

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 diastereomers 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.