoCp-E-(CH=CH)CHT (**31**) (48 mg, 0.07 mmol) und [Trisacetonitril(η⁵-cyclopentadienyl)ruthenium]hexafluorophosphat (30 mg, 0.07 mmol) in Dichlormethan (5 ml).

Ausbeute: 58 mg (0.06 mmol) orange-rote Nadeln (87.9 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 1.00 (dd, ²J = 13.68 Hz, ³J = 4.88 Hz, H, H-7'_{exo}), 2.27 (s, 12 H, CH₃), 3.07 (dd, ²J = 13.67 Hz, ³J = 9.52 Hz, H, H-7'_{endo}), 4.03 (ddd, ³J = 9.22 Hz, 6.65 Hz, 5.40 Hz, H, H-6'), 4.85-4.89 (m, H, Cp), 4.94-4.98 (m, 2 H, Cp), 5.01-5.04 (m, H, Cp), 5.23 (s, 5 H, RuCp), 5.39 (d, ³J = 4.15 Hz, H, H-2'), 5.61-5.69 (m, H, H-5'), 6.05 (d, ³J = 15.87 Hz, H, H-2), 6.42 (d, ³J = 15.87 Hz, H, H-1), 6.47-6.55 (m, 2 H, H-3'/4'), 7.08 (d, ³J = 8.06 Hz, 8 H, H_m), 7.36 (d, ³J = 8.30 Hz, 8 H, H_o)

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₃NO₂, δ in ppm): 21.53 (CH₃), 22.62 (C-7'), 30.12 (C-6'), 57.24 (C-1'), 77.50 (CBD), 80.66 (Cp), 85.23 (RuCp), 85.44, 86.22, 87.24 (Cp), 89.47 (C-2'), 91.15 (C-5'), 93.37 (C-3'), 95.18 (C_q-Cp), 95.70 (C-4'), 128.78 (C-2), 130.12 (C_{m,o}), 132.04 (C-1), 134.03 (C_p), 137.83 (C_i)

Smp.: 191 °C (Zers.)

IR: (KBr, cm⁻¹): 3016 (CH)_{Ph}, 2918 (CH₂), 1618 (C=C), 1516, 1450 (C=C)_{Ph}, 1121, 1019 (C=C)_{Cp}, 957 (C=CH), 840, 558 (PF₆)

CHN: C₅₁H₄₆CoF₆PRu (M = 963.89) (½ CH₂Cl₂) ber.: C 61.71, H 4.32

gef.: C 61.83, H 4.95

FAB-MS: (m/z, %): 966 (3), 964 (4)[M⁺+PF₆⁻-(Ru-Isotopenmuster)], 839 (5), 837 (7)[M⁺+F⁻-(Ru-Isotopenmuster)], 821 (52), 819 (100)[M⁺-(Ru-Isotopenmuster)], 807 (3), 805 (4)[M⁺-CH₂⁻-(Ru-Isotopenmuster)], 752 (3)[M⁺-Cp]

UV-vis: (λ_{max} (nm), ε_{max} (M⁻¹cm⁻¹)): 434 (21889) in CH₂Cl₂

421 (15216) in CH₃NO₂

6.10.4 [*E*-1- $\{\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl}\}(\eta^4\text{-tetrakis(4-methoxyphenyl)cyclobutadien)cobalt}\}$ -2- $\{\eta^6\text{-cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl}\}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl)ruthenium\}$ ethen]hexafluorophosphat (54)

$\{(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_4\text{CBD}\}\text{CoCp-}E\text{-(CH=CH)CHT (32)}$ (50 mg, 0.07 mmol) und [Trisacetonitril($\eta^5\text{-cyclopentadienyl}$)ruthenium]hexafluorophosphat (30 mg, 0.07 mmol) in Dichlormethan (4 ml).

Ausbeute: 66 mg (0.06 mmol) rotbraune Mikrokristalle (92 %)

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CD_3NO_2 , δ in ppm): 0.95 (dd, $^2\text{J} = 13.20$ Hz, $^3\text{J} = 5.40$ Hz, H, H-7'_{exo}, DST), 1.03 (dd, $^2\text{J} = 13.75$ Hz, $^3\text{J} = 5.25$ Hz, 2 H, H-7'_{exo}, 2 DST), 3.10 (dd, $^2\text{J} = 12.82$ Hz, $^3\text{J} = 8.55$ Hz, 3 H, H-7'_{endo}, 3 DST), 3.71, 3.81, 3.90, 3.91 (4 s, 48 H, OCH₃, 4 DST), 3.80-4.00 (m, 3 H, H-6'), 4.79 (bs, 3 H, Cp), 4.90 (bs, 3 H, Cp), 5.00 (bs, 3 H, Cp), 5.06 (bs, 3 H, Cp), 5.19, 5.24, 5.25 (3 s, 15 H, RuCp, 3 DST), 5.36 (bs, 3 H, H-2'), 5.60-5.70 (m, 3 H, H-5'), 5.95 (d, $^3\text{J} = 16.10$ Hz, 3 H, H-2), 6.31 (d, $^3\text{J} = 16.10$ Hz, 3 H, H-1), 6.45-6.55 (m, 6 H, H-3'/4'), 6.68, 6.83, 7.06 (3 d, $^3\text{J} = 8.70$ Hz, 8.50 Hz, 8.00 Hz, 24 H, H_m, 3 DST), 7.16, 7.38, 7.75 (3 d, $^3\text{J} = 8.60$ Hz, 8.50 Hz, 8.00 Hz, 24 H, H_o, 3 DST)

$^{13}\text{C-NMR}$: (50 MHz, CD_3NO_2 , δ in ppm): 22.67 (C-7'), 29.95 (C-6'), 56.00, 56.22 (OCH₃, 2 DST), 57.99 (C-1'), 77.38 (CBD), 80.66 (Cp), 81.60, 85.20, 85.42 (RuCp), 85.80, 86.24, 87.03 (Cp), 89.30, 89.67 (C-2', 2 DST), 91.11, 91.25 (C-5', 2 DST), 93.36, 93.58 (C-3', 2 DST), 95.69, 95.89 (C-4', 2 DST), 114.77, 115.21 (C_m, 2 DST), 126.77 (C-2), 129.06, 129.80 (C_i, 2 DST), 131.34 (C_o, DST), 132.62 (C-1), 133.42 (C_o, DST), 159.76, 160.80 (C_p, 2 DST)

Nicht genau zugeordnete ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale gelten für die drei Diastereomere gleichermaßen.

Smp.: 180 °C (Zers.)

IR: (KBr, cm^{-1}): 3108 (CH)_{Ph}, 2932 (CH₂, CH₃), 2839 (COCH₃), 1607 (C=C), 1515, 1442 (C=C)_{Ph}, 1386 (CH₃), 1248 (COCH₃), 1175, 1028 (C=C)_{Cp}, 963 (C=CH), 839, 558 (PF₆)

CHN: C₅₁H₄₆CoF₆O₄PRu (M = 1027.89) (1½ CH₂Cl₂) ber.: C 53.15, H 4.21

gef.: C 54.58, H 4.28

FAB-MS: (m/z, %): 885 (9), 883 (16)[M⁺-(Ru-Isotopenmuster)], 682 (15)[M⁺-RuCp/-OCH₃]

UV-vis: (λ_{max} (nm), ϵ_{max} (M⁻¹cm⁻¹)): 422 (19309) in CH₂Cl₂

420 (14809) in CH₃NO₂

6.10.5 [*E*-1- $\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^4\text{-tetrakis(4-dimethylaminophenyl)cyclobutadien)-cobalt}\}$ -2- $\{(\eta^6\text{-cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl)ruthenium}\}$ ethen]hexafluorophosphat (**55**)

$\{(4\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4)_4\text{CBD}\}\text{CoCp-}E\text{-}(\text{CH}=\text{CH})\text{CHT}$ (**33**) (50 mg, 0.07 mmol) und [Trisacetonitril- $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ruthenium}]$ hexafluorophosphat (28 mg, 0.07 mmol) in Dichlormethan (5 ml).

Ausbeute: 43 mg (0.04 mmol) rotschwarze Mikrokristalle (61.4 %)

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CD_3NO_2 , δ in ppm): 0.95 (dd, $^2\text{J} = 13.15$ Hz, $^3\text{J} = 4.90$ Hz, 2 H, H-7'_{exo}, 2 DST), 1.03 (dd, $^2\text{J} = 13.10$ Hz, $^3\text{J} = 4.90$ Hz, H, H-7'_{exo}, DST), 2.81, 2.87, 3.02, 3.04 (4 s, 96 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 4 DST), 3.00-3.20 (bs, 3 H, H-7'_{endo}, 3 DST), 3.95-4.10 (m, 3 H, H-6'), 4.68 (bs, 3 H, Cp), 4.82 (bs, 3 H, Cp), 4.95-5.04 (bs, 6 H, Cp), 5.12, 5.21, 5.23 (3 s, 15 H, RuCp, 3 DST), 5.36 (d, $^3\text{J} = 6.10$ Hz, 3 H, H-2'), 5.53-5.72 (m, 3 H, H-5'), 6.03 (d, $^3\text{J} = 15.80$ Hz, 3 H, H-2), 6.41 (d, $^3\text{J} = 15.80$ Hz, 3 H, H-1), 6.42-6.52 (m, 6 H, H-3'/4'), 6.53-6.70 (m, 16 H, H_m, 2 DST), 6.83 (d, $^3\text{J} = 8.50$ Hz, 8 H, H_m, DST), 7.17 (d, $^3\text{J} = 8.80$ Hz, 8 H, H_o, DST), 7.33, 7.63 (2 d, $^3\text{J} = 8.50$ Hz, 16 H, H_o, 2 DP)

$^{13}\text{C-NMR}$: (50 MHz, CD_3NO_2 , δ in ppm): 22.59 (C-7'), 29.86 (C-6'), 40.42, 40.52, 40.67 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 3 DST), 57.05 (C-1'), 80.07 (Cp), 79.69, 85.06, 85.30 (RuCp), 85.70, 85.91 (Cp), 89.00, 89.40 (C-2', 2 DST), 90.95, 91.15 (C-5', 2 DST), 93.10, 93.36 (C-3', 2 DST), 95.35 (C_q-Cp), 95.50, 95.70 (C-4', 2 DST), 112.97, 113.07 (C_m, 2 DST), 126.84 (C-2), 129.71, 130.82 (C_i, 2 DST), 131.65 (C-1), 132.77 (C_o, 3 DST), 150.58, 151.36 (C_p, 3 DST)

Nicht genau zugeordnete ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale gelten für die drei Diastereomere gleichermaßen.

Smp.: > 330 °C (Zers.)

IR: (KBr, cm^{-1}): 3084 (CH)_{ph}, 2851 (CH_2, CH_3), 1609 (C=C), 1522, 1443 (C=C)_{ph}, 1388 (CH_3), 1195 (CN), 1128, 1004 (C=C)_{Cp}, 945 (C=CH), 840, 558 (PF_6)

CHN: $\text{C}_{55}\text{H}_{54}\text{CoF}_6\text{N}_4\text{PRu}$ (M = 1080.06) (3 CH_2Cl_2) ber.: C 52.35, H 4.54, N 4.21
gef.: C 52.43, H 4.86, N 4.30

FAB-MS: (m/z, %): 837 (22), 835 (33)[M^+ -(Ru-Isotopenmuster)], 768 (3)[M^+ -RuCp], 587 (26) [$\{(4\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4)_4\text{CBD}\}\text{Co}^+$]

Im UV-vis -Spektrum der Verbindung **55** ist in Dichlormethan und Nitromethan jeweils nur eine breite Bande zu erkennen.

6.11 (η^5 -Formylcyclopentadienyl)(η^3 -triphenylcyclopropenylum)nickel (56)

Formylcyclopentadienylthallium (73 mg, 0.24 mmol) und Dipyridin(bromo)(η^3 -triphenylcyclopropenylum)nickel (149 mg, 0.26 mmol) werden in THF (20 ml) gelöst. Die rote Lösung wird maximal eine Stunde bei RT gerührt und anschließend über Celite[®] filtriert. Der Rückstand wird nochmals mit THF (30 ml) gewaschen. Das Lösungsmittel wird entfernt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 111 mg (0.24 mmol) orange-brauner Feststoff (100 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 4.91 (pt, ³J = 2.10 Hz, 2 H, Cp), 5.22 (pt, ³J = 2.10 Hz, 2 H, Cp), 7.23-7.30 (m, 12 H, H_{m,p}), 7.41-7.45 (m, 8 H, H_o), 9.30 (s, H, CHO)

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 57.58 (CP), 91.93 (Cp), 93.98 (Cp), 126.25 (C_q-Cp), 128.28 (C_p), 128.70 (C_m), 129.09 (C_o), 132.46 (C_i), 186.08 (CHO)

Smp.: 124 °C

IR: (KBr, cm⁻¹): 3077, 3058 (CH)_{Ph}, 1676 (C=O), 1600, 1494, 1446 (C=C)_{Ph}, 1365, 1349 (C=C)_{CP}, 1156, 1040 (C=C)_{CP}, 746, 692 (CH)

CHN: C₂₇H₂₀NiO (M = 419.15) (CH₂Cl₂) ber.: C 66.72, H 4.40

gef.: C 67.17, H 4.70

EI-MS: (m/z, %): 418 (25)[M⁺], 267 (100)[{(C₆H₅)₃CP}⁺]

6.12 *E*-1- $\{(\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(η^3 -triphenylcyclopropenylum)nickel}-2-(cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl)ethen (57)

Bei tiefen Temperaturen oder RT wird ein Äquivalent der Base zu einer Lösung aus einem Äquivalent $\{(C_6H_5)_3CP\}NiCpCHO$ (56) und 1 bis 1.5 Äquivalenten Wittig- oder Wittig-Horner-Wadsworth-Emmons-Reagenz gelöst in einem Lösungsmittel gegeben. Die Lösung wird 1 d bei RT oder unter Rückfluß gerührt. Die Kontrolle des Reaktionverlaufs geschieht dünnschichtchromatographisch (Al₂O₃ neutral, Eluent: Toluol). Nach der Hydrolyse und Extraktion mit Diethylether werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird abschließend säulenchromatographisch aufgearbeitet (Al₂O₃ neutral, 5 % Wasser, Eluent: Toluol).

6.12.1

Zweiphasensystem: 50 %-ige Natronlauge (4 ml), Benzol (5 ml), Tetrabutylammoniumbromid (2 mg), $\{(C_6H_5)_3CP\}NiCpCHO$ (56) (20 mg, 0.05 mmol), Cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-ylmethylphosphonsäurediethylester (12 mg, 0.05 mmol), Temperaturabfolge: RT \rightarrow Δ

Das Rohprodukt stellt ein rot-braunes Öl dar, das laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht das gewünschte Produkt enthält.

6.12.2

Natriumhydrid (20 mg, 0.80 mmol), DME (3 ml), $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CP}\}\text{NiCpCHO}$ (**56**) (100 mg, 0.24 mmol), Cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-ylmethylphosphonsäurediethylester (58 mg, 0.24 mmol), Temperaturabfolge: RT \rightarrow Δ

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen lassen auf ein Zersetzungsprodukt schließen.

6.12.3

Natriumhydrid (8 mg, 0.33 mmol), THF (10 ml), $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CP}\}\text{NiCpCHO}$ (**56**) (100 mg, 0.24 mmol), Cyclohepta-1',3',6'-trien-1'-ylmethyltriphenylphosphoniumtetrafluoroborat (127 mg, 0.28 mmol), Temperaturabfolge: $-5\text{ }^\circ\text{C}$ \rightarrow RT \rightarrow Δ

Es liegt laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Isomergemisch des CHT-Ringes (1',3',6'-CHT / 1',3',5'-CHT) im Verhältnis 7 : 3 vor.

Ausbeute: 30 mg (0.06 mmol) orange-roter Feststoff (25 %)

6.12.4

15 %-ige n-BuLi-Lösung in Hexan (0.15 ml, 0.24 mmol), Toluol (6 ml), $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CP}\}\text{NiCpCHO}$ (**56**) (100 mg, 0.24 mmol), Cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-ylmethylphosphonsäurediethylester (66 mg, 0.26 mmol), Temperaturabfolge: $-70\text{ }^\circ\text{C}$ \rightarrow RT

Ausbeute: 12 mg (0.02 mmol) orange-roter Feststoff (10 %)

6.12.5

15 %-ige n-BuLi-Lösung in Hexan (0.06 ml, 0.10 mmol), Toluol (4 ml), $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CP}\}\text{NiCpCHO}$ (**56**) (50 mg, 0.12 mmol), Cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-ylmethylphosphonsäurediethylester (33 mg, 0.13 mmol), Temperaturfolge: $-10\text{ }^\circ\text{C}$ \rightarrow RT

Ausbeute: 11 mg (0.02 mmol) oranger Feststoff (18.2 %)

6.12.6

15 %-ige n-BuLi-Lösung in Hexan (0.15 ml, 0.24 mmol), THF (6 ml), $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CP}\}\text{NiCpCHO}$ (**56**) (100 mg, 0.24 mmol), Cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-ylmethylphosphonsäurediethylester (66 mg, 0.26 mmol), Temperaturabfolge: $-10\text{ }^\circ\text{C}$ \rightarrow RT

Ausbeute: 40 mg (0.08 mmol) oranger Feststoff (33 %)

¹H-NMR: (200 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 2.41 (d, ³J = 7.08 Hz, 2 H, H-7' _{exo/endo}), 5.20 (pt, ³J = 1.70 Hz, 2 H, Cp), 5.22 (pt, ³J = 1.70 Hz, 2 H, Cp), 5.21-5.31 (m, H, H-6'), 5.88 (d, H, ³J = 5.86 Hz, H-2'), 6.06 (d, ³J = 15.87 Hz, H, H-2), 6.14 (dd, ³J = 9.15 Hz, 5.25 Hz, H, H-5'), 6.28 (d, ³J = 15.87 Hz, H, H-1), 6.53 (2dd, ³J = 11.05 Hz, 5.98 Hz, 5.37 Hz, 2 H, H-3'/4'), 7.15-7.30 (m, 12 H, H_{m,p}), 7.46-7.52 (m, 8 H, H_o)

¹³C-NMR: (50 MHz, CD₂Cl₂, δ in ppm): 28.11 (C-7'), 54.51 (CP), 87.83 (Cp), 89.94 (Cp), 105.36 (C_q-Cp), 122.20 (C-6'), 123.73 (C-2), 124.53 (C-2'), 126.99 (C-1), 127.74 (C_p, C-5'), 128.95 (C_m), 129.22 (C_o), 129.51 (C-4'), 131.19 (C-3'), 132.92 (C-1'), 133.96 (C_i)

Smp.: 95 °C

IR: (KBr, cm⁻¹): 3056, 3023 (CH)_{Ph}, 2919, 2850 (CH₂), 1654 (C=C), 1597, 1493, 1446 (C=C)_{Ph}, 1362, 1349 (C=C)_{CP}, 969 (C=CH), 1177, 1025 (C=C)_{CP}, 763, 699 (CH)

CHN: C₃₅H₂₈Ni (M = 507.30) (CH₂Cl₂) ber.: C 73.01, H 5.11
gef.: C 71.68, H 5.76

EI-MS: (m/z, %): 506 (1)[M⁺], 267 (10)[{(C₆H₅)₃CP⁺], 57 (34)[Ni⁺]

6.13 Versuche zur Darstellung von [*E*-1-{(η⁵-Cyclopentadiendiyl)(η³-triphenylcyclopropenyl)nickel}-2-(η⁷-cycloheptatriendiylum)ethen]hexafluorophosphat (**58**)

6.13.1

In Dichlormethan (4 ml) werden {(C₆H₅)₃CP}NiCp-*E*-(CH=CH)CHT (**57**) (28 mg, 0.06 mmol) und Tritylhexafluorophosphat (17 mg, 0.04 mmol) gelöst und 5 min bei RT gerührt. Nach der Zugabe von Diethylether (20 ml) wird der braune Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether (20 ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Die Banden im ¹H-NMR-Spektrum zeigen ein Zersetzungs- oder Oxidationsprodukt an.

6.13.2

{(C₆H₅)₃CP}NiCpCHO (**56**) (50 mg, 0.12 mmol) und Methyltropyliumhexafluorophosphat (23 mg, 0.09 mmol) werden in Dichlormethan (5 ml) gelöst und 6 d bei RT gerührt. Dann wird die Lösung filtriert und das Filtrat eingengt. Der Rückstand wird erneut in Dichlormethan (10 ml) gelöst und mit Diethylether (20 ml) versetzt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit Diethylether (20 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

6.14 [E-1- $\{(\eta^5\text{-Cyclopentadiendiyl})(\eta^3\text{-triphenylcyclopropenylium})\text{nickel}\}$ -2- $\{(\eta^6\text{-cyclohepta-1',3',5'-trien-1'-yl})(\eta^5\text{-cyclopentadienylium})\text{ruthenium}\}$ ethen]hexafluorophosphat (**59**)

In Dichlormethan (4 ml) werden $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CP}\}\text{NiCp-E}-(\text{CH}=\text{CH})\text{CHT}$ (**57**) (30 mg, 0.06 mmol) und [Trisacetonitril $(\eta^5\text{-cyclopentadienylium})\text{ruthenium}$]hexafluorophosphat (27 mg, 0.06 mmol) gelöst und 3 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von Diethylether (20 ml) wird der rotbraune Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether (20 ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Anschließend erfolgt aus Dichlormethan / Diethylether eine Umkristallisation.

Ausbeute: 25 mg (0.03 mmol) oranger Feststoff (51 %)

$^1\text{H-NMR}$: (200 MHz, CD_3NO_2 , δ in ppm): 1.27 (dd, $^2\text{J} = 13.55$ Hz, $^3\text{J} = 4.95$ Hz, 2 H, H-7'_{exo}, Isomer), 3.24 (dd, $^2\text{J} = 13.00$ Hz, $^3\text{J} = 9.00$ Hz, 2 H, H-7'_{endo}), 4.10-4.21 (m, 2 H, H-6'), 4.61 (s, 5 H, RuCp, DST), 4.75 (bs, 4 H, Cp), 4.92 (bs, 2 H, Cp), 5.07 (bs, 2 H, Cp), 5.34 (s, 5 H, RuCp, DST), 5.45 (d, $^3\text{J} = 2.20$ Hz, 2 H, H-2'), 5.61-5.68 (m, 2 H, H-5'), 6.39 (d, $^3\text{J} = 15.87$ Hz, 2 H, H-2), 6.48-6.55 (m, 4 H, H-3'/4'), 6.87 (d, $^3\text{J} = 15.87$ Hz, 2 H, H-1), 7.00-8.75 (m, 30 H, H_{o,m,p})
Sämtliche $^1\text{H-NMR}$ -Signale sind in doppelter Anzahl aufgeführt, da mindestens zwei Diastereomere auftauchen, deren genauere Bestimmung und Zuordnung jedoch noch nicht weiter möglich ist.

$^{13}\text{C-NMR}$: (50 MHz, CD_3NO_2 , δ in ppm): 22.62 (C-7'), 29.93 (C-6'), 56.50 (CP), (C-1'), 69.78, 71.91, 73.00, 73.06 (Cp), 72.84, 85.25 (RuCp), 87.20 (C_q-Cp), 88.99 (C-2'), 91.10 (C-5'), 93.75 (C-3'), 95.80 (C-4'), 126.91 (C-2), 135.15 (C-1), 130.00, 130.42, 131.90, 132.80, 137.15, 139.96 (C_{o,m,p,i})

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale gelten für mindestens zwei Diastereomere. Eine genauere Zuordnung der Signale im Phenylbereich ist bis jetzt noch nicht möglich.

Smp.: 141 °C \rightarrow 197 °C (Zers.)

IR: (KBr, cm^{-1}): 3055 (CH)_{Ph}, 2923, 2853 (CH₂), 1612 (C=C), 1493, 1446 (C=C)_{Ph}, 1361 (C=C)_{CP}, 968 (C=CH), 1180, 1027 (C=C)_{CP}, 837, 558 (PF₆), 761, 692 (CH)

CHN: C₄₀H₃₃F₆NiPRu (M = 818.43) (3 CH₂Cl₂) ber.: C 48.12, H 3.66
gef.: C 48.41, H 4.40

FAB-MS: (m/z, %): 675 (4), 673 (5)[M⁺-(Ru-Isotopenmuster)], 506 (3)[M⁺-RuCp], 267 (100) [{(C₆H₅)₃CP}⁺]

UV vis: (λ_{max} (nm), ϵ_{max} (M⁻¹cm⁻¹)): 414 (5661) in CH₂Cl₂

Im UV-vis-Spektrum in CH₃NO₂ ist nur eine breite Bande zu erkennen.

7. Sicherheitsdaten

Substanz	R/S-Sätze	Gefahrensymbole
Aceton	R:11 S:9-16-23.2-33	F
Acetonitril	R:11-23/24/25 S:16-27-44	F, T
Bariumchlorid	R:20-25 S:45	T
Benzalchlorid	R:22-23-37/38-40 S:36/37-38-45	T
Benzol	R:45.2-11-23/24/25-48-53 S:53-16-29-44	F, T
Benzyltriethylammoniumchlorid	R:22 S:24/25	Xn
Brombenzotrifluorid	R:10-36/37/38 S:26-36	Xi
N-Bromsuccinimid	R:22-36/37/38 S:26-36	Xn
n-Butyllithium	R:11-14-17-23/24/25 S:16-26-36/37/39-44	F, T, C
t-Butyllithium	R:11-14/15-17-34-48/20 S:6.1-7/9-26-33-36/37/39-45	F, C, Xn
N-Carboethoxypiperidin	R:21/22-36/37/38 S:26-36/37	Xn
p-Chlorbenzol	R:20/21/22-51/53 S:28.1-61	Xn, N
Chloroform	R:23/24/25 S:36/37	Xn
Chromhexacarbonyl	R:23/24/25 S:44	T
Cobaltdichlorid	R:49-22-42/43-50/53 S:3-22-45-60-61	T, N

Crotonsäuremethylester	R:11 S:9-16-24	F
Cycloheptatrien	R:11-21-25-36/37/38 S:16-36/37-45	F, T
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	R:22-34-52/53 S:26-36/37/39-45-61	C
1,2-Dichlorbenzol	R:22-36/37/38-50/53 S:23.2-60-61	Xn, N
Dichlormethan	R:40 S:23.2-24/25-36/37	Xn
Dicobaltoctacarbonyl	R:11-23/24/25-40-48/20 S:16-36/37/39-45	T, F
Dicyclopentadien	R:11-20/22-36/37/38-51/53 S:36/37-61	F, Xn
Diethylether	R:12-19 S:9-16-29-33	F+
Diisobutylaluminiumhydrid-Lsg. (1 M in Hexan)	R:14-17-34-48/20-62-67 S:16-26-29-36/37/39-45	F, C
N,N-Dimethylacetamid	R:20/21-36 S:26-28.1-36	Xn
3-Dimethylacrolein	R:34 S:26-36/37/39-45	C
Dimethylformamid	R:61-20/21-36 S:53-45	T
Dimethylsulfoxid	R:36/38 S:26	Xi
Dimethoxyethan	R:60-61-11-19-E20 S:53-16-24/25-37-45	F, T
Ethanol	R:11 S:7-16	F
Ethylendiamin	R:10-21/22-34-42/43 S:23.2-26-36/37/39-45	C
Ethylformiat	R:11-20/22-36/37 S:9-16-24-26-33	F, Xn

Hexafluorophosphorsäure (60 %)	R:23/24/25-34 S:26-36/37/39-45	T
1,1,3,3-Hexamethyldisilazan	R:11-20/21/22-36/37/38 S:16-36/37	F, N
n-Hexan	R:11-48-20 S:9-16-24/25-29-51	F, Xn
Iod	R:20/21-50 S:23.2-25-61	Xn
p-Iodtoluol	R:20/21/22-42/43-40 S:26-36/37/39-22	Xi
Kaliumcarbonat	R:22-36/37/38 S:22-26	Xn
Kaliumhydrid	R:15-34 S:7/8-26-36/37/39-43.6-45	F, C
Kaliumhydroxid	R:35 S:26-37/39-45	C
Kaliumiodid	R:42/43 S:22-36/37	Xn
Kaliumpermanganat	R:8-22-50/53 S:60-61	O, Xn, N
Kalium-tert.-butylat	R:11-14-22-35 S:8-16-26-36/37/39-43.3-45	F, C
Lithiumaluminiumhydrid	R:15 S:7/8-24/25-43.6	F
Magnesium	R:11-15 S:7/8-43.6	F
Methylbromid	R:23/25-36/37/38-40-48/20-50-59 S:15-27-36/39-38-45-59-61	T, N
2-Methyl-3-butin-2-ol	R:11-22-41 S:16-23.2-26-39	F, Xn
Methyliodid	R:21-23/25-37/38-40 S:36/37-38-45	T
Molybdänhexacarbonyl	R:26/28 S:45	T+

Natriumborhydrid	R:15-25-34 S:14.2-26-36/37/39-43.6-45	F, T
Natriumethanolat	R:11-14-22-35 S:8-16-26-36/37/39-43.11-45	O, C
Natriumhydrid	R:15-34 S:7/8-26-36/37/39-43.6-45	F, C
Natriumhydroxid	R:35 S:26-37/39-45	C
Natriumtrifluoracetat	R:36/37/38 S:26-36	Xi
Natronlauge (50 %)	R:35 S:26-37/39-45	C
Nitromethan	R:5-10-22 S:41	Xn
n-Pentan	R:11 S:9-16-29-33	F
Perchlorsäure (60 %)	R:5-8-35 S:23.2-26-36/37/39-45	O, C
Phosphorpentachlorid	R:14-22-26-34-48/20 S:7/8-26-36/37/39-45	T+
Phosphorylchlorid	R:14-22-26-35-48/23 S:7/8-26-36/37/39-45	T+, C
Propionitril	R:11-23/24/25 S:45	F, T
Propionsäureanhydrid	R:34 S:26-45	C
Pyridin	R:11-20/21/22 S:26-28.1	F, Xn
Quecksilberacetat	R:26/27/28-33 S:13-28-36-45	T+, N
Tetrachlorethen	R:40-51/53 S:23.2-36/37-61	Xn, N
Tetrachlormethan	R:23/24/25-40-48/23-52/53-59 S:23.2-36/37-45-59-61	T, N

Tetrahydrofuran	R:11-19-36/37 S:16-29-33	F, Xi
Thalliummethanolat	R:26/28-33-51/53 S:13-28.1-45-61	T+, N
Thalliumsulfat	R:28-38-48/25 S:13-36/37-45	T
Toluol	R:11-20 S:16-29-33	F, Xi
Tri-n-butylphosphin	R:17-21/22-34 S:17-26-36/37/39-43.11-45	F, C
Trichlormethanphosphonsäure- diethylester	R:36/37/38 S:26-36	Xi
Triethylamin	R:11-20/21/22-35 S:3-16-26-29-36/37/39-45	F, C
Triethylphosphit	R:10-36/37/38 S:26-36	Xi
4-(Trifluormethyl)propiophenon	R:36/37/38 S:26-36	Xi
Trimethylsilylacetylen	R:11 S:7-16	F
Triphenylphosphin	R:43-48/20/22-50/53 S:22-24-37	Xn, N
Tritylhexafluorophosphat	R:34 S:26-36/37/39-45	C
Trityltetrafluoroborat	R:34 S:26-36/37/39-45	C
Tropyliumhexafluorophosphat	R:34 S:26-36/37/39-45	C
p-Xylol	R:10-20/21 S:25	Xn
Zinkchlorid	R:22-36/37/38 S:26	Xn

8. Literatur:

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinrich, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 118
- [2] *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives*, S. R. Marder, J. E. Sohn, G. D. Stucky, ACS Symp. Ser., **1991**, 455
- [3] a) B. L. Davydov, V. V. Dunina, V. E. Zobin, L. G. Koreneva, *Opt. Spectosc.* **1973**, 34, 150, b) B. L. Davydov, L. K. Derkacheva, V. V. Dunina, M. E. Zhabotinski, V. E. Zobin, L. G. Koreneva, M. A. Samokhina, *Opt. Spectosc.* **1971**, 30, 274
- [4] H. S. Nalwa, *Appl. Organomet. Chem.* **1991**, 5, 349
- [5] a) D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 637; b) N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 37
- [6] I. R. Whittall, A. M. Mc Donagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 42, 291
- [7] R. C. Byer, *Annl. Rev. Mater. Sci.* **1974**, 4, 147
- [8] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Chem. Rev.* **1994**, 94, 195
- [9] A. D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.* **1967**, 12, 107
- [10] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 1486
- [11] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664
- [12] J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446
- [13] a) J. L. Bredas, *Science* **1994**, 263, 487, b) S. R. Marder, B. Kippelen, A. K. Y. Jen, N. Peyghambaria, *Nature* **1997**, 388, 845, c) S. R. Marder, J. W. Perry, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 804
- [14] a) M. C. Flipse, R. de Jonge, R. H. Wandenberg, A. W. Marsman, C. A. van Walree, L. W. Jenneskens, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 245, 297, b) P. Kaatz, D. P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 3918
- [15] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *Opt. Commun.* **1979**, 13, 164
- [16] J. A. Morell, A. C. Albrecht, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 64, 46
- [17] J. C. Calabrese, L. T. Cheng, J. C. Green, S. R. Marder, W. Tam, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7227
- [18] C. A. van Walree, O. Franssen, A. W. Marsman, M. C. Flipse, L. W. Jenneskens, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1997**, 799
- [19] W. Liptay, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 177

- [20] E. A. Guggenheim, *Trans. Farrady Soc.* **1949**, *45*, 714
- [21] a) M. S. Paley, J. M. Harris, H. Looser, J. C. Baumert, G. C. Björklund, D. Jundt, R. J. Twieg, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3774, b) E. G. Mc Rae, *J. Phys. Chem.* **1957**, *61*, 562
- [22] R. N. De Martino, E. W. Choe, G. Khanarian, D. Haas, T. Leslie, G. Nelson, J. Stamatoff, D. Stutz, C. C. Teng, H. Yoon in P. N. Prasad and D. R. Ulrich (Eds.), *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers*, Plenum New York, **1988**, 169
- [23] H. Taube, *Pure Appl. Chem.* **1975**, *41*, 25
- [24] M. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1967**, *10*, 247
- [25] S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 637
- [26] W. M. Laidlaw, R. G. Denning, T. Verbiest, E. Chauchard, A. Persoons, *Nature* **1993**, *363*, 58
- [27] J. J. Wolf, R. Wortmann, *J. prakt. Chem.* **1998**, *340*, 99
- [28] a) H. S. Nalwa, T. Watanabe, S. Miyata, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 754, b) T. Verbiest, K. Clays, C. Samyn, J. Wolf, D. Reinhoudt, A. Persoons, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9320
- [29] R. Wortmann, P. Krämer, C. Glania, S. Lebus, N. Detzer, *Chem. Phys.* **1993**, *261*, 307
- [30] R. Wortmann, C. Glania, P. Krämer, R. Matschiner, J. J. Wolf, S. Kraft, B. Treptow, E. Barbu, D. Längle, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 107
- [31] M Joffre, D. Yaron, R. J. Silbey, J. Zyss, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 5607
- [32] J. J. Wolf, R. Wortmann, *Organic Materials for Second-Order Non-linear Optics*, Advances in Physical Organic Chemistry, Academic Press, **1999**, 121
- [33] B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 2439
- [34] B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 1070
- [35] J. Kochi, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *1*
- [36] a) H. A. Staab, H. Haffner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3358, b) H. A. Staab, H. Haffner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3366
- [37] S. Di Bella, I. C. Fragala, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 682
- [38] S. R. Marder, C. B. Gorman, B. G. Tiemann, L. T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3006
- [39] A. Dulcic, C. Flytzanis, C. L. Tang, D. Pepin, M. Fetizon, Y. Hoppilliard, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 1559

- [40] S. R. Marder, L. T. Cheng, B. G. Tiemann, A. C. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. W. Perry, J. Sjindhoy, *Science* **1994**, 263, 551
- [41] S. R. Marder, D. N. Beratan, L. T. Cheng, *Science* **1991**, 252, 103
- [42] M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1091
- [43] F. Meyers, S. R. Marder, B. M. Pierce, J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10703
- [44] F. Meyers, C. T. Cheng, S. R. Marder, J. L. Bredas, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 532
- [45] G. Bournhill, J. L. Bredas, C. T. Cheng, S. R. Marder, G. Meyers, J. W. Perry, B. G. Tiemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2619
- [46] I. D. L. Albert, J. O. Morley, D. Pugh, *J. Phys. Chem A* **1997**, 101, 1763
- [47] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173
- [48] V. P. Rao, A. K. Y. Jen, K. Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1118
- [49] M. Barzoukas, A. Fort, *New J. Chem.* **1997**, 21, 309
- [50] S. K. Kurtz, T. T. Perry, *J. Appl. Phys.* **1968**, 39, 3798
- [51] B. F. Levine, C. G. Bethea, *Appl. Phys. Lett.* **1974**, 24, 445
- [52] B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 2666
- [53] R. W. Terhune, P. D. Maker, C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, 14, 681
- [54] a) K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* 66, 2980, b) K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, 63, 3285
- [55] S. Stadler, G. Bourhill, C. Bräuchle, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 6927
- [56] M. A. Pauly, H. W. Guan, C. H. Wang, A. K. Y. Jen, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 7821
- [57] T. Verbiest, E. Hendrickx, A. Persoons, K. Clays, *Proceedings of the SPIE*, **1992**, 1775, 206
- [58] O. K. Song, J. N. Woodford, C. H. Wang, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 322
- [59] S. Stadler, R. Dietrich, G. Bourhill, Ch. Bräuchle, *Optics Letters* **1996**, 21, 251
- [60] E. Schmäzlin, U. Bitterer, H. Langhals, Ch. Bräuchle, K. Meerholz, *Chem. Phys.* **1999**, 245, 73
- [61] C. C. Frazier M. A. Harvey, M. P. Cockerham, H. M. Hand, E. A. Cauchard, C. H. Lee, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 5703

- [62] M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, J. A. Bandy, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones, *Nature* **1987**, 330, 360
- [63] K. E. Bunting, M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones, *Polyhedron* **1992**, 11, 1489
- [64] J. O. Morley, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7660
- [65] M. Cais, A. Eisenstadt, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5468
- [66] a) H. Brussard, *Dissertation*, **1995**, Universität Hamburg, b) U. Behrens, H. Brussard, U. Hagenau, J. Heck, E. Hendrickx, J. Körnich, J. G. M. van der Linden, A. Persoons, A. L. Spek, N. Veldman, B. Voss, H. Wong, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 98, c) U. Hagenau, J. Heck, E. Hendrickx, A. Persoons, T. Schuld, H. Wong, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7863, d) Ch. Mecker, *Diplomarbeit*, **1996**, Universität Hamburg, e) H. Wong, *Dissertation*, **1998**, Universität Hamburg, f) J. Heck, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 1217, g) T. Meyer-Friedrichsen, *Dissertation*, **1999**, Universität Hamburg, h) H. Wong, T. Meyer-Friedrichsen, T. Farrell, Ch. Mecker, J. Heck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 631, i) T. Farrell, T. Meyer-Friedrichsen, M. Malessa, D. Haase, W. Saak, I. Asselberghs, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, J. Heck, A. R. Manning, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 29
- [67] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 50, 4467
- [68] M. Hird, G. W. Gray, K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, 206, 187
- [69] a) R. Rossi, A. Carpita, M. G. Quirici, M. L. Gaudenzi, *Tetrahedron* **1982**, 38, 631, b) R. Rossi, A. Caprita, *Tetrahedron* **1983**, 39, 287, c) R. Rossi, A. Caprita, A. Lezzi, *Tetrahedron* **1984**, 40, 2773
- [70] K. Sonogashira, *Comprehensive Organic Synthesis*, B. M. Trost, I. Fleming, Eds. Pergamon Press, New York, **1991**, 3, 521
- [71] C. Beermann, H. Hartmann, *Z. Anorg. Allgem. Chem* **1954**, 276, 20
- [72] C. Eaborn, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem* **1965**, 4, 217
- [73] J. H. Clark, *Chem. Rev.* **1980**, 429
- [74] A. O. King, Ei-ichi Negishi, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 358
- [75] a) J. Morris, D. Wishka, *Synthesis* **1994**, 43, b) R. Liu, Th. Tiedwell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1996**, 12, 2737, c) J. Szewczyk, A. Gryff-Koller, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 424, 41, d) D. I. Pearson, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1376
- [76] a) R. A. Aitken, C. E. R. Horsburg, J. G. Mc Creadie, Sh. Seth, *J. Chem. Soc., Perkin Trans* **1994**, 13, 1727, b) K. Mi Park, G. B. Schuster, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2502, c) J. G. Rodriguez, S. Samos, R. Martin-Villamil, J. Fonseca, A. Albert, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1996**, 6, 541

- [77] a) V. Mouries, R. Waschbüsch, J. Carran, Ph. Savignac, *Synthesis* **1998**, 271, b) N. G. Pschirer, H. F. Bunz, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2481, c) J. Carran, R. Waschbüsch, A. Marinetti, Ph. Savignac, *Synthesis*, **1996**, 1494
- [78] Q. Liu, D. L. Burton, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4371
- [79] G. T. Crisp, B. L. Flynn, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6614
- [80] N. Kaneta, K. Hikidu, Sh.-ichi Asaka, M. Uemura, M. Mori, *Chem. Lett.* **1995**, 1055
- [81] Th. A. Engler, K. D. Combrisk, J. E. Roy, *Synth. Com.* **1989**, 19, 1735
- [82] A. E. Jukes, S. S. Dua, H. Gilman, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, 844
- [83] A. Collet, A. Jacques, *Synthesis* **1971**, 38
- [84] A. N. Kashin, I. R. Beletskaya, *Russ. Chem. Rev.* **1982**, 51, 503
- [85] a) X. Bei, H. W. Turner, W. H. Winbery, A. S. Guram, J. L. Petersen, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 6797, b) M. Moreno-Manas, M. Pérez, R. Pleixats, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 2346
- [86] A. Caincross, M. Omura, W.A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 248
- [87] V. C. R. Mc Loughlin, J. Thrower, *Tetrahedron* **1969**, 25, 5921
- [88] Ch. D. Hewitt, M. J. Silvestre, *Aldrichimica Acta* **1988**, 21, 3
- [89] K. Matsui, E. Tobita, M. Ando, K. Kondo, *Chem. Lett.* **1981**, 1981
- [90] M. D. Rausch, R. A. Genetti, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 3888
- [91] a) M. D. Rausch, R. A. Genetti, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5502, b) M. D. Rausch, F. A. Higbie, G. F. Westerover, A. Cleerfield, R. Gopal, J. M. Troup, I. Bernal, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 145, 245
- [92] S. Dabek, *Diplomarbeit*, **1997**, Universität Hamburg
- [93] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 19
- [94] a) M. Uno, K. Ando, N. Kamatsuzaki, T. Tsuda, T. Tanaka, M. Sawada, Sh. Takahashi, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 473, 303, b) Y. K. Kang, Y. K. Chung, S. W. Lee, *Organometallics* **1995**, 14, 4905
- [95] C. Jutz, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 1867
- [96] A. C. Friedli, E. Yang, S. R. Marder, *Tetrahedron* **1997**, 53, 2717
- [97] a) J. Boutagy, R. Thomas, *Chem. Rev.* **1974**, 74, 87, b) B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1, c) W. S. Wadsworth, W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1733

- [98] a) L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, G. Klahre, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2499, b) L. Horner, W. Klink, H. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 3133
- [99] a) P. Bäckström, U. Jacobsson, T. Nem, C. Unelius, *Tetrahedron* **1998**, 44, 2541, b) G. E. Gream, A. K. Serelis, *Aust. J. Chem.* **1978**, 31, 864
- [100] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 1. Aufl, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1996**, 236, 525
- [101] R. S. Nyholm, P. R. Wooliams, *Inorg. Syn.* **1968**, 11, 56
- [102] S. Trippett, D. M. Walker, *J. Chem. Soc* **1961**, 2130
- [103] T. M. Cresp, M. V. Sargent, P. Vogel, *J. Chem. Soc. Perkin I* **1974**, 37
- [104] Ch. W. Spangler, R. K. Mc Coy, *Synthetic Communication* **1988**, 18, 51
- [105] a) E. Riley, R. E. Davis, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 113, 157, b) M. D. Rausch, G. F. Westover, E. Mintz, G. M. Reisner, i. Bernal, A. Clearfield, J. M. Troup, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2605, c) A. Ch. Villa, L. Coghi, A. G. Manfredotti, C. Guastini, *Acta Cryst.* **1974**, B30, 2101
- [106] R. M. Harrison, Th. Broten, B. C. Noll, J. Michl, *Organometallics* **1997**, 16, 3401
- [107] a) R. D. Rogers, R. Shakir, J. C. Atwood, D. W. Macomber, Yu-Pin Wang, M. D. Rausch, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1988**, 18, 767, b) J. C. Calabrese, St. D. Ittel, *Organometallics* **1983**, 2, 226
- [108] R. Allmann, E. Helmer, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 1504
- [109] H. Friebolin, *Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Einführung, VCH, Weinheim, **1988**
- [110] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165
- [111] H. Günzler, H. Böck, *IR-Spektroskopie*, Einführung, CV-Taschentext, Weinheim, **1983**
- [112] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York, **1991**
- [113] R. N. Jones, W. F. Forbes, W. A. Muller, *Cand. J. Chem.* **1957**, 35, 504
- [114] D. Astruc, *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1995**
- [115] D. W. Clack, K. D. Warren, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 27, 105
- [116] a) J. Moraczewski, W. E. Geiger, *Organometallics* **1995**, 14, 1322, b) U. Kölle, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 47, 13

- [117] a) G. L. K. Hoh, W. E. McEwen, J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3949, b) P. Zuman, *Substituent Effects in Organic Polarography*, Plenum Press, New York, **1967**
- [118] a) A. P. Ter Berg, H. Kloosterziel, *Rec. Trav. Chim.* **1963**, 82, 741, b) A. J. Hubert, H. Reimlinger, *Synthesis* **1970**, 405
- [119] C. Piechuckie, *Synthesis* **1976**, 187
- [120] a) W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1405, b) H. J. Dauben, L.R. Honnen, K. M. Harmon, D. L. Pearson, *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 1442
- [121] S. P. Gubin, S. A. Smirnova, L. L. Derisovich, A. A. Gulovich, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 30, 243
- [122] D. Mandon, D. Astruc, *Organometallics* **1989**, 8, 2372
- [123] R. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877
- [124] A. M. Mc Nair, D. C. Boyd, D. A. Bohling, T. P. Gill, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1182
- [125] M. I. Foreman, G. R. Knox, P. L. Pauson, K. H. Todd, W. E. Watts, *J. Chem. Soc., Perkin II* **1972**, 1141
- [126] P. L. Pauson, G. H. Smith, J. H. Valentine, *J. Chem. Soc.* **1967**, 1057
- [127] a) A. S. Howell, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 293, b) A. S. Howell, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 42, 55
- [128] a) *Lang's Handbook of Chemistry*, ed. J. A. Dean, 12 th edition, Mc Graw-Hill Book Company, **1979**, b) Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. – 100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin · New York, **1985**
- [129] J. D. Holmes, D. A. K. Jones, R. Pettit, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 4, 324
- [130] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 1993, 3. Aufl., B. G. Teubner Stuttgart
- [131] a) C. Elschenbroich, B. Spangenberg, H. Mellinshoff, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 3165, b) V. Graves, J. J. Lagowsky, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 120, 397
- [132] T. P. Gill, K. R. Mann, *Organometallics* **1982**, 1, 485
- [133] M. Prosenc, persönliche Mitteilung
- [134] a) P.H. Plesch, A. Stasko, *J. Chem. Soc.* **1971**, 2052, b) A. M. Romanin, A. Venzo, A. Ceccon, *J. Elektroanal. Chem.* **1980**, 112, 147, c) A. M. Romanin, A. Ceccon, A. Venzo, *J. Elektroanal. Chem.* **1981**, 130, 245
- [135] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1988**

- [136] St. Barlow, H. E. Bunting, C. Ringham, J. C. Green, G. U. Bublitz, St. G. Boxer, J. W. Perry, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *122*, 3715
- [137] A. C. Ribou, J. P. Launy, M. L. Sachtleben, H. Li, C. W. Spangler, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3735
- [138] M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, New York, **1995**
- [139] F. A. Cotten, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7281
- [140] M. D. Rausch, R. M. Tuggle, D. L. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4981
- [141] Houben-Weyl, *Methods of Organic Chemistry*, 4th ed., **E17**, 3088
- [142] E. W. Gowling, S. F. A. Kettle, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 604
- [143] D. L. Weaver, R. M. Tuggle, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6506
- [144] Studiengesellschaft Kohle m.b.H., *Chemical Abstracts* **1965**, *63*, 5276
- [145] K. Conrow, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2343
- [146] K. Hafner, H. W. Riedel, M. Danielisz, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 34
- [147] K. Hafner, G. Schulze, K. Wagner, *Liebigs. Ann. Chem.* **1964**, *678*, 49
- [148] M. Arthurs, H. K. Al-Daffee, J. Haslop, G. Kubal, M. D. Pearson, P. Thatcher, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2615
- [149] B. Z. Senkowski, G. S. Panson, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 943
- [150] D. R. Coulson, *Inorg. Synth.* **1971**, *13*, 121
- [151] N. J. Head, G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11205
- [152] G. A. Olah, J. J. Svoboda, J. A. Olah, *Synthesis* **1972**, 544
- [153] T. A. Stephenson, D. A. Tocher, *Organomet. Synth.* **1986**, *3*, 99
- [154] B. Steinmetz, W. A. Schenk, *Organometallics* **1999**, *18*, 943
- [155] K. Conrow, *Organic Synthesis* **1979**, *1079*, 101
- [156] R. J. Angelici, *Inorganic Synthesis* **1990**, *28*, 30
- [157] G. M. Sheldrick, SHELXL-93 Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, 1993

9. Anhang

9.1 Kristallographische Daten

Die Einkristalle der Verbindungen **14**, **34** und **39** wurden durch eine Gasphasendiffusion von Diethylether in die entsprechende Dichlormethanolösung erhalten, während die Kristalle von **16** aus einer Diethylether / Hexan-Lösung durch stetiges Abdampfen des Lösungsmittels ausfielen. Die Messungen wurden am Vierkreisdiffraktometer Hilger & Watts (Mo-K α -Strahlung, 173 K), und Syntex (Mo-K α -Strahlung, RT) in Hamburg durchgeführt. Die ausgewählten Daten befinden sich in den Tabellen 9.1 und 9.4. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit der direkten Methode und die Verfeinerung an F² durch die Full-Matrix Least-Squares Techniken.^[157]

Tabelle 9.1: Kristallographische Daten der Formylkomplexe **14** und **16**

	14	16
Summenformel	C ₃₉ H ₃₉ Cl ₂ Co O	C ₄₈ H ₅₉ Co N ₄ O
Molmasse (g/mol)	649.50	766.92
Temperatur (K)	173(2)	293(2)
Wellenlänge (Å)	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	Pc
Zellparameter (Å; °)	a = 10.9446(10); α = 92.129 ° b = 12.125(2); β = 105.613(11) ° c = 12.554(2); γ = 96.989 °	a = 11.773(5); α = 90 ° b = 13.535(7); β = 97.26(4) ° c = 13.093(8); γ = 90 °
Zellvolumen (Å ³)	1588.3(4)	2069.6(19)
Z	2	2
ρ_{ber} (g/cm ³)	1.358	1.231
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.739	0.455
F(000)	676	820
Kristallgrößen (mm)	0.50 x 0.35 x 0.25	0.50 x 0.50 x 4.40
$\theta_{\text{min, max}}$ (°)	1.69 bis 26.62 °	2.30 bis 22.56 °
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13 -15 ≤ k ≤ 15 -15 ≤ l ≤ 0	-1 ≤ h ≤ 12 -7 ≤ k ≤ 14 -14 ≤ l ≤ 14
Gemessene Reflexe	7045	3631
Unabhängige Reflexe	6662	3200
R _{int}	0.0287	0.0458
Parameter	387	556
GOF	1.106	1.018
R1/wR2 (I > 2 σ (I))	0.0674/0.1639	0.0471/0.0979
R1/wR2 (alle Daten)	0.0797/0.1717	0.0661/0.1060
Extinktionskoeffizient	0.0061(12)	0.0005(6)
Restelektronendichte (e Å ³)	-0.864/0.825	-0.261/0.303

Tabelle 9.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) für Verbindung **14**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	1182(1)	4927(1)	7709(1)	26(1)
C(1)	-225(4)	5943(3)	7447(3)	26(1)
C(2)	-368(4)	5213(4)	8288(4)	32(1)
C(3)	-563(4)	4105(4)	7817(4)	37(1)
C(4)	-546(4)	4129(3)	6691(4)	33(1)
C(5)	-343(4)	5264(3)	6453(3)	27(1)
C(6)	2861(3)	5245(3)	8859(3)	15(1)
C(7)	2637(3)	4098(3)	8365(3)	15(1)
C(8)	2708(3)	4519(3)	7292(3)	14(1)
C(9)	2932(3)	5672(3)	7792(3)	15(1)
C(10)	3137(3)	5722(3)	9998(3)	15(1)
C(11)	2763(3)	6743(3)	10249(3)	19(1)
C(12)	3043(3)	7166(3)	11341(3)	9(1)
C(13)	3685(3)	6598(3)	2220(3)	18(1)
C(14)	4064(3)	5588(3)	11962(3)	18(1)
C(15)	3799(3)	5154(3)	10872(3)	18(1)
C(16)	2609(3)	3013(3)	8836(3)	17(1)
C(17)	1908(4)	2759(3)	9602(3)	22(1)
C(18)	1895(4)	1736(3)	10059(3)	27(1)
C(19)	2588(4)	928(3)	9772(3)	27(1)
C(20)	3302(4)	1189(3)	9039(3)	27(1)
C(21)	3323(4)	2220(3)	8574(3)	22(1)
C(22)	2724(3)	3993(3)	6229(3)	16(1)
C(23)	2185(3)	2893(3)	5899(3)	20(1)
C(24)	2285(4)	2374(3)	4924(3)	25(1)
C(25)	2913(4)	2951(3)	4235(3)	24(1)
C(26)	3414(3)	4058(3)	4544(3)	22(1)
C(27)	3333(3)	4575(3)	5527(3)	19(1)
C(28)	3267(3)	6783(3)	7451(3)	17(1)
C(29)	2742(4)	7086(3)	6373(3)	24(1)
C(30)	3095(4)	8143(3)	6069(3)	29(1)
C(31)	3966(4)	8926(3)	6819(3)	27(1)
C(32)	4476(4)	8620(3)	7886(3)	26(1)
C(33)	4145(3)	7564(3)	8202(3)	20(1)
C(41)	77(4)	7152(4)	7554(4)	34(1)
C(43)	3934(4)	7050(3)	13403(3)	24(1)
C(44)	2509(5)	-205(3)	10223(4)	42(1)
C(45)	3065(5)	2403(4)	3193(3)	39(1)
C(46)	4341(5)	10069(4)	6482(4)	45(1)
O(1)	131(3)	7742(3)	8374(3)	47(1)
C(51)	-60(1)	9621(1)	2548(1)	48(1)
Cl(1)	1422(1)	9160(1)	3116(1)	65(1)
Cl(2)	-748(1)	10065(1)	3546(1)	70(1)

Tabelle 9.3: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) für Verbindung **16**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Co	5886(9)	1685(1)	1687(8)	23(1)
C(1)	5541(12)	249(6)	1240(10)	30(2)
C(2)	5483(12)	349(6)	2300(10)	34(2)
C(3)	6537(12)	661(7)	2767(11)	46(2)
C(4)	7295(12)	760(6)	2016(11)	45(2)
C(5)	6670(12)	496(7)	1059(11)	36(2)
C(6)	5294(11)	2918(6)	2243(10)	24(2)
C(7)	6379(11)	3102(5)	1811(10)	23(2)
C(8)	5816(11)	2861(6)	786(10)	23(2)
C(9)	4730(11)	2702(6)	1198(10)	22(2)
C(10)	4860(11)	3101(5)	3248(10)	20(2)
C(11)	4236(11)	2401(5)	3701(10)	24(2)
C(12)	3823(11)	2596(6)	4633(10)	28(2)
C(13)	4036(11)	3488(6)	5143(10)	28(2)
C(14)	4645(11)	4200(6)	4660(10)	28(2)
C(15)	5053(11)	4008(6)	3733(10)	24(2)
C(16)	7525(11)	3402(6)	2267(10)	22(2)
C(17)	7780(11)	3579(5)	3318(10)	26(2)
C(18)	8868(11)	3878(6)	3754(10)	33(2)
C(19)	9766(11)	4004(6)	3149(10)	31(2)
C(20)	9504(11)	3811(6)	2080(10)	35(2)
C(21)	8423(11)	3519(6)	1666(10)	29(2)
C(22)	6112(11)	2916(5)	-279(10)	18(2)
C(23)	6668(12)	3751(6)	-630(10)	22(2)
C(24)	6926(11)	3806(6)	-1632(10)	21(2)
C(25)	6649(11)	3041(5)	-2317(10)	21(2)
C(26)	6085(11)	2217(5)	-1980(10)	28(2)
C(27)	5814(11)	2166(5)	-979(10)	25(2)
C(28)	3538(11)	2613(5)	717(10)	20(2)
C(29)	3201(11)	3080(6)	-225(10)	34(2)
C(30)	2066(11)	3044(6)	-671(10)	37(2)
C(31)	1216(11)	2571(7)	-213(10)	35(2)
C(32)	1573(11)	2104(6)	733(10)	39(2)
C(33)	2690(11)	2133(6)	1179(10)	38(2)
C(41)	4586(12)	-5(6)	466(11)	44(2)
C(43)	3160(12)	2891(7)	6609(10)	49(2)
C(44)	4055(12)	4535(6)	6671(10)	38(2)
C(45)	11060(12)	4474(9)	4668(11)	61(3)
C(46)	11752(11)	4339(8)	2951(11)	60(3)
C(47)	7443(12)	3949(6)	-3688(10)	32(2)
C(48)	6692(12)	2251(6)	-4017(10)	39(2)
C(49)	-171(12)	2934(9)	-1719(10)	63(3)
C(50)	-716(12)	1847(8)	-317(11)	69(3)
O(1)	4639(11)	-113(5)	-451(9)	59(2)
N(4)	69(11)	2567(7)	-648(10)	55(2)

N(3)	6897(11)	3093(4)	-3337(9)	35(2)
N(2)	10832(10)	4318(6)	3562(9)	47(2)
N(1)	3669(11)	3673(5)	6087(9)	36(2)
C(51)	2190(15)	536(17)	7661(16)	80(8)
C(52)	1872(13)	-96(16)	8561(13)	114(10)
C(53)	662(10)	-504(16)	8225(13)	143(17)
C(54)	493(15)	-1375(10)	8946(13)	115(11)
C(55)	-505(14)	-1091(18)	9543(16)	181(16)
C(56)	-281(24)	-1608(24)	10597(16)	130(11)
C(61)	2211(25)	720(25)	8167(33)	223(38)
C(62)	1132(32)	195(24)	7641(22)	291(47)
C(63)	1063(25)	-805(17)	8191(14)	73(11)
C(64)	1081(21)	-575(23)	9345(13)	159(20)
C(65)	316(27)	-1354(19)	9777(20)	120(16)
C(66)	-292(41)	-829(29)	10599(34)	196(30)

Tabelle 9.4: Kristallographische Daten der monokationischen Tropyliumkomplexe **34** und **39**

	34	39
Summenformel	C40 H30 Co F6 P	C47 H42 Cl2 Co F6 P
Molmasse (g/mol)	714.54	881.61
Temperatur (K)	293(2)	173(2)
Wellenlänge (Å)	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2(1)	P-1
Zellparameter (Å; °)	a = 15.790(3); $\alpha = 90^\circ$ b = 10.083(2); $\beta = 106.49(3)^\circ$ c = 21.042(2); $\gamma = 90^\circ$	a = 11.969(2); $\alpha = 96.24(3)^\circ$ b = 12.806(3); $\beta = 79.13(3)^\circ$ c = 13.689(3); $\gamma = 88.55(3)^\circ$
Zellvolumen (Å ³)	3212.2 (11)	2055.8 (7)
Z	4	2
ρ_{ber} (g/cm ³)	1.477	1.424
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.648	-
F(000)	1464	908
Kristallgrößen (mm)	0.70 x 0.40 x 0.15	0.50 x 0.20 x 0.10
$\theta_{\text{min, max}}$ (°)	2.26 bis 27.57 °	2.27 bis 22.55 °
Indexbereich	-2 ≤ h ≤ 20 -3 ≤ k ≤ 13 -27 ≤ l ≤ 26	-2 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 13 -14 ≤ l ≤ 14
Gemessene Reflexe	9903	6780
Unabhängige Reflexe	8688	5405
R _{int}	0.0189	0.0580
Parameter	851	545
GOF	0.891	0.946
R1/wR2 (I > 2σ(I))	0.0406/0.1106	0.0666/0.1317
R1/wR2 (alle Daten)	0.0735/0.1479	0.1388/0.1597
Restelektronendichte(e Å ³)	-0.497/0.343	-0.684/0.449

Tabelle 9.5: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) für Verbindung **34**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Co(1A)	2264(1)	6731(1)	2334(1)	18(1)
C(1A)	1043(5)	6901(11)	2486(5)	21(2)
C(2A)	969(7)	7143(15)	1825(6)	29(3)
C(3A)	1250(7)	5956(13)	1551(6)	32(3)
C(4A)	1511(7)	5019(13)	2052(6)	31(3)
C(5A)	1379(7)	5544(13)	2644(6)	28(3)
C(6A)	3158(7)	8199(12)	2698(5)	20(2)
C(7A)	3448(6)	6856(11)	2941(5)	18(2)
C(8A)	3497(5)	6417(9)	2298(5)	14(2)
C(9A)	3151(6)	7762(10)	2023(5)	20(2)
C(10A)	3044(7)	9342(11)	3026(5)	24(2)
C(11A)	3067(8)	10626(11)	2731(6)	27(3)
C(12A)	2952(7)	11814(13)	3074(6)	31(2)
C(13A)	2841(8)	11756(12)	3674(6)	35(3)
C(14A)	2798(6)	10496(12)	3993(5)	21(2)
C(15A)	2884(7)	9344(12)	3660(5)	19(2)
C(16A)	3895(6)	6363(10)	3644(4)	14(2)
C(17A)	4619(7)	6995(14)	4033(6)	26(2)
C(18A)	5036(7)	6561(12)	4673(4)	27(2)
C(19A)	4689(7)	5498(12)	4927(5)	23(2)
C(20A)	3979(8)	4824(11)	4495(6)	38(3)
C(21A)	3556(8)	5272(13)	3864(5)	28(3)
C(22A)	3763(5)	5232(12)	2034(5)	25(2)
C(23A)	4429(7)	4404(13)	2418(5)	26(2)
C(24A)	4661(8)	3179(13)	2222(7)	29(3)
C(25A)	4228(7)	2738(11)	1612(6)	26(2)
C(26A)	3595(8)	3510(14)	1189(6)	31(3)
C(27A)	3389(7)	4726(14)	1395(5)	31(3)
C(28A)	3037(7)	8484(10)	1384(5)	20(2)
C(29A)	3601(7)	8308(13)	984(5)	27(3)
C(30A)	3559(7)	9066(13)	467(5)	24(2)
C(31A)	2886(0)	10083(0)	290(0)	26(0)
C(32A)	2348(8)	10243(14)	661(6)	35(3)
C(33A)	2382(8)	9440(12)	1203(6)	29(3)
C(34A)	875(6)	7852(12)	2980(5)	23(2)
C(35A)	865(7)	7391(13)	3600(6)	28(2)
C(36A)	701(8)	8015(18)	4131(7)	43(4)
C(37A)	570(9)	9358(18)	4205(7)	51(5)
C(38A)	513(10)	10325(17)	3782(8)	49(4)
C(39A)	656(7)	10276(9)	3137(6)	40(3)
C(40A)	769(9)	9140(13)	2782(6)	32(3)
Co(1B)	2267(1)	913(1)	7333(1)	17(1)
C(1B)	1032(7)	788(13)	7513(5)	24(2)
C(2B)	1356(7)	2104(12)	7637(6)	25(2)
C(3B)	1493(7)	2624(13)	7054(7)	36(3)

C(4B)	1265(7)	1623(15)	6551(6)	34(3)
C(5B)	991(7)	518(13)	6806(5)	23(2)
C(6B)	3162(6)	-495(11)	7689(5)	15(2)
C(7B)	3508(6)	802(12)	7957(5)	17(2)
C(8B)	3482(7)	1172(11)	7265(5)	20(2)
C(9B)	3150(6)	-93(10)	7023(4)	18(2)
C(10B)	3033(6)	-1803(10)	8018(5)	17(2)
C(11B)	3081(7)	-3014(13)	7740(6)	29(3)
C(12B)	2986(9)	-4120(13)	8058(6)	38(3)
C(13B)	2813(8)	-4042(13)	8695(5)	31(3)
C(14B)	2812(9)	-2864(14)	8968(6)	34(3)
C(15B)	2941(7)	-1718(12)	8652(6)	25(2)
C(16B)	3871(7)	1310(12)	8608(5)	23(2)
C(17B)	4614(7)	613(13)	9028(6)	23(2)
C(18B)	4997(7)	1079(13)	9667(6)	34(3)
C(19B)	4703(9)	2223(15)	9902(6)	35(3)
C(20B)	3957(6)	2842(12)	9540(5)	28(3)
C(21B)	3576(7)	2436(13)	8894(6)	28(2)
C(22B)	3767(6)	2454(9)	7024(4)	14(2)
C(23B)	4445(7)	3165(11)	7472(5)	18(2)
C(24B)	4681(8)	4368(13)	7244(6)	27(2)
C(25B)	4245(9)	4872(15)	6604(7)	38(3)
C(26B)	3573(8)	4122(12)	6187(6)	27(2)
C(27B)	3322(6)	2888(10)	6380(5)	18(2)
C(28B)	3000(6)	-823(11)	6408(5)	21(2)
C(29B)	3579(7)	-622(11)	6029(5)	20(2)
C(30B)	3495(9)	-1476(15)	5445(6)	35(3)
C(31B)	2915(4)	-2421(8)	5287(3)	38(2)
C(32B)	2275(8)	-2618(13)	5659(5)	27(2)
C(33B)	2356(7)	-1826(12)	6210(5)	26(2)
C(34B)	897(7)	-157(11)	7964(6)	22(2)
C(35B)	863(7)	333(14)	8600(5)	29(3)
C(36B)	738(8)	-355(16)	9131(6)	36(3)
C(37B)	566(10)	-1719(15)	9210(8)	51(4)
C(38B)	582(9)	-2746(18)	8757(9)	52(4)
C(39B)	680(9)	-2617(16)	8131(7)	51(4)
C(40B)	823(8)	-1574(14)	7793(7)	34(3)
P(1A)	8894(2)	8820(3)	312(2)	23(1)
F(1A)	8106(6)	7903(11)	386(5)	53(2)
F(2A)	9703(6)	9791(10)	269(5)	50(2)
F(3A)	8254(6)	10058(10)	216(4)	52(2)
F(4A)	9546(6)	7592(10)	427(4)	45(2)
F(5A)	8637(5)	8544(10)	-462(3)	38(2)
F(6A)	9134(5)	9044(9)	1107(3)	40(2)
P(1B)	1116(2)	3806(3)	4685(2)	27(1)
F(1B)	1858(6)	4843(10)	4626(4)	43(2)
F(2B)	372(6)	2827(9)	4746(4)	44(2)
F(3B)	1802(6)	2603(10)	4803(4)	46(2)
F(4B)	422(5)	5026(8)	4583(4)	37(2)
F(5B)	1381(6)	4030(9)	5471(3)	43(2)

F(6B)	815(5)	3553(9)	3901(4)	38(2)
-------	--------	---------	---------	-------

Tabelle 9.6: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) für Verbindung **39**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	4830(1)	3419(1)	2910(1)	22(1)
C(1A)	4518(1)	2543(1)	4193(1)	15(4)
C(2A)	5694(1)	2778(1)	3935(1)	15(4)
C(3A)	5806(1)	3879(1)	3936(1)	15(4)
C(4A)	4700(1)	4324(1)	4195(1)	15(4)
C(5A)	3904(1)	3499(1)	4354(1)	15(4)
C(1B)	4916(7)	2429(5)	4143(7)	36(3)
C(2B)	5884(5)	3083(7)	3934(7)	44(3)
C(3B)	5520(6)	4131(6)	3982(7)	36(3)
C(4B)	4313(6)	4166(5)	4231(6)	23(3)
C(5B)	3954(7)	3109(5)	4330(6)	31(3)
C(6)	5630(6)	3137(5)	1539(4)	19(2)
C(7)	4455(6)	2719(5)	1749(5)	20(2)
C(8)	3982(6)	3782(5)	1813(5)	21(2)
C(9)	5148(6)	4200(5)	1592(5)	22(2)
C(10)	6771(6)	2714(5)	1254(5)	21(2)
C(11)	7108(6)	1745(5)	1629(5)	27(2)
C(12)	8189(6)	1346(6)	1349(6)	33(2)
C(13)	9013(6)	1915(6)	666(5)	31(2)
C(14)	8687(6)	2881(6)	286(5)	26(2)
C(15)	7603(6)	3276(5)	552(5)	25(2)
C(16)	3931(6)	1697(5)	1763(4)	17(2)
C(17)	2773(6)	1555(5)	2211(5)	24(2)
C(18)	2233(6)	628(5)	2151(5)	30(2)
C(19)	2783(6)	-197(5)	1666(5)	27(2)
C(20)	3944(6)	-74(5)	1252(5)	26(2)
C(21)	4508(6)	847(5)	1302(5)	24(2)
C(22)	2853(6)	4246(5)	1828(5)	22(2)
C(23)	2426(7)	5026(6)	2448(6)	41(2)
C(24)	1369(7)	5469(6)	2450(6)	46(2)
C(25)	669(6)	5117(6)	1853(5)	33(2)
C(26)	1089(7)	4346(6)	1238(6)	35(2)
C(27)	2161(7)	3911(6)	1207(5)	32(2)
C(28)	5575(5)	5284(5)	1409(4)	18(2)
C(29)	6571(61)	5574(5)	1684(5)	23(2)
C(30)	6940(6)	6609(5)	1539(5)	26(2)
C(31)	6341(6)	7368(5)	1088(5)	21(2)
C(32)	5345(6)	7080(5)	784(5)	22(2)
C(33)	4968(6)	6057(5)	940(5)	22(2)
C(34A)	4381(51)	-462(47)	3846(42)	15(4)
C(35A)	5181(50)	-1273(44)	3590(43)	15(4)
C(36A)	5094(102)	-2202(74)	3430(86)	15(4)

C(37A)	4270(43)	-2968(39)	3365(36)	15(4)
C(38A)	2932(41)	-2511(46)	3588(36)	15(4)
C(39A)	2585(48)	-1482(48)	3949(38)	15(4)
C(40A)	3118(63)	-642(51)	4167(40)	15(4)
C(34B)	3977(14)	-360(12)	3972(10)	29(5)
C(35B)	4979(17)	-938(12)	3664(11)	35(5)
C(36B)	5128(37)	-1960(19)	3426(29)	47(10)
C(37B)	4276(23)	-2700(11)	3439(15)	54(6)
C(38B)	3199(18)	-2637(16)	3722(15)	50(6)
C(39B)	2541(17)	-1784(9)	4024(13)	38(5)
C(40B)	2883(15)	-773(14)	4125(13)	40(7)
C(41A)	4019(15)	1466(14)	4183(13)	15(4)
C(42A)	4804(29)	523(22)	3953(19)	15(4)
C(41B)	4933(12)	1323(9)	4021(7)	43(4)
C(42B)	4050(12)	744(9)	4151(7)	37(3)
P(1)	1156(2)	1462(2)	6434(2)	45(1)
F(1)	162(4)	2301(4)	6453(4)	65(2)
F(2)	2050(5)	2365(5)	6420(5)	89(2)
F(3)	2155(5)	614(5)	6392(5)	90(2)
F(4)	279(5)	580(5)	6425(5)	102(2)
F(5)	1414(5)	1569(5)	5247(4)	77(2)
F(6)	928(5)	1406(6)	7611(4)	99(2)
C(51)	9852(11)	3302(12)	4054(10)	120(6)
CI(1)	9296(4)	2490(4)	3365(3)	163(2)
CI(2)	8787(4)	4285(4)	4533(3)	135(2)
C(46)	6761(6)	8495(5)	942(5)	29(2)
C(45)	-504(7)	5559(7)	1885(6)	49(2)
C(44)	2186(7)	-1194(5)	1546(6)	39(2)
C(43)	10197(7)	1508(7)	374(7)	52(2)

9.2 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Sven Dabek
Geboren am / in: 19.01.1969 in Hamburg

Schulbildung

08.1975 - 06.1982
Grundschule, Buxtehude
Orientierungsstufe Nord, Buxtehude
Orientierungsstufe, Tostedt
08.1982 - 05.1989
Gymnasium, Tostedt
08.05.1989
Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

01.1990 - 03.1990
Grundausbildung, Goslar
04.1990 - 12.1990
Stabsdienstsoldat, Lüchow-Dannenberg

Studium / Promotion

04.1991 - 09.1993
Grundstudium der Chemie, Universität Hamburg
28.09.1993
Diplomvorprüfung

10.1993 - 05.1997
Hauptstudium der Chemie, Universität Hamburg
09.1996 - 05.1997
Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen Heck,
Universität Hamburg
Titel: "Cobalt-Sandwich-Komplexe als potentielle
Elektronendonatoren in NLO-Chromophoren "
13.05.1997
Abschluß: Diplom-Chemiker
06.1997 - 04.2001
Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen Heck,
Universität Hamburg

Tätigkeit

10.1997 - 03.2001
Zeitvertrag als wiss. Mitarbeiter am Institut für Anorganische u.
Angewandte Chemie, Universität Hamburg

9.3 Publikationsliste

- 1) J. Heck, H. C. Brussaard, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, Bimetallic Sandwich-Like Complexes as Novel NLO-Chromophores, *Proc. SPIE, Int. Soc. Opt. Eng.* **1997**, 3147, 53
- 2) J. Heck, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, Second Harmonic Generation vs. Two-Photon Fluorescence: Mono- and Dinuclear Dipolar Sandwich Complexes as Test Cases, *Proc. SPIE, Int. Soc. Opt. Eng.* **1999**, 3796, 267
- 3) J. Heck, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, Mono- and Dinuclear Sesquifulvalene Complexes, Organometallic Materials with Unusual Large Nonlinear Optical Properties, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190 - 192, 1217