

Dipolar gestapelte Sandwich-Komplexe
als potenzielle NLO-Chromophore

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
Department Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Marina Werner

Hamburg 2009

Gutachter:	Prof. Dr. J. Heck
Mitgutachter:	Prof. Dr. U. Behrens
Tag der Disputation:	19. Juni 2009

Danksagung

Ich bedanke mich herzlich bei allen Personen, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt:

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Jürgen Heck für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und des Arbeitsthemas. Durch seine Art der Leitung und ständige Bereitschaft für Diskussionen und Ratschläge, seine Offenheit für neue Ideen war die Durchführung dieses Forschungsvorhabens erst möglich.

Herrn Prof. Dr. Jürgen Kopf für die Lösung und Verfeinerung der zahlreichen Kristallstrukturanalysen und ständige Bereitschaft für die Sonderwünsche.

Herrn Prof. Dr. Ulrich Behrens danke ich für seine Hilfe in Fragen zur Kristallographie.

Frau Isabelle Nevogt für ihre Geduld bei Messungen der Kristalle.

Herrn Prof. Dr. Dieter Reder für die freundliche Begleitung im Graduiertenkolleg.

Herrn Prof. Dr. Marc Prosenc für die Einarbeitung in das Thema, wertvolle Ratschläge und gute Arbeitsatmosphäre.

Frau Katrin Brüggemann für ihre permanente Hilfsbereitschaft in allen Fragen der Organisation.

Meinen Kollegen im Arbeitskreis, insbesondere Herrn Peter Kitaev und Herrn Jan Holtmann für ihre Hilfe in Form von ausführlichen und fruchtbaren Diskussionen im Forschungsalltag.

Herrn Thomas Schuld für die freundschaftliche Unterstützung und tatkräftige Hilfe bei der Durchführung der Cyclovoltammetrie. Frau M. Heffter für die Durchführung der UV-vis-spektroskopischen Messungen. Herrn Dr. Christian Wittenburg für die NLO-Messung mit der HRS-Methode.

Allen Serviceabteilungen.

Meinen Studenten: Julia Scholtyssek, Olga Weber, Ariane Munk, Alexander Exner, Florian Schulz und besonders Sebastian Triller, die fleißig und ideenreich ihr Fortgeschrittenenpraktikum gemeistert haben.

Mein letzter Dank gilt jenen, denen ich am meisten zu verdanken habe, nämlich meiner Familie und besonders meinem Ehemann Florian.

Diese Arbeit wurde unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Graduiertenkollegs 611.

Erklärung über frühere Promotionsversuche

Hiermit erkläre ich, Marina Werner, dass vorher keine weiteren Promotionsversuche unternommen worden sind, oder an einer anderen Stelle vorgelegt wurden.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die vorliegende Dissertationsschrift selbstständig und allein von mir unter den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt wurde.

Hamburg, den 04.04.2009

(M. Werner)

Für meine Familie

Inhaltsverzeichnis	1
Abkürzungen	5
Nummerierungen der synthetisierten Verbindungen	6
1 Einführung	8
1.1 Grundlagen der nichtlinearen Optik	8
1.2 Berechnung der ersten Hyperpolarisierbarkeit	10
1.2.1 Das Zwei-Niveau-Modell	10
1.3 Methoden zur Charakteristik optischer Materialien zweiter Ordnung	11
1.3.1 Messungen zur Solvatochromie	11
1.3.2 Hyper-Rayleigh-Streuungs-Methode	12
1.4 Klassifizierung der NLO-Verbindungen	13
1.4.1 Anorganische NLO-Verbindungen	14
1.4.2 Organische NLO-Verbindungen	15
1.4.3 Organometallverbindungen als NLO-Chromophore	17
1.5 Dipolare Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen in NLO-Chromophoren	20
1.5.1 „Through-bond“ -Wechselwirkungen	20
1.5.2 „Through-space“ -Wechselwirkungen	21
1.6 Zielsetzung	22
2 Ergebnisse und Diskussion	24
2.1 Monokationische Komplexe	24
2.1.1 Darstellung ruthenocenylnhaltiger gestapelter Zweikernkomplexe	24
2.1.1.1 Umsetzung von 1,8-Diodnaphthalin mit Cyclopentadienylzinkchlorid	25
2.1.1.2 Darstellung von 1-Cyclopentadienyl-8-ruthenocenylnaphthalin (3)	25
2.1.1.3 Synthese der monokationischen Verbindung η^6 -Benzol[η^5 -(8-ruthenocenyl-naphth-1-yl)cyclopentadiendiyl]ruthenium(II)-hexafluorophosphat (6)	29
2.1.1.4 Solvatochrome Untersuchung	31
2.1.1.5 Die Verstärkung der Elektronendonoreigenschaften	32
2.1.1.6 Cyclopentadienylierung von [η^5 -(8-Iodnaphth-1-yl)-cyclopentadiendiyl](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) (7)	35

2.1.1.7	Übertragung des Akzeptorfragmentes	35
2.1.2	Zweikernige heteronukleare Verbindungen	39
2.1.2.1	Darstellung der Verbindungen 1-Cyclopentadienyl-8-ferrocenylnaphthalin (11) und $[\eta^5-(8\text{-Ferrocenylnaphth-1-yl})\text{cyclopentadiendiyl}][\eta^5\text{-pentamethyl-cyclopentadienyl}]\text{ruthenium(II)}$ (12)	39
2.1.3	Gestapelte dreikernige heteronukleare Sandwichkomplexe	41
2.1.3.1	Synthese von 1,1'-Bis(8"-iodnaphth-1"-yl)ferrocen (13)	42
2.1.3.2	Synthese von 1,1'-Bis(8"-cyclopentadienylnaphth-1"-yl)ferrocen (14)	45
2.1.3.3	Umsetzung von 1,1'-Bis(8"-cyclopentadienylnaphth-1"-yl)ferrocen (14) mit Donoren zu Dreikernkomplexen	53
2.1.3.4	Synthese mono- und disubstituierter Cp*-Bisnaphthalinderivate	53
2.1.3.5	Synthese mono- und disubstituierter Cp-Bisnaphthalinderivate	54
2.1.3.6	Synthese mono- und disubstituierter Cb*-Bisnaphthalinderivate	55
2.1.3.7	Synthese monokationischer dipolarer Bisnaphthalinderivate mit unterschiedlichen neutralen Sandwicheinheiten	58
2.1.4	NLO-Eigenschaften	60
2.1.5	Cyclovoltammetrie	61
2.2	Dikationische Komplexe	62
2.2.1	Komplex mit dem Tropyliumligand	63
2.2.2	Komplex mit dem Benzolligand	65
3	Zusammenfassung	67
3.1	Summary	70
4	Experimenteller Teil	73
4.1	Synthese von 1,8-Diiodnaphthalin (1)	74
4.2	Synthese von 1-Cyclopentadienyl-8-iodnaphthalin (2)	74
4.3	Synthese von Monolithioruthenocen	75
4.4	Synthese von 1-Cyclopentadienyl-8-ruthenocenylnaphthalin (3), 1,1'-Bis(8"-cyclopentadienylnaphth-1"-yl)ruthenocen (4), 4,5,8,9-Bis[a]acenaphthylenotricyclo-[5.2.1.0 ^{2,6}]decan (5)	75
4.5	Synthese von $\eta^6\text{-Benzol}[\eta^5-(8\text{-ruthenocenylnaphth-1-yl})\text{cyclopentadiendiyl}]\text{-ruthenium(II)-hexafluorophosphat}$ (6)	77

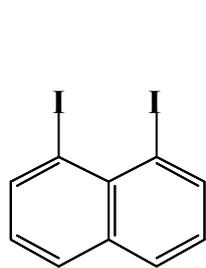
4.6	Synthese von $[\eta^5\text{-}(8\text{-Iodnaphth-1-yl)cyclopentadiendiyl}]$ - $(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})$ ruthenium(II) (7)	78
4.7	Synthese von $[\eta^5\text{-}(8\text{-Cyclopentadienylnaphth-1-yl)cyclopentadiendiyl}]$ - $(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})$ ruthenium(II) (8)	78
4.8	Synthese von $\eta^6\text{-Benzol}[\eta^5\text{-}(8\text{-cyclopentadiendiynaphth-1-yl})](\eta^5\text{-cyclopenta-}$ $\text{diendiyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})$ diruthenium(II)-hexafluorophosphat (9), 1,8-(3a,4,7,7a-Tetrahydro-4,7-methanoinden-7a,8a-diyl)naphthalin (10)	79
4.9	Versuch zur Synthese von 1,1'-Bis(8''-cyclopentadienylnaphth-1''-yl)ruthenocen (4)	81
4.10	Versuch zur Synthese von 1,1'-Bis(8''-cyclopentadienylnaphth-1''-yl)ferrocen (14)	81
4.11	Synthese von $[\eta^5\text{-}(8\text{-Ferrocenylnaphth-1-yl)cyclopentadiendiyl}]$ - $(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})$ ruthenium(II) (12)	82
4.12	Versuch zur Synthese von $[\eta^5\text{-}(8\text{-Ferrocenylumnaphth-1-yl)cyclopenta-}$ $\text{dienyl}](\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})$ ruthenium(II)-hexafluorophosphat	83
4.13	Synthese von 1,1'-Bis(8''-iodnaphth-1''-yl)ferrocen (13)	83
4.14	Synthese von 1,1'-Bis(8''-cyclopentadienylnaphth-1''-yl)ferrocen (14)	84
4.15	Synthese von 1,2,1',2'-Bis(8''-cyclopenten-1'''-diyl-3'''-naphth-1''-yl)ferrocen (15)	85
4.16	Synthese von 1-(8''-Cyclopentadienylnaphth-1''-yl)-1'- $[\eta^5\text{-}(8'''\text{-cyclopentadien-}$ $\text{diynaphth-1'''-yl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})$ ruthenium(II)]ferrocen (16) und 1,1'-Bis $[\eta^5\text{-}(8''\text{-cyclopentadiendiynaphth-1''-yl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})$ - ruthenium(II)]ferrocen (17)	85
4.17	Synthese von 1-(8''-Cyclopentadienylnaphth-1''-yl)-1'- $[\eta^5\text{-}(8'''\text{-cyclopenta-}$ $\text{diendiynaphth-1'''-yl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})$ ruthenium(II)]ferrocen (18) und 1,1'-Bis $[(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\{\eta^5\text{-}(8''\text{-cyclopentadiendiynaphth-1''-yl})\}$ - ruthenium(II)]ferrocen (19)	86
4.18	Synthese von 1,1'-Bis $[(\eta^4\text{-tetramethylcyclobutadien})\{\eta^5\text{-}(8''\text{-cyclopenta-}$ $\text{diendiynaphth-1''-yl})\}$ cobalt(I)]ferrocen (20), 21 und 21a	87
4.19	Synthese von 1- $\{(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})[\eta^5\text{-}(8'''\text{-cyclopenta-}$ $\text{diendiynaphth-1'''-yl})\}$ iridium(III)]-1'- $\{(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\{\eta^5\text{-}(8''\text{-cyclo-}$ $\text{pentadiendiynaphth-1''-yl})\}$ ruthenium(II)]ferrocen-hexafluorophosphat (22)	89
4.20	Synthese von 1- $[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})\{\eta^5\text{-}(8'''\text{-cyclopentadiendiyl})$ - $\text{naphth-1'''-yl}\}$ iridium(III)]-1'- $[(\eta^4\text{-tetramethylcyclobutadien})\{\eta^5\text{-}(8''\text{-cyclopentadien-}$ $\text{diyl})$ naphth-1''-yl}]cobalt(I)]ferrocen-hexafluorophosphat (23) und Nebenprodukt 24	90
4.21	Synthese von Bis[dicarbonyl $\{\eta^5\text{-}(8\text{-ruthenocenylnaphth-1-yl})$ cyclopentadiendiyl]- ruthenium] (25)	91

4.22	Versuch zur Synthese von (Acetonitril)(dicarbonyl)[η^5 -(8-ruthenocenyl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl]ruthenium(II)-hexafluorophosphat	92
4.23	Synthese von [η^5 -(8-Phenyl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl]-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) (26)	92
4.24	Versuche zur Synthese von 1-[(η^6 -Benzol)(η^6 -Phenyl)]-8-[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadienyl)]naphthalindiruthenium(II)-bis(hexafluorophosphat)	93
5	Literatur	94
6	Anhang	102
6.1	Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien	102
6.2	Röntgenographische Tabellen	104
6.3	NMR-Spektren	107
6.4	Cyclovoltammogramme	120

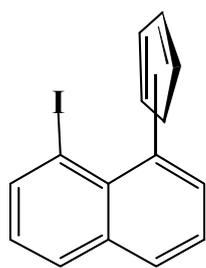
Abkürzungen

A	Akzeptor	m	Multipllett
Bz	Benzol	m	meta
Cb*	Tetramethylcyclobutadien	Me	Methylgruppe (CH ₃)
Cp	Cyclopentadienyl	MS	Massenspektrometrie
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl	NLO	nichtlinear optisch
CT	Charge-Transfer	NMR	nuclear magnetic resonance
D	Donor	o	ortho
d	Dublett	Ph	Phenyl
DC	Dünnschicht-Chromatographie	pm	Picometer
DFG	Difference Frequency Generation	pNA	para-Nitroanilin
DMSO	Dimethylsulfoxid	ppm	parts per million
EFISHG	electric field induced second harmonic generation	q	Quartett
EI	Elektronenstoßionisation	Rc	Ruthenocenyl
Et ₂ O	Diethylether	RT	Raumtemperatur
esu	electrostatic units	s	Singulett
FAB	fast atom bombardment	SFG	Sum Frequency Generation
HRS	Hyper-Rayleigh-Streuung	SHG	Second Harmonic Generation
Hz	Hertz	TFA	Trifluoressigsäure
IR	Infrarot	THF	Tetrahydrofuran
J	Kopplungskonstante	TMEDA	N, N, N', N'- Tetramethylethylendiamin
L	Ligand	UV-vis	Ultraviolett-visible
		YAG	Yttrium-Aluminium-Granat

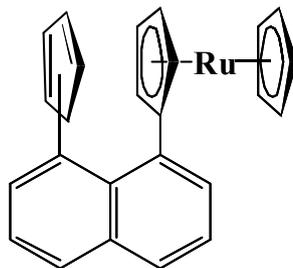
Nummerierungen der Verbindungen



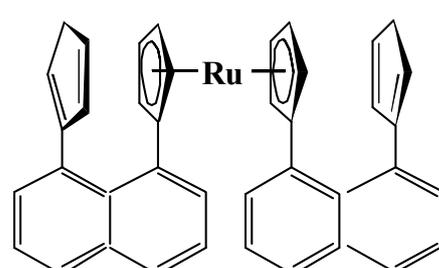
1



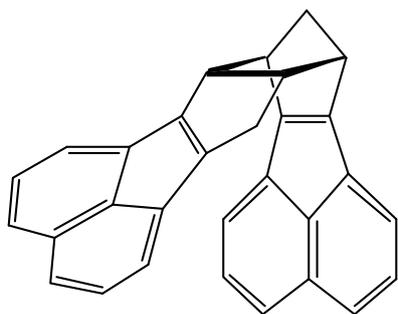
2



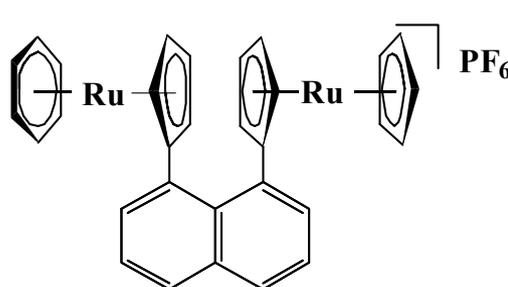
3



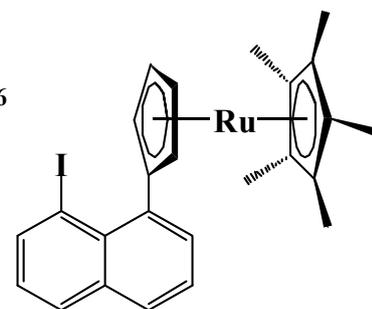
4



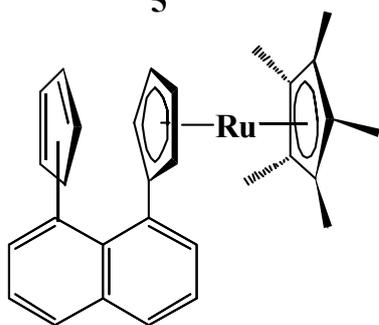
5



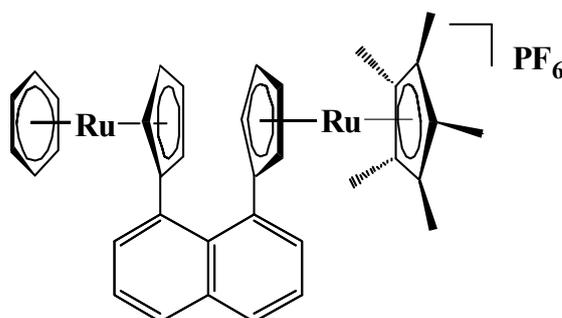
6



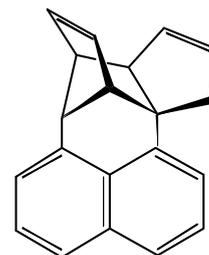
7



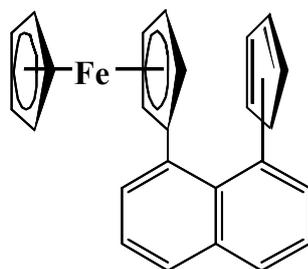
8



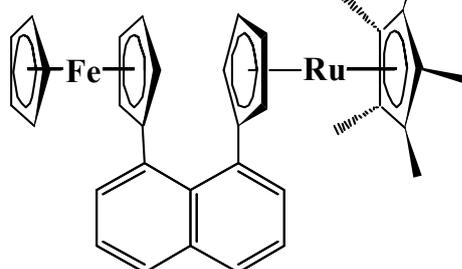
9



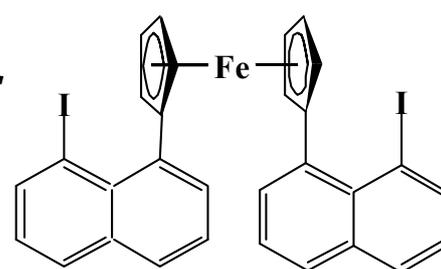
10



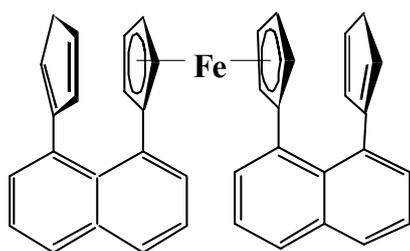
11



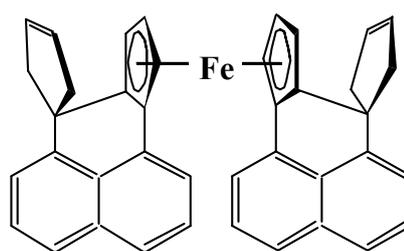
12



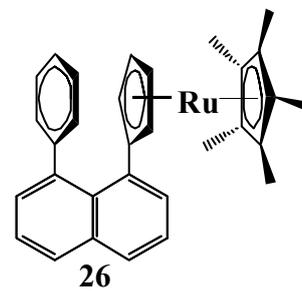
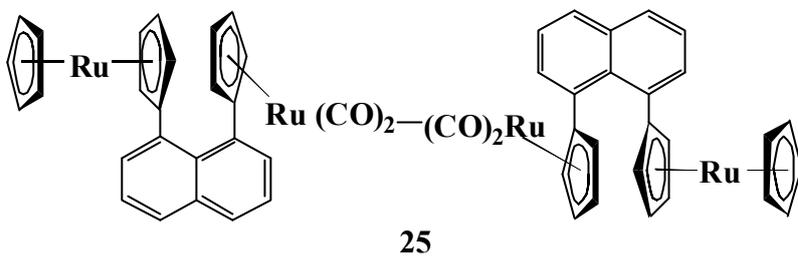
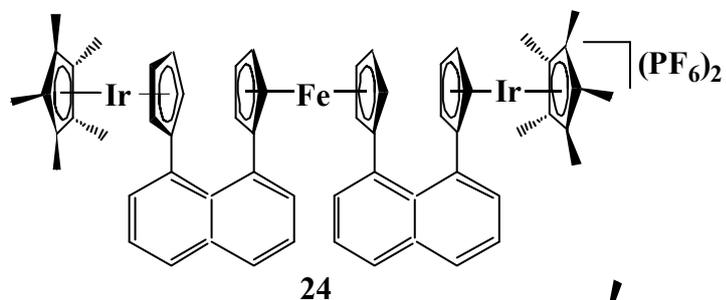
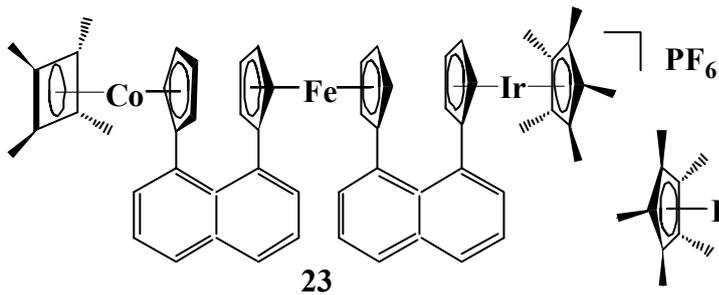
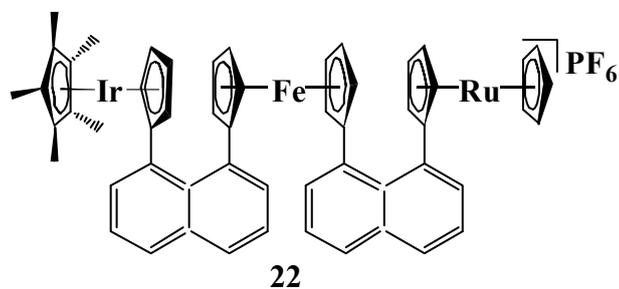
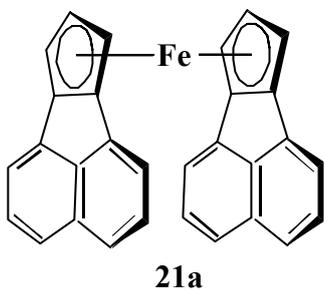
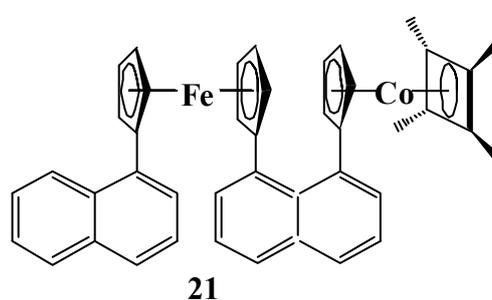
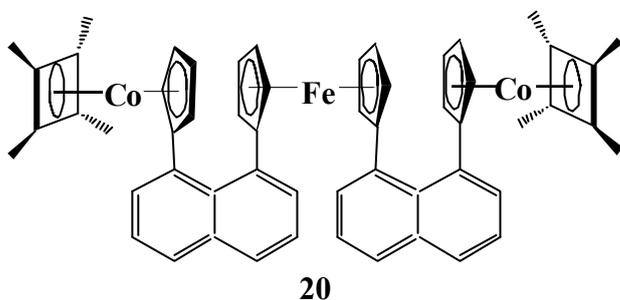
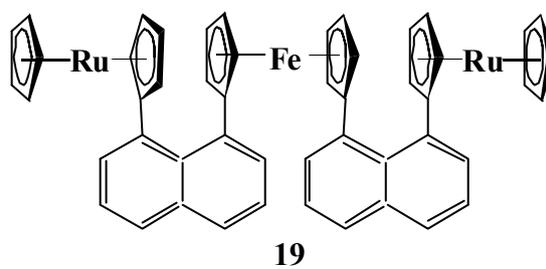
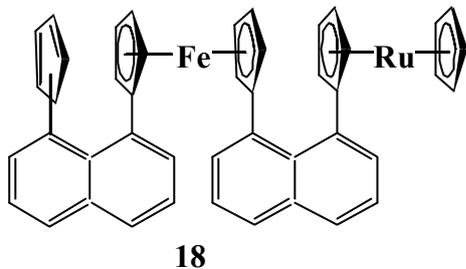
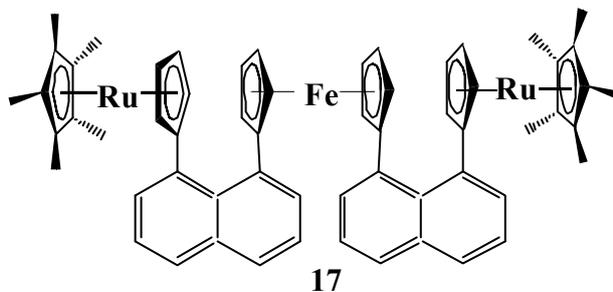
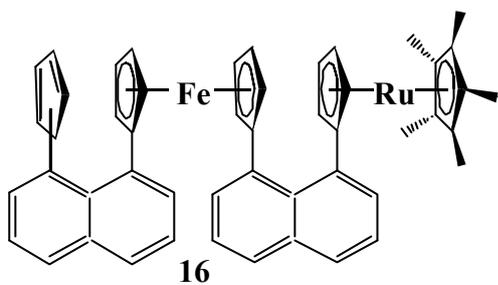
13



14



15



1. Einführung

Die nichtlineare Optik ist ein aktuelles Forschungsgebiet und befindet sich auf dem Weg einer rasanten Entwicklung, die erst nach der Erfindung eines Lasers möglich geworden ist. Das Konzept der Laserstrahlung wurde bereits Anfang des Jahrhunderts von A. Einstein formuliert^[1], doch erst in den sechziger Jahren konnte es mit dem Bau des ersten Festkörperlaser (Rubinlaser, *T.H. Maimann*, 1960) und Gaslasers (He-Ne-Laser, *A. Javan, W.R. Bennett, D.R. Herriot*, 1961) realisiert werden^[2].

In der modernen Gesellschaft ist eine schnelle Übertragung großer Datenmengen die Grundlage des notwendigen globalen Informationsaustausches. Die Information rast über optische Fasern so dünn wie menschliches Haar in einem Gigabittempo pro Sekunde^[3]. Es lässt sich auf dem Lichtweg viel mehr Information und viel schneller transportieren und verarbeiten als auf dem elektrischen Weg. Photonen als Informationsträger werden gegenüber Elektronen weniger gedämpft und können in optischen Fasern ohne gegenseitige Beeinflussung übertragen werden. Die Verarbeitung und Speicherung von Daten in der Telekommunikation kann auf rein elektrischem Wege nicht mehr bewältigt werden. Auch hier werden zunehmend NLO-Materialien erfolgreich eingesetzt.

Vielfache Anwendungsmöglichkeiten in den Bereichen Laser- und Computertechnologie machen die Materialien mit nichtlinear optischen Eigenschaften unverzichtbar.

Vielfältige Modulation der NLO-Aktivität durch gezielte Synthese, z.B. das Einsetzen redoxaktiver Metallatome, kommerziell vorteilhafte Herstellung solcher Materialien sowie gute Verarbeitbarkeit derer wecken großes Interesse der Wissenschaft und Technik an NLO-aktiven Materialien.

1.1 Grundlagen der nichtlinearen Optik

Die Wechselwirkung zwischen Licht, das durch ein elektrisches Feld definiert ist, und Materie führt zur Polarisierung dieser Materie (Gleichung 1).

$$\text{Gl. 1:} \quad P = \alpha E$$

Polarisation P ist proportional dem angelegten Feld E . Der Proportionalitätsfaktor wird als lineare Polarisierbarkeit α bezeichnet.

Erhöht man die Intensität einfallenden Lichts durch Bestrahlung mit einem Laser, weist die Polarisation P keine lineare Abhängigkeit auf und muss durch eine Potenzreihe beschrieben werden (Gleichung 2). Die Koeffizienten α, β, γ - sind jeweils Polarisierbarkeiten erster, zweiter, dritter Ordnung.

$$\text{Gl. 2:} \quad P = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots$$

β ist ein molekulares Maß für ein nichtzentrosymmetrisches Molekül, die Frequenz des einfallenden Lichtes zu verdoppeln. Die Entdeckung der Frequenzverdopplung (second-harmonic generation, SHG) im Jahre 1961 von *Franken et al.*^[4] markiert den Beginn intensiver Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der nichtlinearen Optik. Bei diesem Experiment wurde ein Quarzkristall mit dem Licht eines Rubinlasers ($\lambda = 694.3 \text{ nm}$) bestrahlt. Nach dem Austritt des Lichtstrahls konnte Licht der doppelten Frequenz nachgewiesen werden.

Das heißt, die Wechselwirkungen vom Laserlicht mit einem azentrischen Material erzeugen eine elektromagnetische Strahlung mit der doppelten Frequenz.

Neben der Frequenzverdopplung gibt es noch weitere nichtlinear optische Effekte, hervorgerufen durch die unterschiedlichen Wechselwirkungen der Materie mit den Feldkomponenten des Lichts vom Laser. Die Effekte und deren Anwendungen sind in der Tabelle 1.1 zusammengefasst^[5].

Tabelle 1.1: Nichtlinear optische Effekte zweiter Ordnung und deren Anwendungen

Effekt	Anwendung
Frequenzverdopplung (SHG)	<ul style="list-style-type: none"> ○ Erzeugung der Zweiten Harmonischen (SHG)^[6] ○ Frequenzverdopplung vom Laserlicht
Frequenzmischung (SFG, DFG) ^[5]	<ul style="list-style-type: none"> ○ Parametrische Verstärker, ○ Nachweis schwacher infraroter Lichtsignale durch Wellenlängentransformation^[8], ○ Mit Hilfe der optischen Frequenzmischung unter Verwendung kurzer, intensiver Laserpulse können Moleküle an Grenzflächen spektroskopisch nachgewiesen werden^[9].
Elektrooptischer bzw. Pockels-Effekt	<ul style="list-style-type: none"> ○ Lichtsteuerungselemente, ○ Phasenverschiebung, -konjugation, ○ Optische Modulatoren z.B. Mach-Zehnder-Interferometer^[10], ○ Laserschutzfilter in Brillen^[11]

1.2 Berechnung der ersten Hyperpolarisierbarkeit

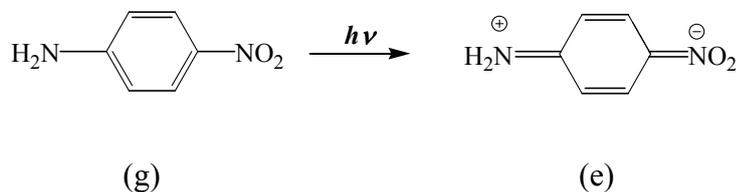
Theoretische Auswertungen von molekularen Hyperpolarisierbarkeiten trugen zur Entwicklung neuer Moleküle, zum Verständnis der molekularen nichtlinearen Mechanismen und zur Entwicklung von Rechenmethoden bei. Über Präzisionsprobleme beim Vergleich der berechneten und experimentellen β -Werten wird in der Literatur diskutiert^[12].

1.2.1 Das Zwei-Niveau-Modell

Ein erster Schritt zur Optimierung nichtlinear optischer Eigenschaften organischer Kristalle waren Untersuchungen hinsichtlich der molekularer Polarisierbarkeit zweiter Ordnung von Benzolderivaten. *Chemla*^[13] und *Oudar*^[14] haben die erste Hyperpolarisierbarkeit β für Nitroanilin erhalten und festgestellt, dass die hohen β -Werte im Fall von o-Nitroanilin und p-Nitroanilin dem intramolekularen Elektronenübergang zwischen dem Donor und Akzeptor durch das π -System des Benzolringes zuzuschreiben sind. Die beiden Forscher haben folgendes Modell zur mathematischen Berechnung von β -Werten vorgeschlagen (Gleichung 3):

$$\text{Gl.3} \quad \beta = \frac{3 \cdot e^2 \cdot h^2}{2m} \cdot \frac{W \cdot f \cdot \Delta\mu_{ge}}{[W^2 - (2h\omega)^2][W^2 - (h\omega)^2]}$$

Diese Formel ist als Zwei-Niveau-Modell bekannt. Die zwei Niveaus sind der Grund- (*g*) und ein angeregter Zustand (*e*) (Schema 1-1).



Schema 1-1: Intramolekularer Elektronenübergang in p-Nitroanilin durch Lichtanregung.

In dieser Formel gibt es eine Abhängigkeit der ersten Hyperpolarisierbarkeit β von der Oszillatorstärke f , der Änderung des Übergangsdipolmomentes $\Delta\mu_{ge}$, der Laserphotonenergie $\hbar\omega$ und Energie W des angeregten Zustandes mit einem starken Beitrag des Elektronenüberganges. Um diese Formel verwenden zu können, gibt es experimentelle spektroskopische Daten für f und ω . Um große

β -Werte zu erhalten, sind große Oszillatorstärken f und Dipolmomentsänderungen $\Delta\mu_{ge}$ erstrebenswert.

Die NLO-Aktivität ist in der Nähe der Resonanzfrequenzen am ausgeprägtesten; für reale photonische Elemente ist es jedoch besser, starke Absorption des erzeugten Lichtes und dadurch mögliche photochemische Zerstörung der Probe zu vermeiden^[15].

1.3 Methoden zur Charakteristik optischer Materialien zweiter Ordnung

Zur Bestimmung der ersten molekularen Hyperpolarisierbarkeit β optischer Materialien können unterschiedliche Methoden wie z. B. „Phase Matched“ Methode^[2,7], „Maker Fringe“ Methode^[16], Kurtz-Pulvermethode^[17], EFISHG Methode^[18,19], Solvatochromie, Hyper-Rayleigh-Streuungsmethode verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die zwei letzten Methoden angewendet.

1.3.1 Messungen zur Solvatochromie

Die Verschiebung der Lage von UV-vis-Absorptionsbanden eines Chromophors in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels wird als Solvatochromie bezeichnet. Positive Solvatochromie zeigen Chromophore wie zum Beispiel 4-Nitroanilin, bei denen sich das Absorptionsmaximum der Elektronenanregung λ_{max} mit Zunahme der Lösungsmittelpolarität zu größeren Wellenlängen verschiebt (bathochrome Verschiebung). Im Gegensatz dazu können bestimmte solvatochrome Farbstoffe auch Verschiebungen von λ_{max} zu kleineren Wellenlängen (hypsochrome Verschiebung) mit Zunahme der Lösungsmittel-polarität aufweisen, wobei dann von negativer Solvatochromie gesprochen wird^[20].

Solvatochrome Messungen stellen eine Methode zur Untersuchung neuer nichtlinear optischer Verbindungen dar. Sie basieren auf dem Zwei-Niveau-Modell^[19,21] und setzen voraus, dass nur zwei Energieniveaus eine Rolle spielen. Die Energiedifferenz der ungleichen Dipolmomente des angeregten und des Grundzustandes ($\mu_e \neq \mu_g$) wird bei der Messung des Absorptionsspektrums in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität und dielektrischer Konstante unterschiedlich beeinflusst.

1.3.2 Hyper-Rayleigh-Streuungs-Methode (HRS)

Diese Methode dient zur Bestimmung der ersten molekularen Hyperpolarisierbarkeit β von NLO-Verbindungen in Lösung. Bei der HRS-Methode werden intensive Infrarotpulse eines Nd-dotierten YAG-lasers auf eine thermostatisierte, zylindrische Zelle fokussiert. Ein Teil des einfallenden Strahls wird zur Überprüfung von Pulsform und -stabilität sowie Intensität auf eine Photodiode gelenkt. Das Streulicht wird durch ein Linsensystem fokussiert. Die Intensitäten der einfallenden Frequenz ω und der Streufrequenz zweiter Ordnung 2ω werden gemessen und in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. Das ist ein Prozess der Umwandlung der parametrischen Frequenz und darf nicht mit der Zwei-Photonen-Fluoreszenz verwechselt werden.

Bemerkenswert ist, dass bei dieser Methode kein elektrisches Feld angelegt wird und dass auch die nichtpolaren (z.B. oktapolaren) und geladenen Chromophore vermessen werden können ^[22].

Wie jede andere Methode, hat auch diese Methode ihre Nachteile. Die erhaltene Streuung ist schwach und benötigt eine sensible Detektion. Man braucht eine hohe fundamentale Intensität. Deshalb muss sie eingestellt werden und die zweite Harmonische Streuung wird von der Brennpunktgröße festgestellt. Das Ermittlungssystem ist empfindlich gegenüber dieser Brennpunktposition, die sich wegen unterschiedlicher Brechungsindizes mit jeder Lösungsmessung ändert. Die Einstrahlintensität darf nicht zu hoch sein, weil sie dann Schwierigkeiten hervorrufen kann, z.B. Raman- oder Brillouin-Streuung, Selbstfokussierung oder eine dielektrische Zersetzung in der Lösung.

Diese Methode^[7,23] beruht auf den ausgerichteten Fluktuationen der asymmetrischen Moleküle in Lösung, die eine Durchschnittsasymmetrie auf einer mikroskopischen Skala in einer isotropen Flüssigkeit verursachen. Die gemessene HRS-Intensität $I_{2\omega}$ hängt quadratisch von der Einstrahlintensität I_ω ab (Abbildung 1-1, Gleichung 4).

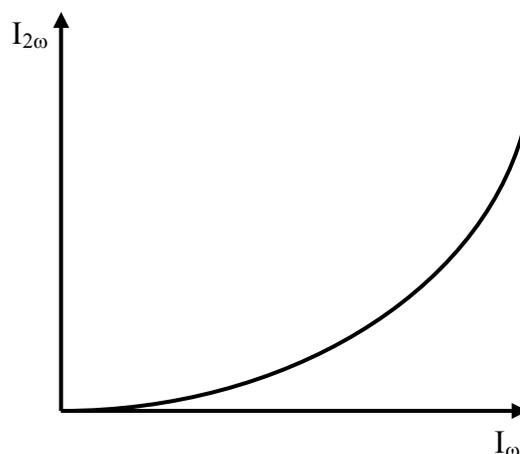


Abbildung 1-1: Zusammenhang zwischen der Einstrahlintensität I_ω und der Intensität des HRS-Signals $I_{2\omega}$

Gl. 4:
$$I_{2\omega} = G(N_{Solv} \cdot \beta_{Solv}^2 + N_{Subst} \cdot \beta_{Subst}^2) I_{\omega}^2$$

$I_{2\omega}$: 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

Die wichtige Voraussetzung für die Messungen ist, dass sich der Brechungsindex ebenso wie die Lösungsmitteldichte nicht stark von der Lösungsdichte der Substanz für verdünnte Lösungen unterscheidet. Denn das HRS-Signal $I_{2\omega}$ als eine Funktion von N_{Subst} ergibt eine gerade Linie mit der Neigung b_1 und dem Grenzwert der Linie b_0 (Gleichung 5).

Gl. 5:
$$\beta_{Subst}^2 = \left(\frac{b_1}{b_0}\right) \cdot N_{Solv} \cdot \beta_{Solv}^2$$

Für die richtigen Daten braucht man eine ausreichend charakterisierte β_{Solv} .

Clays und *Persoons*^[23] haben die ersten Hyperpolarisierbarkeiten für folgende Lösungsmittel bei 1064 nm erhalten:

$\text{CHCl}_3 \quad \beta = - (0,49 \pm 0,05) \cdot 10^{-30} \text{ esu}$

$\text{CH}_3\text{OH} \quad \beta = + (0,69 \pm 0,07) \cdot 10^{-30} \text{ esu}$

$\text{CH}_3\text{NO}_2 \quad \beta = + (1,82 \pm 0,33) \cdot 10^{-30} \text{ esu}$

Die Umwandlung der Werte in die SI Einheiten erfolgt folgendermaßen:

$\beta \text{ (SI)} = [(3,71 \cdot 10^{-21}) \beta \text{ (esu)}] \text{ Cm}^3/\text{V}^2$

1.4 Klassifizierung der NLO-Verbindungen

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, optisch nichtlineare Materialien zu klassifizieren. Ein Kriterium kann die Ordnung der Nichtlinearität sein. Man unterscheidet Materialien erster, zweiter, dritter und höherer Ordnung.

Kanis et al. unterscheiden drei Klassen von NLO-Verbindungen: Multischichtthalbleiter, makroskopische molekulare Zusammensetzungen (Filme) und anorganische Feststoffe^[24].

Ein weiteres Einteilungskriterium bietet die Natur der optisch nichtlinearen Wechselwirkung, so dass zwischen aktiven und passiven bzw. resonanten und nichtresonanten Materialien unterschieden werden kann. Grundsätzlich kann auch die Art des Materials selbst als Unterscheidungskriterium dienen. So werden optisch nichtlineare Materialien als organisch oder anorganisch, kristallin oder amorph, intrinsisch oder extrinsisch, usw. charakterisiert.

1.4.1 Anorganische NLO-Verbindungen

Die ersten Festkörper mit NLO-Effekten zweiter Ordnung waren die anorganischen Einkristalle, die in nichtzentrosymmetrischen Raumgruppen kristallisierten. Bereits Mitte der sechziger Jahre wurde bei Quarz (SiO_2), Lithiumniobat (LiNbO_3), Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4), Cadmiumsulfid (CdS) der SHG-Effekt nachgewiesen^[25]. Die Übertragung der photonischen Signale wurde Mitte der siebziger Jahre über Glasfasern aus Quarz durchgeführt, deren Kernbereich mit Germanium dotiert wurde. Heutzutage lässt sich Quarzmaterial durch gezieltes Behandeln mit Wasserstoff so sensibilisieren, dass es unter ultraviolettem Licht seinen Brechungsindex um bis zu einem Hunderttausendstel ändert. Auf diese Weise kann man längs der Faser optische Brechzahlgitter einprägen, die Licht bei bestimmten Wellenlängen reflektieren und somit als hochwertige optische Filter (z.B. als Bragg-Spiegel für Laserdioden oder als sogenannte Add/Drop-Filter) genutzt werden können. Sie werden in Systemen eingesetzt, die mehrere Übertragungsfrequenzen benutzen, um Lichtsignale einer definierten Wellenlänge ein- bzw. auszukoppeln.

Dotiert man den Kernbereich mit Erbium, so erhält man optische Faserverstärker, die die geschwächten Lichtsignale bis zum Zehntausendfachen verstärken^[26]. Die Herstellung der Faserbauteile ist jedoch sehr teuer, weil momentan nur Einzelfertigung möglich ist.

Galliumarsenid (GaAs)^[27] und Indiumantimonid (InSb) sind als anorganische Halbleiter bekannt^[28]. Aus Halbleiterverbindungen auf der Basis von Indiumphosphid (InP) lassen sich z.B. leistungsfähige Transistorschaltkreise herstellen, außerdem werden sie als grundlegende Bauelemente in der Glasfasertechnik eingesetzt. Die Heterostrukturen mit Schichtsystemen wie Indium-Gallium-Arsenid-Phosphid (InGaAsP) oder Indium-Gallium-Aluminium-Arsenid (InGaAlAs) dienen als Bauelemente mit hoher Schaltgeschwindigkeit^[26]. Allerdings ist die Herstellung von solchen Halbleitern sehr teuer und schwierig, weil sie bestimmte Bedingungen benötigen, um einkristallin aufzuwachsen.

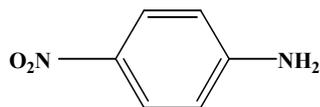
Solche hocheffizienten nichtlinear optische kristalline Materialien wie $\text{CdHg}(\text{SCN})_4$ ^[29] und LiTaO_3 ^[30] finden ihre Anwendung in der Lasertechnologie. Die NLO-aktiven Oxoborate, wie $\text{ErCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ und $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ sind gute Laser-Wirtmaterialien^[31].

Die Materialien des Typs MBe_2O_5 ($\text{Na}_6\text{Be}_2\text{O}_5$, $\text{K}_6\text{Be}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Be}_2\text{O}_5$, $\text{K}_3\text{Na}_3\text{Be}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_6\text{Be}_2\text{O}_5$, $\text{Cs}_6\text{Be}_2\text{O}_5$) können ebenfalls in der nichtlinearen Optik für Frequenzmischung (SFG, DFG) und als optische Schalter eingesetzt werden^[32].

1.4.2 Organische NLO-Verbindungen

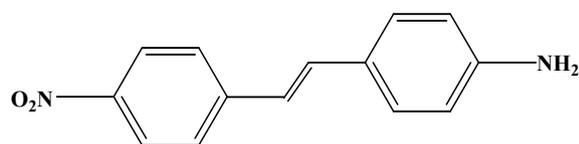
Die Produktion und Entwicklung organischer NLO-Verbindungen mit delokalisierten π -Elektronen und einer unsymmetrischen Ladungsverteilung weist mehrere Vorteile gegenüber anorganischen auf: niedrige Kosten, schnelle und ausgeprägte NLO-Antwort in einem weiten Frequenzbereich, viele Variationsmöglichkeiten bei der gezielten Synthese, größere β -Werte^[33, 34, 35].

Dabei ist zu bemerken, dass die Verlängerung des konjugierten π -Elektronensystems und die Verstärkung der Funktionalgruppen (Donor/ Akzeptor) in der Regel zu einer Zunahme der nichtlinearen Hyperpolarisierbarkeit β führt^[13, 14, 24] (Abbildung 1-2).



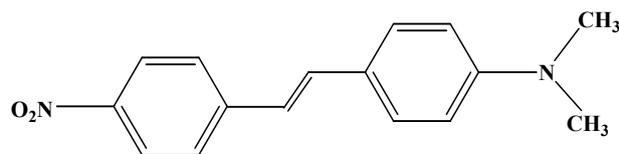
$$\beta = 34.5 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$$

in Methanol



$$\beta = 260 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$$

in Aceton

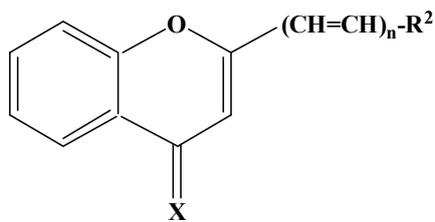


$$\beta = 450 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$$

in Aceton

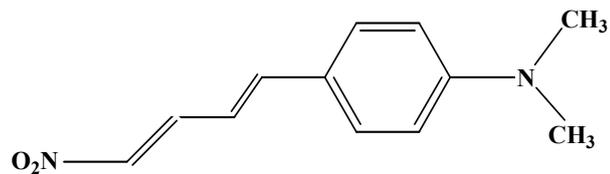
Abbildung 1-2: Einfluss der Länge der π -Brücke und Stärke der Funktionalgruppen (hier: Donor) auf die erste Hyperpolarisierbarkeit β .

Durch die Variation der Komponenten (π -Brücke, Donor, Akzeptor) wird versucht, die NLO-Eigenschaften zu optimieren (Abbildung 1-3).

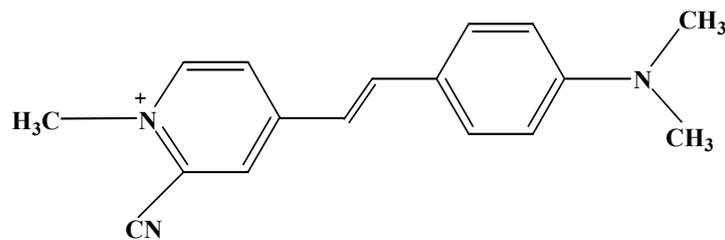


X= S, n = 2, R²= p-C₆H₄NMe₂

$\beta_{\text{EFISHG}} = 102 \cdot 10^{-30}$ esu



β in Aceton = $650 \cdot 10^{-30}$ esu

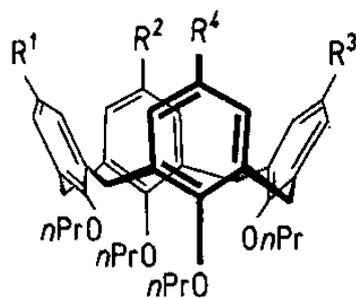


$\beta_0 = 297 \cdot 10^{-30}$ esu

Abbildung 1-3: NLO-aktive Materialien: Benzopyranderivate^[36] (links) und p-Dimethylamino-1-phenyl,4-nitrobutadien^[14] (rechts); berechnete Daten für Stilbazoliumderivat^[37] (unten).

Als nachteilig für organische NLO-Verbindungen gilt oft ihre schlechte Transparenz, weil sie in langwelligem Bereich absorbieren. Die Moleküle mit großen Hyperpolarisierbarkeiten zeigen auch intensive UV-vis-Absorptionsbanden bei relativ niedrigen Energien^[24].

Verbindungen mit mehreren D- π -A-Systemen (Abbildung 1-4) sollen nicht nur zu größeren β -Werten, sondern auch zu einer Verschiebung der CT-Banden zu kürzeren Wellenlängen führen^[38].



R¹ = R² = R³ = R⁴ = NO₂

$\beta_{\text{EFISHG}} = 30 \cdot 10^{-30}$ esu

Abbildung 1-4: Calix[4]arene bestehen aus vier nichtkojugierten D- π -A-Dipolen.

Jedoch müssen auch solche Verbindungen, wegen zeitbedingter partieller Abnahme ihrer Aktivität optimiert werden. Auch das Problem der thermischen Stabilität einiger organischer Verbindungen ist noch nicht vollständig gelöst^[15].

1.4.3 Organometallverbindungen als NLO-Chromophore

Eine Alternative zu den organischen Chromophoren sind Organometallverbindungen. Der erste Artikel über die NLO-Eigenschaften von Organometallverbindungen wurde 1987 von *Green et al.*^[39] veröffentlicht. In den letzten Jahren wurden die Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet deutlich intensiviert, weil die Organometallverbindungen hinsichtlich ihrer Herstellung und Anwendung mehrere Vorteile haben. Zum Beispiel haben viele Organometallverbindungen einen energetisch tief liegenden angeregten Zustand mit einem großen Übergangsdipolmoment $\Delta\mu_{ge}$. Die meisten dieser Anregungen haben eine große Oszillatorstärke f . Dabei wird die Elektronendichte zwischen dem Metallatom und einem oder mehreren Liganden verschoben (Charge-Transfer-Übergang). Es gibt zwei Typen des Elektronenübergangs - vom Metall zum Ligand und vom Ligand zum Metall. Dieser Prozess leistet zu dem in Gleichung 3 (Abschnitt 1.2.1) beschriebenen Faktor β einen wesentlichen Beitrag (Abbildung 1-5). Es wurde festgestellt, je größer die elektronische Asymmetrie zwischen Donor- (Ferrocenyl) und Akzeptorgruppe ist, desto größer sind die β -Werte^[24].

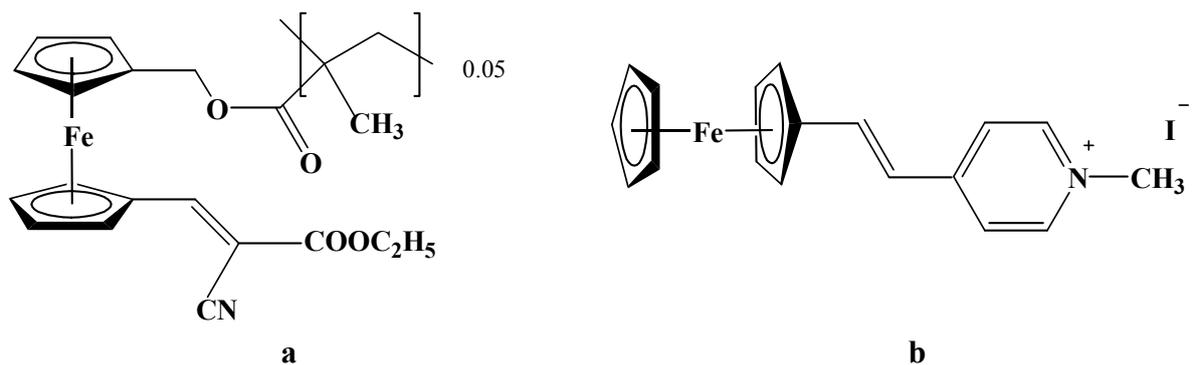


Abbildung 1-5: Die SHG Effizienz dieser Ferrocenyl-derivate ist 4-mal (a)^[40] und 220-mal (b)^[41] höher als die der Referenzsubstanzen – Quartz und Harnstoff jeweils.

Die elektronischen Wechselwirkungen zwischen Donor und Akzeptor können durch die Verwendung eines Metallatoms in verschiedenen Oxidationsstufen und unterschiedlichen Liganden stark beeinflusst werden. Zum Beispiel führt die Verstärkung des Donors durch Permethylierung des Cyclopentadienylrings am Ferrocen zur größeren Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung (Abbildung 1-6)^[24, 42, 43].

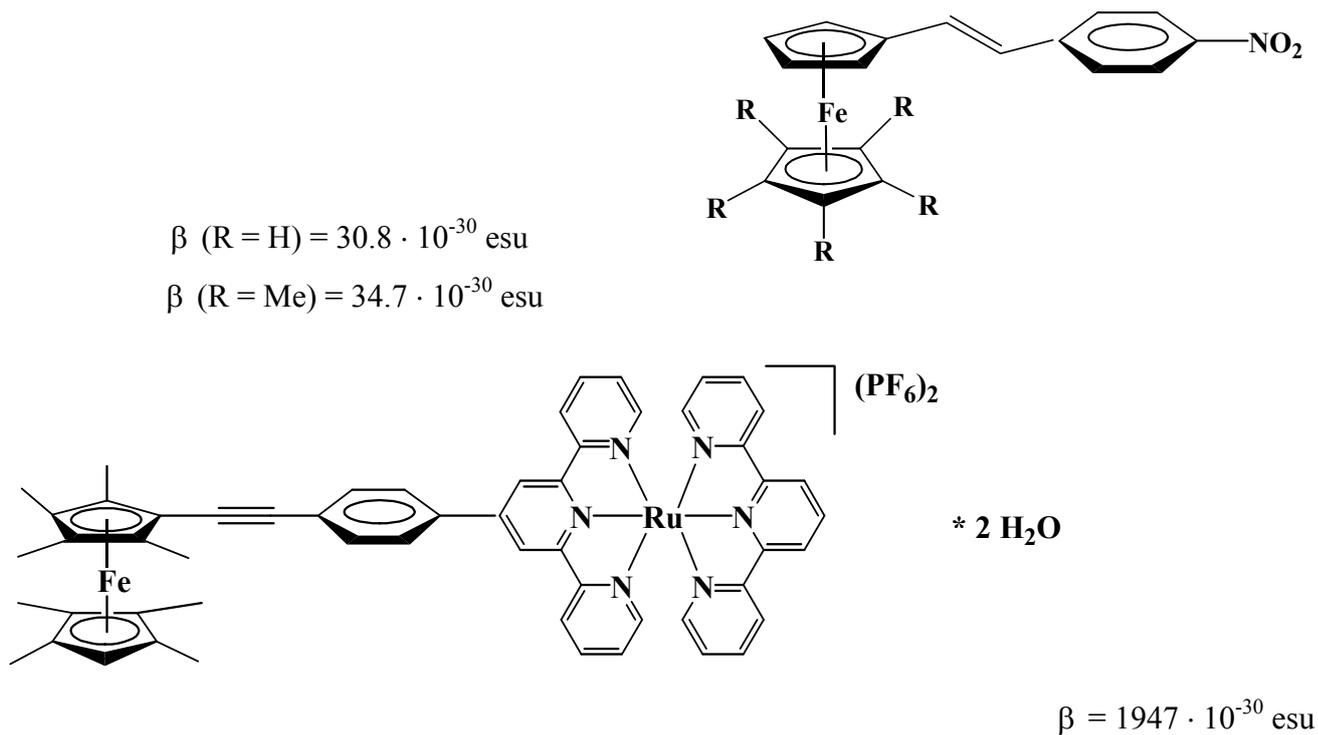


Abbildung 1-6: Durch Methylgruppen verstärkte Donoren leisten wesentlichen Beitrag zur Erhöhung der NLO-Aktivität.

Die Organometallverbindungen bieten auch hinsichtlich Kombinationsmöglichkeiten der Liganden und π -Brücke bedeutende Vorteile. Die in Abbildung 1-7 gezeigte Variation der π -Brücke *Ar* (es wurde Phenylgruppe durch Thiophen ersetzt) verdeutlicht, wie empfindlich der SHG-Effekt auf eine solche Änderung reagiert^[44].

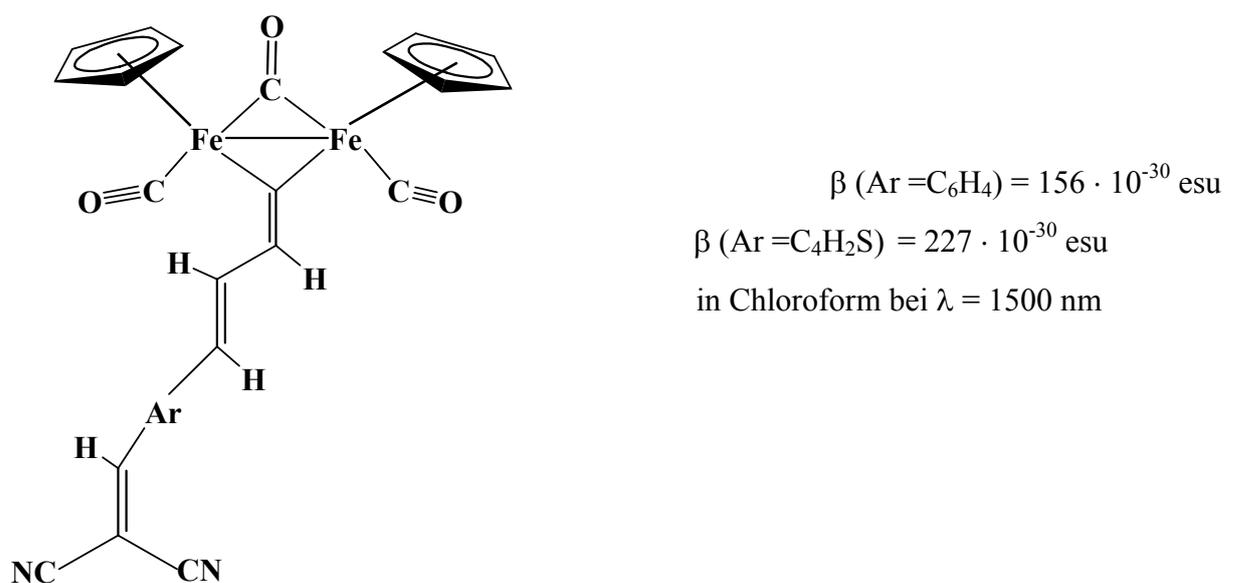
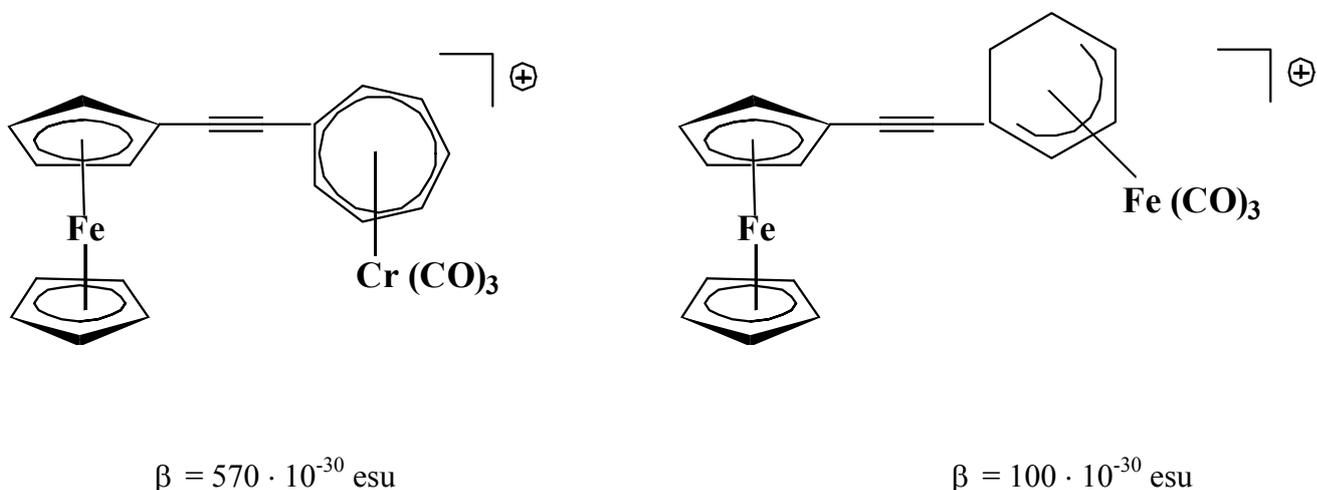


Abbildung 1-7: Modifikation der π -Brücke erhöht den NLO-Effekt um fast 1.5-mal.

Der in der Arbeitsgruppe *Heck* synthetisierte Sesquifulvalen-Komplex mit $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$ -Einheit als Akzeptor zeigt im Hyper-Rayleigh-Experiment eine außerordentlich große erste Hyperpolarisierbarkeit^[45] (Abbildung 1-8 links). Ein Austausch des Akzeptors gegen kationische Tricarbonyl(cyclohexadienyl)eisen-Gruppe führt zum kleineren SHG-Effekt^[46] (Abbildung 1-8 rechts).



in Dichlormethan bei $\lambda = 1064 \text{ nm}$

Abbildung 1-8: Variation des Akzeptors beeinflusst die NLO-Eigenschaften erheblich.

Eine breite Auswahl der Größe und Natur des Zentralmetallatoms sowie des Liganden erleichtern es, den Zusammenhang zwischen der molekularen Struktur und den NLO-Eigenschaften herauszufinden (Abbildung 1-9).

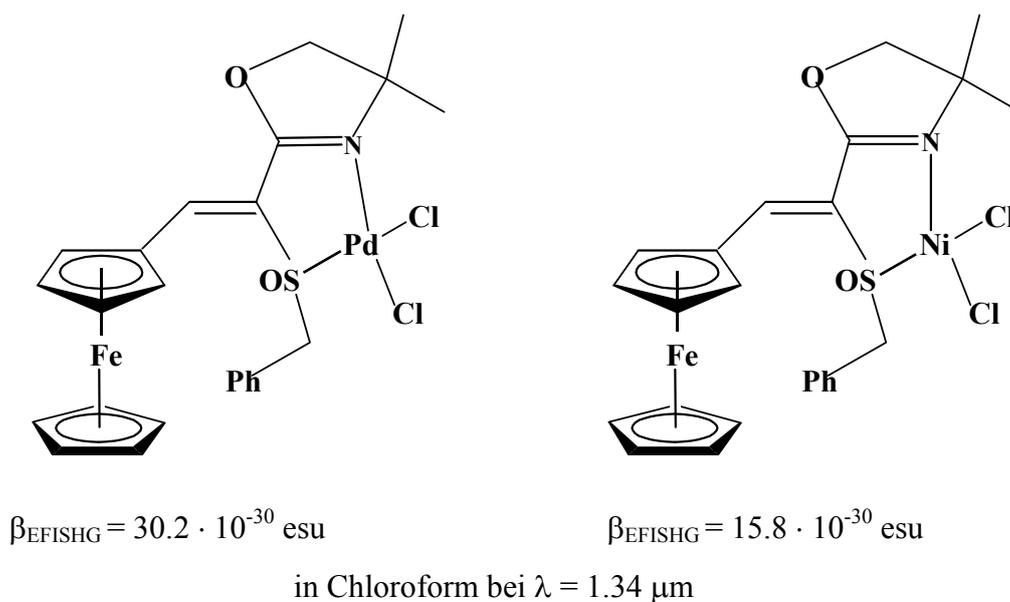
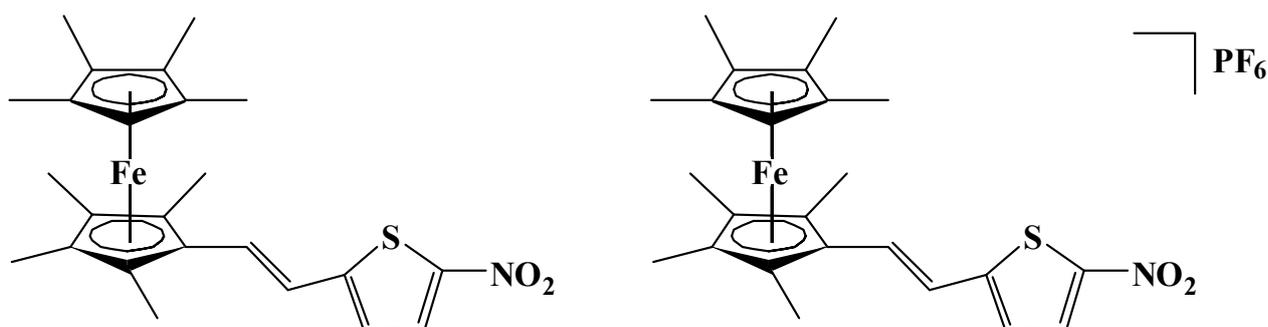


Abbildung 1-9: Der Einfluss der Natur der verwendeten Metalle auf nichtlinear optische Eigenschaften^[47]

An den Organometallverbindungen können leicht Redoxvorgänge ablaufen. Die mit der HRS-Methode vermessene erste molekulare Hyperpolarisierbarkeit der in Abbildung 1-10 gezeigten neutralen Verbindung ist viel größer als die von dem kationischen Komplex^[48]. Der reversible Oktamethylferrocen – Oktamethylferrocenium Redoxprozess kann zum Ein- und Ausschalten der NLO-Aktivität genutzt werden. Ferner sind die Untersuchungen der „schaltbaren“ NLO-Chromophoren bei *Coe et al.* beschrieben^[49].



$$\beta = 316 (\pm 32) \cdot 10^{-30} \text{ esu}$$

in Dichlormethan bei $\lambda = 1064 \text{ nm}$

$$\beta = 25 (\pm 5) \cdot 10^{-30} \text{ esu}$$

Abbildung 1-10: Organometallverbindungen mit redoxaktivem Metallzentrum.

Die Organometallverbindungen wecken derzeit großes Interesse in der Wissenschaft, weil damit nicht nur die NLO-Aktivität, sondern auch andere Eigenschaften wie Löslichkeit, optische Reinheit, Absorption, thermische und zeitliche Stabilität verbessert werden können und eröffnen ein breites Feld vielversprechender Untersuchungen.

1.5 Dipolare Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen in NLO-Chromophoren

1.5.1 „Through-bond“ - Wechselwirkungen

Trotz großer Vielfalt der NLO-Chromophoren bleibt dieselbe Struktur erhalten - ein elektronenreiches Fragment (Donor) und ein elektronenarmes Fragment (Akzeptor), die durch eine π -Brücke konjugativ in Wechselwirkung (*through-bond*) zueinander stehen (Abbildung 1-11). Der Elektronenübergang, der über die π -Brücke stattfindet, führt nicht nur zur großen SHG-Aktivität, sondern auch ungünstigerweise zur starken Absorption, die strahlungslose Deaktivierungsprozesse initiiert, das zur Folge zum Aufheizen des Chromophores führt.



Abbildung 1-11: Schematische Struktur der „through-bond“ NLO-Chromophoren

1.5.2 „Through-space“ - Wechselwirkungen

Konjugierte Donor-Akzeptor-Systeme sind aber nicht die einzige Möglichkeit, dipolare NLO-Verbindungen zu erhalten.

Bei einer cofacialen (face-to-face) Anordnung von Donor und Akzeptor könnte eine direkte „through-space“-Wechselwirkung stattfinden (Abbildung 1-12). Der Vorteil solcher Wechselwirkung besteht darin, dass Verbindungen mit einem derartigen Aufbau im sichtbaren Bereich erfahrungsgemäß kaum absorbieren und somit gute Transparenz in langwelligem Bereich besitzen sollten, was deren potenzielle technische Anwendung attraktiver macht.

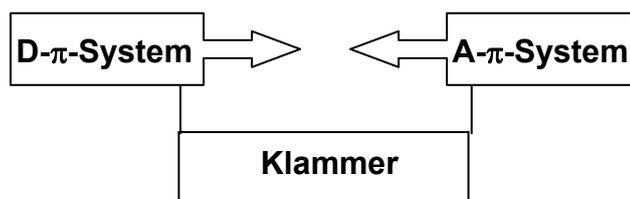
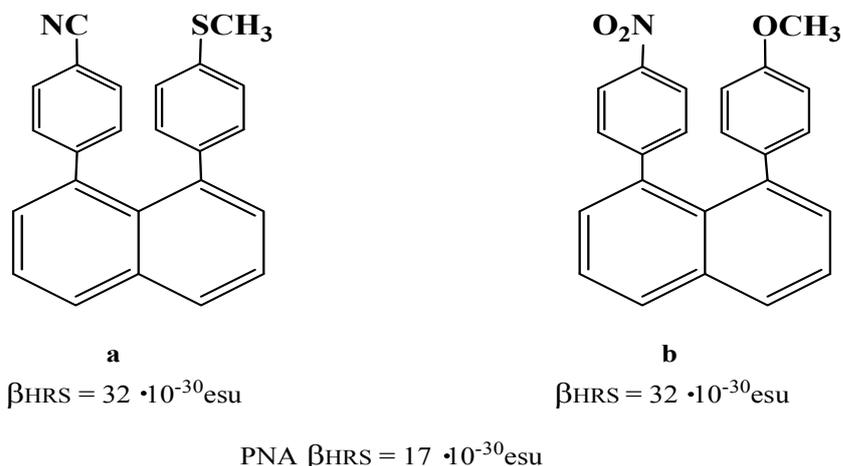


Abbildung 1-12: Schematische Struktur der „through-space“ NLO-Chromophoren

Die „through-space“-Wechselwirkungen entstehen bei Platzierung eines Atoms oder Molekülteiles auf eine geeignete Stelle in Molekülen mit fixierter Struktur. Naphthalinderivate mit 1,8-Disubstituenten stellen zum Beispiel gute Basisstrukturen zur Untersuchung solcher nichtbindender Wechselwirkungen dar^[50].

A. Bahl et al.^[51] haben peri-substituierte Naphthalinderivate untersucht und festgestellt, dass alle 1,8-Diarylnaphthaline deutlich NLO-aktiver als das farbige p-Nitroanilin sind (Abbildung 1-13). Als Grund für den deutlich messbaren SHG-Effekt wurde eine nichtbindende, dipolare Wechselwirkung aufgeführt, wie es aus theoretischen Berechnungen vorhergesagt wurde.



$\beta_{\text{a, b}} = 32 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$ in Chloroform bei $\lambda = 1064 \text{ nm}$

$\beta_{\text{PNA}} = 17 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$

Abbildung 1-13: β -Werte der 1,8-Diarylnaphthalin-Verbindungen im Vergleich mit p-Nitroanilin als Standard.

Basierend auf dem Zwei-Niveau-Model sollte die Substitution von noch stärkeren Donor/ Akzeptor-Paaren die molekulare Hyperpolarisierbarkeit β noch mehr erhöhen, doch die nichtlinear optische Eigenschaften wurden davon kaum beeinflusst (Abbildung 1-13). Allerdings sollte man beachten, dass die Fehlergrenzen bei den durchgeführten HRS-Messungen ca. $\pm 15 \%$ betragen^[51].

1.6 Zielsetzung

Diese Arbeit hatte als Ziel, das Wissen über die Synthese und NLO-Eigenschaften dipolar gestapelter organometallischer Sandwichkomplexe mit sogenannten „through-space“ - Wechselwirkungen zu erweitern. Solche Komplexe zeigen bessere Transparenz im sichtbaren und NIR-Bereich, die für technische Anwendung wichtig ist.

M. Malessa beschreibt in seiner Dissertation unsymmetrische 1,8-disubstituierte Naphthalinderivate, die als Donor-Einheit Ferrocen enthalten. Jedoch lässt sich für die erhaltenen Chromophore trotz vielversprechender DFT-Berechnungen kein SHG-Effekt nachweisen^[52,53]. Als Fortsetzung seiner Forschungen sollten z. B. andere Metalle eingesetzt werden.

In dieser Arbeit sollte zum einen das Metallzentrum Eisen im Donorfragment gegen Ruthenium ersetzt werden, da die rutheniumhaltigen Sandwichkomplexe wegen diffuserer d-Orbitale leichter polarisierbar sein sollten. Die bessere Polarisierbarkeit des Rutheniumatoms soll die Änderung des

Dipolmoments $\Delta\mu$ vergrößern und folglich die β -Werte entsprechend dem Zwei-Niveau-Modell (s. Gleichung 3) positiv beeinflussen.

Das Dipolmoment μ und damit dessen Änderung $\Delta\mu$ lassen sich möglicherweise auch durch Stapeln mehrerer Sandwichverbindungen vergrößern. Dieser Effekt sollte durch die Synthese dreikerniger peri-substituierter Bisnaphthalinderivate untersucht werden (Abbildung 1-14).

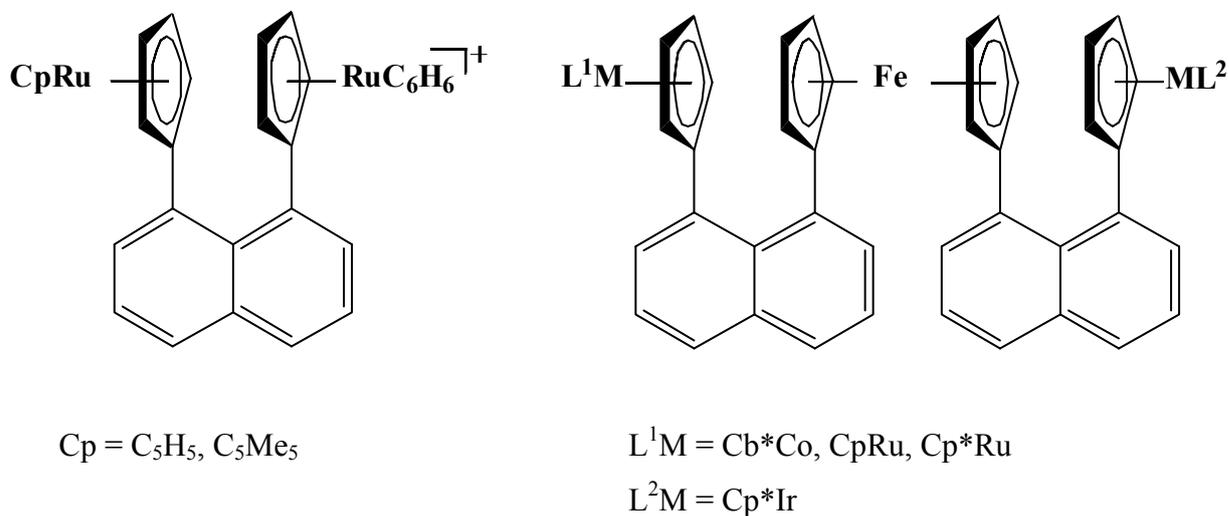


Abbildung 1-14: Zielverbindungen mit elektronenschiebenden, neutralen (L_1M) und elektronenziehenden, kationischen (ML_2) Sandwichkomplexen.

Dabei sollten Kombinationen aus neutralen und kationischen Sandwichkomplexen ausgewählt werden. Als elektronenschiebende Strukturen (Donor) sollen neutrale CpRu-, Cp*Ru-, Cb*Co-Einheiten und als elektronenziehende Gruppen (Akzeptor) $\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru(II)}$ -, Cp*Ir(III)- Kationfragmente variiert werden.

Als dritte Möglichkeit, eine Erhöhung der Dipoländerung $\Delta\mu$ hervorzurufen, sollte die Modifikation zu dikationischen Sandwichkomplexen als elektronenziehende Einheiten eingeführt werden, indem Bis(η^6 -aren)ruthenium- oder (η^7 -Cycloheptatrienylium)(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium-Komplexe eingesetzt werden.

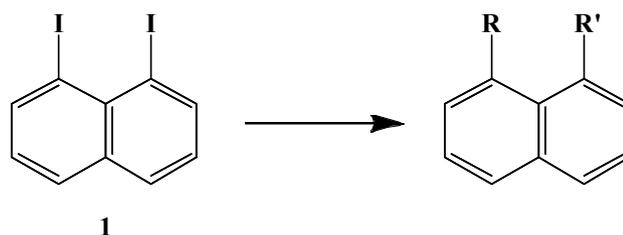
Die Bestimmung der NLO-Eigenschaften soll mit Hilfe der HRS-Methode erfolgen.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Monokationische Komplexe

2.1.1 Darstellung ruthenocenylhaltiger gestapelter Zweikernkomplexe

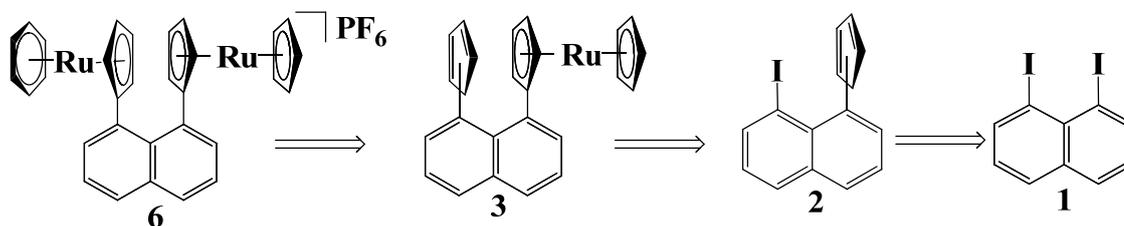
Für die Synthese dipolar gestapelter Sandwichverbindungen geht man von 1,8-Diodnaphthalin aus. Der entscheidende Schritt in der weiteren Synthese besteht in der unterschiedlichen Substitution der Iod-Atome^[53,54] (Schema 2-1).



Schema 2-1: Allgemeines Schema zur Substitution der Iod-Atome in 1,8-Diodnaphthalin (**1**)

Die Darstellung der dipolaren Zielverbindung **6** sollte retrosynthetisch in drei Schritten verlaufen (Schema 2-2).

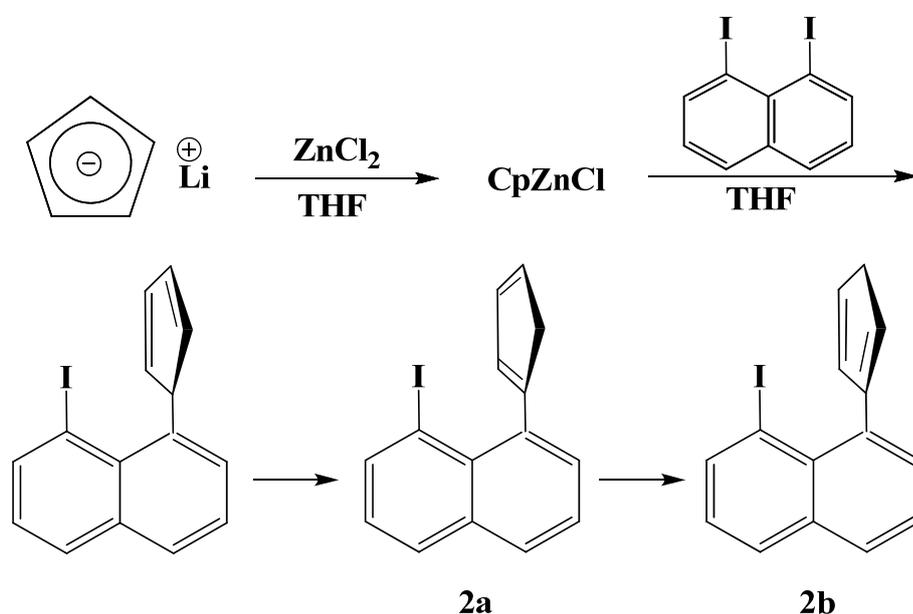
1. Übertragung von (η^6 -Benzol)ruthenium-Halbsandwich-Einheiten^[55].
2. Palladium-katalysierte *Negishi*-Kreuzkupplungsreaktion mit monometallischem Ruthenocen und 8-Cyclopentadienyl-1-iodnaphthalin^[56].
3. Kreuzkupplungsreaktion mit Cyclopentadienylanion und 1,8-Diodnaphthalin zur Monocyclopentadienyl-Verbindung **2**^[57].



Schema 2-2: Retrosynthese des kationischen ruthenocenylhaltigen Zweikernkomplexes **6**

2.1.1.1 Umsetzung von 1,8-Diiodnaphthalin mit Cyclopentadienylzinkchlorid

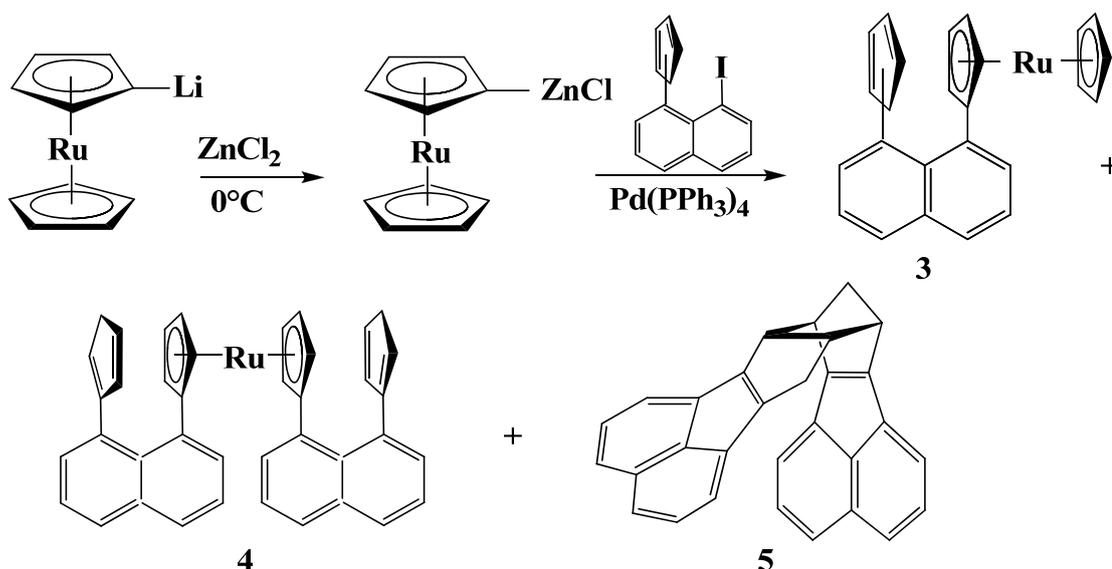
Vorausgegangene Untersuchungen haben gezeigt, dass in Kreuzkupplungsreaktionen mit 1,8-Diiodnaphthalin CpZnCl als Nucleophil die nötige Selektivität mitbringt, um nur einen Iodsubstituenten zu ersetzen^[53]. Cyclopentadienylzinkchlorid wird erhalten, indem man Cyclopentadienyllithium mit wasserfreiem Zinkchlorid umsetzt. Die Umsetzung von 1,8-Diiodnaphthalin mit Cyclopentadienylzinkchlorid zu 1-Cyclopentadienyl-8-iodnaphthalin (**2**) braucht für die erwünschte Substitution zweitägiges Rühren (Schema 2-3). Dabei entsteht im ersten Schritt 1-(Cyclopenta-1',3'-dien-5'-yl)-8-iodnaphthalin, das im Laufe der Zeit einer sigmatropen Isomerisierung unterliegt und schließlich als Gemisch zweier Isomere 1-(Cyclopenta-1',3'-dien-1'-yl)-8-iodnaphthalin (**2a**) und 1-(Cyclopenta-1',3'-dien-2'-yl)-8-iodnaphthalin (**2b**) NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann^[53].



Schema 2-3: Darstellung von 1-Cyclopentadienyl-8-iodnaphthalin (**2**) mit Isomeren **2a** und **2b**.

2.1.1.2 Darstellung von 1-Cyclopentadienyl-8-ruthenocenylnaphthalin (**3**)

Das Ruthenocen wird mit tert-Butyllithium zum Ruthenocenyllithium^[58,59,60] monometalliert und bei 0°C zu Ruthenocenzinkchlorid umgesetzt. Die folgende Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion von Organozinkverbindungen mit Aryliodiden^[56] führt bei der Umsetzung mit **2** zu 1-Cyclopentadienyl-8-ruthenocenylnaphthalin^[53] (**3**) und dessen Isomeren mit der Ausbeute von 33% (Schema 2-4). Als Nebenprodukte dieser Reaktion können noch isoliert und spektroskopisch (**4**, **5**) sowie strukturanalytisch (**5**) nachgewiesen werden.



Schema 2-4: Synthese von 1-Cyclopentadienyl-8-ruthenocenylnaphthalin (**3**) und Nebenprodukten: 1,1'-Bis(8''-cyclopentadienyl)naphth-1''-yl)ruthenocen (**4**) und 4,5,8,9-Bis[a]acenaphthylenetricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (**5**)

Die Bildung von **4** zeigt, dass während der Monolithierung von Ruthenocen auch 1,1'-Dilithioruthenocen entstanden sein muss, das neben dem monolithierten Produkt weiter nach dem Schema 2-4 reagiert. Die Verbindung **4** löst sich nicht in n-Hexan und entsteht in gleichen Mengen wie **3**. 1,1'-Bis(8''-cyclopentadienyl)naphth-1''-yl)ruthenocen (**4**) stellt auch eine interessante Ausgangsverbindung zur Synthese dreikerniger NLO-aktiver Komplexe dar (vgl. Verbindung **14**).

Als weiteres Nebenprodukt wurde 4,5,8,9-Bis[a]acenaphthylenetricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (**5**) identifiziert. Dieses stellt einen neutralen, unpolaren, nicht fluoreszierenden Feststoff dar und bildet orangefarbene Kristalle. Die Verbindung **5** wurde röntgenographisch untersucht. Sie kristallisiert in der Raumgruppe Pbc_a (No: 61). Die Molekülstruktur der erhaltenen Einkristalle zeigt die Abbildung 2-1. Einige Bindungslängen sowie Bindungswinkeln sind in den Tabellen 2.1 und 2.2 angegeben. Die Werte der aliphatischen Doppelbindungen (135 pm) stimmen mit den literaturbekannten (133 pm) gut überein^[61].

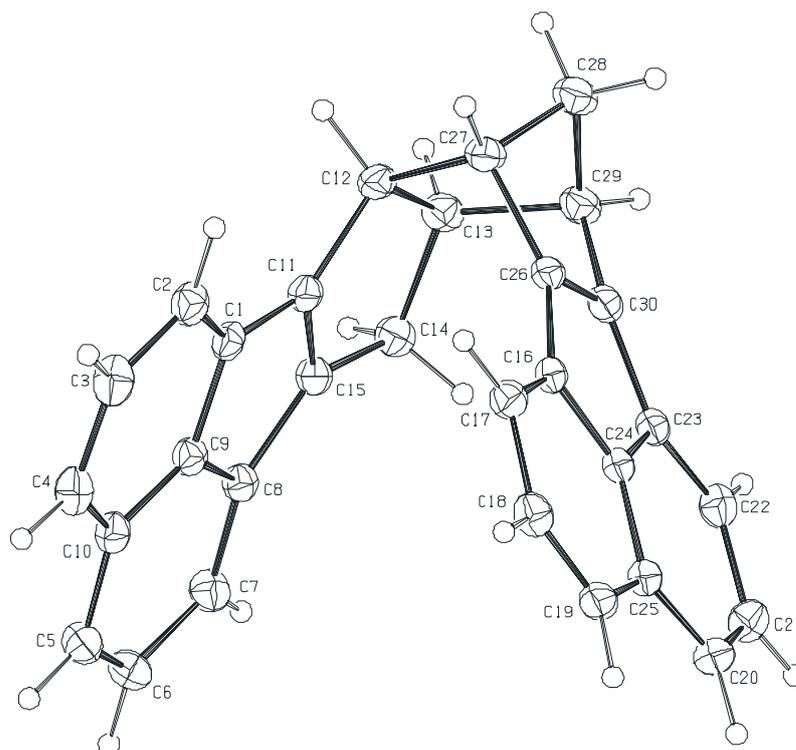


Abbildung 2-1: Molekülstruktur von 4,5,8,9-Bis[a]acenaphthylencyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (**5**)

Tabelle 2.1 : Ausgewählte Bindungslängen [pm] von **5**.

C(11) – C(15)	135.0(2)	C(1) – C(11)	146.9(2)
C(12) – C(13)	157.3(2)	C(8) – C(15)	147.7(2)
C(13) – C(29)	156.6(2)	C(11) – C(12)	149.3(2)
C(28) – C(29)	154.4(2)	C(13) – C(14)	155.4(2)
C(27) – C(28)	154.5(2)	C(14) – C(15)	150.7(2)
C(12) – C(27)	157.2(2)	C(16) – C(26)	147.1(2)
C(26) – C(27)	150.6(2)	C(23) – C(30)	146.9(2)
C(29) – C(30)	151.2(2)	C(26) – C(30)	135.8(2)

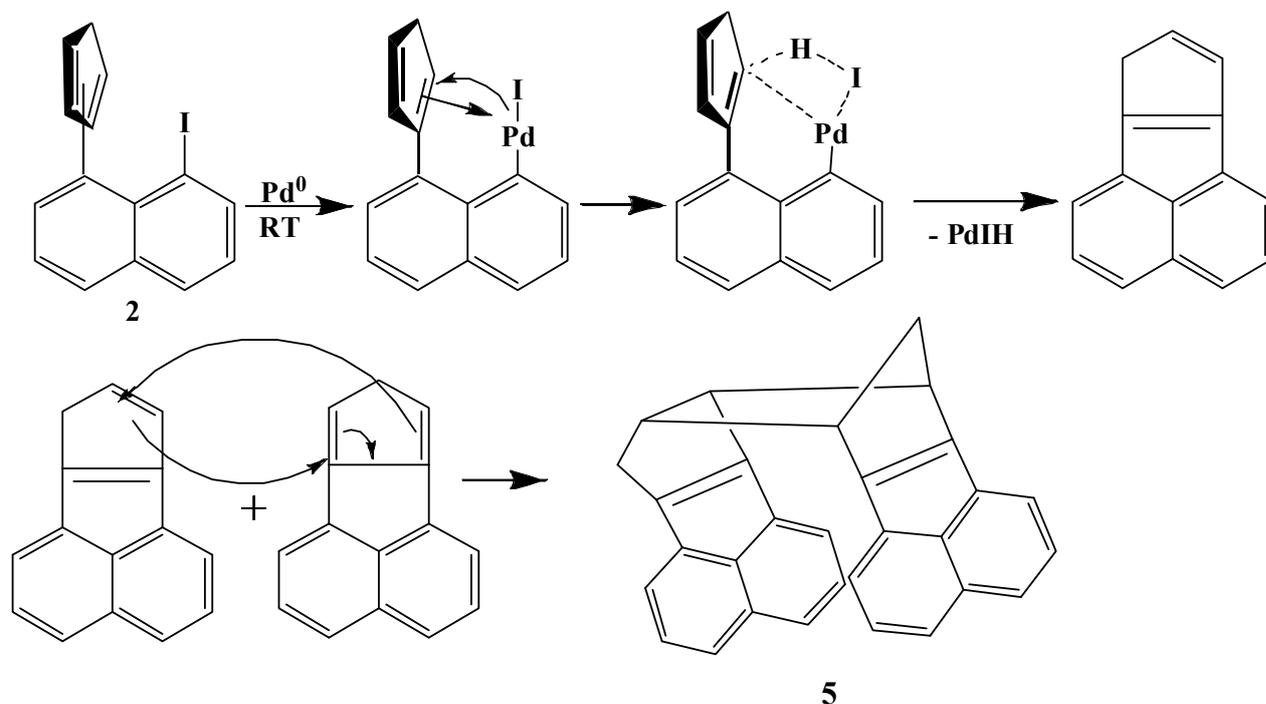
Tabelle 2.2 : Ausgewählte Bindungswinkeln [°] von **5**.

C(27) – C(26) – C(30)	108.10(13)	C(13) – C(29) – C(28)	99.29(12)
C(12) – C(27) – C(26)	105.47(11)	C(27) – C(28) – C(29)	95.38(11)
C(13) – C(29) – C(30)	107.82(12)	C(14) – C(13) – C(29)	116.80(12)
C(12) – C(27) – C(28)	99.53(12)	C(11) – C(12) – C(27)	116.71(12)
C(15) – C(14) – C(13)	102.44(12)	C(27) – C(26) – C(16)	140.63(14)

4,5,8,9-Bis[a]acenaphthylenotricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (**5**) gehört zu der Stoffgruppe polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, die meist bei der thermischen Zersetzung organischer Materialien entstehen. „Trough-space“-Wechselwirkungen zwischen nah gelegenen Olefinen in Anwesenheit von Übergangsmetallkatalysatoren (z. B. Wilkinson-Katalysator) führen zur Bildung von *Diels-Alder*-Produkten^[62].

Die Bildung der Acenaphthylene wurde in Pd-katalysierten Prozessen mit Bromiden bei 120-140°C festgestellt^[63]. Bei dem Versuch, in dessen Verlauf die Verbindung **5** entstanden war, wurde keine Wärme zugeführt. Da Iodide reaktiver als Bromide sind, ist zu vermuten, dass die Reaktion zwischen dem Pd-Komplex und **2** zu dem Zeitpunkt stattfand, als die beiden Komponenten bei RT in THF gelöst für die Zugabe zum Ruthenocenzylzinkchlorid vorbereitet wurden. Es ist bekannt, dass je nach Reaktivität der Substrate die Pd-Komplexierung auch bei RT stattfinden kann^[64].

Vermutlich verläuft in diesem Fall eine intramolekulare *Heck*-Reaktion. Das für die Reaktion verwendete Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) dissoziiert in Lösung unter Ligandabspaltung zum Tris(triphenylphosphin)Pd(0), woraus ein katalytisch aktives, zweifach koordiniertes Pd(0)-Derivat entsteht. Der Mechanismus für die Bildung von **5** aus **2** kann folgendermaßen aussehen (Schema 2-5). Im ersten Schritt erfolgt eine oxidative Addition des aromatischen Iodids an den Pd(0)-Komplex mit anschließender π -Komplexbildung. Das entstandene Intermediat unterliegt einer Olefininsertion in die Pd-C(Arom)-Bindung. Nach einer reduktiven Eliminierung bildet sich Acenaphthylen-Derivat, das eine Dimerisierung mit Bildung eines Ringschlussproduktes mit anschließender C-C-Kopplung nach *Diels-Alder* eingeht.

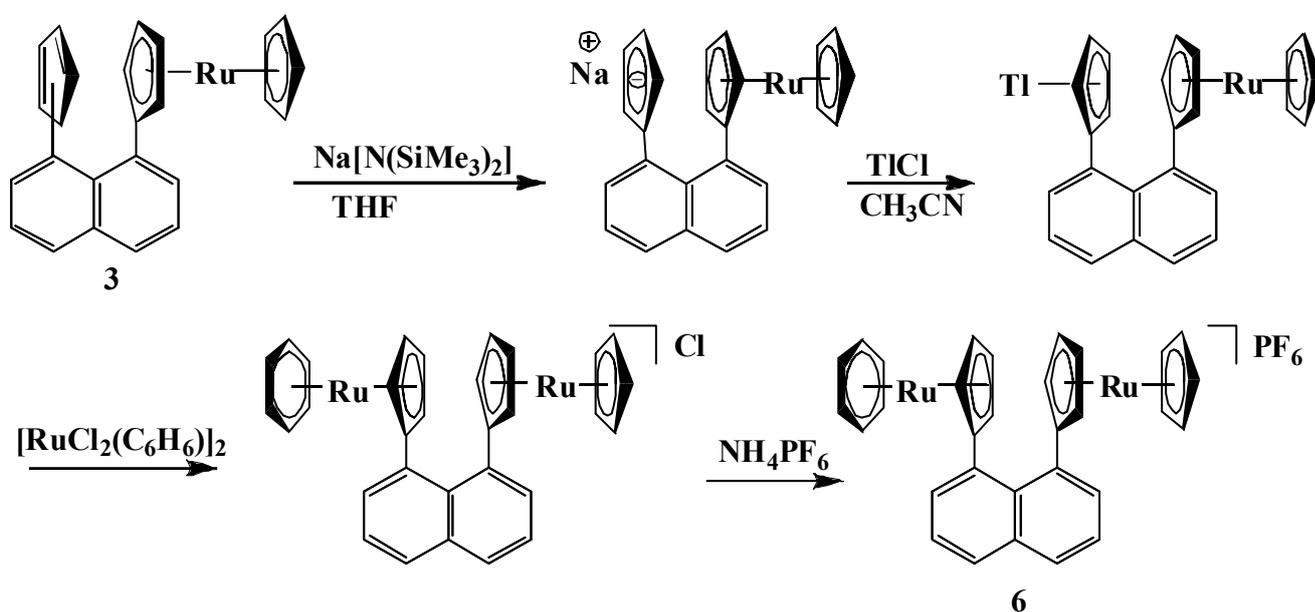


Schema 2-5: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von **5**

2.1.1.3 Synthese der monokationischen Verbindung η^6 -Benzol[η^5 -(8-ruthenocenylnaphth-1-yl)cyclopentadiendiyl]ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**6**)

Das erhaltene asymmetrische Naphthalinderivat **3** wurde bei 0°C mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid deprotoniert und dann in Acetonitril mit Thallium(I)chlorid zu dem Cyclopentadienylthalliumkomplex umgewandelt^[55]. Mit der Zugabe von $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ wird das Benzol-Rutheniumfragment unter Bildung von TlCl übertragen.

Es entsteht ein Chloridsalz, das nach einem Anionenaustausch mit NH_4PF_6 zu η^6 -Benzol[η^5 -(8-ruthenocenylnaphth-1-yl)cyclopentadiendiyl]ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**6**) ausgefällt wird^[53] (Schema 2-6).



Schema 2-6: Synthese von η^6 -Benzol[η^5 -(8-ruthenocenylnaphth-1-yl)cyclopentadiendiyl]ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**6**)

Von der Verbindung **6** konnten einzelne Kristalle aus der Acetonlösung gewonnen und durch Einkristallstrukturanalyse untersucht werden. Die Kristalle der obengenannten Verbindung sind monoklin und gehören zu der zentrischen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$.

Die Molekülstruktur der Verbindung **6** ist in der Abbildung 2-2 dargestellt.

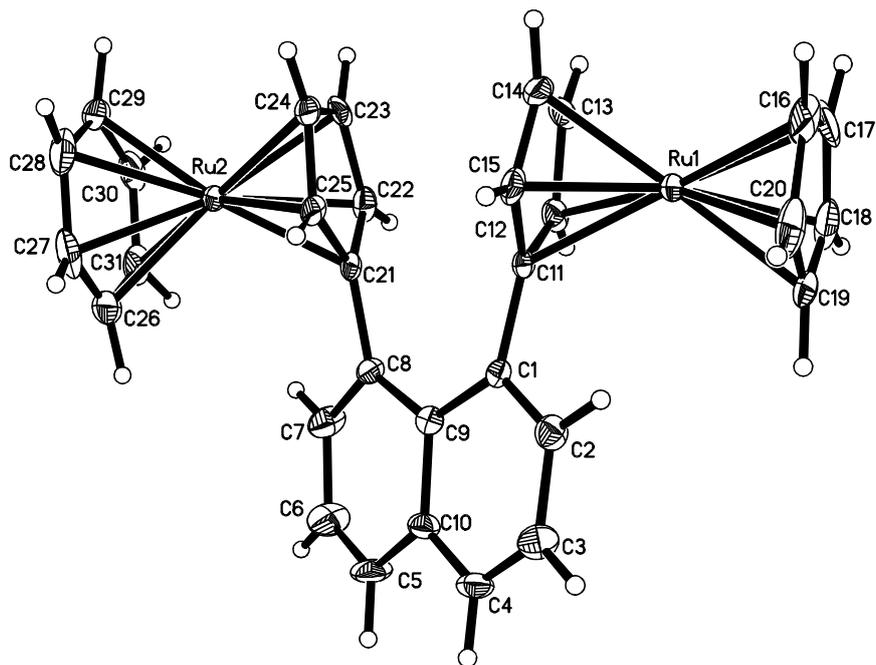


Abbildung 2-2: Molekülstruktur von η^6 -Benzol[η^5 -(8-ruthenocenylnaphth-1-yl)cyclopentadienyl]ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**6**)

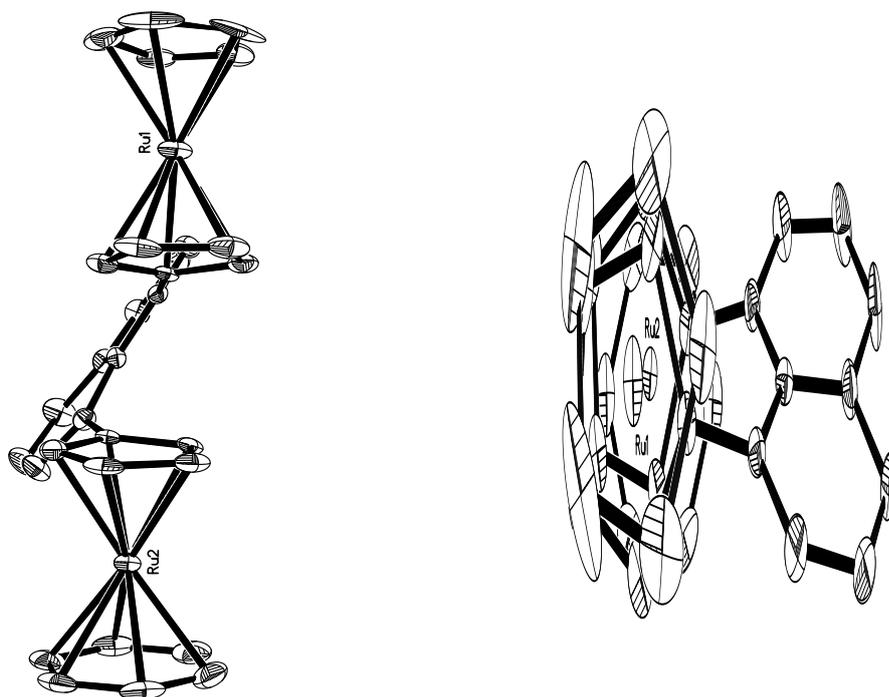


Abbildung 2-3: links: Blick entlang der C (9) - C (10)-Achse in **6**;
rechts: Blick entlang der Rutheniumzentren

Die Interplanarwinkel zwischen der Naphthalinebene und den Sandwich-Fragmenten in **6** betragen $54.8(2)^\circ$ und $55.3(2)^\circ$. Der Diederwinkel C(21) – C(8) – C(1) – C(11) beträgt $-21.1(4)^\circ$. Die Tabelle 2.3 enthält die Bindungslängen der Metallocenfragmente von **6**.

Die Ruthenium-Kohlenstoff-Bindungslängen im Ruthenocenfragment und Cp-Ru(2) mit durchschnittlich 217.3, 217.1 pm und 219.0 pm entsprechend sind etwas kleiner als literaturbekannte 221 pm^[65,66,67]. Die Bindungslängen in Bz-Ru betragen 221.5 pm im Durchschnitt.

Tabelle 2.3: Ausgewählte Abstände der Metallocenfragmente in pm:

Ru(1) – C(11)	220.2(4)	Ru(2) – C(21)	222.7(4)
Ru(1) – C(12)	218.6(4)	Ru(2) – C(22)	219.4(4)
Ru(1) – C(13)	216.6(5)	Ru(2) – C(23)	216.8(4)
Ru(1) – C(14)	214.7(5)	Ru(2) – C(24)	217.3(4)
Ru(1) – C(15)	216.3(4)	Ru(2) – C(25)	218.7(4)
Ru(1) – C(16)	215.1(5)	Ru(2) – C(26)	222.3(5)
Ru(1) – C(17)	217.5(5)	Ru(2) – C(27)	221.4(5)
Ru(1) – C(18)	219.0(5)	Ru(2) – C(28)	220.8(5)
Ru(1) – C(19)	218.1(4)	Ru(2) – C(29)	219.7(4)
Ru(1) – C(20)	215.9(5)	Ru(2) – C(30)	221.9(5)
Ru(1) – Cent _{(C(11)-(15))}	180.7(2)	Ru(2) – C(31)	222.8(5)

2.1.1.4 Solvatochrome Untersuchung

Die monokationische Verbindung **6** wurde zwecks Überprüfung solvatochromer Effekte (s. 1.3.1) in zwei Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten (Acetonitril ($\epsilon=37$), Dichlormethan ($\epsilon=9.1$)) untersucht. Die Änderung des Dipols im Molekül $\Delta\mu_{eg}$ zwischen Grund- und angeregtem Zustand wird durch eine oder mehrere Absorptionsbanden detektiert. So gibt die Solvatochromie erste Hinweise auf einen möglichen NLO-Effekt.

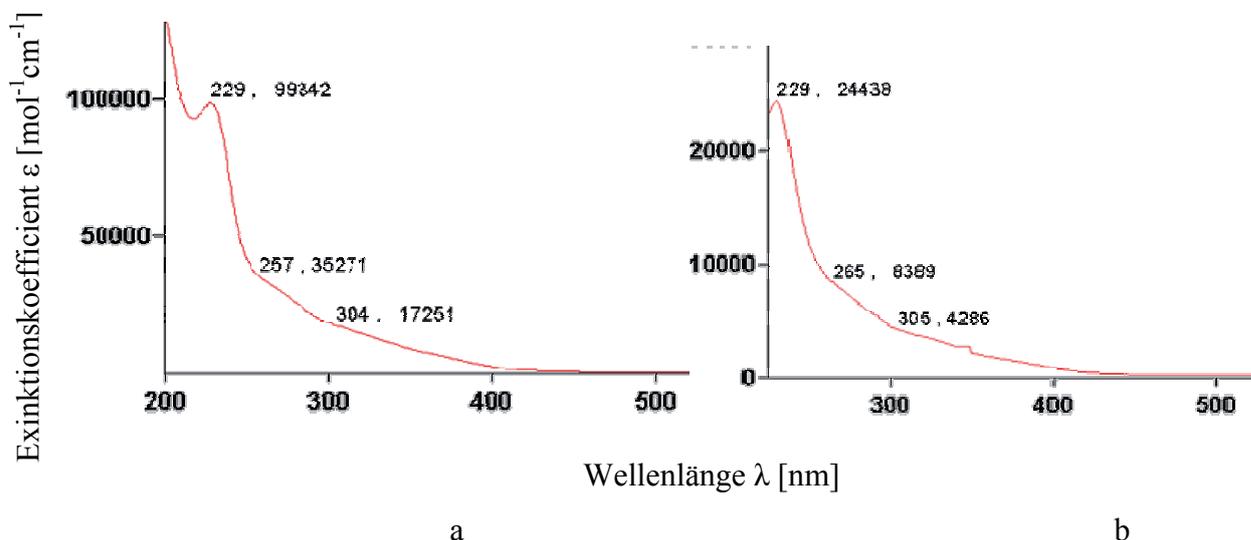
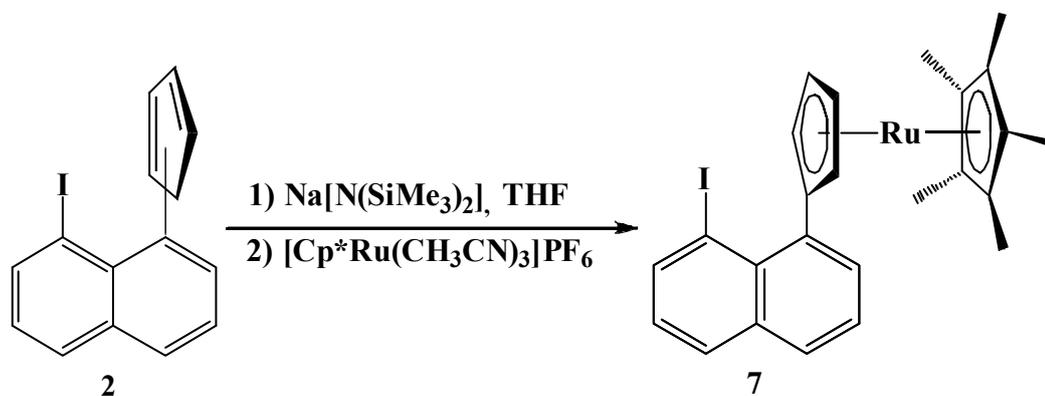


Abbildung 2-4: UV-vis-Spektrum von **6** in Acetonitril (a) und Dichlormethan (b)

Beide UV-vis-Spektren zeigen ein Absorptionsmaximum bei 229 nm, das man einem $\pi\pi^*$ -Übergang im Naphthalin zuordnen kann^[64]. Zwei Schultern bei 257 bzw. 265 nm und bei 304 bzw. 305 nm sind zu erahnen (Abbildung 2-4). Energetisch ärmere Absorptionsbanden, die charakteristisch für übliche Ladungsübergänge (MLCT) sind, fehlen. Daraus kann man schließen, dass photochemisch kein Elektronenübergang vom Elektronendonator zum Elektronenakzeptor im sichtbaren und nahen IR-Bereich induziert wird.

2.1.1.5 Die Verstärkung der Elektronendoneigenschaften

Eine Vergrößerung der Donorstärke kann durch den positiven induktiven Effekt (+I) von Methylgruppen erreicht werden. Die Übertragung des Ruthenocenfragmentes findet bei -80°C statt. Die mit $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ deprotonierte Verbindung **2** wird mit Tris(acetonitril)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)-hexafluorophosphat versetzt^[53]. Das ergibt nach 24 Stunden $[\eta^5$ -(8-Iodnaphth-1-yl)cyclopentadienyl](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) (**7**), das nach der Säulenfiltration an basischem Aluminiumoxid mit Hexan eluiert wird (Schema 2-7).



Schema 2-7: Synthese von **7**

Die Verbindung **7** stellt einen gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit inerten gelben kristallinen Feststoff dar. Die Kristalle wurden in Hexan gezüchtet und mit Hilfe eines Diffraktometers vermessen (Abbildung 2-5).

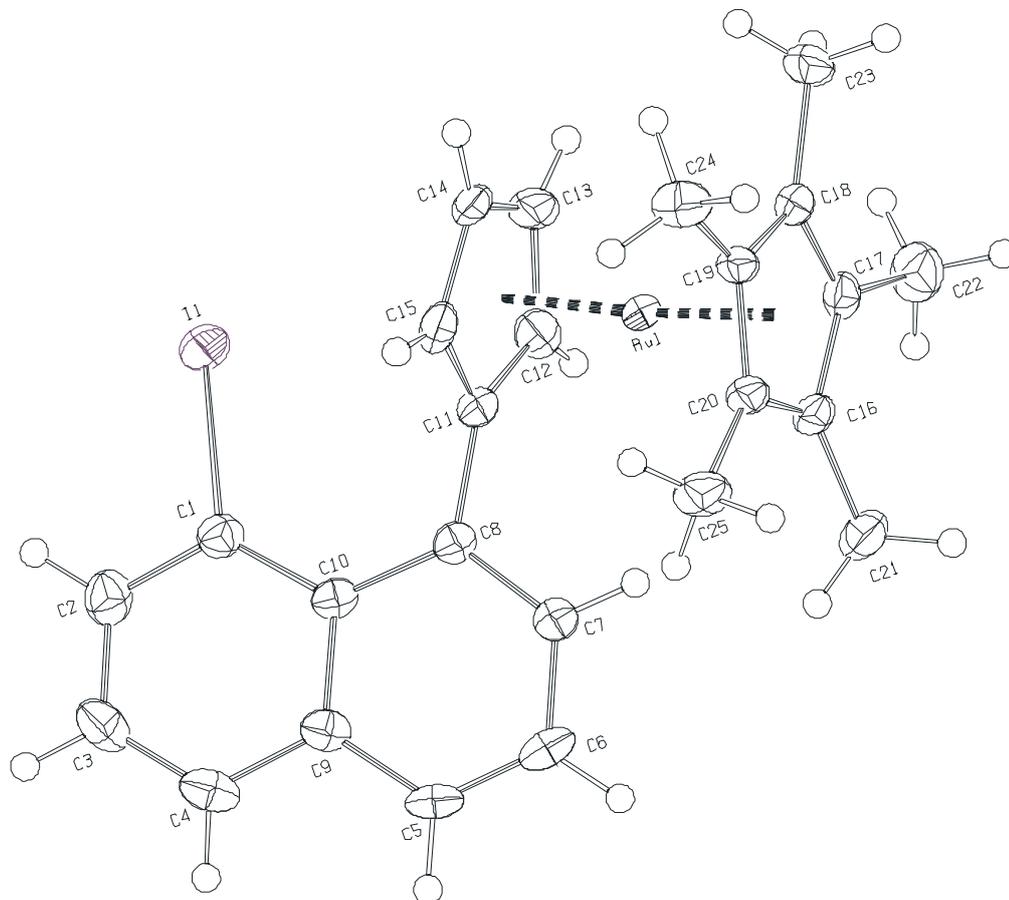


Abbildung 2-5: Molekülstruktur von $[\eta^5\text{-(8-Iodnaphth-1-yl)cyclopentadienyl}]$ - $(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})$ ruthenium(II) (**7**).

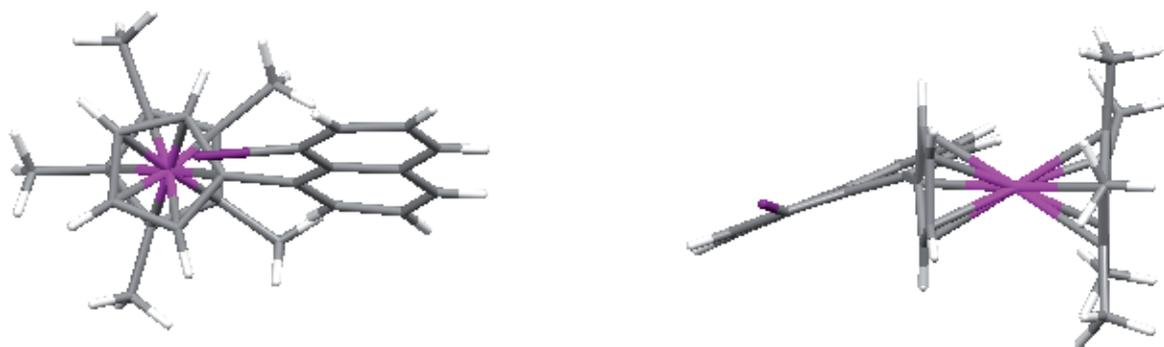


Abbildung 2-6: Blick entlang der Flächennormalen der Cp-Ebenen (links) und seitlich auf das Ruthenocenfragment (rechts)

Die Abbildung 2-6 zeigt, dass die beiden Cp-Ringe in **7** in gestaffelter Konformation vorliegen. Freies Ruthenocen ist als ekliptisches Konformer bekannt^[65]. Die seitliche Ansicht zeigt, dass der I-Substituent und die Sandwicheinheit nicht in einer Projektionsebene liegen.

In Tabellen 2.4 und 2.5 sind ausgewählte Abstände und Bindungswinkel wiedergegeben. Die beiden Cyclopentadienylebenen in **7** sind nicht in gleicher Weise an Ruthenium gebunden. Die Bindungslängen im Cp-Ru-Fragment sind im Durchschnitt um 2 pm länger als im Ru-Cp*-Fragment. Ebenso hat der Vergleich der Verbindungen **6** und **7** ergeben, dass der Abstand zwischen der Cyclopentadienylebene C(11) – C(15) und Ru(1) in **6** (180.7(2) pm) um 2 pm weniger als in **7** (182.9(2) pm) ist. Anhand dieser Befunde lässt sich annehmen, dass die schwächer gebundene Cp-Ru-Einheit in **7** größere Labilität gegenüber Ligandenaustausch hat (s. 2.1.1.8). Somit wird die Substitution der Ru-Cp*-Einheit begünstigt.

Die DFT Rechnungen an Cp-Fe- und Cp*-Fe-Fragmenten (in CpFeBz und Cp*FeBz) zeigten, dass die Permethylierung auf Grund sterischen Anspruches von Cp* zur Verlängerung der Cp*-Fe-Distanzen führt^[68], was in Verbindung **7** nicht der Fall ist.

Tabelle 2.4: Ausgewählte Abstände von **7** in pm:

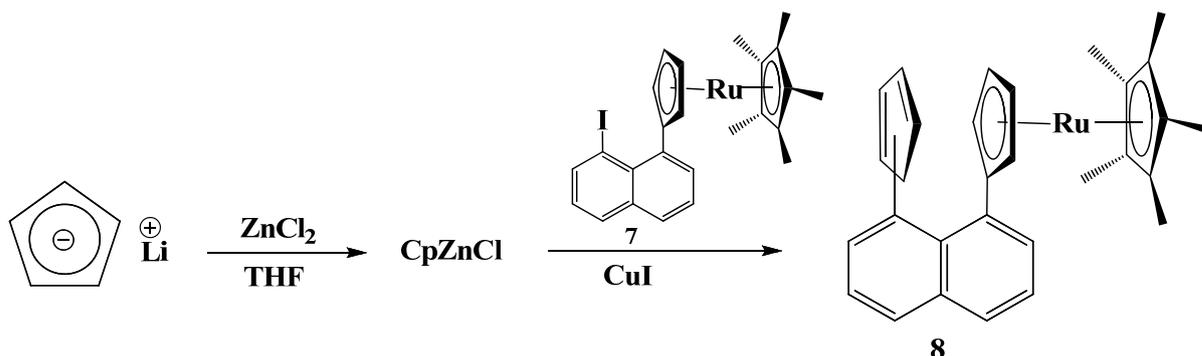
Ru(1) – Cent _{(C(11)-(15))}	182.9(2)		
Ru(1) – C(11)	222.6(4)	Ru(1) – C(16)	219.9(3)
Ru(1) – C(12)	220.3(4)	Ru(1) – C(17)	216.8(3)
Ru(1) – C(13)	217.5(4)	Ru(1) – C(18)	214.8(4)
Ru(1) – C(14)	216.5(4)	Ru(1) – C(19)	216.4(3)
Ru(1) – C(15)	219.0(4)	Ru(1) – C(20)	218.0(3)
C(1) – I(1)	211.3(3)	C(8) – C(11)	149.3(4)

Tabelle 2.5: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **7**:

C(12) – C(11) – C(15)	107.7(3)	C(20) – C(16) – C(17)	108.2(3)
C(14) – C(15) – C(11)	108.0(4)	C(16) – C(20) – C(19)	107.8(3)
C(15) – C(14) – C(13)	108.2(3)	C(18) – C(19) – C(20)	108.2(3)
C(14) – C(13) – C(12)	107.7(3)	C(19) – C(18) – C(17)	108.9(3)
C(11) – C(12) – C(13)	108.3(4)	C(18) – C(17) – C(16)	106.9(3)

2.1.1.6 Cyclopentadienylierung von $[\eta^5\text{-(8-Iodnaphth-1-yl)cyclopentadiendiyl}]$ (η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) (**7**)

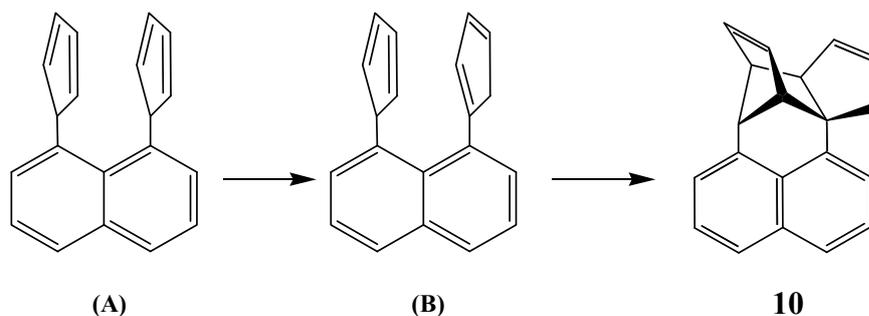
Es wird eine mit der Darstellung von **2** vergleichbare Reaktion durchgeführt. Es findet eine Iodsubstitution in **7**, katalysiert mit Kupfer(I)iodid, statt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Aluminiumoxid (5% Wasser) in Hexan : Toluol 9:1) gereinigt. Man erhält $[\eta^5\text{-(8-Cyclopentadienylnaphth-1-yl)cyclopentadiendiyl}]$ (η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-ruthenium(II) ^[53] (**8**) (Schema 2-8).



Schema 2-8: Synthese von $[\eta^5\text{-(8-Cyclopentadienylnaphth-1-yl)cyclopentadiendiyl}]$ (η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) (**8**)

2.1.1.7 Übertragung des Akzeptorfragmentes

Das kationische Benzolrutheniumfragment wird der Verbindung **8** nach derselben Vorschrift wie Verbindung **3** übertragen. Aus dieser Reaktion (Schema 2-9) wurden das η^6 -Benzol $[\eta^5\text{-(8-cyclopentadienylnaphth-1-yl)}]$ (η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)diruthenium(II)-hexafluorophosphat (**9**) als gelbbraunes Pulver und 1,8-(3a,4,7,7a-Tetrahydro-4,7-methanoinden-7a,8a-diyl)naphthalin (**10**) isoliert.



Schema 2-11: Umlagerung der Wasserstoffe im Cp-Ring und Bildung von Cycloaddukt (**10**)

Nach der Abspaltung vom Cp**Ru*-Fragment und Rückprotonierung der Cp-Ringe bildet sich 1,8-Bis(cyclopentadienyl)naphthalin (**A**). Dieses Naphthalinderivat ist stereochemisch unfähig, ein Dicyclopentadien-Additionsprodukt zu bilden^[69]. Aber eine sigmatrope [1,5] Wasserstoffumlagerung erzeugt die Bildung von (**B**). Diese kann ein Produkt der Cycloaddition **10** geben (Schema 2-11).

1,8-(3a,4,7,7a-Tetrahydro-4,7-methanoinden-7a,8a-diyl)naphthalin¹ (**10**) wurde mit einer Ausbeute von 43 % in Form farbloser Kristalle erhalten. Die Kristallstrukturanalyse ergab, dass die Verbindung **10** in der Raumgruppe P-1 kristallisiert. Die Molekülstruktur und die Elementarzelle von Verbindung **10** sind in Abbildungen 2-7 und 2-8 dargestellt.

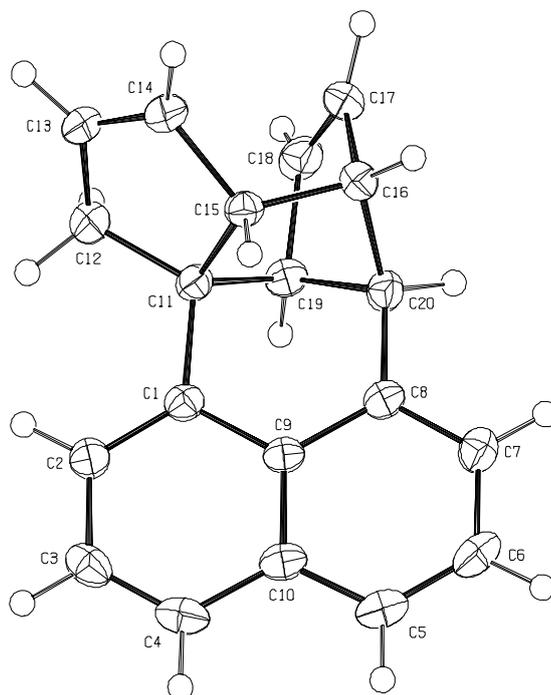


Abbildung 2-7: Molekülstruktur von 1,8-(3a,4,7,7a-Tetrahydro-4,7-methanoinden-7a,8a-diyl)naphthalin (**10**)

¹1,8-(3a,4,7,7a-Tetrahydro-4,7-methanoinden-7a,8a-diyl)naphthalin wurde erstmals bei *Rosenblum et al.* beschrieben, als einer der Folgeprodukte der Kupplungsreaktion von Cyclopentadienylkupferdimethylsulfid mit 1,8-Diodnaphthalin^[70].

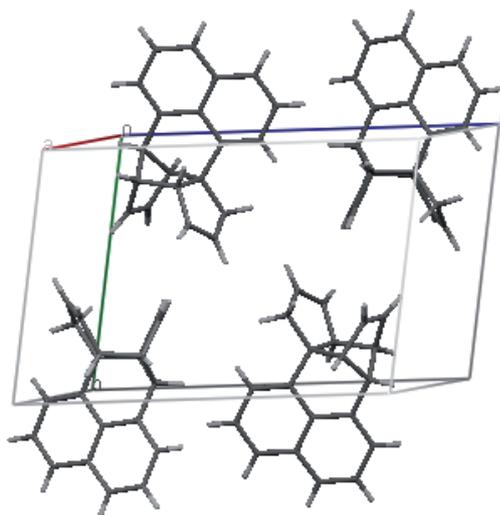


Abbildung 2-8: Elementarzelle von Verbindung **10**.

Die Tabelle 2.6 enthält einige ausgewählte Bindungslängen von der Verbindung **10**.

Tabelle 2.6: Ausgewählte Bindungslängen von **10** in pm:

C(1) – C(11)	151.7(2)	C(21) – C(31)	151.8(2)
C(8) – C(20)	150.7(2)	C(28) – C(40)	150.5(2)
C(11) – C(19)	157.9(2)	C(31) – C(39)	158.2(2)
C(11) – C(12)	153.0(2)	C(31) – C(32)	153.4(2)
C(12) – C(13)	142.9(2)	C(32) – C(33)	145.1(2)
C(13) – C(14)	139.2(2)	C(33) – C(34)	137.2(2)
C(14) – C(15)	151.4(2)	C(34) – C(35)	151.5(2)
C(11) – C(15)	158.2(2)	C(31) – C(35)	158.4 (2)
C(15) – C(16)	156.0(2)	C(35) – C(36)	156.0(2)
C(16) – C(17)	151.4(2)	C(36) – C(37)	151.1(2)
C(16) – C(20)	156.1(2)	C(36) – C(40)	155.6(2)
C(17) – C(18)	132.7(2)	C(37) – C(38)	133.1(2)
C(18) – C(19)	150.7(2)	C(38) – C(39)	150.8(2)
C(19) – C (20)	155.0(2)	C(39) – C(40)	154.7(2)

Um eine mögliche Abspaltung vom Cp**Ru*-Fragment auf Grund der Acetonitril-Koordination zu vermeiden, die eventuell als Folge zur niedrigen Ausbeute von **9** geführt hat, wurde diese Reaktion nur in THF durchgeführt (vgl. Abschnitt 2.1.1.4).

Die Verbindung **8** wurde in THF gelöst und bei 0°C mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid deprotoniert. Nach einer Stunde Rühren unter Eiskühlung wurde das Na-Kation gegen das Tl-Kation durch Zugabe von Thallium(I)chlorid ausgetauscht.

Cyclopentadienylthallium(I)-Derivate allgemein sind milde Reagenzien für die Synthese von Cyclopentadienyl-Übergangsmetall-Komplexen, wobei Thallium als Alkalimetall-Ersatz fungiert^[71]. Besonders zur Synthese von Komplexen mit funktionalisierten Cyclopentadienylresten sind sie häufig besser und vielseitiger geeignet als ihre Natrium-Analoga^[72].

Die größere Elektronegativität (nach L. Pauling) des Thalliums (1.6) im Vergleich zu Natrium (0.9) führt dazu, dass die Polarität der Tl-Cp-Bindung abnimmt. Zugleich ist der Ligand ein stärkerer π -Donor, was die Erhöhung des kovalenten Bindungsanteils zwischen Ligand und Metall und dadurch eine höhere elektronische Absättigung des Metall-Zentrums bewirkt^[73,74].

Für die Übertragung der Akzeptorgruppe wird der Reaktionsansatz auf 50°C erwärmt.

$[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ kann dann mit dem stark Lewis-basischen Cyclopentadienylring reagieren. Das dabei gebildete η^6 -Benzol $[\eta^5$ -(8-cyclopentadienylnaphth-1-yl)](η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)diruthenium(II)-Kation wird anschließend in ethanolischer Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung gefällt. Der Ersatz des Wassers durch Ethanol als Lösungsmittel für NH_4PF_6 soll verhindern, dass das entstandene Produkt **9** bei der Aufarbeitung eventuell hydrolysiert. Das Produktgemisch wird säulenchromatographisch (Aluminiumoxid, 5% Wasser) erst mit Ethylacetat, dann mit Aceton als Eluent getrennt und die einzelnen Fraktionen bis zur Trockne eingengt. Da die Verbindung **9** immer noch Verunreinigungen enthielt, wurde sie anschließend mit Wasser, n-Hexan und Toluol gewaschen.

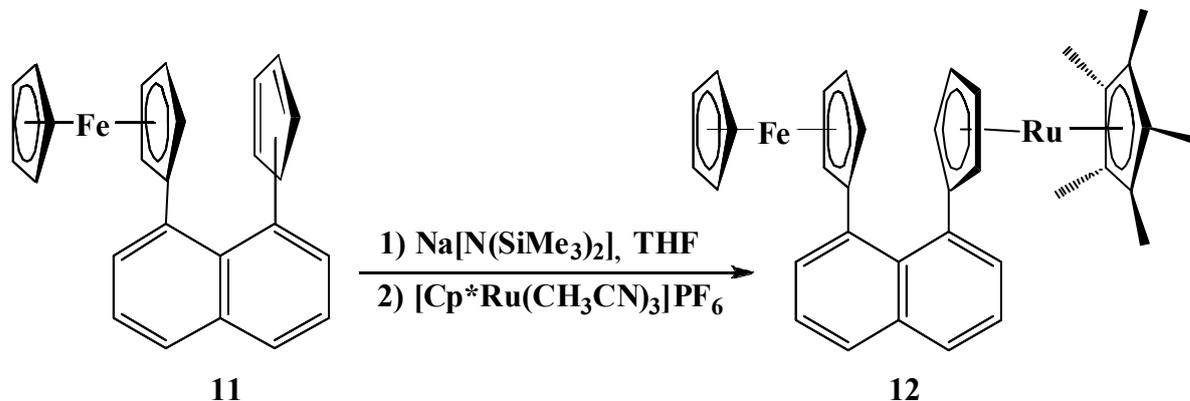
Im Verlauf dieser Reaktion wurde keine Bildung von **10** festgestellt. Die Ausbeute an **9** in diesem Fall belief sich ebenfalls auf lediglich 10 %, was möglicherweise auf die Verluste bei der umfangreichen Reinigung zurückzuführen ist. Unter mehreren Kristallisationsversuchen mit verschiedenen Lösungsmitteln konnten keine geeigneten Einkristalle für die Strukturanalyse von der Verbindung **9** erhalten werden.

2.1.2 Zweikernige heteronukleare Verbindungen

2.1.2.1 Darstellung der Verbindungen 1-Cyclopentadienyl-8-ferrocenylnaphthalin (**11**) und $[\eta^5$ -(8-Ferrocenylnaphth-1-yl)cyclopentadienyl]-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) (**12**)

Die Verbindungen mit zwei unterschiedlichen Metallzentren stellen interessante Chromophore dar, weil ein NLO-Verhalten durch stärkere Dipoländerung erwartet wird. Aus diesem Grunde wird versucht, einen Komplex mit einerseits Fe(III) und andererseits Ru(II) herzustellen.

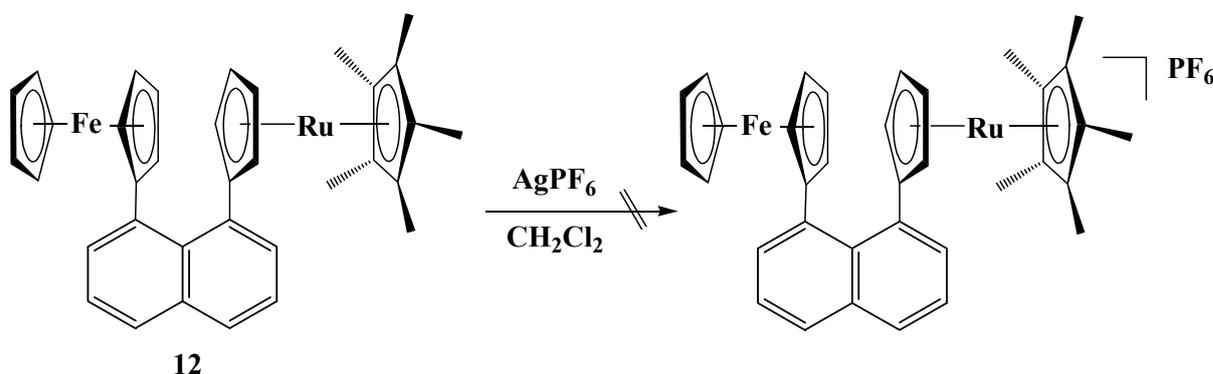
Im ersten Schritt erfolgt die Übertragung des Donors auf 1-Cyclopentadienyl-8-ferrocenylnaphthalin (**11**). Der Cyclopentadienylligand von **11** wird mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid deprotoniert und anschließend mit $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{NCCH}_3)]\text{PF}_6$ bei -80°C versetzt (Schema 2-12).



Schema 2-12: Synthese von $[\eta^5\text{-(8-Ferrocenylnaphth-1-yl)cyclopentadienyl}]$ - $(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})$ ruthenium(II) (**12**)

Über Nacht bildet sich $[\eta^5\text{-(8-Ferrocenylnaphth-1-yl)cyclopentadienyl}]$ - $(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})$ ruthenium(II) (**12**), das über Aluminiumoxid mit Hexan : Toluol (10:3) als Laufmittel filtriert und als orangefarbener Feststoff in 25 % Ausbeute isoliert wird.

Im zweiten Schritt wird die Umsetzung von **12** zum Monokation durch die Oxidation² von Fe(II) zu Fe(III) mit Silberhexafluorophosphat vorgenommen. Diese liefert aber nicht das gewünschte Produkt (Schema 2-13). Bei *Malessa* wurde eine entsprechende Oxidation von $[\eta^5\text{-(8-Ferrocenylnaphth-1-yl)cyclopentadienyl}]$ - $(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})$ eisen(II) mit Ferroceniumhexafluorophosphat erfolgreich durchgeführt^[53].



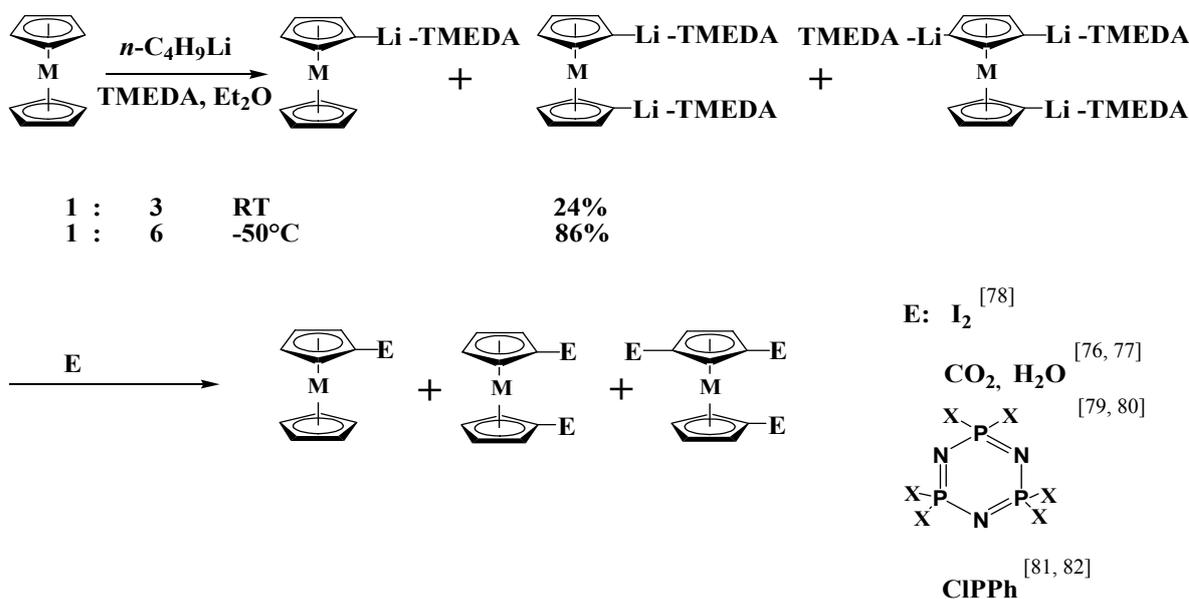
Schema 2-13: Versuch zur Synthese von $[\eta^5\text{-(8-Ferroceniumnaphth-1-yl)cyclopentadienyl}]$ - $(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})$ ruthenium(II)-hexafluorophosphat.

² Ferrocen und Ruthenocen sind oxidierbar. Das Ruthenoceniumion kann jedoch monomer nicht isoliert werden^[75].

2.1.3 Gestapelte dreikernige heteronukleare Sandwichkomplexe

Die Basis der Synthese gestapelter dreikerniger Sandwichkomplexe bieten Bisnaphthalinderivate, deren Darstellung auf zwei unterschiedliche Weisen (nach *Rausch et al.*^[76,77] und nach *Rosenblum et al.*^[57]) in dieser Arbeit versucht wurde.

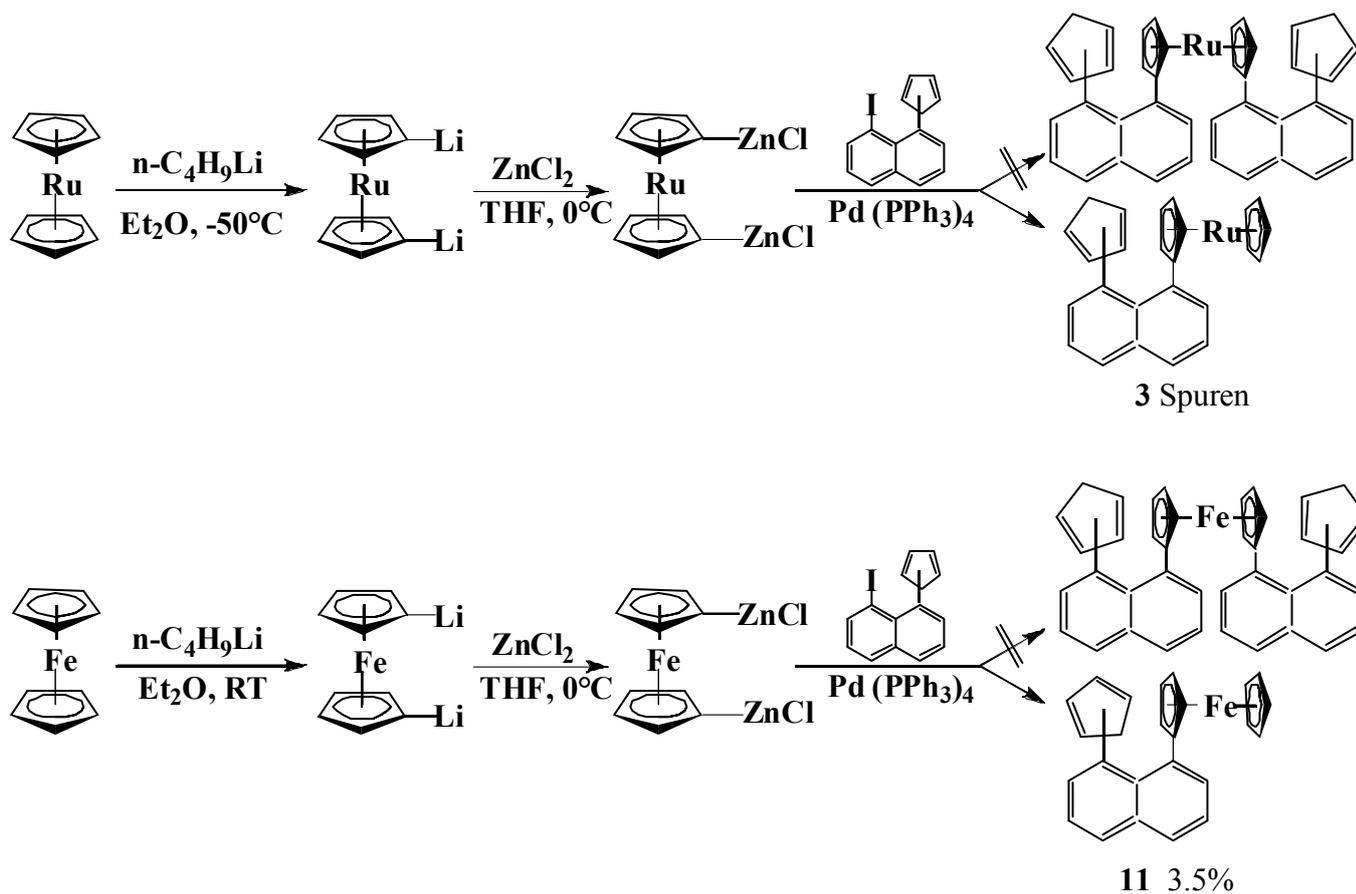
Die eine Möglichkeit besteht darin, an einem Metalloccen Dilithiierung durchzuführen und dann mit einem entsprechenden Naphthalinderivat umzusetzen. Diesem Syntheseweg liegen zahlreiche literaturbekannte Untersuchungen zu Grunde (Schema 2-14).



Schema 2-14: Methoden zu Mono-, Di-, und Trilitiierung von Ferrocen und Ruthenocen.

Die meisten Reaktionen wurden bei RT durchgeführt^[78, 79, 80, 81, 82, 83], jedoch wird bei *Rausch et al.*^[76,77] beschrieben, dass bei -50°C und einem Verhältnis Metalloccen: *n*-Butyllithium 1:6 hohe Ausbeuten vom dilithiierten Produkt im Vergleich zu RT erzielt werden konnten.

Demnach wurde die Vorschrift von *Rausch et al.*^[76,77] gewählt und versucht das lithiierte Ruthenocen mit 1-Cyclopentadienyl-8-iodnaphthalin (**2**) zu versetzen (Schema 2-15).

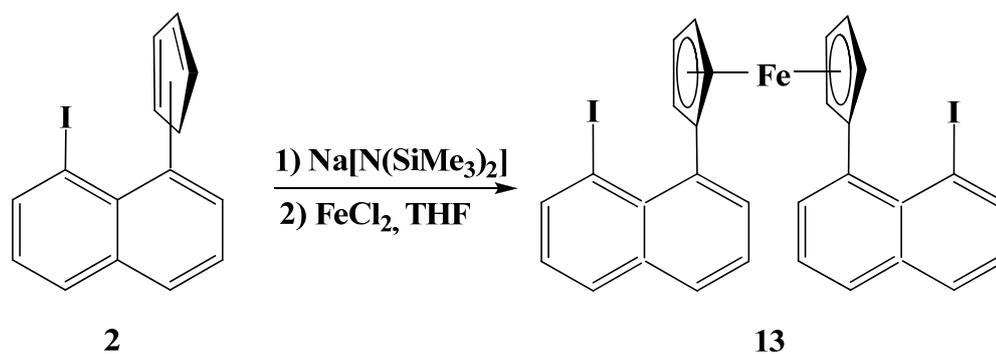


Schema 2-15: Versuch zur Synthese von Bisnaphthalinderivaten

Weder Ruthenocen noch Ferrocen bildeten ein disubstituiertes Produkt. Es konnten lediglich die Spuren vom monosubstituierten Ruthenocen **3** festgestellt werden. Im Fall Ferrocen bildete sich bei RT ebenfalls ein Produkt der Monolithierung **11** jedoch in Ausbeuten von 3.5 %.

2.1.3.1 Synthese von 1,1'-Bis(8''-iodnaphth-1''-yl)ferrocen (**13**)

Als Alternative zur Synthese der Bisnaphthalinderivate bot sich die Arbeit von *Rosenblum et al.*^[84] an. Danach geht man von 1-Cyclopentadienyl-8-iodnaphthalin (**2**) aus, indem man es zuerst deprotoniert und dann mit Eisendichlorid umsetzt (Schema 2-16). Es wurde 1,1'-Bis(8''-iodnaphth-1''-yl)ferrocen (**13**) als roter kristalliner Feststoff mit Ausbeute von 16 bis 43 % erhalten.



Schema 2-16: Synthese von 1,1'-Bis(8''-iodnaphth-1''-yl)ferrocen (**13**).

Von der Verbindung **13** wurden Kristalle gewonnen, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 2-9).

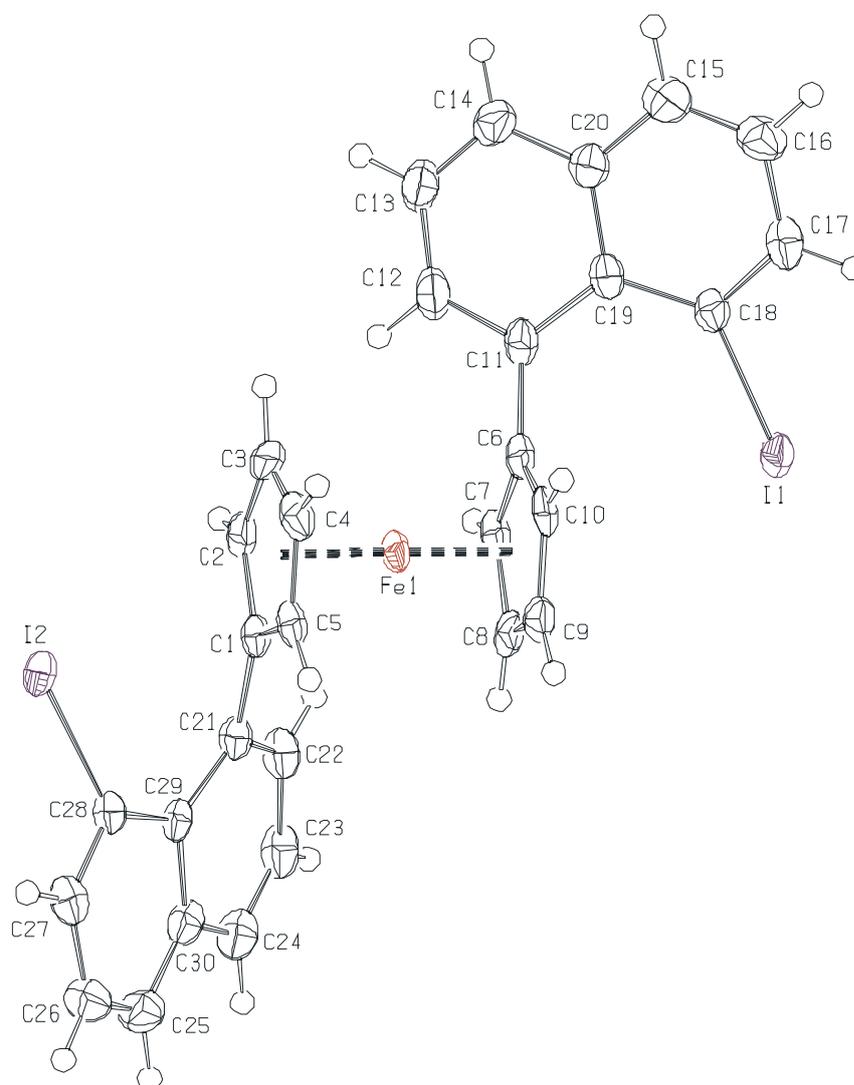


Abbildung 2-9: Molekülstruktur von 1,1'-Bis(8''-iodnaphth-1''-yl)ferrocen (**13**).

Verbindung **13** kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem $P2_1/n$ bzw. $P2_1/c$ und gehört zur Raumgruppe No.14. Beide 1,8-Naphthylsysteme nehmen eine antiklinale Konformation ein.

Die Ferroceneinheit zeigt, wie auch das freie Ferrocen, eine ekliptische Konformation. Schaut man entlang der Flächennormalen der Cp-Liganden (Abbildung 2-10), findet man in **13** eine geringfügige Verschiebung der Cyclopentadienylliganden, die auf die Substitution der Ferroceneinheit zurückzuführen ist.

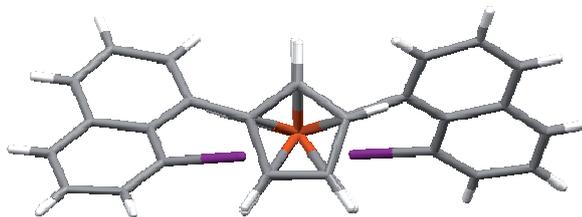


Abbildung 2-10: Der Blick auf **13** entlang der Normalen der Cp-Ebenen.

Interessanterweise kristallisiert diese Verbindung in zwei verschiedenen Modifikationen (**13a** und **13b**). Modifikation **13a** hat eine Plättchenstruktur, **13b** ist durch die Nadelform erkennbar. Die Kristallstrukturen der zwei Polymorphen sind mit Einkristallstrukturanalyse bestimmt worden.

Beide Modifikationen stellen zentrosymmetrische monokline Strukturen dar. Die signifikanten Unterschiede liegen bei den Zellparametern und dem Zellvolumen (s. Tabelle 6.2, Anhang).

Die Abstände der kristallographisch äquivalenten Atome (Tabelle 2.7) weisen erwartungsgemäß nur geringe Unterschiede nach.

Tabelle 2.7 : Ausgewählte Bindungslängen von **13** in pm:

	13 a	13b		13 a	13b
Fe(1) – C(1)	208.1(4)	208.5(4)	Fe(1) – C(6)	209.3(4)	208.0(4)
Fe(1) – C(2)	206.0(4)	205.9(4)	Fe(1) – C(7)	206.2(4)	204.7(4)
Fe(1) – C(3)	204.2(4)	204.1(4)	Fe(1) – C(8)	205.0(4)	204.5(4)
Fe(1) – C(4)	204.2(4)	204.3(4)	Fe(1) – C(9)	204.7(4)	204.4(4)
Fe(1) – C(5)	204.4(4)	204.1(4)	Fe(1) – C(10)	205.0(4)	203.4(4)
C(28) – I(2)	210.6(4)	212.0(4)	C(18) – I(1)	211.2(4)	211.5(4)
C(1) – C(21)	149.3(6)	148.5(5)	C(6) – C(11)	147.7(6)	146.5(5)

Die Bindungen zwischen Kohlenstoff- und Iodatome in (**7**) (211.3) und in (**13**) (211.5, 212.0, 210.6) sind mit denen in 1,8-Diiodnaphthalin (210.9, 211.0 pm) vergleichbar lang^[85].

Die beiden Modifikationen (**13a** und **13b**) unterscheiden sich durch die Lage der Moleküleinheiten in der Elementarzelle (Abbildung 2-11).

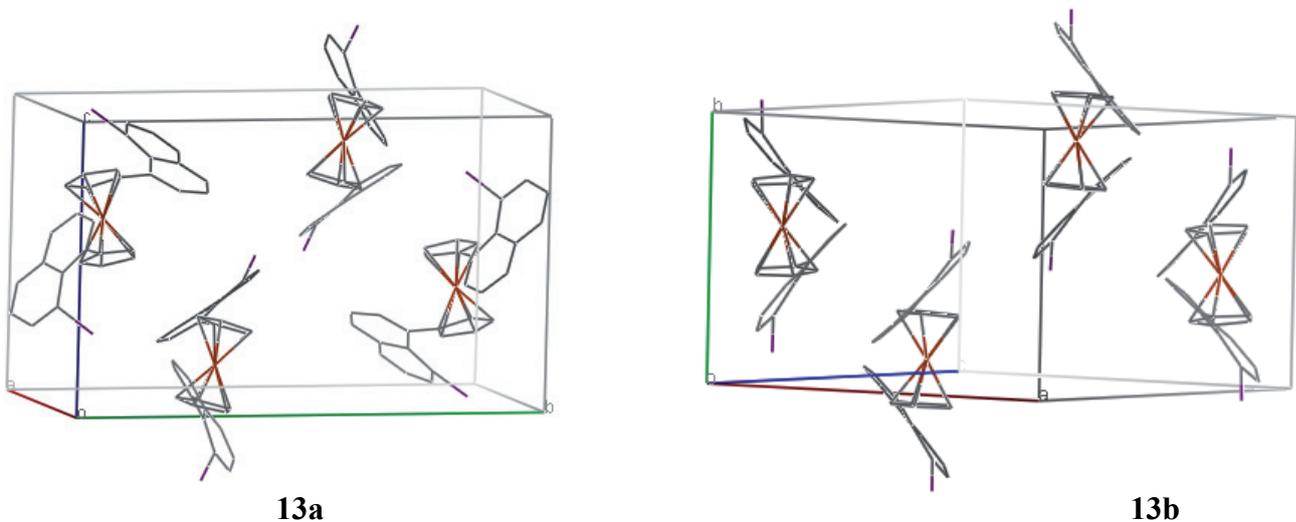
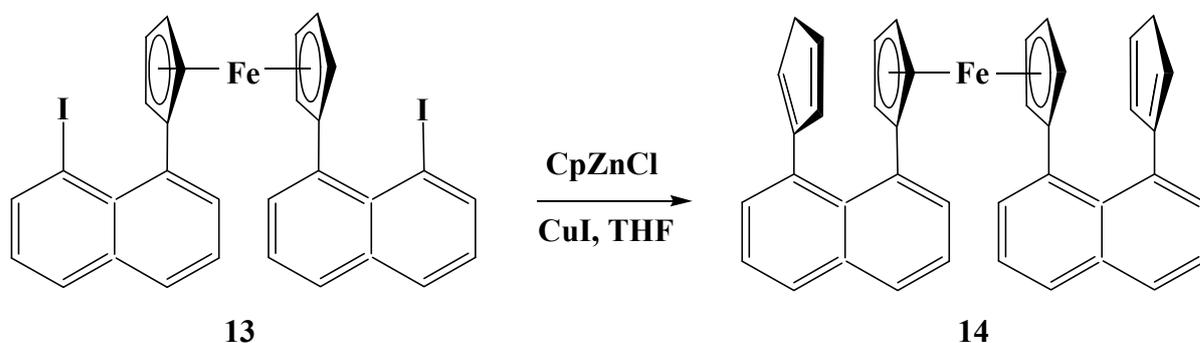


Abbildung 2-11: Elementarzellen von **13a** und **13b**. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgelassen.

Man kann deutlich erkennen, dass in der Zelle **13a** nur bei zwei Molekülen die Naphthalinebenen parallel zu einander angeordnet sind, während in **13b** für alle vier Moleküle dies der Fall ist.

2.1.3.2 Synthese von 1,1'-Bis(8''-cyclopentadienylnaphth-1''-yl)ferrocen (**14**)

Die Substitution der beiden Iodatome in **13** wurde analog zur Synthese, beschrieben im Schema 2-8, durchgeführt (vgl. *Rosenblum et al.*^[57]). Cyclopentadienyllithium wurde in THF bei 0°C mit dem wasserfreien Zinkchlorid versetzt. Nach einer Stunde Rühren wurde 1,1'-Bis(8''-iodnaphth-1''-yl)ferrocen (**13**) und Kupfer(I)iodid nacheinander dazugegeben. Die Reaktionslösung wurde weiterhin innerhalb einer Stunde bei 0°C gehalten und danach über Nacht bei RT gerührt. Nach einer Extraktion mit Diethylether und anschließender Säulenchromatographie mit Hexan : Dichlormethan 10:1 wurde 1,1'-Bis(8''-cyclopentadienylnaphth-1''-yl)ferrocen (**14**) isoliert (Schema 2-17).



Schema 2-17: Synthese von 1,1'-Bis(8''-cyclopentadienylnaphth-1''-yl)ferrocen (**14**).

Bei der Verbindung **14** handelt es sich um rote Kristalle, die nach einer Röntgenstrukturanalyse folgende Struktur ergeben haben (Abbildung 2-12). Die Position von Wasserstoffatomen bei sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen in **14** kann nicht genau definiert werden und kann ebenso auch bei C(15) und C(37) sein. Bei der Strukturlösung wurden sie den Atomen C(14) und C(38) zugeschrieben.

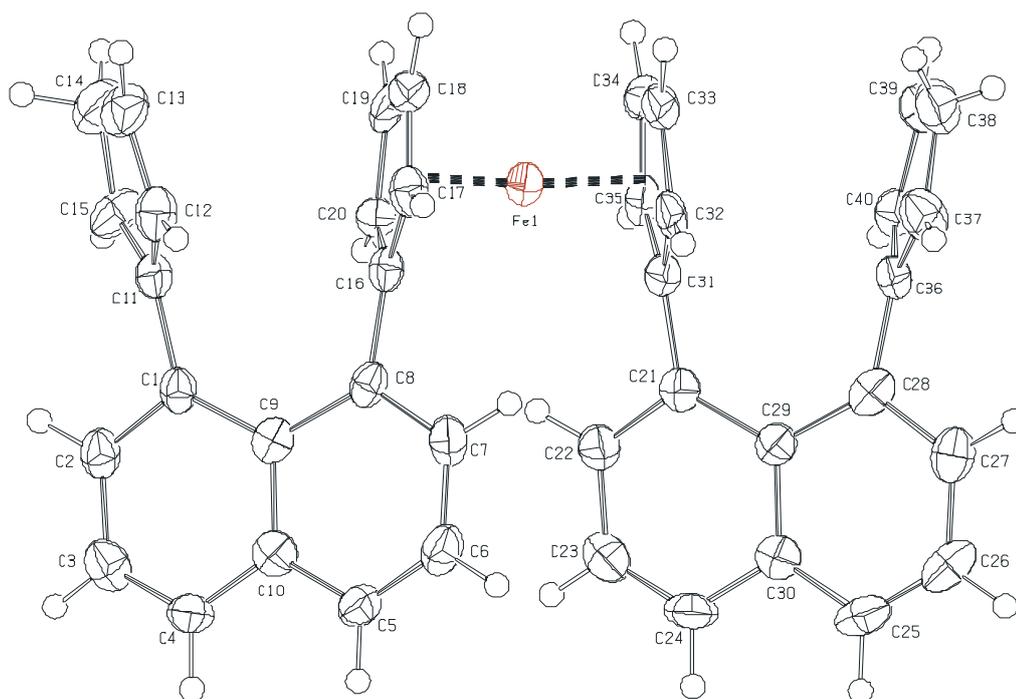


Abbildung 2-12: Molekülstruktur von 1,1'-Bis(8''-cyclopentadienyl-naphth-1''-yl)ferrocen (**14**). (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Kristalle von **14** zeigen einen Konformationswechsel von antiklinaler (Verbindung **13**) zur periplanaren Anordnung der beiden Naphthalinfragmente (Verbindung **14**). Die Cyclopentadienylreste stehen wie auch die beiden Naphthylsubstituenten nahezu ekliptisch zu einander. Die Interplanarwinkel zwischen Naphthalinebenen und Ferrocenfragment betragen $54.8(2)^\circ$ für Ebene C(31) – C(35) und $52.2(2)^\circ$ für Ebene C(16) – C(20).

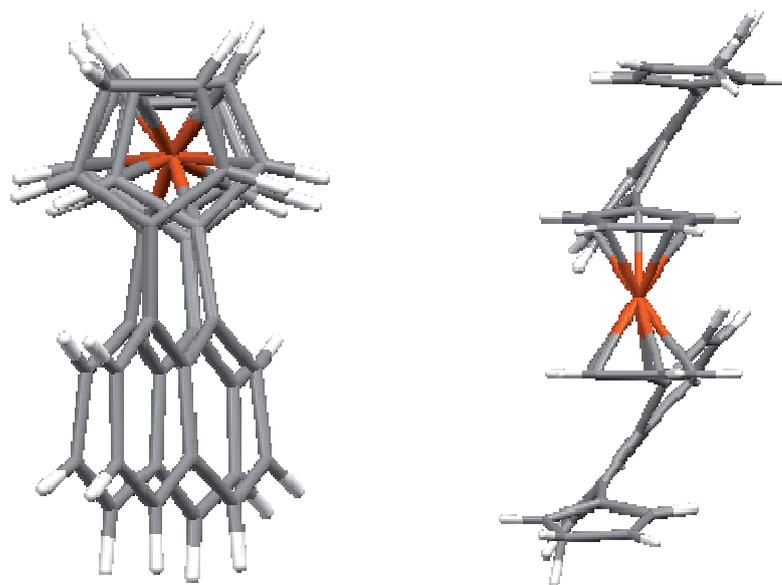
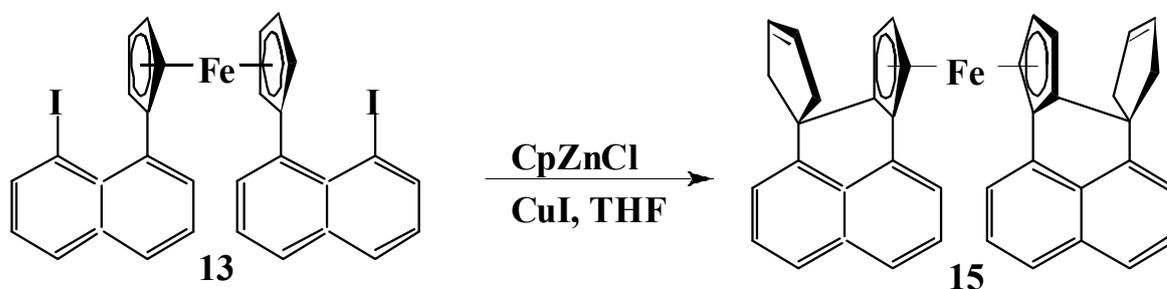


Abbildung 2-13: Blick entlang der Flächennormalen der Cp-Ebenen (links) und seitlich auf die Ferroceneinheit (rechts)

Die Versuche, den Komplex **14** noch einmal zu synthetisieren, erwiesen sich als schwierig.

Alternativ verläuft eine Reaktion, die durch radikalische intramolekulare Wasserstoffwanderung vom koordinierten Cyclopentadienyling zum freien Cp-Liganden zur Bildung eines C-C-Cyclisierungsproduktes führt (Schema 2-18).



Schema 2-18: Bildung von 1,2,1',2'-Bis(8''-cyclopenten-1'''-diyl-3'''-naphth-1''-yl)ferrocen (**15**)

Die erhaltenen Kristalle von **15** wurden durch die Einkristallstrukturanalyse untersucht. Sie liegen ebenfalls wie **14** in der periplanaren Konformation vor (Abbildung 2-14).

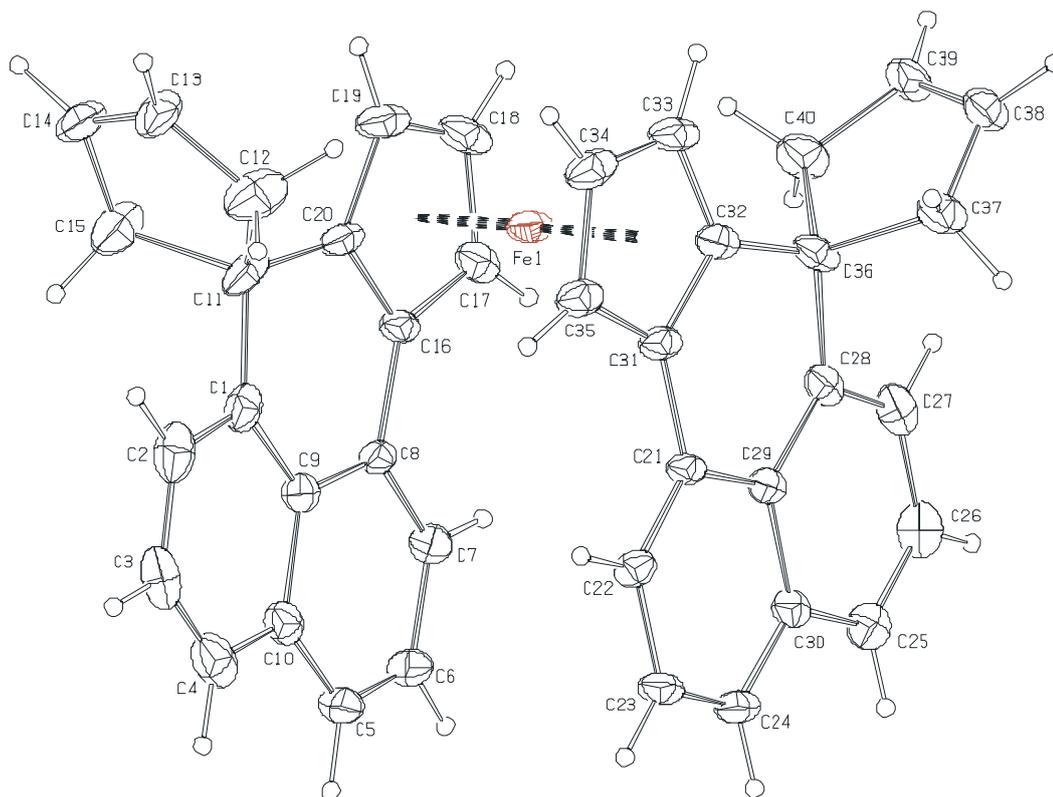


Abbildung 2-14: Molekülstruktur von 1,2,1',2'-Bis(8''-cyclopenten-1'''-diyl-3'''-naphth-1''-yl)ferrocen (**15**). (Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

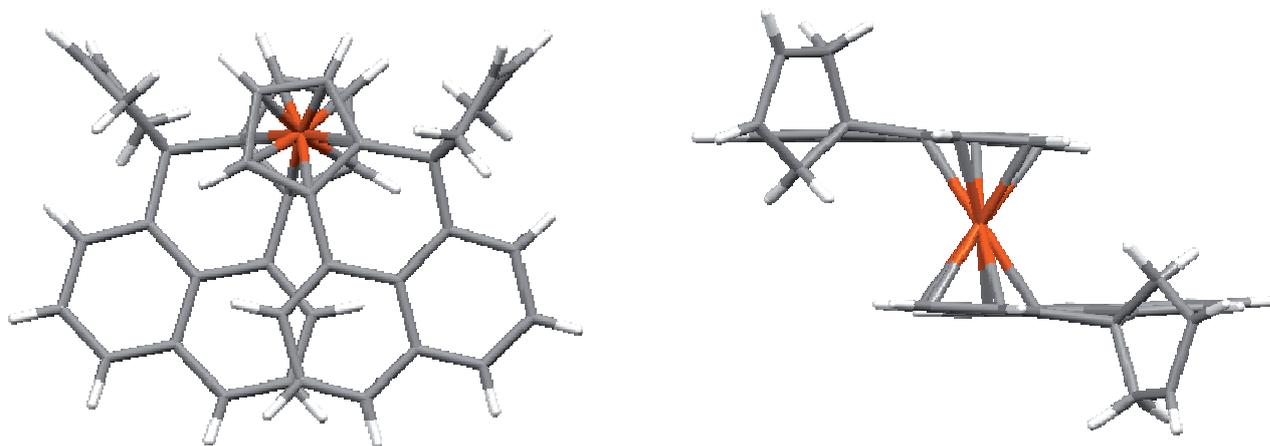


Abbildung 2-15: Blick entlang der Flächennormalen der Cp-Ebenen (links) und von oben auf die Cp-Ringe (rechts)

In der Abbildung 2-15 kann man sehen, dass die Naphthalinebenen parallel zueinander liegen und versetzt sind. Der Grund dieser Versetzung ist vermutlich die sterische Wechselwirkung von Wasserstoffatomen des Cyclopenten-Substituenten mit Ferrocen-Wasserstoffatomen.

Das Molekül besitzt keine intramolekulare Spiegelebene und auch kein Inversionszentrum, jedoch eine C_2 Achse. Es hat planare Chiralität. Diese besondere Form der planaren Chiralität wird auch als zylindrische Chiralität bezeichnet^[86]. Man sieht es am besten in der Projektion entlang der Flächennormalen der Cp-Ebenen (Abbildung 2-15). Solche planar chiralen Verbindungen können in der asymmetrischen Synthese eingesetzt werden^[87].

Die Abbildung 2-16 zeigt die räumlichen Verhältnisse der Verbindung **15**. Hierzu wurden die oben liegenden Teile des Kohlenstoffgerüsts stärker als die unteren hervorgehoben. Die in Abbildung 2-14 dargestellte Molekülstruktur repräsentiert das (S,S) – Enantiomer³, wie es auf der Abbildung 2-16 links zu sehen ist. Auf Grund der zentrischen Raumgruppe ($P2_1/n$) ist in der Elementarzelle (Abbildung 2-17) auch das andere Enantiomer (R,R) enthalten.

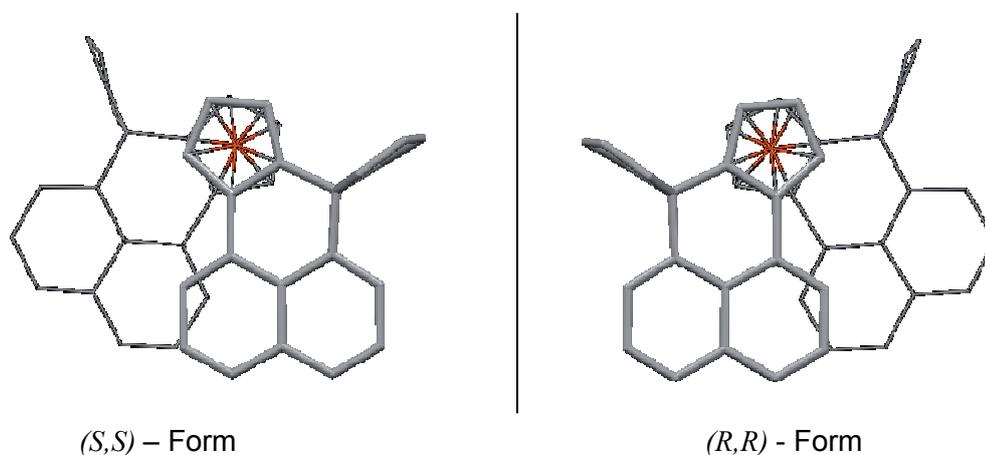


Abbildung 2-16: Bild- und Spiegelbildarstellung des Enantiomeren Paares von **15**. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgelassen.

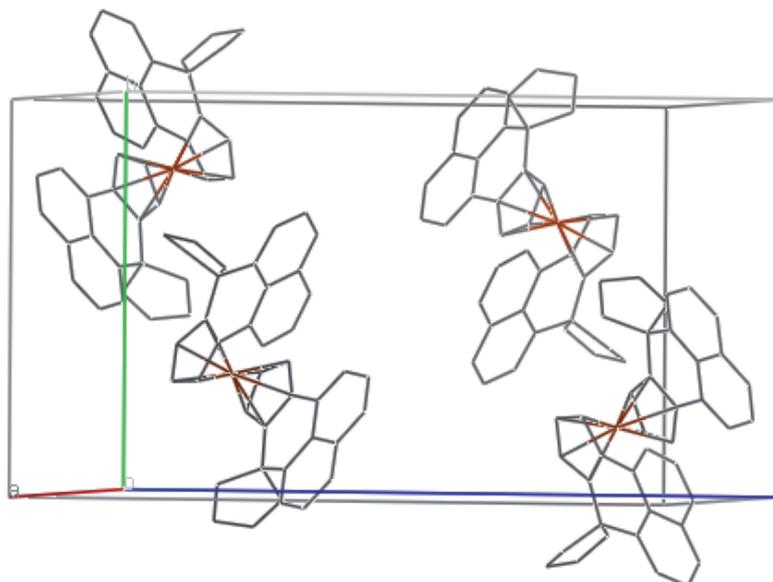
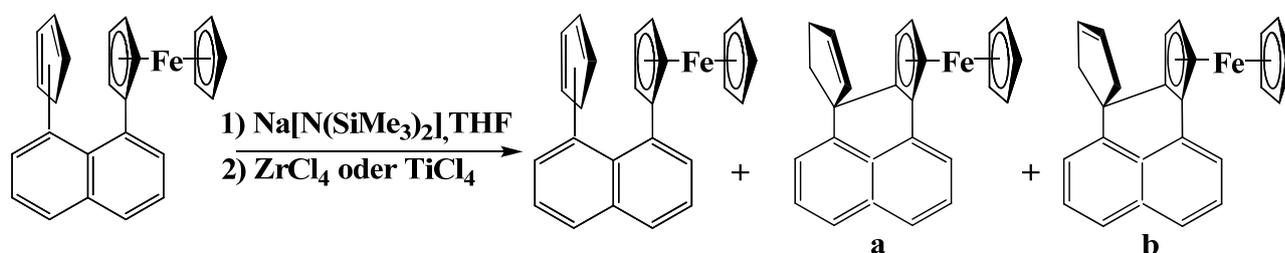


Abbildung 2-17: Elementarzelle von Verbindung **15**. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgelassen.

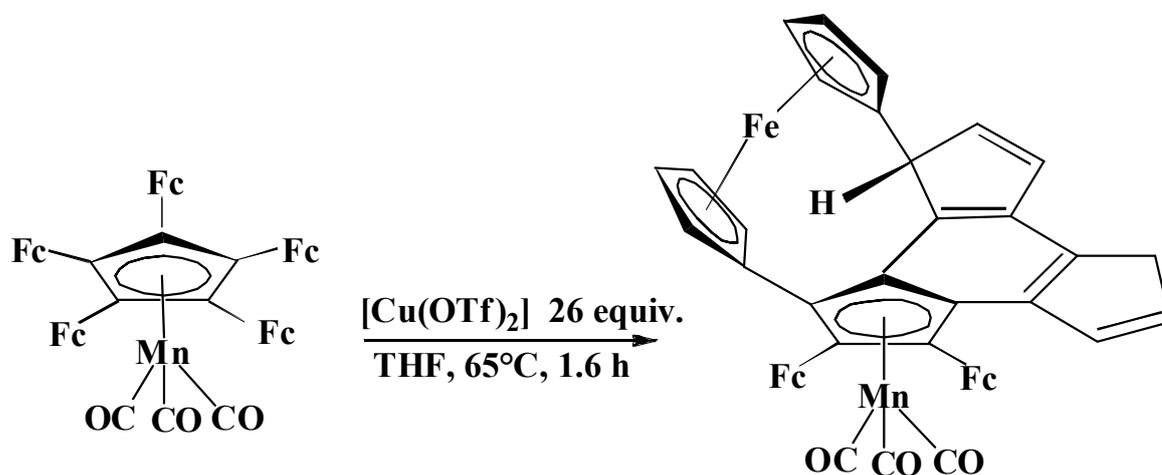
³ Nomenklaturregeln für planar chirale Ferrocenderivate^[88].

Über die Bildung vergleichbarer C-C-Cyclisierungsprodukte (a, b in Schema 2-19) wird von *Rosenblum* und Mitarbeiter^[89] berichtet. Als mögliche Gründe dafür geben sie die Hydrolyse der Salze (Zirkonium- bzw. Titantetrachlorid), aber auch Vorgänge an, die während der Aufarbeitung (die Rückprotonierung des Cyclopentadienylringes und intramolekulare Alkylierung des Ferrocenkernes) passieren konnten, haben aber dafür keinen Beweis.



Schema 2-19: Bildung von Cyclisierungsprodukten bei *Rosenblum et al.*^[89]

Eine wichtige Rolle könnte die Qualität des eingesetzten Cu-Katalysators spielen. Ist das Kupfer(I)iodid nicht einwandfrei und mit Cu(II)-Ionen verunreinigt, kann eine oxidative Cyclisierung zwischen dem freien Cyclopentadienylsubstituenten und einem benachbarten Ferrocenylfragment erfolgen. C-C-Bindungen solcher Art wurden in der Literatur beschrieben. Es wird dort die Erzeugung der C-C-Bindungen unter oxidativen Kupplungsbedingungen nach Zugabe von Cu(II)-Ionen beschrieben^[90, 91] (Schema 2-20).



Schema 2-20: Eliminierung zweier benachbarter Ferrocenylfragmente und dehydrogenative Bildung zweier C-C-Bindungen bei Umsetzung von Penta(ferrocenyl)cymantrenen mit Cu(II)-Trifluormethylsulfonat

Die Tatsache, dass die Substitution des Iod-Liganden in **13** gegen Cyclopentadienylliganden stattgefunden hat, schließt das Vorhandensein der Sauerstoff- und Wasserspuren während der

Synthese aus. Wäre dies der Fall, würde das gebildete Cyclopentadienylzinkchlorid hydrolysiert sein und die Verbindung **13** nur teilweise bzw. gar nicht zur Verbindung **14** reagieren.

Die Bildungsenergie für **14** laut semiempirischer PM3-Rechnungen⁴ mit dem Programm Spartan^[93] beträgt -14.210 kcal/mol und liegt damit deutlich höher als diese für **15** (-62.424 kcal/mol)^[94]. Damit ist die Bildung von **15** energetisch vorteilhafter als von **14**. Basierend auf diesen Daten kann vermutet werden, dass dies einer der Gründe dafür ist, dass die Verbindung **15** bevorzugter als **14** entsteht.

Die Bildung von **15** wurde nicht nur direkt nach der Synthese festgestellt. Die Umwandlung von Verbindung **14** nach **15** wurde in Einzelfällen sowie bei längerem Stehen (3 Monate) an der Luft, als auch nach Erwärmen auf ca. 50-60°C (während der Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer) beobachtet.

Tabelle 2.8: Ausgewählte Bindungslängen von **14** und **15** in pm:

	14	15		14	15
Fe(1) – C(16)	208.7(4)	204.9(3)	Fe(1) – C(31)	210.6(4)	205.5(3)
Fe(1) – C(17)	203.3(4)	204.0(4)	Fe(1) – C(32)	206.0(4)	204.9(4)
Fe(1) – C(18)	203.0(4)	203.8(4)	Fe(1) – C(33)	202.5(3)	203.6(4)
Fe(1) – C(19)	204.9(3)	203.6(4)	Fe(1) – C(34)	203.4(4)	203.8(4)
Fe(1) – C(20)	205.7(3)	204.6(4)	Fe(1) – C(35)	204.1(4)	203.5(4)
C(1) – C(11)	147.5(5)	150.6(5)	C(28) – C(36)	147.6(5)	153.8(5)
C(8) – C(16)	148.5(5)	146.8(4)	C(21) – C(31)	148.0(5)	146.3(5)
C(11) – C(12)	139.6(5)	154.2(5)	C(36) – C(37)	140.7(5)	154.4(5)
C(12) – C(13)	139.4(5)	138.7(5)	C(37) – C(38)	147.1(6)	135.6(5)
C(13) – C(14)	142.2(6)	148.8(5)	C(38) – C(39)	139.1(6)	148.0(5)
C(14) – C(15)	146.0(6)	141.3(5)	C(39) – C(40)	141.1(5)	143.1(5)
C(11) – C(15)	140.3(5)	155.2(5)	C(36) – C(40)	141.6(5)	155.1(5)
C(11) – C(20)		149.4(6)	C(31) – C(32)		141.0(5)
C(16) – C(20)		141.8(5)	C(32) – C(36)		150.1(5)

In der Tabelle 2.8 sind ausgewählte Bindungslängen von **14** und **15** aufgelistet. Die Eisen-Kohlenstoff-Bindungsabstände von **14** weichen von denen in Ferrocen ($d(\text{Fe} - \text{C}) = 204 \text{ pm}$) kaum ab^[65, 95], mit Ausnahme der Bindungen Fe(1) – C(16) (208.7 pm) und Fe(1) – C(31) (210.6 pm), die vermutlich aus sterischen Gründen sichtlich länger sind.

⁴ PM3D-Modell (Parametric Method 3) ist eine Weiterentwicklung der MNDO-Methode (Modified Neglect of Diatomic Overlap) mit optimierter Parametrisierung^[92].

Eine ähnliche Tendenz ist auch in der Struktur der Verbindung **11**, untersucht von *Malessa*, im Vergleich zu Verbindung **14** zu beobachten, welche die gleichen Bindungsarten zeigt^[53]. Die Bindungen Fe(1) – C(16) und Fe(1) – C(31) in **14** sind jedoch noch etwas länger als der entsprechende Abstand in **11** (207.8 pm), was auf den sterischen Einfluss des zweiten Naphthalingerüsts zurückzuführen ist.

Die C-C-Bindungslängen im Cyclopentadienylfragment in **11**, die zwischen 140.7 und 148.1 pm liegen, unterscheiden sich von denen in **14** nur geringfügig. Die Bindung C(14)-C(15) liegt mit 146.0 pm der Einfachbindungslänge von 150.2 pm^[53] am nächsten. Die Wasserstoffatome bei sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen befinden sich distal bezüglich des C-Atoms des Cyclopentadienylringes an C(14) und C(38), das die Bindung zum Naphthalin zeigt. Dieses Isomer scheint eines der stabilsten zu sein und wird als einziges erhalten, was auch im ¹H-NMR-Spektrum zu sehen ist (s. Anhang).

Zwischen den Verbindungen **14** und **15** treten deutliche Unterschiede in den Bindungslängen Fe(1) – C(16) und Fe(1) – C(31) auf: sie sind bei **15** um 5 pm kürzer. Das lässt sich durch die Bildung des polyzyklischen Systems mit drei anelierten sechsgliedrigen Ringen erklären. Die Änderungen der Bindungslängen in der Cyclopentadienyleinheit von **15** sind ebenfalls damit verbunden.

Tabelle 2.9: Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **14** und **15**:

	14	15		14	15
C(11) – C(15) – C(14)	106.5(4)	110.0(4)	C(38) – C(37) – C(36)	105.8(4)	111.8(4)
C(15) – C(14) – C(13)	107.5(5)	107.5(4)	C(39) – C(38) – C(37)	107.8(5)	109.5(4)
C(14) – C(13) – C(12)	107.2(4)	107.6(4)	C(40) – C(39) – C(38)	109.1(5)	107.8(3)
C(11) – C(12) – C(13)	110.1(4)	112.9(4)	C(36) – C(40) – C(39)	107.7(4)	109.7(3)
C(12) – C(11) – C(15)	108.7(4)	99.2(4)	C(37) – C(36) – C(40)	109.4(4)	100.2(3)
C(1) – C(11) – C(15)	124.5(4)	110.2(4)	C(28) – C(36) – C(37)	124.5(4)	110.0(4)
C(20) – C(11) – C(15)		109.2(4)	C(32) – C(36) – C(37)		109.0(4)
C(12) – C(11) – C(20)		112.6(4)	C(32) – C(36) – C(40)		113.2(4)

Die Bindungswinkel in **14** und **15** (Tabelle 2.9) sind trotz der annähernden C₂-Symmetrie nicht absolut gleich. In einzelnen Fällen liegt der Unterschied bei 3° bis 2°, was sich durch die Packungseffekte erklären lässt.

Tabelle 2.10: Bindungswinkel [°] im sechsgliedrigen Ring von **10** links und **15** rechts:

10		15	
C(9) – C(1) – C(11)	114.93(12)	C(9) – C(1) – C(11)	122.5(4)
C(1) – C(11) – C(19)	108.56(11)	C(20) – C(11) – C(1)	111.1(4)
C(8) – C(9) – C(1)	120.38(12)	C(1) – C(9) – C(8)	122.8(4)
C(9) – C(8) – C(20)	119.47(12)	C(9) – C(8) – C(16)	117.9(3)
C(8) – C(20) – C(19)	112.82(12)	C(20) – C(16) – C(8)	119.6(4)
C(20) – C(19) – C(11)	98.51(11)	C(16) – C(20) – C(11)	124.1(4)

Die Bindungswinkel der beiden Verbindungen (Tabelle 2.10) weichen von denen unsubstituierter sechsgliedriger Ringe (120°) erwartungsgemäß ab. In **15** liegen die Werte im Vergleich zu **10** dem Benzol am nächsten.

2.1.3.3 Umsetzung von 1,1'-Bis(8''-cyclopentadienylnaphth-1''-yl)ferrocen (**14**) mit Donoren zu Dreikernkomplexen

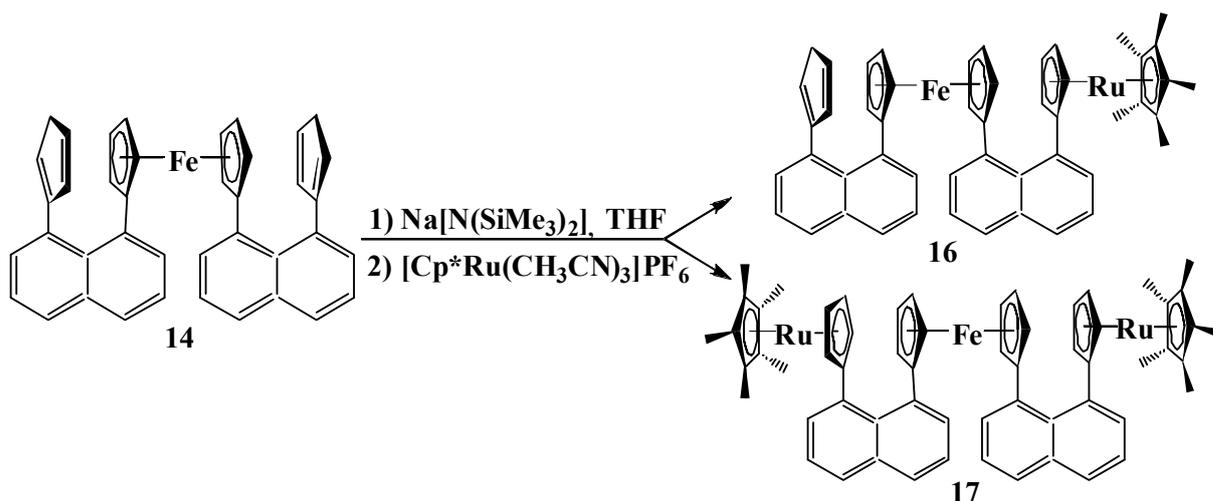
Die Bisnaphthalinderivate sollten ebenso wie Mononaphthalinderivate zu dipolar gestapelten organometallischen Sandwich-Komplexen umgesetzt werden.

Zunächst sollte auf die Verbindung **14** ein Cyclopentadienyl-Metall-Fragment übertragen werden. Dafür wurde sie zuerst mit der Base Na[N(SiMe₃)₂] im Verhältnis 1:1 deprotoniert und dann mit den Donoren [Cp**Ru*(NCMe)₃]PF₆, [Cp*Ru*(NCMe)₃]PF₆ bzw. [Cb**Co*(NCMe)₃]PF₆ umgesetzt. Die Synthese von monosubstituierten Bisnaphthalinderivaten erwies sich als äußerst schwierig, da zusätzlich noch die Bildung von disubstituierten Bisnaphthalinderivaten und weiteren Nebenprodukten erfolgte. Die Kristallzüchtung von Komplexen **17**, **19**, **20** hat nicht zum Erfolg geführt: Die kleineren Kristalle waren nicht messbar, die größeren waren keine Einkristalle mehr.

2.1.3.4 Synthese mono- und disubstituierter Cp*-Bisnaphthalinderivate

1,1'-Bis(8''-cyclopentadienylnaphth-1''-yl)ferrocen (**14**) wurde in THF gelöst und bei 0°C innerhalb einer Stunde im Verhältnis 1:1 deprotoniert. Anschließend wurde Tris(acetonitril)(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)-hexafluorophosphat bei –90°C hinzugefügt. Nach etwa 24 Stunden wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet.

Trotz des im Unterschuss eingesetzten Donors entstand neben der monosubstituierten Verbindung **16** auch die disubstituierte Verbindung **17** (Schema 2-21). Theoretisch, laut den eingesetzten Mengen, sollte unvollständig reagiertes Edukt **14** übrig bleiben. Jedoch konnte dieses nicht festgestellt werden.

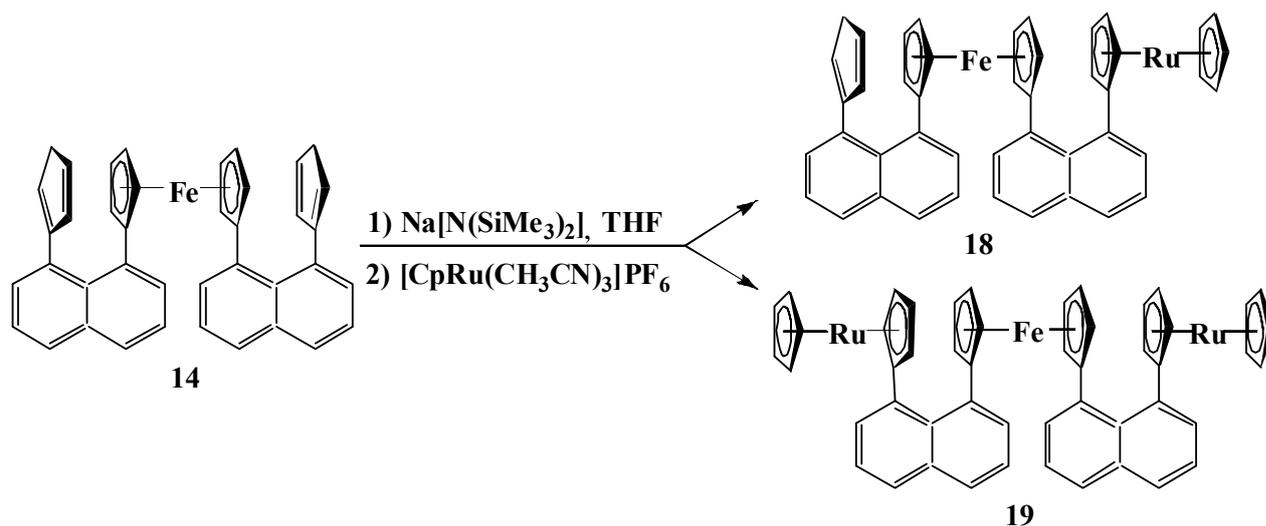


Schema 2-21: Synthese von 1-(8''-Cyclopentadienyl-naphth-1''-yl)-1'-[η^5 -(8'''-cyclopentadiendiyl-naphth-1'''-yl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)]ferrocen (**16**) und 1,1'-Bis[η^5 -(8''-cyclopentadiendiyl-naphth-1''-yl)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)]ferrocen (**17**)

2.1.3.5 Synthese mono- und disubstituierter Cp-Bisnaphthalinderivate

Wie im Abschnitt 2.1.3.4. beschrieben, wurde die Verbindung **14** auch mit Tris(acetonitril)(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium(II)-hexafluorophosphat versetzt.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch die Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, 5% Wasser) in Hexan : Toluol (10:2.5) wurden fünf Fraktionen mit den R_f-Werten von 0.74, 0.60, 0.49, 0.38, 0.26 gesammelt. Leider konnten nur zwei davon identifiziert werden: bei der 4. und 5. Fraktionen handelte es sich entsprechend um die mono- und disubstituierte Verbindungen **18** und **19** (Schema 2-22).

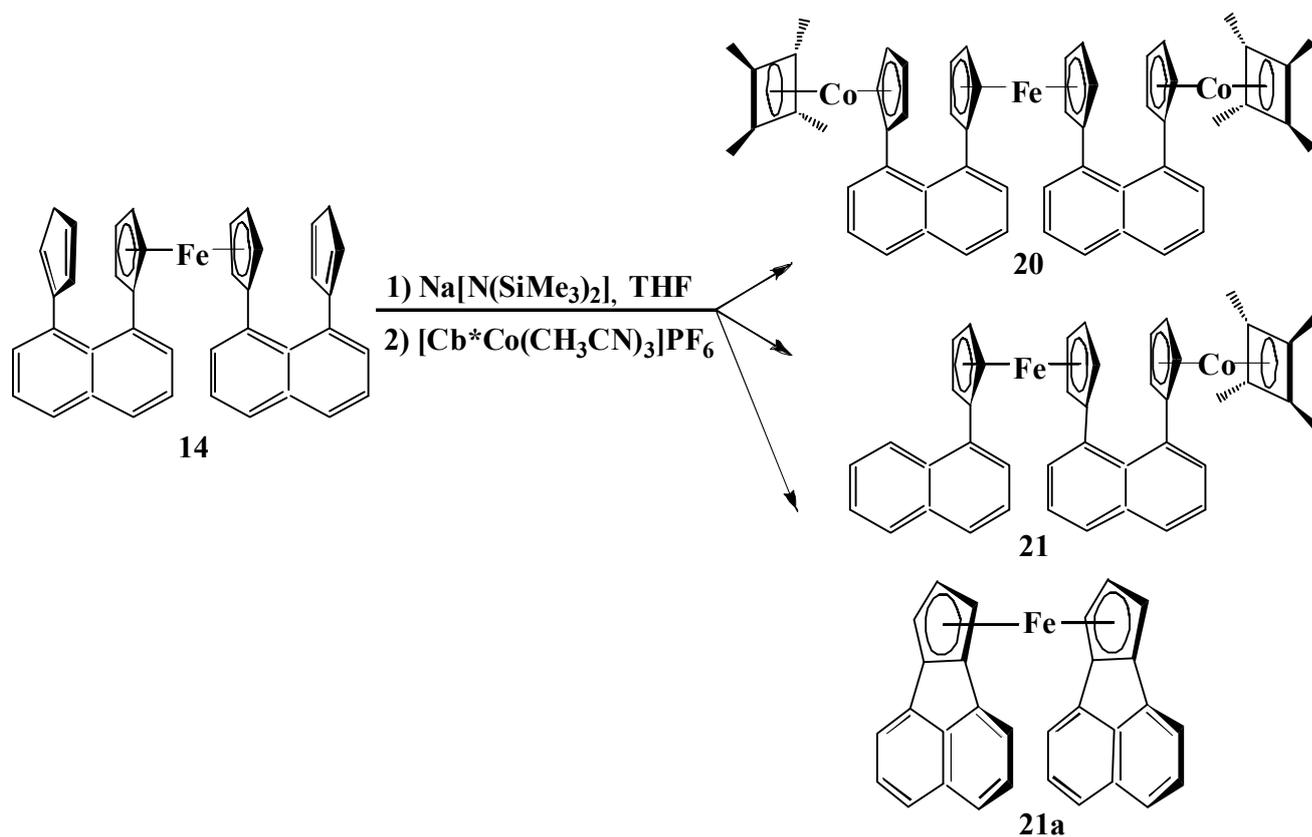


Schema 2-22: Synthese von 1-(8''-Cyclopentadienyl-naphth-1''-yl)-1'-[η^5 -(8'''-cyclopentadiendiyl-naphth-1'''-yl)(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium(II)]ferrocen (**18**) und 1,1'-Bis[η^5 -(8''-cyclopentadiendiyl-naphth-1''-yl)]ruthenium(II)]ferrocen (**19**)

2.1.3.6 Synthese mono- und disubstituierter Cb*-Bisnaphthalinderivate

Die Reaktionsbedingungen für die Synthese von Halbsandwichkomplexen mit Tris(acetonitril)(η^4 -tetramethylcyclobutadien)cobalt(I)-hexafluorophosphat basieren auf denen, die mit dem Eisen-Komplex ([Cp*Fe(MeCN)₃]PF₆) durchgeführt wurden^[96]. Deshalb wurden bei der Synthese die gleichen Arbeitsvorschriften gewählt, wie unter Referenz 77 beschrieben.

Bei dem Versuch das Bisnaphthalinderivat **14** mit [Cb*Co(MeCN)₃]PF₆ umzusetzen, wurden während der Aufarbeitung durch die Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, 5% Wasser) in Hexan : Dichlormethan (4.4:0.6) drei Fraktionen isoliert. Das ¹H-NMR-Spektrum der ersten Fraktion wies ein symmetrisch disubstituiertes Produkt (**20**) nach (Schema 2-23). Die zweite Fraktion zeigte kein monosubstituiertes Produkt und wurde nicht weiter identifiziert. Das ¹H-NMR-Spektrum dritter Fraktion gab Hinweis auf die Bildung von **21**.



Schema 2-23: Bildung von 1,1'-Bis[(η^4 -tetramethylcyclobutadien){ η^5 -(8''-cyclopentadienyl)naphth-1''-yl}]cobalt(I)ferrocen (**20**) und Nebenprodukte 1-(naphth-1''-yl)-1'-[η^4 -(8'''-tetramethylcyclobutadien)(η^5 -cyclopentadienyl)naphth-1'''-yl]cobalt(I)ferrocen (**21**), 1,1',2,2'-Bis(perinaphthyl)ferrocen (**21a**)

Es wurde noch keine Erklärung gefunden, weshalb bei dieser Reaktion kein monosubstituiertes Produkt entsteht. Theoretisch sollte die Verbindung **14** unter denselben Bedingungen zum ähnlichen Produktgemisch führen, wie in Schemata 2-21 und 2-22 gezeigt wurde.

Über die genauen Gründe und Mechanismen für die Entstehung der Verbindung **21a**, die während der Säulenchromatographie isoliert wurde, kann keine sichere Aussage getroffen werden. Auf Grund unzureichender Menge konnte die Verbindung **21a** nicht ausreichend charakterisiert werden.

Die Verbindung **21a** wurde durch Kristallstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 2-18).

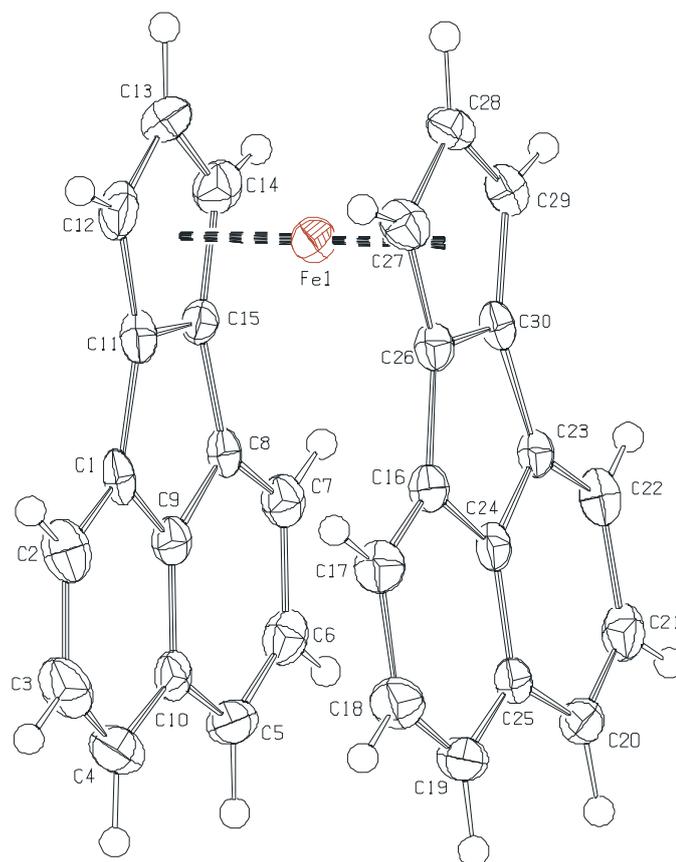


Abbildung 2-18: Molekülstruktur von 1,1',2,2'-Bis(perinaphthyl)ferrocen (**21a**)

Anhand der Molekülstruktur kann man erkennen, dass die Cp-Ringe ekliptisch zueinander stehen. Das Molekül besitzt nahezu C_{2v} -Symmetrie. Die Naphthalinringe liegen nicht exakt parallel zueinander, sondern leicht nach außen gedreht, was auch in der Elementarzelle (Abbildung 2-19) zu sehen ist.

Dieses Acenaphthylenderivat zeigt keine Fluoreszenz, welche für diese Stoffklasse typisch ist.

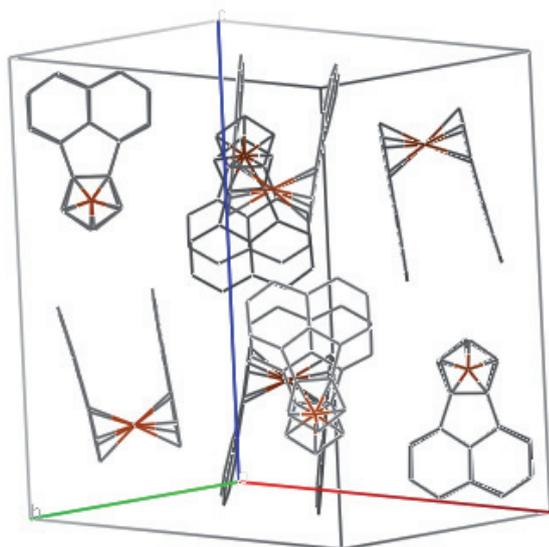


Abbildung 2-19: Elementarzelle von **21a**. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgelassen.

In der Tabelle 2.11 sind die ausgewählten Bindungslängen von **21a** aufgelistet. Die Eisen-Kohlenstoff-Bindungslängen, ausgenommen Fe(1) – C(30), stimmen mit den für Ferrocen gefundenen (200.9 – 205.4 pm) überein^[95].

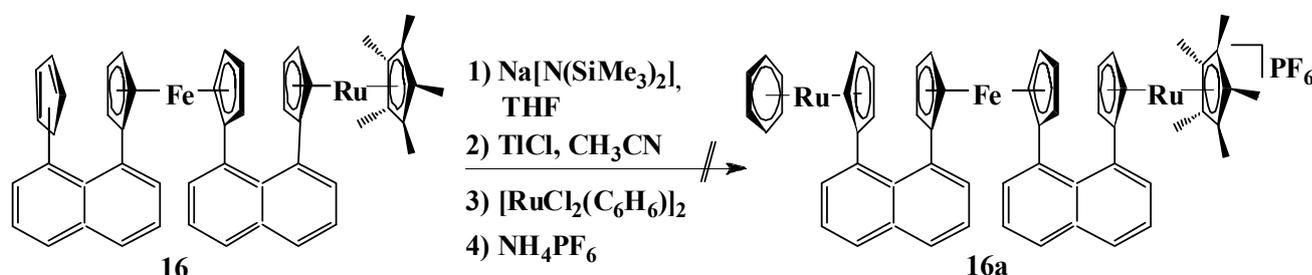
Tabelle 2.11: Ausgewählte Bindungslängen von **21a** in pm:

C(1) – C(11)	147.4(3)	Fe(1) – C(11)	204.6(3)
C(8) – C(15)	147.1(3)	Fe(1) – C(12)	204.0(3)
C(11) – C(15)	143.2(3)	Fe(1) – C(13)	202.7(3)
C(11) – C(12)	141.6(3)	Fe(1) – C(14)	204.1(3)
C(12) – C(13)	142.1(3)	Fe(1) – C(15)	204.4(3)
C(13) – C(14)	141.9(3)	Fe(1) – C(26)	205.6(3)
C(14) – C(15)	141.6(3)	Fe(1) – C(27)	203.5(3)
C(16) – C(26)	147.4(3)	Fe(1) – C(28)	201.5(3)
C(23) – C(30)	147.7(3)	Fe(1) – C(29)	204.3(3)
C(26) – C(30)	142.9(3)	Fe(1) – C(30)	206.6(3)

2.1.3.7 Synthese monokationischer dipolarer Bisnaphthalinderivate mit unterschiedlichen neutralen Sandwicheinheiten

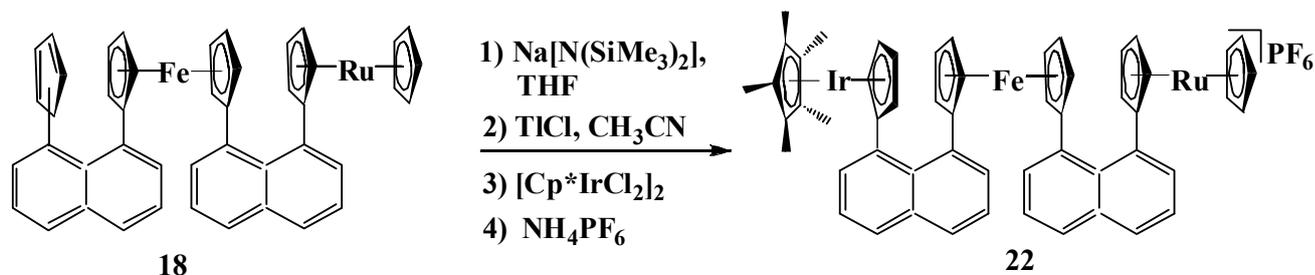
Die monosubstituierten Bisnaphthalinverbindungen **16** und **18** wurden mit Akzeptorgruppen enthaltenen Halbsandwichmetallkomplexen umgesetzt.

Die Verbindung **16** wurde nach derselben Vorschrift wie zur Synthese von **9** (vgl. Schema 2-9) behandelt. Die Einführung des Akzeptors mit TiCl₄ in Acetonitril gelang nicht (Schema 2-24). Es wurde ein Naphthalinderivat erhalten, dessen genaue Struktur nicht identifiziert werden konnte.



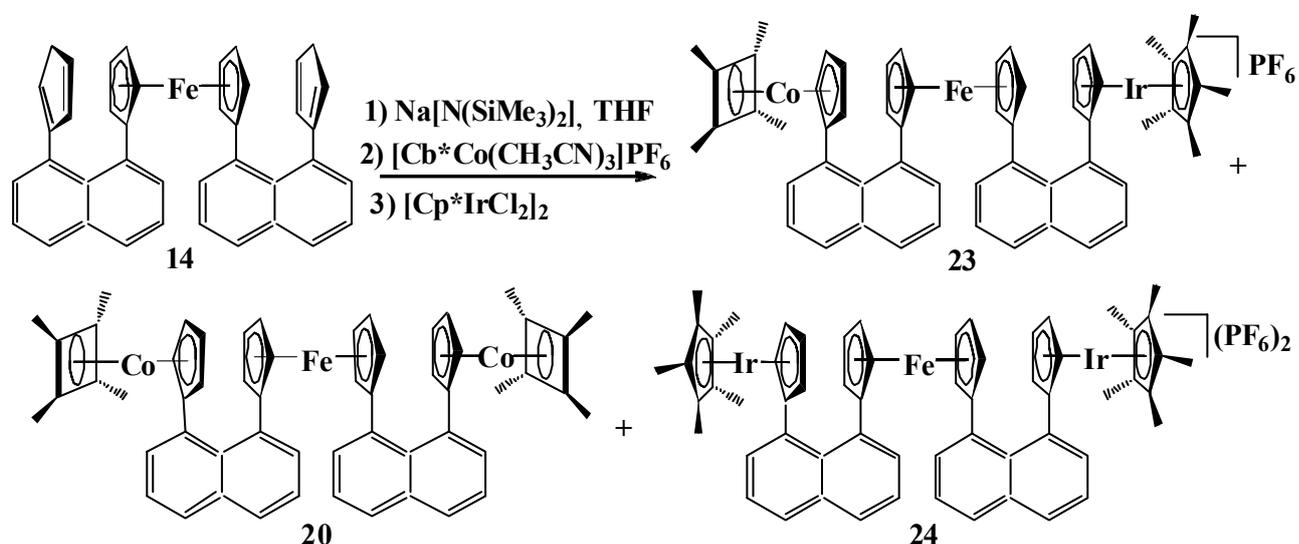
Schema 2-24: Versuch zur Synthese von 1-[η⁵-(8''-Pentamethylcyclopentadienyl)(η⁵-cyclopentadiendiyl)naphth-1''-yl] ruthenium(II)-1'-[η⁶-(8'''-benzol)(η⁵-cyclopentadiendiyl)naphth-1'''-yl]ruthenium-(III)]ferrocen-hexafluorophosphat (**16a**)

Bei der Verbindung **18** wurde der Syntheseweg nicht geändert und ebenso wie bei der Synthese von **9** die erste Variante verwendet. Als Akzeptor wurde (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)-iridium(III)chlorid Dimer eingesetzt (Schema 2-25). Auf Grund kleiner Menge und unzureichender Reinheit des Eduktes **18** konnte in diesem Versuch nur gezeigt werden, dass die gewünschte Reaktion stattgefunden hat.



Schema 2-25: Übertragung des Akzeptorfragmentes

Basierend auf der Erkenntnis, dass bei der Monosubstitution von Bisnaphthalinderivaten trotz eines Äquivalentes der eingesetzten Base ($\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$) eine doppelte Funktionalisierung stattgefunden hat, wurde eine neue Syntheseart erfolgreich durchgeführt (Schema 2-26).



Schema 2-26: Synthese von Zielverbindung **23**

Hierfür wurde nach der Deprotonierung ein Feststoffgemisch aus Donor (Cobalt-Komplex) und Akzeptor (Iridium-Komplex) bei -90°C dazugegeben. Auf diese Weise wurde erreicht, dass die beiden Substituenten gleichzeitig in der Reaktionslösung vorlagen. Das sollte die Bildung dipolar gestapelter Bisnaphthalinderivate fördern. Und tatsächlich konnte das gewünschte Produkt erhalten werden. Wie erwartet, sind auch die symmetrischen Verbindungen **20** und **24** entstanden. Deren

Ausbeuten beliefen sich auf 8 % und 15 % entsprechend. Die Isolierung von **23** erfolgte auf Aluminiumoxid als stationäre Phase, desaktiviert mit 5 % Wasser. Als Laufmittel wurde zunächst Hexan : DCM (9:1) gewählt, um die Nebenprodukte, unter anderem auch **20**, zu entfernen. Danach wurde mit reinem DCM weiter gearbeitet und anschließend mit Ethylacetat das Monokation **23** und das Dikation **24** eluiert. Jedoch bedurfte das Produkt **23** einer weiteren Reinigung. Nach der dünnschichtchromatographischen Untersuchung hat sich herausgestellt, dass das Kieselgel besser die Verunreinigungen abtrennt. Auf der Säule blieb jedoch das Produkt **23** hängen. Man konnte die kleinen Mengen vom Produkt mit Methanol eluieren, so dass die Ausbeute nur 10 % betrug. Das noch Produkt enthaltene Kieselgel wurde mit angewärmten auf ca. 40°C DMSO extrahiert, wobei etwas verunreinigtes Produkt gewonnen werden konnte.

Die symmetrisch gebauten Chromophore mit „push-push“-Endgruppen (**17**, **19**, **20**) und „pull-pull“-Fragmenten (**24**) sind interessante Kandidaten für zwei-Photonen-Absorption-Messungen. Die nichtlineare Absorption im sichtbaren Bereich (532 und 600 nm) wurde bei D- π -D sowie A- π -A Systemen bereits gemessen und mögliche intramolekulare (periphery-to-core) und periphery-to-periphery Elektronenübergänge sind in der Arbeitsgruppe *M. Blanchard-Desce* untersucht worden^[97]. Die „push-push“-Derivate zeigten bei gleicher π -Brücke etwas besseres nichtlineares Verhalten als Bis-Akzeptor-Verbindungen.

2.1.4 NLO-Eigenschaften

Die NLO-Messungen konnten nur an einem dipolar gestapelten organometallischen Sandwich-Komplex **6** durchgeführt werden.

Die Verbindung **6** wurde mit der HRS-Methode gemessen, indem man sie in Methylenchlorid löste und mit dem Nd:YAG-Laser bei Anregung mit $\lambda = 1064$ nm bestrahlte. Dabei konnte kein NLO-Effekt festgestellt werden.

Die monokationische Verbindung **6** kristallisiert in der zentrischen Raumgruppe $P2_1/n$, daher lassen sich die Kristalle nicht direkt für praktische Anwendungen, wie die Frequenzverdopplung verwenden.

Verbindung **9** konnte auf Grund kleiner Mengen, die mit schlechten Ausbeuten und zusätzlichen Verlusten bei der Aufarbeitung zusammenhing, nicht gemessen werden.

Bei dem monokationischen Bisnaphthalinderivat **23** wurde trotz Aufbewahrung unter Stickstoff eine Zersetzung innerhalb eines Monats durch ¹H-NMR-Untersuchung festgestellt.

2.1.5 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie ist eine potentiodynamische Messmethode der elektroanalytischen Chemie. Sie dient zur Ermittlung thermodynamischer wie kinetischer Größen heterogener Elektronentransferreaktionen. Darüber hinaus können homogene chemische Folgereaktionen detektiert und ihre Kinetik untersucht werden^[98].

Alle Cyclovoltammogramme wurden bei RT mit (n-Bu₄N)PF₆ (0.4 M) als Leitsalz und Ferrocen als Referenz in Dichlormethan aufgenommen. In der Tabelle 2.12 sind die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Messungen (Genauigkeit ± 0.005 V) zusammengefasst.

Tabelle 2.12: Redoxpotentiale in CH₂Cl₂ in [V] gegen Ferrocen:

Verbindung	E _{1/2}	E _{1/2}	E _{pa1} / E _{pa2}	E _{pc}
13 ^a	0.004	-	1.105 / 1.081	-
14 ^a	-0.031	-	1.013	-
19 ^a	-0.116	0.454	-	-
17 ^a	-0.175	0.221 ^c	-	-
20 ^a	-0.202	0.067 ^c	0.478	-
23 ^b	0.022	-	-	-
24 ^b	0.047	-	-	-1.839

a) Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s; (Ag/AgPF₆)-Elektrode als Referenzelektrode

b) Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s; Pt-Elektrode als Referenzelektrode

c) quasireversible Oxidation

Bei den durchgeführten elektrochemischen Untersuchungen (s. Anhang) wurden die Halbstufenpotentiale E_{1/2} für die Oxidation des Ferrocenfragments ermittelt (Tabelle 2.12) und in der Abbildung 2-20 anschaulich dargestellt. Je positiver das Halbstufenpotential ist, desto schwerer erfolgt die Oxidation des Eisenzentrums. Dabei werden die Redoxprozesse von der Natur der terminalen Funktionen beeinflusst.

Der negative I-Effekt des Iod-Atoms in **13** ist höher als der von den ungesättigten Gruppen des Cp-Ringes in **14**. Die größere Akzeptorstärke bei Halogenverbindung **13** erschwert die Oxidation der Ferroceneinheit. Bei Verbindung **17** tragen positive Induktions- und Polarisierbarkeitseffekte der Methylgruppen im Vergleich zu **19** zur besseren Oxidierbarkeit des Eisenatoms bei und verändern den Halbstufenpotential um 59 mV.

Auch die Natur der Übergangsmetalle beeinflusst das Halbstufenpotential. Die steigende Polarisierbarkeit von Ru zum Co lässt das Halbstufenpotential von **17** zu **20** kleiner werden. Die zusätzliche positive Ladung am Iridium gibt von **20** nach **23** einen Sprung von 224 mV. Der Unterschied zwischen **23** und **24** beruht auf der steigenden Akzeptorstärke von Mono- zum Dikation. Für Cobalt (Verbindung **20**) sind zwei Oxidationspotenziale zu sehen. Oxidation der beiden Metallatome Eisen(II) zum Eisen(III) und Co(I) zum Co(II) liegt im Potentialbereich von 0 V bis 1.2 V im Verhältnis 1:2. Für Iridium konnte ein Reduktionspotential innerhalb des zugänglichen Messbereichs nur für Verbindung **24** gemessen werden.

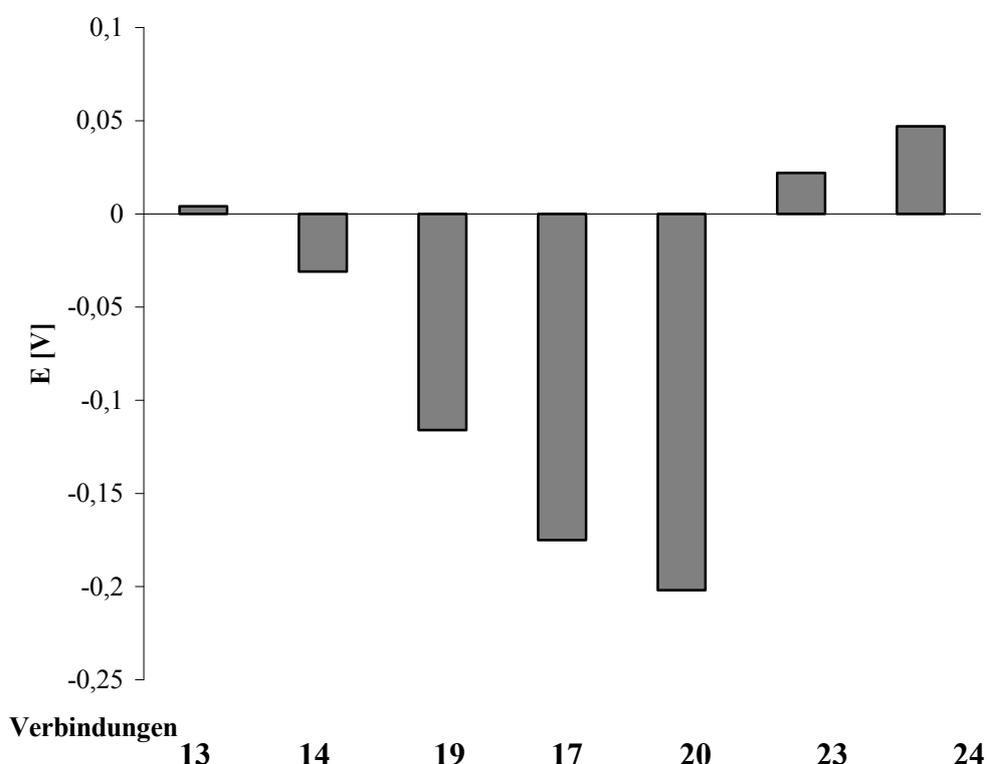


Abbildung 2-20: Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ für die Oxidation des Ferrocenfragments vs. $[\text{FeCp}_2] / [\text{FeCp}_2]^+$

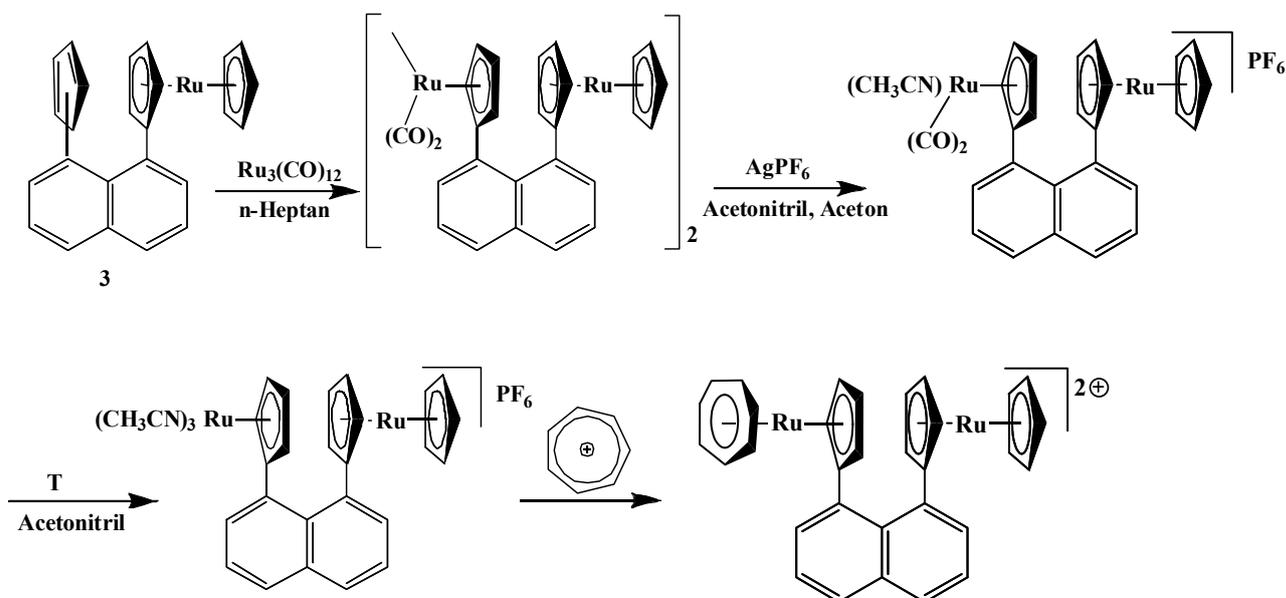
2.2 Dikationische Komplexe

Neben der Verlängerung des Dipols durch Bildung gestapelter Sandwicheinheiten war ein weiterer Ansatz, die Verstärkung des Dipols durch Bildung dikationischer Sandwicheinheiten benachbart zu neutralen Sandwicheinheiten, um einen messbaren SHG-Effekt zu erzielen. Dieser Teil der experimentellen Arbeit beschreibt die Versuche zur Synthese der dikationischen Komplexe.

Dikationische Sandwichkomplexe sind von Ruthenium als $\text{Di}(\eta^6\text{-benzol})\text{ruthenium(II)}$ - und $(\eta^7\text{-Cycloheptatrienylum})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ruthenium(II)}$ -Dikationen bekannt. Letztere sind in der Arbeitsgruppe *Heck* mit Erfolg in „through-bond“-NLO-Chromophoren eingesetzt worden^[99,100,101].

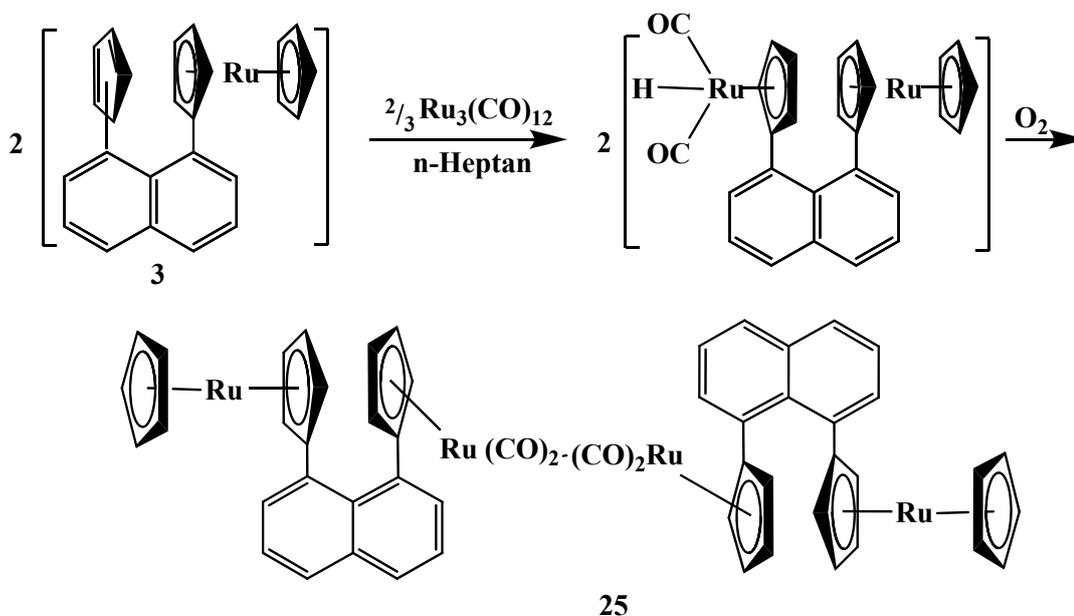
2.2.1 Komplex mit dem Tropyliumligand

Erste Versuche $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}]^{2+}$ in „trough-space“ NLO-Chromophoren einzusetzen, sind bei *M. Malessa* beschrieben^[53]. Ausgehend von **11** wird durch die Umsetzung mit Trirutheniumdodecacarbonyl in Heptan ein Tetracarbonyl-Komplex erhalten. Der weitere Versuch die Ru-Ru-Bindung mit AgPF_6 zu spalten, führt zur Oxidation der Ferrocenylfragmente, worauf die spektroskopischen und elektrochemischen Untersuchungen hinweisen. In dieser Arbeit sollte dieser Versuch mit Ruthenocenyl-Fragmenten wiederholt werden. Das Schema 2-27 zeigt einen theoretischen Weg zur Synthese des Komplexes mit dem Tropyliumliganden.



Schema 2-27: Vorgeschlagene Synthese zur Darstellung des dikationischen Komplexes

Bei dem ersten Schritt wird die Verbindung **3** mit Trirutheniumdodecacarbonyl in Heptan versetzt^[102]. Nach chromatographischer Reinigung über Aluminiumoxid bekommt man zwei Fraktionen. In der ersten Fraktion wird ein ruthenocenhaltiges Naphthalinderivat mit Carbonylbanden nachgewiesen. Die zweite Fraktion enthält Bis[dicarbonyl $\{\eta^5\text{-(8-ruthenocenylnaphth-1-yl)cyclopentadiendiyl}\}$ ruthenium] (**25**) als rotbraunes Pulver (Schema 2-28).



Schema 2-28: Synthese von Bis[dicarbonyl{ η^5 -(8-ruthenocenylnaphth-1-yl)cyclopentadiendiyl}-ruthenium] (**25**)

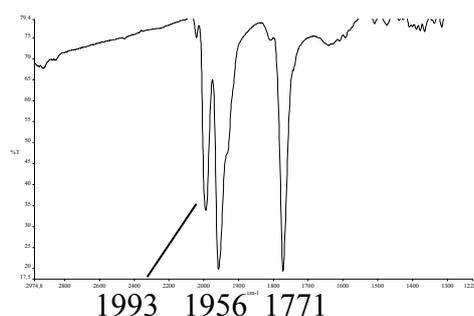


Abbildung 2-21: IR -Spektrum im $\nu(\text{CO})$ - Bereich der zweiten Fraktion

Das IR-Spektrum (KBr-Pressling) zeigt die Carbonylbanden von der Verbindung **25** (Abbildung 2-21).

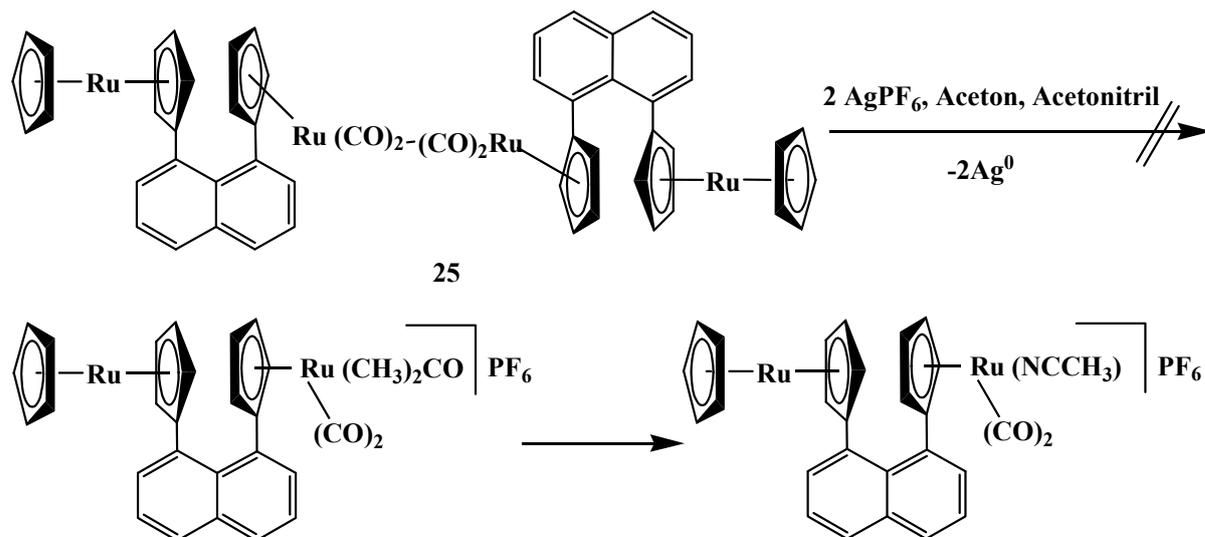
Die Stammverbindung $[\text{CpRu}(\text{CO})_2]_2$ (**25'**) wurde umfangreich untersucht und in der Literatur zahlreich beschrieben^[103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110].

Im festen Zustand existiert **25'** als ein verbrücktes Isomer^[107]. Die IR-Daten der zweiten Fraktion befinden sich im gleichen Wellenzahlbereich wie für **25'**^[106]. Daher kann man vermuten, dass das IR-Spektrum der zweiten Fraktion die Verbindung **25** als ein verbrücktes Isomer darstellt.

Die oxidative Spaltung der Ru-Ru-Bindung in **25** mit Silbersalz sollte analog zu erfolgreich durchgeführten Versuchen an $[\text{CpRu}(\text{CO})_2]_2$ ^[111] und Eisenkomplexen $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ ^[112] und $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ^[113] stattfinden. Leider war die Umsetzung von **25** zum (Acetonitril)(dicarbonyl)-

$[\eta^5\text{-(8-ruthenocenylnaphth-1-yl)cyclopentadienyl}]$ ruthenium(II)-hexafluorophosphat mit AgPF_6 (Schema 2-30) erfolglos. Von der erhaltenen grünen Substanz konnten im IR-Spektrum keine Carbonylbanden festgestellt werden (vgl. die Literaturdaten für $[\text{CpRu}(\text{CO})_2\text{CH}_3\text{CN}]\text{PF}_6$ ^[114]). Das reduzierte Silber wurde nicht beobachtet, dies kann allerdings auf Grund der kleinen Menge der Fall sein. Die Tatsache, dass weder das Edukt noch andere definierbare Produkte gewonnen wurden, lässt auf weitgehende Zersetzungsprozesse in der Reaktionsmischung schließen.

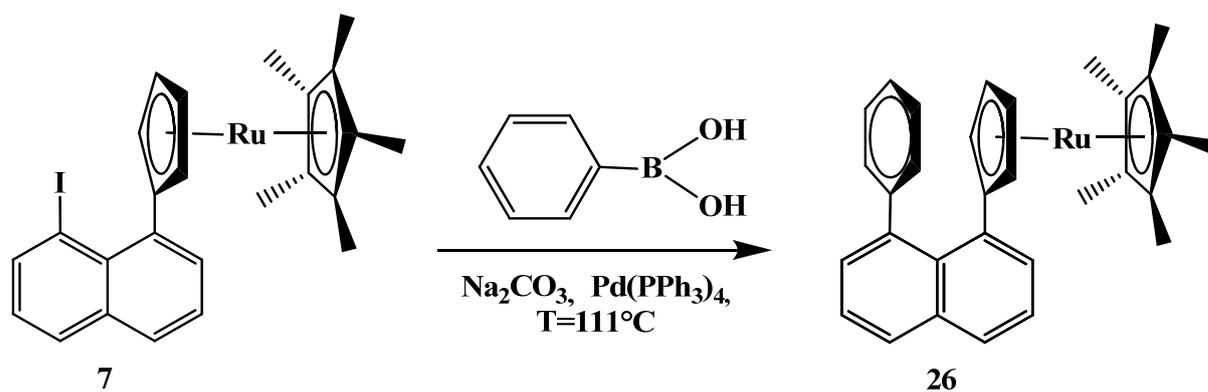
Aus diesem Grunde lässt sich der oben gezeigte Weg (Schema 2-27) nicht verwirklichen.



Schema 2-30: Oxidation von **25** mit AgPF_6

2.2.2 Komplex mit dem Benzolligand

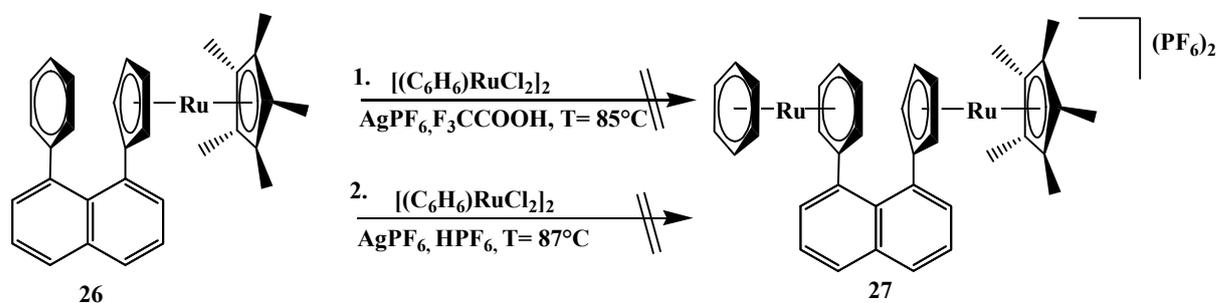
Eine andere Möglichkeit, zu einer dikationischen dipolaren Verbindung zu kommen, war die Bildung eines $\text{Bis}(\eta^6\text{-aren})$ ruthenium-Dikations. Dabei ist man von der Verbindung **7** ausgegangen. Die Substitution des Iodatoms durch den Benzolliganden^[115] wurde im Lösungsmittelgemisch bestehend aus entgastem Toluol, Wasser und Ethanol nach Suzuki-Kupplung mit Natriumcarbonat, Phenylboronsäure und Palladium-Katalysator unter mehrstündigem Erhitzen durchgeführt (Schema 2-31). Nach einer Säulenchromatographie über Aluminiumoxid und n-Pentan als Laufmittel konnte $[\eta^5\text{-(8-Phylnaphth-1-yl)cyclopentadienyl}][\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl}]$ ruthenium(II) (**26**) erhalten werden.



Schema 2-31: Darstellung von **26**

Bei der Übertragung des Akzeptorfragmentes wurde von den in der Literatur beschriebenen Versuchen ausgegangen. Demnach wird das $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ mit zwei Äquivalenten AgPF_6 in Aceton in das thermolabile Tris(aceton)-Dikation $[\text{Ru}(\text{OCMe}_2)_3(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)]^{2+}$ überführt^[116,117]. Dieses reagiert beim Erwärmen rasch weiter und kann in der Anwesenheit von TFA oder HPF_6 zu dem luftstabilen dikationischen Komplex $[(\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)_2)]^{2+}$ umgesetzt werden^[118].

Jedoch hat der Versuch, die Verbindung **26** zum dikationischen Zielkomplex **27** umzusetzen (Schema 2-32), nicht das erwünschte Ergebnis erbracht.



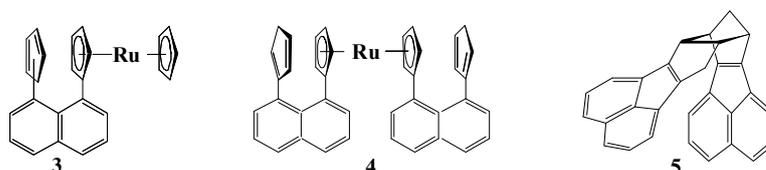
Schema 2-32: Beide Versuche (mit TFA (1) und mit HPF_6 (2)) ergaben keine dikationische Verbindung

3. Zusammenfassung

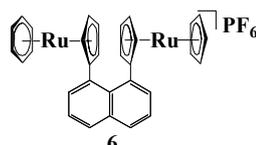
Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Synthese dipolar gestapelter organometallischer Sandwichkomplexe und deren Charakterisierung, wobei insbesondere die nichtlinear optischen Eigenschaften von Interesse waren. Dazu wurde versucht, kationische und neutrale Sandwichkomplexe in den peri-Positionen des Naphthalins zu kombinieren.

Ein Teil der Arbeit wurde der Synthese und Charakterisierung zweikerniger Komplexe gewidmet. Ein weiterer Schwerpunkt lag in der Verlängerung des Dipols durch Darstellung dreikerniger naphthalinverbrückter Sandwichkomplexe.

Als Ausgangsverbindung diente 1,8-Diiodnaphthalin (**1**), in dem die Iod-Atome schrittweise durch Sandwicheinheiten substituiert wurden. Zunächst erfolgte die Substitution eines der zwei Iod-Atome durch den Cyclopentadienylliganden zu 1-Cyclopentadienyl-8-iodnaphthalin (**2**). Zur Übertragung des neutralen Ruthenocens als Elektronendonator wurde erfolgreich eine Pd-katalysierte *Negishi* Kreuzkupplungsreaktion durchgeführt, in der das verbliebene Iod-Atom in **2** durch Ruthenocen substituiert wurde. Zusätzlich zur gewünschten Verbindung 1-Cyclopentadienyl-8-ruthenocenylnaphthalin (**3**) konnten aus dieser Reaktion noch 1,1'-Bis(8''-cyclopentadienylnaphth-1''-yl)ruthenocen (**4**) und 4,5,8,9-Bis[a]acenaphthylenotricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (**5**) isoliert werden.

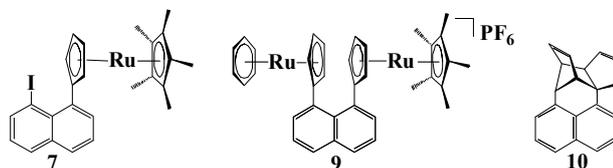


Verbindung **5** ist ein polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff, dessen Molekülstruktur durch Einkristallstrukturanalyse gelöst werden konnte. Nach Deprotonierung von **3** konnte durch Übertragung einer ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)Ru(II)-Einheit die monokationische cofacial gestapelte, dipolare Bissandwichverbindung **6** hergestellt werden, deren Sandwicheinheiten durch eine Naphthalinklammer zusammengehalten werden. Die Molekülstruktur konnte mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse gelöst werden. In Lösung zeigte **6** im Hyper-Rayleigh-Experiment (HRS) keine NLO-Aktivität.



Um die elektronendonierende Wirkung des Metallocenes zu verstärken, wurde dort ein permethylierter Cyclopentadienylligand eingeführt, indem der Cp-Substituent in **2** deprotoniert und mit dem Cp^{*}Ru-Fragment zu **7** koordiniert wurde. Anschließend wurde der noch vorhandene Iod-Substituent durch eine Cyclopentadienyl-Einheit ersetzt. Hier war es möglich durch Deprotonierung

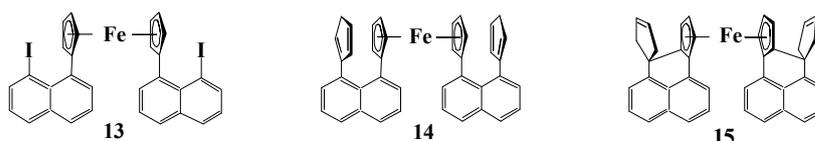
und Übertragung einer $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru(II)}$ -Einheit den dipolaren monokationischen Bissandwichkomplex **9** zu isolieren. Als weiteres Produkt dieser Reaktion konnte das Diels-Alder-Produkt **10** isoliert und strukturanalytisch charakterisiert werden. Wegen unzureichender Menge an **9** konnten keine NLO-Messungen durchgeführt werden.



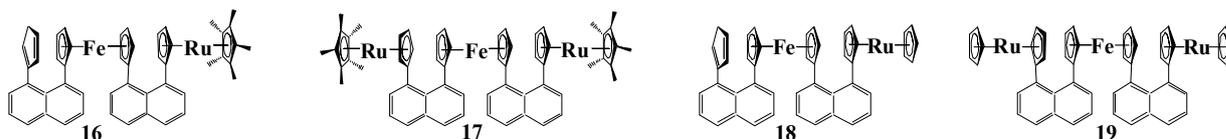
Die Versuche, Bisnaphthalinderivate durch Dilithiierung von Ruthenocen oder Ferrocen und deren Umsetzung mit **2** in Pd-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion herzustellen, haben nur ein Produkt geliefert, dem eine Monolithierung des entsprechenden Metallocenes vorausgegangen sein musste. Der Komplex **11** wurde zum heterodinuklearen Komplex **12** umgesetzt.



Ein anderer Weg zur Synthese von Verbindungen mit zwei Naphthalinbausteinen bestand in der Deprotonierung von **2** mit anschließender Umsetzung mit Eisen(II)chlorid zur bekannten Verbindung **13**, die erstmals kristallstrukturanalytisch untersucht wurde. Dabei wurden zwei Modifikationen entdeckt, die unterschiedliche Zellparameter und Kristallformen haben. Die Substitution beider Iod-Atome mit Cyclopentadienyl-Einheiten führte zu zwei isomeren Verbindungen **14** und **15**, deren Molekülstrukturen durch die Kristallstrukturanalyse bestimmt wurden. Die Bildungsenergie für **14** liegt laut PM3-Rechnungen deutlich höher als die für **15**.

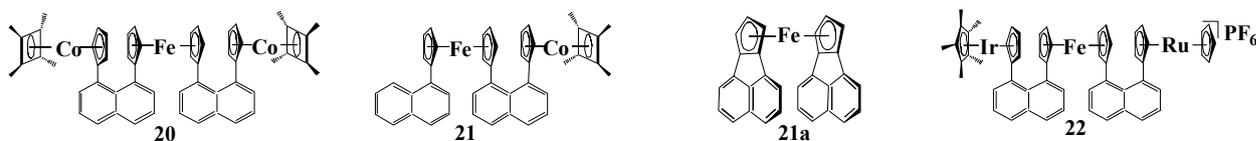


Der Komplex **14** diente als Ausgangsverbindung zur Synthese mono- und disubstituierter Bisnaphthalinderivate. Nach Deprotonierung der freien Cyclopentadienyl-Substituenten und Übertragung von Donor-Einheiten, wie $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}$ und $(\eta^5\text{-Cp})\text{Ru}$ konnten die zweikernigen Komplexe **16** und **18** sowie die symmetrisch disubstituierten Komplexe **17** und **19** isoliert werden.

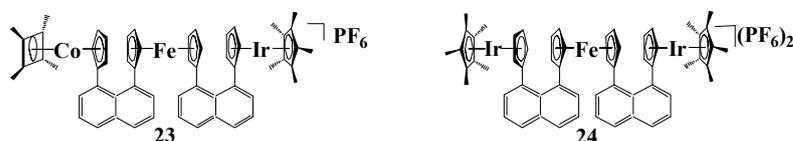


Es gelang, aus dem Komplex **18** das dipolare Monokation **22** durch Deprotonierung und Übertragung einer $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ir(III)}$ -Einheit zu synthetisieren. Die Versuche, einen monosubstituierten Komplex mit einem $(\eta^4\text{-Cb}^*)\text{Co}$ -Fragment als Donor zu synthetisieren, blieben ohne Erfolg. Stattdessen wurden

die Verbindungen **20**, **21** und **21a** identifiziert, die letzte (**21a**) wurde strukturanalytisch charakterisiert.



Die unsymmetrisch gebaute dipolare Verbindung **23** wurde erhalten, indem die zweifach deprotonierte Spezies der Verbindung **14** gleichzeitig mit den Halbsandwichkomplexen $[(\eta^4\text{-Cb}^*)\text{Co(I)}]^+$ und $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ir(III)}]^{2+}$ umgesetzt wurde. Als weitere Produkte konnten die symmetrische neutrale Verbindung **20** und die dikationische Verbindung **24** isoliert werden. Leider verhinderte die Instabilität von **23** die Messungen bezüglich nichtlinear optischer Eigenschaften, wie die Erzeugung der zweiten Harmonischen.

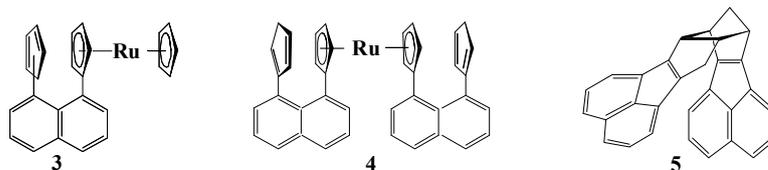


Verbindungen **13**, **14**, **17**, **19**, **20**, **23**, **24** wurden mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie untersucht. Die Daten zeigten, dass abhängig von elektronenziehender oder elektronenschiebender Wirkung der zusätzlichen Sandwicheinheiten das Oxidationspotenzial der Ferroceneinheit verändert wird.

3.1 Summary

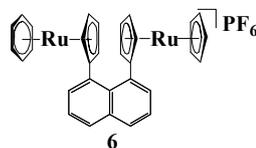
The objective of this work was the synthesis of dipolar stacked organometallic sandwich complexes, their characterisation with emphasis on the nonlinear optical properties. In particular, it was attempted to insert cationic and neutral sandwich complexes in the peri-positions of the naphthalene. A part of this work was dedicated to the synthesis and characterisation of naphthalene derivatives containing two metal centres. In addition the extension of the dipole was employed by synthesis naphthalene-bridged sandwich complexes containing three metal centres.

As a starting compound 1,8-diiodonaphthalene (**1**) was used in which the iodine atoms were replaced sequentially with sandwich fragments. First, substitution of one iodine atom by a cyclopentadienyl substituent yielded 1-cyclopentadienyl-8-iodonaphthalene (**2**) as a product. For the transfer of a neutral ruthenocene as an electron donor a Pd-catalysed *Negishi* cross coupling reaction was employed. One iodine atom was substituted in **2** for ruthenocenylyl. In addition to the desired complex 1-cyclopentadienyl-8-ruthenocenylnaphthalene (**3**), 1,1'-bis(8''-cyclopentadienylnaphth-1''-yl)ruthenocene (**4**) and 4,5,8,9-bis[a]acenaphthylenotricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decane (**5**) were obtained.

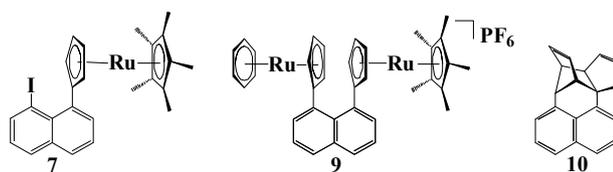


Compound **5** is a polycyclic aromatic hydrocarbon whose molecular structure could be solved by crystal structure analysis. After deprotonation of **3** and transfer of a ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)Ru(II)-fragment a monocationic cofacially-stacked, dipolar bis-sandwich compound **6** was synthesized, whose sandwich unities were linked by a naphthalene. The molecular structure could be analysed with the means of the X-ray structural analysis.

In solution no NLO activity showed **6** in the hyper-Rayleigh-scattering experiment (HRS).



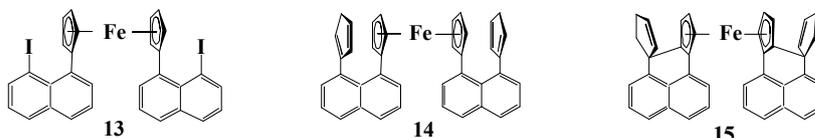
In order to increase the electron-donating capability of the metallocene, a permethylated cyclopentadienyl ligand was introduced by deprotonating the cyclopentadienyl substituent in **2** and coordinating with a Cp^{*}Ru fragment to form **7**. Afterwards the remaining iodine substituent was replaced by a cyclopentadienyl substituent. Deprotonation and transfer of a ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)Ru(II)-unit reveals the dipolar monocationic bis-sandwich complex **9**. As a second product of this reaction the *Diels-Alder* product **10** was obtained and structurally characterised. Because of insufficient amount of **9** no NLO measurements could be carried out.



Attempts to synthesize bisnaphthalene derivatives by 1,1'-dilithiation of ruthenocene or ferrocene and their transformation with **2** in a Pd-catalyzed cross coupling reaction have delivered only one product, which can be explained by a monolithiation of the corresponding metallocene. Complex **11** was transformed to the heterodinuclear complex **12**.



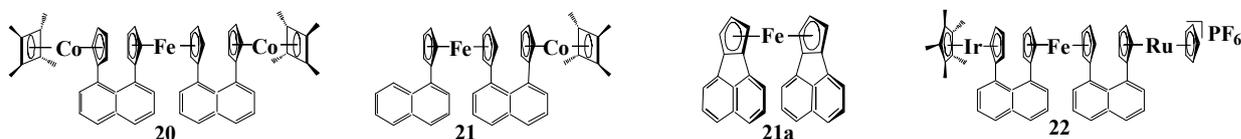
Another way to synthesize compounds with two naphthalene building blocks was the deprotonation of **2** with a subsequent addition with iron(II)chloride to give the known compound **13** which was investigated by means of X-ray structure analysis. Besides, two crystal modifications were found which demonstrate different cell parameters and crystal forms. The substitution of both iodine atoms with cyclopentadienyl units gained two different complexes **14** and **15**. According to PM3 calculations is the calculated energy of formation for **14** distinctly larger than for **15**. The molecular structures of **14** and **15** were determined by the crystal structure analysis.



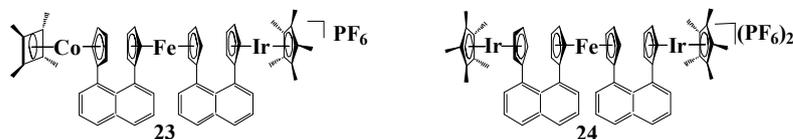
The complex **14** was the a starting material for the synthesis of mono- and disubstituted bisnaphthalene derivatives. After deprotonation and transfer of donor units, as (η^5 -Cp*)Ru and (η^5 -Cp)Ru the new complexes **16** and **18** as well as the symmetrically trinuclear complexes **17** and **19** could be isolated.



Is was possible to synthesize the dipolar monocation **22** from compound **18** via deprotonation and subsequent transfer of the (η^5 -Cp*)Ir(III) unit. Attempts to prepare a monosubstituted complex with a (η^4 -Cb*)Co fragment as a donor failed. Instead, formation of the compounds **20**, **21** and **21a** was observed. Complex **21a** was characterised by means of X-ray structure analysis.



The desired unsymmetrical dipolar compound **23** was obtained, when the twice deprotonated species of compound **14** was allowed to react with the halfsandwich complexes $[(\eta^4\text{-Cb}^*)\text{Co(I)}]^+$ and $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ir(III)}]^{2+}$ simultaneously. From this reaction the symmetrical trinuclear complexes **20** and **24** could be also isolated. Unfortunately, the compound **23** seemed to be unstable and thus preventing the HRS measurements regarding nonlinear optical properties i.e. SHG.



Compounds **13**, **14**, **17**, **19**, **20**, **23**, **24** were subjected to cyclic voltammetry, and the data demonstrate that depending on electron donating or electron withdrawing capability of the terminal sandwich units the oxidation potential of the inner ferrocene unit is influenced due to a “through-space” interaction.

4. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in der Standard-Schlenktechnik unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Glasgeräte wurden vor Gebrauch im Vakuum ausgeheizt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet. Sie wurden in Umlaufapparaturen über ein entsprechendes Trocknungsmittel^[119,120] über mehrere Tage erhitzt und mit Stickstoff gesättigt.

Trocknungsmittel:

Calciumhydrid
Natrium/ Kalium
Kalium
Natrium
Magnesium

Lösungsmittel:

Dichlormethan, Acetonitril
Diethylether
Tetrahydrofuran, n-Hexan
Toluol
Ethanol

Die folgenden Verbindungen sind entsprechend den bekannten Vorschriften dargestellt und verwendet worden:

Dichloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(III) -Dimer $[(Cp^*RuCl_2)_2]^{[121,122]}$,

Tris(acetonitril)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)-hexafluorophosphat $[Cp^*Ru(NCMe)_3]PF_6^{[123]}$, Cyclopentadienyllithium $(LiCp)^{[124]}$, Ruthenocen $(RuCp_2)^{[125]}$,

Tris(acetonitril)(η^4 -tetramethylcyclobutadien)cobalt(I)-hexafluorophosphat $[Cb^*Co(NCMe)_3]PF_6^{[126, 127, 128, 129]}$,

Tris(acetonitril)(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium(II)-hexafluorophosphat $[CpRu(NCMe)_3]PF_6^{[130,131]}$, Natrium-bis(trimethylsilyl)amid $Na[N(SiMe_3)_2]^{[132]}$, $Li[(C_5H_5)Ru(C_5H_4)]^{[59]}$.

Zinkchlorid wurde durch mehrstündiges Erhitzen in Thionylchlorid unter Rückfluss getrocknet, anschließend aus THF umkristallisiert und dessen prozentualer Anteil durch die Elementaranalyse bestimmt.

Die berechneten Ausbeuten sind auf die im Unterschuss vorliegenden und somit limitierenden Reagenzien bezogen.

Zur Analyse der Verbindungen wurden folgende Spektrometer verwendet:

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

Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte anhand aufgenommener 1H - 1H -COSY-, HSQC-2D-Spektren.

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)

Röntgenographische Untersuchungen

Die zur Kristallstrukturanalyse benutzten Kristalle wurden direkt aus der Mutterlauge in Parafinöl überführt und an einer dünn ausgezogenen Kapillare haftend im Stickstoffstrom eingefroren. Die Intensitätsmessungen erfolgten auf dem Diffraktometer Bruker APEX (Steuerprogramm SMART V5.624), der mit einem Apex CCD Detektor ausgestattet ist, unter Benutzung von monochromatischer Mo-K α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Lösung der Strukturen und deren Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL-97^[133], SHELXTL^[134] und mit PLATON^[135]. Die gefundenen Atomlagen wurden zuerst isotrop und dann anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in einem Abstand von 95 pm auf die fixierten Lagen angerechnet. Die Lösungen der Strukturen wurden von Prof. Dr. J. Kopf und Prof. Dr. M.H. Prosenc durchgeführt.

Die Berechnung der Parameter R1, wR2 und GOF erfolgte nach folgenden Gleichungen:

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - \|F_c\|}{\sum \|F_0\|} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2}}$$

$$\text{GOF (Goodness - of - fit)} = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{n - p}} \quad \text{mit } n = \text{Anzahl der Reflexe, } p = \text{Anzahl der Parameter}$$

4.1 Synthese von 1,8-Diiodnaphthalin (1)

Die Synthese von 1,8-Diiodnaphthalin wurde nach der in der Literatur beschriebenen Vorschrift^[54] durchgeführt und mit einer Ausbeute von 35 % erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, RT), δ [ppm]: 8.42 (dd, J=7.2 Hz, 2H, 2,7-H), 7.85 (dd, J=7.2 Hz, 2H, 4,5-H), 7.08 (dd, J=7.2 Hz, 2H, 3,6-H).

4.2 Synthese von 1-Cyclopentadienyl-8-iodnaphthalin (2)

Cyclopentadienyllithium (2.1 g, 29 mmol) wurde in THF (50 ml) gelöst und bei 0°C mit wasserfreiem ZnCl₂*1.44 THF (11.4 g, 46.6 mmol) versetzt. Nach 60 Minuten wurde 1,8-Diiodnaphthalin (4.30 g, 11.3 mmol) zugegeben und 70 Minuten bei 0°C gerührt. Die Lösung wurde langsam auf RT erwärmt und 50 Stunden bei RT gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde mit Et₂O

(50 ml) versetzt, zu gesättigter NH_4Cl -Lösung (200 ml) gegeben. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Et_2O (100 ml) extrahiert. Die etherische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeengt. Man bekam eine wachsartige Substanz. Extrahieren mit Hexan und Einengen und Trocknen im Ölpumpenvakuum lieferte 1-Cyclopentadienyl-8-iodnaphthalin (3.5 g, 11 mmol, 97 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , RT), δ [ppm]: 8.21 (dd, 1H, $^3J_{6,7} = 7,2$ Hz, $^4J_{5,7} = 3,6$ Hz, H_{Naphth}) 7.89–7.76 (m, 2H, H_{Naphth}), 7.48–7.43 (m, 2H, H_{Naphth}), 7.12–7.04 (m, 1H, H_{Naphth}), 6.66–6.30 (m, 3H, $\text{H}_{\text{CpVinyl}}$), 3.14 (s, 1H, $\text{H}_{\text{Cp-sp}^3}$).

4.3 Synthese von Monolithioruthenocen ^[59]

Ruthenocen (2.80 g, 12.12 mmol) wurde in THF (50 ml) gelöst, auf $+2^\circ\text{C}$ gekühlt und innerhalb von 10 Min. mit tert-Butyllithium (1.48 M in Pentan, 12.2 ml, 18.18 mmol) versetzt. Es entstand eine Farbänderung von gelb auf orange. Nach 20 Minuten Rühren wurde langsam abs. n-Hexan (100 ml) zugegeben. Es fiel ein weißer Niederschlag aus. Ruthenocenyllithium wurde in eine Fritte überführt, mit abs. n-Hexan (15 ml) nachgewaschen, getrocknet und gewogen (1.50 g, 6.30 mmol, 52 %). Der Feststoff ist äußerst hydrolyseempfindlich.

4.4 Synthese von 1-Cyclopentadienyl-8-ruthenocenylnaphthalin (3), 1,1'-Bis(8''-cyclopentadienyl-naphth-1''-yl)ruthenocen (4), 4,5,8,9-Bis[a]acenaphthylenotricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (5)

Ruthenocenyllithium (1.50 g, 6.30 mmol), wurde in THF (50 ml) gelöst und auf 0°C gekühlt. Dann wurde das wasserfreie Zinkchlorid (9.66 g, 39.5 mmol) zugegeben. Nach 60 Minuten wurde die Lösung aus 1-Cyclopentadienyl-8-iodnaphthalin (3.2 g, 10 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.22 g, 0.65 mmol) in THF (20 ml) gegeben. Die Lösung wurde nach 19 Stunden Rühren bei RT in 150 ml gesättigte NH_4Cl -Lösung gegossen, kräftig geschüttelt und mit Et_2O extrahiert. Die orangerote, organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeengt. Es wurde versucht, das Produkt in n-Hexan und Toluol (10:1) zu lösen. Es blieb als unlöslicher Niederschlag 1,1'-Bis(8''-cyclopentadienyl-naphth-1''-yl)ruthenocen (4) (1.02 g, 1.67 mmol, 17 %), der abfiltriert und getrocknet wurde. Der lösliche Teil wurde säulenchromatographisch (Aluminiumoxid basisch mit 5% Wasser; Hexan) gereinigt.

Es wurden 4 Fraktionen gesammelt: die erste enthielt Ruthenocen und 1-Cyclopentadienyl-8-iodnaphthalin, die zweite 1-Ruthenocenylnaphthalin, die dritte 1-Cyclopentadienyl-8-ruthenocenylnaphthalin, die vierte 4,5,8,9-Bis[a]ace-naphthylenotricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (5) (0.02 g, 0.05 mmol, 0.5 %).

Es wurde 1-Cyclopentadienyl-8-ruthenocenylnaphthalin (**3**) (1.40 g, 3.34 mmol, 33.4 %), als gelber Feststoff erhalten.

Verbindung 3:

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, RT), δ [ppm]: 7.93–7.73 (dm, 3H, H_{Naphth}), 7.42–7.33 (m, 3H, H_{Naphth}), 6.38–6.02 (m, 3H, H_{CpVinyl}), 4.72 (pt, 2H, J=2 Hz, H_{Rc}), 4.67 (pt, 2H, J=2 Hz, H_{Rc}), 4.43 (s, 5H, H_{Rc}), 4.38 (pt, 2H, J=2 Hz, H_{Rc}), 4.31 (pt, 2H, J=2Hz, H_{Rc}), 3.11 (d, 1H, H_{Cp}), 2.84 (d, 1H, H_{Cp}).

¹³C-NMR (50 MHz, Benzol-d₆, RT), δ [ppm]: 136.7, 134.6, 133.2, 132.3, 132.0, 131.8, 129.4, 129.2, 128.6 (C_{Naphth}), 75.5, 74.1, 72.0, 71.9 (C_{Rc}), 45.3, 41.9 (C_{Cp}).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3088, 3046, 2926, 1712, 1408, 1364, 1239, 1178, 1100, 1050, 1018, 995, 951, 897, 824, 807, 772.

MS (EI) [m/z (%): 422 (38) [M⁺], 356 (3) [M-Cp]⁺, 232 (100) [C₁₀H₁₀Ru]⁺, 166 (17) [C₅H₅Ru]⁺.

Verbindung 4:

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, RT), δ [ppm]: 7.78–7.60 (dm, 4H, H_{Naphth}), 7.42–7.33 (m, 2H, H_{Naphth}), 6.34–5.98 (m, 3H, H_{CpVinyl}), 4.56 (t, 2H, J=2 Hz, H_{Rc}), 4.51 (t, 2H, J=2 Hz, H_{Rc}), 4.23 (t, 2H, J=2 Hz, H_{Rc}), 4.17 (t, 2H, J=2 Hz, H_{Rc}), 3.07 (d, 1H, H_{Cp}), 2.80 (d, 1H, H_{Cp}).

¹³C-NMR (50 MHz, Benzol-d₆, RT), δ [ppm]: 136.6, 134.5, 133.2, 132.3, 132.0, 131.7, 129.3, 129.2, 125.1, 125.0, 124.6 (C_{Naphth}), 76.8, 75.4, 71.7, 71.3 (C_{Rc}), 45.2, 41.9 (C_{Cp}).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3045, 2875, 2871, 1593, 1572, 1437, 1363, 1318, 1179, 1121, 892, 825, 809, 771, 727.

MS (EI) [m/z (%): 612 (20) [M⁺], 422 (100) [M-Naphthalin-Cp]⁺, 356 (9) [M-Naphthalin-Cp-CpH]⁺, 256 (96) [M-Naphthalin-Cp-Cp-Ru]⁺.

Anal [%] ber. für C₄₀H₃₀Ru (612.14): C 78.54, H 4.94; gef. C 72.99, H 5.15.

Verbindung 5:

Schmelzpunkt: 180°C

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, RT), δ [ppm]: 7.55–7.54 (d, J=7Hz 1H, H_{Ar}), 7.50–7.47 (m, 2H, H_{Ar}), 7.41–7.36 (m, 2H, H_{Ar}), 7.34–7.31 (m, 2H, H_{Ar}), 7.11 (dd, 1H, H_{Ar}), 7.02–6.98 (m, 1H, H_{Ar}), 6.75–6.68 (m, 3H, H_{Ar}), 3.96–3.90 (m, 2H, H-6,1), 3.75–3.67 (m, 2H, H-3), 2.64–2.57 (dddd, J₁=2Hz, J₂=11 Hz, 1H, H-7), 2.25–2.17 (m, 2H, H-10), 2.01–1.99 (m, 1H, H-2).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, RT), δ [ppm]: 150.4, 148.5, 147.9, 147.3, 136.7, 136.1, 135.4, 134.8, 132.8, 131.3, 127.8, 126.7 (C_{Naphth}), 126.7, 126.6, 126.1, 126.1, 125.9, 125.8, 125.5, 121.8, 121.2, 120.7, 120.6 (C_{sp3}), 51.7, 50.0, 48.0, 45.4, 44.9.

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3041, 2947, 2924, 2885, 2857, 2829, 1611, 1474, 1462, 1432, 1352, 1255, 1218, 1182, 1135, 819, 767, 611.

MS (EI) [m/z (%): 380 (4) [M^+], 190 (100) [M -Acenaphthylen-2Cp] $^+$.

Anal [%] ber. für $C_{30}H_{20}$ (380.46): C 94.70, H 5.30; gef. C 91.17, H 5.50.

4.5 Synthese von η^6 -Benzol[η^5 -(8-ruthenocenylnaphth-1-yl)cyclopentadiendiyl]ruthenium(II)-hexafluorophosphat (6)

1-Cyclopentadienyl-8-ruthenocenylnaphthalin (0.18 g, 0.43 mmol) in THF (20 ml) wurde bei 0°C mit $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Lösung in THF (1M, 0.43 ml, 0.43 mmol) versetzt und 60 Minuten gerührt. Nach dem Einengen im Vakuum wurde der Rückstand in Acetonitril (50 ml) gelöst und mit Thallium(I)chlorid (0.11 g, 0.47 mmol) versetzt. Es wurde drei Stunden bei RT und 19 Stunden bei 40°C gerührt. Nach Zugabe von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ (0.11 g, 0.22 mmol) wurde drei Stunden bei 50°C und 20 Stunden bei RT gerührt. Das Filtrieren über Celite und Einengen des Filtrats im Vakuum lieferte einen Feststoff, der in Wasser (60 ml) gelöst wurde. Nach dem Filtrieren wurde dieser mit einer wässrigen Lösung von NH_4PF_6 (0.175 g, 1.07 mmol in 5 ml Wasser) versetzt, worauf sich ein grauer, voluminöser Niederschlag bildete, der abfiltriert, mit Wasser, Toluol und n-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde.

η^6 -Benzol[η^5 -(8-ruthenocenylnaphth-1-yl)cyclopentadiendiyl]ruthenium(II)-hexafluorophosphat wurde als gelbgraues Pulver (0.11 g, 0.15 mmol, 67 %) erhalten.

Schmelzpunkt: 260°C Zers.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, Aceton- d_6 , RT), δ [ppm]: 7.90 (d, 1H, $J=2$ Hz, H_{Naphth}), 7.87–7.65 (m, 3H, H_{Naphth}), 7.44–7.32 (m, 2H, H_{Naphth}), 5.84 (s, 6H, H_{Bz}), 5.37 (t, 2H, $J=2$ Hz, H_{CpRu}), 5.03 (t, 2H, $J=2$ Hz, H_{CpRu}), 4.59 (t, 2H, $J=2$ Hz, H_{Rc}), 4.32 (s, 5H, H_{Rc}), 4.30 (t, 2H, $J=2$ Hz, H_{Rc}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, Aceton- d_6 , RT), δ [ppm]: 140.0 ($C_{\text{Naphth-2}}$), 139.6 ($C_{\text{Naphth-7}}$), 135.9 ($C_{\text{Naphth-quart}}$), 134.2 ($C_{\text{Naphth-quart}}$), 130.7 ($C_{\text{Naphth-5}}$), 126.0 ($C_{\text{Naphth-3}}$), 125.2 ($C_{\text{Naphth-6}}$), 88.0 ($C_{\text{RuBz-1,2,3,4,5,6}}$), 83.2 ($C_{\text{RuCp-2,5}}$), 79.2 ($C_{\text{RuCp-3,4}}$), 75.5 ($C_{\text{RcCp-2,5}}$), 72.5 ($C_{\text{Cp-1,2,3,4,5}}$), 70.4 ($C_{\text{RcCp-3,4}}$).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3092, 2958, 1606, 1508, 1470, 1444, 1261, 1183, 1101, 1060, 1029, 844, 775, 558.

MS (FAB) [m/z (%): 600 (38) [M^+], 521 (24) [M -Bz] $^+$, 460 (67) [M -BzCp] $^+$, 428 (100) [M -BzRu] $^+$.

Anal [%] ber. für $C_{31}H_{25}Ru_2PF_6$ (744.64): C 50.00, H 3.38, F 15.31; gef. C 49.53, H 3.87, F 16.44.

4.6 Synthese von $[\eta^5\text{-(8-Iodnaphth-1-yl)cyclopentadiendiyl}](\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)$ (7)

1-Cyclopentadienyl-8-iodnaphthalin (0.68 g, 2.12 mmol) in THF (10 ml) wurde bei 0°C mit Na[N(SiMe₃)₂]-Lösung in THF (1M, 2.10 ml, 2.10 mmol) versetzt. Die rot gefärbte Lösung wurde nach 30 Minuten Rühren auf -80°C abgekühlt und mit Tris(acetonitril)(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (1.07 g, 2.12 mmol) versetzt. Die Lösung wurde langsam auf RT erwärmt und nach dem Rühren über Nacht eingengt. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und durch Säulenfiltration (Aluminiumoxid mit 5% Wasser) mit Hexan gereinigt. Das Einengen im Vakuum lieferte $[\eta^5\text{-(8-Iodnaphth-1-yl)cyclopentadiendiyl}](\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)}$ als gelben kristallinen Feststoff (0.88 g, 1.59 mmol, 75 %).

Schmelzpunkt: 138°C

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, RT), δ [ppm]: 8.17–8.13 (dd, ³J_{2,3}=7.2 Hz, 1H, H-2), 8.01–7.97 (dd, ³J_{4,3}=7 Hz, 1H, H-4), 7.83–7.78 (dd, ³J_{7,6}=8.2 Hz, 1H, H-7), 7.70–7.65 (dd, ³J_{5,6}=8.2 Hz, 1H, H-5), 7.44–7.36 (dd, ³J_{3,2}=7.2 Hz, ³J_{3,4}=7.2 Hz, 1H, H-3), 7.04–6.97 (t, ³J_{6,5}=7.4 Hz, ³J_{6,7}=7.4 Hz, 1H, H-6), 4.62 (t, J=2.2 Hz, 2H, H_{Rc}), 4.29 (t, J=1.8 Hz, 2H, H_{Rc}), 1.87 (s, 15H, H_{Cp*}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, RT), δ [ppm]: 142.1, 136.7, 135.7, 134.0, 133.8, 133.5, 129.7, 125.1, 125.0, 124.6 (C_{Naphth}), 79.1, 77.8, 77.4, 77.1, 73.4 (C_{RcCp}), 12.2 (C_{Cp*}).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3079, 3052, 2964, 2948, 2896, 1631, 1594, 1560, 1472, 1420, 1380, 1193, 1178, 1069, 1056, 1031, 967, 819, 766.

MS (FAB) [m/z (%): 554.0 (100) [M⁺], 427.1 (52) [M-I]⁺, 290.9 (22) [M-I-Cp*]⁺.

Anal [%] ber. für C₂₅H₂₅RuI (553.45): C 54.26, H 4.55; gef. C 54.49, H 4.74.

4.7 Synthese von $[\eta^5\text{-(8-Cyclopentadienyl)naphth-1-yl)cyclopentadiendiyl}](\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)$ (8)

Cyclopentadienyllithium (1.04 g, 14.44 mmol) wurde in THF (40 ml) bei 0°C mit wasserfreiem ZnCl₂*1.44 THF (1.9 g, 7.8 mmol) versetzt. Nach 40 Minuten Rühren bei 0°C wurden $[\eta^5\text{-(8-Iodnaphth-1-yl)cyclopentadiendiyl}](\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)}$ (0.56 g, 1.02 mmol) in 20 ml THF und Kupferiodid (0.06 g, 0.3 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde über Nacht bei RT gerührt und anschließend in gesättigte NH₄Cl-Lösung (200 ml) gegossen, mit Diethylether (300 ml) extrahiert und über MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (Aluminiumoxid (5% Wasser) in Hexan : Toluol (9:1)). Die erste Fraktion war Nebenprodukt, das nicht identifiziert werden konnte. Das gelbe Produkt (0.44 g,

0.89 mmol) war in der zweiten Fraktion. Einengen und Trocknen im Ölpumpenvakuum lieferte $[\eta^5\text{-}(8\text{-Cyclopentadienyl)naphth-1-yl}]cyclopentadiendiyl](\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})ruthenium(II)$ (**8**) mit 90.6 % Ausbeute.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3/TMS , RT), δ [ppm]: 7.81–7.69 (m, 6H, H_{Naphth}), 7.48–7.36 (m, 6H, H_{Naphth}), 6.38–5.98 (m, 3H, $\text{H}_{\text{CpVinyl}}$), 4.30 (t, $J=1.8$ Hz, 2H, H_{Rc}), 4.27 (t, $J=1.7$ Hz, 2H, H_{Rc}), 3.97 (t, $J=1.8$ Hz, 2H, H_{Rc}), 3.90 (t, $J=1.8$ Hz, 2H, H_{Rc}), 3.03 (d, 2H, H_{Cp}), 2.81 (d, 2H, H_{Cp}), 1.77 (s, 15H, H_{Cp^*}), 1.76 (s, 15H, H_{Cp^*}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , RT), δ [ppm]: 135.9, 132.7, 132.4, 132.3, 132.0, 131.4, 131.2, 128.9, 128.8, 128.3, 128.0, 127.6, 126.8, 124.6, 124.5 (C_{Naphth}), 84.6, 84.5 ($\text{C}_{\text{Cp-Vinyl}}$), 77.7, 77.1, 76.4, 76.2 (C_{Rc}), 44.8, 41.7 (C_{Cp}), 11.7 (C_{Cp^*}).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3048, 2949, 2900, 2852, 1715, 1673, 1591, 1571, 1472, 1453, 1423, 1377, 1329, 1260, 1180, 1069, 1030, 896, 824, 804, 770, 675.

MS (EI) [m/z (%): 492 (100) [M^+], 428 (13) [M-I^+], 356 (5) [M-Cp^*], 291 (3) [M-I-Cp^*] $^+$.

Anal [%] ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Ru}$ (491.64): C 73.29, H 6.15; gef. C 72.86, H 6.47.

4.8 Synthese von $\eta^6\text{-Benzol}[\eta^5\text{-}(8\text{-cyclopentadiendiyl)naphth-1-yl}](\eta^5\text{-cyclopentadiendiyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})diruthenium(II)\text{-hexafluorophosphat}$ (**9**), **1,8-(3a,4,7,7a-Tetrahydro-4,7-methanoinden-7a,8a-diyl)naphthalin** (**10**)

Erste Variante:

$[\eta^5\text{-}(8\text{-Cyclopentadienyl)naphth-1-yl}]cyclopentadiendiyl](\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})ruthenium(II)$ (**8**) (0.54 g, 1.10 mmol) wurde in THF (20 ml) bei 0°C mit $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Lösung (1M, 1.1 ml, 1.10 mmol) versetzt und eine Stunde gerührt. Nach dem Einengen im Vakuum wurde der Rückstand in Acetonitril (20 ml) gelöst und mit Thallium(I)chlorid (0.26 g, 1.10 mmol) versetzt. Nach drei Stunden Rühren bei RT und anschließendem neunzehnstündigem Rühren bei 40°C wurde $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ (0.28 g, 0.55 mmol) zugefügt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde für weitere 3 Stunden bei 50°C und 20 Stunden bei RT gerührt. Filtrieren über Celite und das anschließende Einengen im Vakuum ergab einen gelben Feststoff, zu dem H_2O (100 ml) gegeben wurde. Der im Wasser gelöste Teil wurde filtriert und mit einer wässrigen Lösung von NH_4PF_6 (0.5 g, 3.06 mmol in 10 ml Wasser) versetzt wurde. Es bildete sich ein heller Niederschlag, der filtriert und mit H_2O , Toluol und Hexan gewaschen wurde. Nach der Trocknung im Hochvakuum blieb $\eta^6\text{-Benzol}[\eta^5\text{-}(8\text{-cyclopentadiendiyl)naphth-1-yl}](\eta^5\text{-cyclopentadiendiyl})(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})diruthenium(II)\text{-hexafluorophosphat}$ (**9**) als gelbbraunes Pulver (0.08 g, 0.10 mmol, 9 %) zurück.

Der im Wasser unlösliche Rückstand wurde mit Hexan über Aluminiumoxid (mit 5% Wasser) chromatographiert und im Vakuum getrocknet. Es wurde 1,8-(11,19,16,15-Tetrahydro-16,19-methanoinden-11,20-diyl)naphthalin (**10**) in Form weißer Kristalle (0,06 g, 0.23 mmol, 43 %) gewonnen.

Verbindung 10:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS, RT), δ [ppm]: 7.70(dd, 1H, J=8.3 Hz, H_{Ar}), 7.64–7.61 (m, 3H, H_{Ar}), 7.32–7.40 (m, 5H, H_{Ar}), 7.13–7.23 (m, 3H, H_{Ar}), 6.33–6.26 (m, 1H), 6.07–6.05 (m, 1H), 5.77–5.74 (m, 1H), 5.65–5.62 (m, 1H), 5.35–5.33 (m, 1H), 3.29–3.13 (m, 4H), 4.33–2.31 (m, 1H), 4.66–2.69 (m, 1H), 2.94–2.75 (m, 3H), 2.46–2.42 (m, 1H, H-1y), 2.30–2.22 (m, 1H, H-1ax), 2.09–2.16 (m, 1H, H-1x).

MS (EI) [m/z (%): 256 (100) [M⁺].

Zweite Variante:

[η⁵-(8-Cyclopentadienyl)naphth-1-yl)cyclopentadiendiyl](η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)-ruthenium(II) (**8**) (0.20 g, 0.41 mmol) wurde in THF (15 ml) bei 0° C mit Na[N(SiMe₃)₂]-Lösung (1M, 0.4 ml, 0.40 mmol) versetzt und eine Stunde gerührt. Anschließend wurde Thallium(I)chlorid (0.13 g, 0.54 mmol) dazugegeben. Nach drei Stunden Rühren bei RT wurde der Reaktionsansatz unter Rückfluss auf 60° C über Nacht erhitzt. Im Anschluss darauf wurde [(η⁶-C₆H₆)RuCl₂]₂ (0.10 g, 0.20 mmol) zugefügt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde für weitere 3 Stunden bei 50° C und 20 Stunden bei RT gerührt. Filtrieren über Celite und das Einengen im Vakuum ergab einen braunroten Feststoff, der in Ethanol (ca. 5 mL) teilweise gelöst (es blieb ein Rückstand zurück) und mit Ammonium-hexafluorophosphat (0.18 g, 1.10 mmol) in Ethanol (10 ml) versetzt wurde. Es bildete sich ein feiner gelbgrauer Niederschlag, der nicht filtriert werden konnte. Die ethanolische Phase wurde eingeengt und über Aluminiumoxid (5 % Wasser) mit Ethylacetat chromatographiert. Die erste Fraktion enthielt das unreine Produkt. Deswegen wurde es noch einmal säulenchromatographisch (Aluminiumoxid, 5 % Wasser) mit Aceton gereinigt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt mit Wasser, Toluol und n-Hexan gewaschen. Die Trocknung im Ölpumpenvakuum lieferte η⁶-Benzol[η⁵-(8-cyclopentadiendiyl)naphth-1-yl](η⁵-cyclopentadiendiyl)(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)diruthenium(II)-hexafluorophosphat (**9**) (0.03 g, 0.04 mmol, 10 %).

Verbindung 9:

Schmelzpunkt: 119°C

¹H-NMR (200 MHz, Aceton-d₆, RT), δ [ppm]: 7.95–7.90 (dm, 2H, H-4,5), 7.84 (dd, ³J_{2,3}=8 Hz, 1H, H-2), 7.78 (dd, ³J_{7,6}=7.2 Hz, 1H, H-7), 7.59 (dd, ³J_{3,2}=7.6 Hz, ³J_{3,4}=7.6 Hz, 1H, H-3), 7.48 (dd,

$^3J_{6,7}=7.6$ Hz, $^3J_{6,5}=7.6$ Hz, 1H, H-6), 6.15 (s, 6H, H_{Bz}), 5.59 (t, J=2 Hz, 2H, H_{CpRu}), 5.29 (t, J=2 Hz, 2H, H_{CpRu}), 4.30 (t, J=2 Hz, 2H, H_{Rc}), 4.04 (t, J=2 Hz, 2H, H_{Rc}), 1.72 (s, 15H, H_{Cp*}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl₃, RT), δ [ppm]: 131.5, 127.4, 126.7, 125.6, 123.8 (C_{Naphth}), 86.6 (C_{Bz}), 85.6, 83.3, 80.5 (C_{CpRuBz}), 76.9, 74.4, 71.6 (C_{CpRuCp*}), 9.4 (C_{Cp*}).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3050, 2920, 1708, 1509, 1443, 1378, 1245, 1066, 1031, 843, 774, 558.

MS (FAB) [m/z (%): 671 (100) [M⁺], 589 (19) [M-Bz]⁺, 491 (39) [M-Bz-Ru]⁺.

Anal [%] ber. für C₃₆H₃₅Ru₂PF₆: C 53.07, H 4.33; gef. C 58.26, H 5.42.

4.9 Versuch zur Synthese von 1,1'-Bis(8''-cyclopentadienyl)naphth-1''-yl)ruthenocen (4)

Ruthenocen (1.00 g, 4.33 mmol) wurde in THF (15 ml) und Diethylether (15 ml) gelöst und auf –50°C gekühlt. n-Butyllithium (18 ml, 28.8 mmol, 1.6 M) wurde innerhalb 10 Min. zugetropft. Die Lösung wurde langsam auf RT erwärmt. Bereits nach einer Stunde Rühren wurde ein Farbumschlag der Reaktionslösung von hellgelb auf zitronengelb beobachtet. Nach Rühren über Nacht wurde das Lösungsmittelgemisch im Ölpumpenvakuum entfernt. Der zurückgebliebene zitronengelbe Feststoff wurde in THF (30 ml) gelöst und bei 0°C mit wasserfreiem ZnCl₂*1THF (2.23 g, 10.72 mmol) versetzt und eine Stunde gerührt. Mit der Zugabe in THF (10 ml) gelösten 1-Cyclopentadienyl-8-iodnaphthalin (2) (1.60 g, 5.31 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.44 g, 1.20 mmol) wurde die braungefärbte Lösung über Nacht gerührt. Es bildete sich eine gelartige Masse, die mit Diethylether extrahiert wurde. Der Extrakt wurde mit einer gesättigten NH₄Cl-Lösung ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt.

Nach anschließender Säulenchromatographie über Aluminiumoxid (5% Wasser) mit Toluol : Hexan (1:10) konnten Ruthenocen und weitere nichtidentifizierte Produkte festgestellt werden.

Das Massenspektrum davon weist auf die Bildung von 1-Cyclopentadienyl-8-ruthenocenylnaphthalin (3) hin, das offensichtlich in sehr kleinen Mengen neben anderen Produkten entstanden war.

4.10 Versuch zur Synthese von 1,1'-Bis(8''-cyclopentadienyl)naphth-1''-yl)ferrocen (14)

n-Butyllithium (3.18 ml, 5.08 mmol, 1.6 M) und TMEDA (0.75 ml, 5.08 mmol) wurden zu Diethylether (10 ml) gegeben. Nach 10 Min. Rühren wurde Ferrocen (0.37 g, 2.03 mmol) gelöst in Diethylether (10 ml) in die Reaktionsmischung überführt. Die klare orangefarbene Lösung veränderte nach 2 Stunden Rühren ihre Farbe nach rot und wurde trübe. Es bildete sich ein Niederschlag in Form eines feinen roten Pulvers. Der Reaktionsansatz wurde über Nacht bei RT rühren gelassen. Der entstandene rote Feststoff wurde filtriert, im N₂-Strom getrocknet und gleich in THF (15 ml) gelöst. Die Lösung wurde bei 0°C mit wasserfreiem ZnCl₂*1THF (1.30 g, 6.25 mmol) versetzt und eine

Stunde gerührt. Danach wurden 1-Cyclopentadienyl-8-iodnaphthalin (**2**) (0.97 g, 3.05 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0.02 g, 0.06 mmol) in THF (15 ml) gelöst und zur Reaktionslösung dazugegeben. Das braune Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden bei RT gerührt und anschließend im Scheidetrichter mit einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. Das Rohprodukt wurde über Aluminiumoxid mit 5% Wasser, Eluent – Hexan chromatographiert. Bei den Nebenprodukten handelte es sich um Ferrocen und **2**.

Als Produkt konnte 1-Cyclopentadienyl-8-ferrocenylnaphthalin (**11**) (0.04 g, 0.07 mmol, 3.5 %) nachgewiesen werden.

Verbindung 11:

Schmelzpunkt: 128°C (Lit.: 122-125°C^[53], 134-140°C^[89])

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, RT), δ [ppm]: 8.20–8.17 (m, 1H, H-7), 7.81–7.76 (m, 2H, H-2,5), 7.53–7.39 (m, 2H, H-3,6), 7.35–7.33 (dd, ³J_{4,3}=7 Hz, 1H, H-4), 6.24–5.87 (m, 3H, H_{CpVinyl}), 4.31 (t, J=2 Hz, 2H, H_{Fc}), 4.27 (t, J=2 Hz, 2H, H_{Fc}), 4.04 (t, J=2 Hz, 2H, H_{Fc}), 3.97 (t, J=2 Hz, 2H, H_{Fc}), 3.97 (s, 5H, H_{Fc}), 3.97 (s, 5H, H_{Fc}), 2.89 (bs, 1H, H_{Cp}), 2.68 (bs, 1H, H_{Cp}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, RT), δ [ppm]: 136.7, 133.6, 133.0, 132.5, 132.3, 129.9, 129.8, 129.6, 129.1, 128.2, 125.9, 125.8, 125.5 (C_{Naphth}), 72.8, 71.4 (C_{Cp}), 70.6, 70.6 (C_{FcCp1-5}), 67.9, 67.4 (C_{Cp}), 45.5, 42.5 (C_{Cp}).

MS (EI) [m/z (%): 376 (100) [M⁺], 310 (46) [M-Cp]⁺, 252 (31) [M-2Cp]⁺, 189 (10) [M-2Cp-Fe]⁺.

4.11 Synthese von [η⁵-(8-Ferrocenylnaphth-1-yl)cyclopentadiendiyl](η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) (12**)**

1-Cyclopentadienyl-8-ferrocenylnaphthalin (**11**) (0.05 g, 0.13 mmol) wurde in THF (10 ml) gelöst und unter Eiskühlung mit Na[N(SiMe₃)₂]-Lösung in THF (1M, 0.13 ml, 0.13 mmol) versetzt. Nach 30 Minuten Rühren wurde auf –80°C abgekühlt und Tris(acetonitril)(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (0.06 g, 0.12 mmol) dazugegeben und anschließend langsam auf RT erwärmt. Nach 16 Stunden wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der ölige dunkelbraune Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und von dem Edukt durch die Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (5 % Wasser) Eluent – Hexan/Toluol 10:3 getrennt. Es wurde [η⁵-(8-Ferrocenylnaphth-1-yl)cyclopentadiendiyl](η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) (**12**) (0.02 g, 0.03 mmol, 25 %) als orangefarbener Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 101°C

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃/TMS, RT), δ[ppm]: 8.12 (dd, ³J_{4,3}=7 Hz, 1H, H-4), 7.74–7.62 (m, 3H, H-5,2,7), 7.48–7.36 (m, 2H, H-3,6), 4.25 (t, J=1.8 Hz, 2H, H_{Rc}), 4.11 (t, J=1.6 Hz, 2H, H_{Rc}), 3.96 (t, J=1.8 Hz, 2H, H_{Fc}), 3.90 (s, 5H, H_{Fc}), 3.79 (t, J=1.8 Hz, 2H, H_{Fc}), 1.69 (s, 15H, H_{Cp*}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, RT), δ [ppm]: 135.4, 134.6, 132.0, 131.7, 126.8, 126.4, 124.3, 124.0 (C_{Naphth}), 75.4, 72.3 (C_{RuCp}), 69.6, 69.5, 66.6 (C_{FeCp}), 11.6 (C_{Cp*}).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3089, 3046, 2917, 2850, 1628, 1571, 1505, 1470, 1377, 1312, 1263, 1181, 1136, 1106, 1066, 1031, 1000, 909, 879, 824, 770, 481.

MS (FAB) [m/z]: 612 (49) [M⁺], 547 (11) [M-Cp]⁺, 477 (6) [M-Cp*]⁺, 411 (4) [M-Cp-Cp*]⁺, 376 (100) [M-Cp*-Ru]⁺.

Anal [%] ber. für C₃₅H₃₄RuFe: C 68.74, H 5.60; gef. C 68.79, H 5.97.

4.12 Versuch zur Synthese von {η⁵-(8-Ferrocen-1'-ylium-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}{η⁵-pentamethylcyclopentadienyl}ruthenium(II)-hexafluorophosphat

[η⁵-(8-Ferrocenylnaphth-1-yl)cyclopentadiendiyl](η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) (**12**) (0.05 g, 0.08 mmol) wurde in Dichlormethan (5 ml) gelöst und mit Silberhexafluorophosphat (0.02 g, 0.08 mmol) versetzt, wobei sich die orangefarbene Lösung braun verfärbte. Nach zwei Stunden Rühren bei RT wurde die Reaktionslösung mit Hexan überschichtet und zur Kristallisation auf -10°C gekühlt. Es fiel ein dunkelgelber Niederschlag aus, der sich weder in THF, noch in Toluol, Hexan, Aceton, Chloroform, Dichlormethan, Diethyleter, DMSO löste. Der erhaltene Feststoff enthielt nicht das gewünschte Produkt und konnte weiter nicht identifiziert werden.

4.13 Synthese von 1,1'-Bis(8''-iodnaphth-1''-yl)ferrocen (**13**)

Eine Lösung von 1-Cyclopentadienyl-8-iodnaphthalin (**2**) (1.00 g, 3.14 mmol) in THF (10 ml) wurde bei 0°C mit Na[N(SiMe₃)₂]-Lösung in THF (1M, 3.1 ml, 3.14 mmol) versetzt. Nach 60 Minuten Rühren wurde die Reaktionslösung mit Eisen(II)chlorid (0.40 g, 3.14 mmol) bei 0°C versetzt. Die Lösung wurde langsam auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wurde durch Filtration über Aluminiumoxid (5% Wasser) gereinigt. Da die Reinigung nicht ausreichend war, um das Produkt zu isolieren, wurde das verunreinigte Produkt mit Diethylether versetzt. Dabei ging die Verunreinigung in die etherische Phase über, die dekantiert wurde. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhielt man 1,1'-Bis(8''-iodnaphth-1''-yl)ferrocen als roten kristallinen Feststoff (0.35 g, 0.51 mmol, 16 %).

Schmelzpunkt: 171°C

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃/TMS, RT), δ[ppm]: 8.29 (dd, ³J_{2,3}=7.2 Hz, 1H, H-2), 8.10 (dd,

$^3J_{7,6}=7.2$ Hz, 1H, H-7), 7.82 (dd, $^3J_{5,6}=8.2$ Hz, 1H, H-5), 7.65 (dd, $^3J_{4,3}=8.2$ Hz, 1H, H-4), 7.25 (dd, 1H, H-3), 7.02 (dd, $^3J_{6,7}=7.2$ Hz, $^3J_{6,5}=7.4$ Hz, 1H, H-6), 4.48 (t, $J=2.2$ Hz, 2H, H_{Fc}), 4.34 (t, $J=2$ Hz, 2H, H_{Fc}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3/TMS , RT), δ [ppm]: 141.8, 136.8, 135.3, 133.8, 133.7, 129.3, 127.9, 126.1, 124.7 (C_{Naphth}), 75.8, 69.7 (C_{Fc}).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3085, 3047, 2917, 1555, 1490, 1431, 1376, 1353, 1311, 1193, 1179, 1059, 1022, 970, 812, 758.

MS (EI) [m/z (%): 690 (4) [M^+], 563 (3) [M-I^+], 310 (5) [M-Naphthalin-2I^+], 128 (100) [$\text{M-Naphthalin-2I-Fc}^+$].

Anal [%] ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{FeI}_2$: C 52.21, H 2.92; gef. C 52.27, H 3.19.

4.14 Synthese von 1,1'-Bis(8''-cyclopentadienyl)naphth-1''-yl)ferrocen (14)

Cyclopentadienyllithium (0.19 g, 2.04 mmol) wurde in THF (10 ml) gelöst und bei 0°C mit wasserfreiem $\text{ZnCl}_2 \cdot 0.4 \text{ THF}$ (0.68 g, 4.08 mmol) versetzt. Nach 60 Minuten wurde in THF (10 ml) gelöstes 1,1'-Bis(8''-iodnaphth-1''-yl)ferrocen (**13**) (0.35 g, 0.51 mmol) bei 0°C zugegeben. Die Farbe der Reaktionslösung wurde rot. Danach wurde Kupfer(I)iodid (0.18 g, 0.94 mmol) als Katalysator zugegeben. Die Lösung färbte sich braun und wurde trübe. Sie wurde langsam auf RT erwärmt und über Nacht bei RT gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Es blieb ein braunes Öl zurück, das in Diethylether (100 ml) aufgenommen und zu 200 ml gesättigter NH_4Cl -Lösung gegeben wurde. Die etherische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet, filtriert und eingengt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (Aluminiumoxid mit 5% Wasser) mit Hexan : Dichlormethan 10:1 gereinigt. Das Einengen im Vakuum lieferte 1,1'-Bis(8''-cyclopentadienyl)naphth-1''-yl)ferrocen (**14**) (0.23 g, 0.41 mmol, 80 %) in Form roter Kristalle.

Schmelzpunkt: 142°C (Lit. 130°C)^[84]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , RT), δ [ppm]: 7.89–7.15 (m, 6H, H_{Naphth}), 6.18–5.82 (m, 3H, H_{CpVinyl}), 4.08–4.06 (m, 1H, H_{Fc-H2}), 4.03–4.02 (m, 1H, H_{Fc-H5}), 3.84–3.82 (m, 1H, H_{Fc-H3}), 3.75–3.74 (m, 1H, H_{Fc-H4}), 2.82 (s, 1H, H_{Cp-sp3}), 2.62 (s, 1H, H_{Cp-sp3}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , RT), δ [ppm]: 136.4, 135.5, 134.8, 132.4, 131.9, 131.3, 131.1, 128.7, 128.4, 128.1, 127.9, 127.5, 126.9, 124.8, 124.3 (C_{Naphth}), 73.4, 73.3 (C_{Cp}), 72.0, 71.9, 69.2, 68.9 (C_{Fc}), 44.3, 41.4(C_{Cp}).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3043, 1630, 1241, 1178, 1023, 824, 810, 770.

MS (EI) [m/z (%): 566 (48) [M^+], 376 (1) [M-CpNaph^+], 310 (100) [M-Cp-CpNaph^+].

Anal [%]: ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{Fe}$ (566.16): C 84.78, H 5.34; gef. C 83.69, H 5.69.

4.15 Synthese von 1,2,1',2'-Bis(8''-cyclopenten-1''''-diyl-3''''-naphth-1''-yl)ferrocen (15)

Die Durchführung der Synthese erfolgte nach Vorschrift 4.14.

Cyclopentadienyllithium (0.49 g, 6.81 mmol) wurde in THF (10 ml) gelöst und bei 0°C mit wasserfreiem ZnCl₂* 1THF (2.58 g, 12.40 mmol) versetzt. Nach 60 Minuten wurde in THF (30 ml) gelöstes 1,1'-Bis(8''-iodnaphth-1''-yl)ferrocen (1.17 g, 1.70 mmol) bei 0°C zugegeben. Die Farbe der Reaktionslösung wurde rot. Danach wurde Kupfer(I)iodid (0.22 g, 1.16 mmol) als Katalysator zugegeben. Die Lösung färbte sich braun und wurde trübe. Nach der Aufarbeitung (s. 4.14) wurde 1,2,1',2'-Bis(8''-cyclopenten-1''''-diyl-3''''-naphth-1''-yl)ferrocen (**15**) (0.64 g, 1.13 mmol, 67 %) als roter kristalliner Feststoff erhalten.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃/TMS, RT), δ [ppm]: 7.65–7.20 (m, 12H, H_{Naphth}), 6.16–5.87 (m, 1H, H_{CpVinyl}), 5.41–5.18 (m, 1H, H_{CpVinyl}), 4.64–3.91 (m, 2H, H_{Fc}), 3.68–3.59 (m, 1H, H_{Fc}), 3.07–2.47 (m, 2H, H_{Cp-sp3}), 2.30–1.77 (dm, 2H, H_{Cp-sp3}).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆/TMS, RT), δ [ppm]: 143.8, 137.4, 132.8, 132.5, 127.8, 127.4, 126.8, 126.5, 126.3, 126.2, 126.1, 126.0, 125.0, 124.7, 124.3, 124.2, 123.9, 118.8, 118.6, 118.6 (C_{Naphth}), 72.4, 69.9, 68.4, 66.6, 65.4, 64.5, 54.8, 54.7, 48.9, 43.0 (C_{Cp}).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3045, 2924, 2849, 1918, 1615, 1592, 1508, 1487, 1453, 1361, 1323, 1298, 1284, 1251, 1191, 1160, 1061, 1037, 997, 921, 825, 770, 738, 639, 622, 539, 514, 486.

MS (EI) [m/z]: 566 (100) [M⁺], 500 (6) [M-Cp]⁺, 310 (6) [M-2Cp-Naphth]⁺, 252 (25) [M-3Cp-Naphth]⁺.

Anal [%]: ber. für C₄₀H₃₀Fe (566.16): C 84.78, H 5.34; gef. C 83.31, H 8.53.

4.16 Synthese von 1-(8''-Cyclopentadienylnaphth-1''-yl)-1'-[η⁵-(8''''-cyclopentadiendiynaphth-1''''-yl)(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)]ferrocen (**16**) und 1,1'-Bis[η⁵-(8''''-cyclopentadiendiynaphth-1''''-yl)(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)]ferrocen (**17**)

1,1'-Bis(8''-cyclopentadienylnaphth-1''-yl)ferrocen (**14**) (0.95 g, 1.68 mmol) in THF (20 ml) wurde bei 0°C mit Na[N(SiMe₃)₂]-Lösung in THF (1M, 1.7 ml, 1.70 mmol) versetzt. Nach 60 Minuten Rühren wurde die Reaktionslösung auf -80°C abgekühlt und mit Tris(acetonitril)(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (0.82 g, 1.63 mmol) versetzt. Die Lösung wurde langsam auf RT erwärmt und nach 2 Tage Rühren im Vakuum eingengt. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und durch Säulenfiltration (Aluminiumoxid mit 5% Wasser) mit Toluol gereinigt. Das Einengen im Vakuum lieferte ein Gemisch von **16** und **17**, beide

als roter Feststoff. Durch die Säulenchromatographie (Aluminiumoxid (5% Wasser)) in Hexan : Dichlormethan (10:1) konnte **16** leider nicht sauber isoliert werden. Die Menge von **17** betrug (0.01g, 0.01 mmol, 6%).

Verbindung 16:

Schmelzpunkt: 204 °C (Zers.)

¹H-NMR (200 MHz, Toluol-d₆/TMS, RT), δ [ppm]: 7.32–7.47 (m, 8H, H_{Naphth}), 7.32–7.18 (m, 4H, H_{Naphth}), 6.07–5.69 (m, 3H, H_{CpVinyl}), 3.94 (t, J=1.8 Hz, 2H, H_{Rc}), 3.91–3.88 (m, 2H, H_{Fc}), 3.81 (t, J=1.8 Hz, 2H, H_{Rc}), 3.65–3.61 (m, 4H, H_{Fc}), 3.58 (t, J=1.8 Hz, 2H, H_{Fc}), 2.68, 2.48 (s, 2H, H_{Cp-sp3}), 1.55 (s, 15H, H_{Cp*}).

¹³C-NMR (50 MHz, Toluol-d₆/TMS, RT), δ [ppm]: 136.6, 135.4, 134.9, 131.7, 131.6, 131.6, 129.1, 128.3, 126.9, 126.7, 126.6, 126.3, 124.4, 124.3, 123.9 (C_{Naphth}), 95.9, 91.3, 84.4 (C_{Cp}), 75.4, 73.0 (C_{Rc}), 44.4, 41.5 (C_{Cp}), 11.7 (C_{Cp*}).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3080, 3043, 2946, 2896, 2840, 1921, 1725, 1626, 1507, 1473, 1446, 1377, 1311, 1243, 1180, 1155, 1130, 1067, 1032, 908, 880, 824, 800, 770, 731, 691, 627.

MS (EI) [m/z (%): 802 (11) [M⁺], 547 (100) [M-Napht-Cp-Cp]⁺, 356 (10) [C₂₀H₁₅Ru]⁺.

Anal [%]: ber. für C₅₀H₄₄RuFe (801.82): C 74.90, H 5.53; gef. C 73.01, H 5.84.

Verbindung 17:

Schmelzpunkt: 211 °C (Zers.)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, RT), δ [ppm]: 7.65–7.48 (m, 4H, H-4,5,2,7), 7.30 (t, ³J_{3,2}=7.8 Hz, ³J_{3,4}=7.4 Hz, 1H, H-3), 6.99 (t, ³J_{6,5}=7.4 Hz, ³J_{6,7}=8 Hz, 1H, H-6), 3.95 (t, J=1.6 Hz, 2H, H_{Rc}), 3.84 (t, J=1.8 Hz, 2H, H_{Rc}), 3.64 (t, J=1.6 Hz, 2H, H_{Fc}), 3.61 (t, J=1.8 Hz, 2H, H_{Fc}), 1.57 (s, 15H, H_{Cp*}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS, RT), δ [ppm]: 135.6, 134.3, 133.8, 130.6, 130.5, 130.4, 125.4, 125.2, 123.1, 122.8 (C_{Naphth}), 94.8, 90.1, 83.3, 74.2, 71.8, 71.1, 67.8, 67.0 (C_{Cp}), 10.5 (C_{Cp*}).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2960, 2920, 2839, 1637, 1459, 1401, 1377, 1261, 1166, 1097, 1027, 803, 770.

MS (FAB) [m/z (%): 1038 (8) [M⁺], 546 (30) [M-Cp*-Ru-Cp-Naphth]⁺, 334 (100) [C₂₀H₁₅Fe]⁺.

Anal [%] ber. für C₆₀H₅₈Ru₂Fe: C 69.35, H 5.63; gef. C 67.95, H 5.98.

4.17 Synthese von 1-(8''-Cyclopentadienyl)naphth-1''-yl)-1'-[η⁵-(8'''-cyclopentadienyl)naphth-1'''-yl)(η⁵-cyclopentadienyl)ruthenium(II)]ferrocen (**18**) und 1,1'-Bis[(η⁵-cyclopentadienyl){η⁵-(8''-cyclopentadienyl)naphth-1''-yl}ruthenium(II)]ferrocen (**19**)

1,1'-Bis(8''-cyclopentadienyl)naphth-1''-yl)ferrocen (**14**) (0.50 g, 0.88 mmol) in THF (10 ml) wurde bei 0°C mit Na[N(SiMe₃)₂]-Lösung in THF (1M, 0.90 ml, 0.90 mmol) versetzt. Nach 40 Minuten

Rühren wurde die Reaktionslösung auf -90°C gekühlt und mit Tris(acetonitril)(η^5 -cyclopentadienyl)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (0.28 g, 0.65 mmol) versetzt. Die Lösung wurde langsam auf RT erwärmt. Nach Rühren über Nacht wurde der Reaktionslösung entgastes Wasser (1 ml) zugefügt und anschließend im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wurde im Hexan : Toluol (10:1.5) aufgenommen und an Aluminiumoxid mit 5% Wasser chromatographiert. Es wurden zwei Fraktionen erhalten: die erste enthielt **18** (0.13 g, 0.18 mmol, 28 %) und die zweite **19** (0.07 g, 0.08 mmol, 12 %); beide als roter Feststoff.

Verbindung 18:

Schmelzpunkt: 135 $^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3/TMS , RT), δ [ppm]: 7.96–7.26 (m, 12H, H_{Naphth}), 6.24–5.70 (m, 3H, $\text{H}_{\text{CpVinyl}}$), 4.61–3.60 (m, 12H, $\text{H}_{\text{Rc,Fc}}$), 4.26 (s, 5H, H_{Rc}), 2.77, 2.52 (s, 2H, $\text{H}_{\text{Cp-sp}^3}$).

MS (EI) [m/z (%): 732 (38) [M^+], 666 (17) [M-Cp^+], 477 (95) [M-Cp-Napht-Cp^+], 310 (100) [$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{Fe}^+$].

Anal [%]: ber. für $\text{C}_{45}\text{H}_{34}\text{RuFe}$: C 73.76, H 4.68; gef. C 71.07, H 5.20.

Verbindung 19:

Schmelzpunkt: 186 $^{\circ}\text{C}$ (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , RT), δ [ppm]: 7.81 (dd, $^3\text{J}_{4,3}=7.3$ Hz, 1H, H-4), 7.75 (dd, $^3\text{J}_{5,6}=7.3$ Hz, 1H, H-5), 7.66 (dd, $^3\text{J}_{2,3}=8$ Hz, 1H, H-2), 7.63 (dd, $^3\text{J}_{7,6}=8$ Hz, 1H, H-7), 7.28 (dd, $^3\text{J}_{3,2}=7.8$ Hz, $^3\text{J}_{3,4}=7.3$ Hz, 1H, H-3), 7.12 (dd, $^3\text{J}_{6,7}=7.8$ Hz, $^3\text{J}_{6,5}=7.3$ Hz, 1H, H-6), 4.44 (t, 2H, $\text{J}=2$ Hz, H_{Rc}), 4.26 (s, 5H, H_{Rc}), 4.11 (t, 2H, $\text{J}=2$ Hz, H_{Rc}), 3.97 (t, 2H, $\text{J}=2$ Hz, H_{Fc}), 3.72 (t, 2H, $\text{J}=2$ Hz, H_{Fc}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , RT), δ [ppm]: 133.4, 132.1, 131.5, 129.1, 128.3, 127.2, 126.8, 126.4, 125.7, 124.1, 124.0 (C_{Naphth}), 74.0, 73.0, 71.4 (C_{Cp}), 69.3, 68.9.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3081, 3044, 2927, 2857, 1611, 1521, 1437, 1364, 1313, 1263, 1182, 1101, 1066, 1024, 997, 824, 803, 769, 690, 502, 444.

MS (EI) [m/z (%): 898 (3) [M^+], 732 (4) [M-Cp-Ru^+], 566 (5) [M-2Cp-2Ru^+], 477 (7) [M-3Cp-2Ru^+], 307 (100) [$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{Fe}^+$].

Anal [%]: ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{Ru}_2\text{Fe}$: C 66.96, H 4.27; gef. C 67.19, H 4.51.

4.18 Synthese von 1,1'-Bis[(η^4 -tetramethylcyclobutadien){ η^5 -(8''-cyclopentadienylnaphth-1''-yl)}cobalt(I)]ferrocen (**20**), **21** und **21a**

1,1'-Bis(8''-cyclopentadienylnaphth-1''-yl)ferrocen (**14**) (0.09 g, 0.16 mmol) in THF (10 ml) wurde bei 0°C mit $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Lösung in THF (1M, 0.16 ml, 0.16 mmol) versetzt. Nach 60 Minuten

Rühren wurde die Reaktionslösung auf -80°C abgekühlt und mit Trisacetonitril- $(\eta^4\text{-tetramethylcyclobutadien})\text{cobalt(I)-hexafluorphosphat}$ (0.06 g, 0.14 mmol) versetzt. Die Lösung wurde innerhalb von 15 Min. bei der Temperatur gehalten, dann langsam auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wurde im Ölpumpenvakuum zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen und über Aluminiumoxid (5% Wasser) filtriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingengt. Die Säulenchromatographie (Aluminiumoxid (5% Wasser)) in Hexan : Dichlormethan (4.4:0.6) ergab drei Fraktionen. In der ersten Fraktion war 1,1'-Bis $(\eta^4\text{-tetramethylcyclobutadien})\{\eta^5\text{-}(8''\text{-cyclopentadiendiyl)naphth-1''-yl}\}\text{cobalt(I)]ferrocen}$ (**20**) (0.02 g, 0.02 mmol, 16%) als orangefarbener mikrokristalliner Feststoff enthalten. Die zweite Fraktion (0.03 g) konnte nicht näher identifiziert werden. Als dritte Fraktion kam **21** verunreinigt durch **21a** (0.02 g), beide als roter Feststoff. Die Trennung der beiden Stoffe durch Säulenchromatographie war nicht möglich. Die Menge von **21a** ließ sich nicht bestimmen.

Verbindung 20:

Schmelzpunkt: 179°C Zers.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$, RT), δ [ppm]: 7.87 (dd, $^3J_{4,3}=7.2$ Hz, 1H, H-4), 7.80 (dd, $^3J_{5,6}=7.4$ Hz, 1H, H-5), 7.61 (dd, $^3J_{2,3}=4.4$ Hz, 1H, H-2), 7.57 (dd, $^3J_{7,6}=4.2$ Hz, 1H, H-7), 7.38 (dd, $^3J_{3,2}=7.2$ Hz, $^3J_{3,4}=7$ Hz 1H, H-3), 7.05 (dd, $^3J_{6,5}=7.2$ Hz, $^3J_{6,7}=7.2$ Hz 1H, H-6), 4.52 (t, 2H, $J=2$ Hz, H_{CpCo}), 4.22 (t, 2H, $J=2$ Hz, H_{CpCo}), 4.01 (t, 2H, $J=2$ Hz, H_{Fc}), 3.73 (t, 2H, $J=2$ Hz, H_{Fc}), 1.23 (s, 12H, H_{Cb^*}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6 , RT), δ [ppm]: 137.4, 135.8, 132.4, 132.1, 131.0, 127.0, 126.8, 124.6, 124.5 (C_{Naphth}), 81.8, 80.0, 73.9, 73.3, 69.1 (C_{Cp}), 10.2 (C_{Cb^*}).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3047, 2926, 1638, 1571, 1503, 1452, 1371, 1311, 1261, 1181, 1067, 1026, 824, 799, 771, 693, 498.

MS (EI) [m/z (%): 898 (42) [M^+], 477 (66) [$\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{Fe}^+$], 313 (100) [$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{Fe}^+$].

Anal [%]: ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{Co}_2\text{Fe}$: C 74.84, H 5.83; gef. C 74.34, H 6.32.

Verbindung 21:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$, RT), δ [ppm]: 8.07 (dd, $^3J_{4,3}=7.3$ Hz, 1H, H-4), 7.82 (dd, $^3J_{5,6}=7.3$ Hz, 1H, H-5), 7.66 (dd, $^3J_{2,3}=8$ Hz, 1H, H-2), 7.61 (dd, $^3J_{7,6}=8.3$ Hz, 1H, H-7), 7.37–7.29 (m, 6H, H_{Naphth}), 6.73 (d, $J=7$ Hz, 1H, H_{Naphth}), 4.42 (t, 2H, $J=2$ Hz, H_{Fc}), 4.38 (d, $J=2.3$ Hz, 1H, H_{Fc}), 4.34 (d, $J=2.5$ Hz, 1H, H_{Fc}), 4.14–4.13 (m, 3H, H_{Fc}), 4.01 (t, 2H, $J=2$ Hz, H_{CpCo}), 3.55 (t, 2H, $J=2$ Hz, H_{CpCo}), 1.21 (s, 12H, H_{Cb^*}).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆/TMS, RT), δ [ppm]: 138.8, 128.7, 128.3, 128.2, 127.4, 123.6, 123.2, 118.7, 118.2 (C_{Naphth}), 81.8, 80.0, 73.9, 73.7, 72.4, 65.2, 64.1 (C_{Cp}), 10.2 (C_{Cb*}).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3044, 2921, 2853, 1610, 1497, 1479, 1431, 1397, 1370, 1311, 1244, 1195, 1158, 1026, 822, 800, 770.

MS (FAB) [m/z (%): 666 (66) [M⁺], 477 (36) [C₃₅H₂₄Fe]⁺, 313 (100) [C₂₀H₁₅Fe]⁺.

Verbindung 21a:

Schmelzpunkt: 183°C Zers.

MS (FAB) [m/z (%): 434 (100) [M⁺], 245 (11) [C₁₅H₉Fe]⁺, 189 (87) [C₁₅H₉]⁺.

4.19 Synthese von 1-[(η⁵-Pentamethylcyclopentadienyl)[η⁵-(8'''-cyclopentadiendiynaphth-1'''-yl)]iridium(III)]-1'-[(η⁵-cyclopentadienyl){η⁵-(8''-cyclopentadiendiynaphth-1''-yl)}ruthenium(II)]ferrocen-hexafluorophosphat (22)

Komplex **16** (0.10 g, 0.14 mmol) wurde in THF (10 ml) gelöst und bei 0°C mit Na[N(SiMe₃)₂]-Lösung in THF (1M, 0.14 ml, 0.14 mmol) deprotoniert. Nach 1 Stunde Rühren wurde THF im Vakuum entfernt. Anschließend wurde das Reaktionsinhalt in Acetonitril (15 ml) gelöst, mit TiCl₄ (0.04 g, 0.18 mmol) versetzt und 3 Stunden bei RT gerührt. Danach wurde die Temperatur auf 50°C für 20 Stunden erhöht und nach Zugabe von Di-μ-chlorobis[(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)chloroiridium(III)] (0.04 g, 0.05 mmol) noch 3 Stunden bei 50°C gehalten. Nach Rühren über Nacht bei RT wurde die Reaktionslösung über Celite filtriert und bis zur Trockne eingedunstet. Zu dem Rückstand wurde eine Lösung aus absolutem Ethanol (5 ml) und NH₄PF₆ (0.04 g 0.25 mmol) gegeben. Es wurde kein Niederschlag beobachtet. Die ethanolische Phase wurde eingedunstet und über Aluminiumoxid (5% Wasser) mit Aceton filtriert. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit und mit Dichlormethan chromatographiert. Das Produkt wurde schließlich aus Aluminiumoxid mit Aceton extrahiert. Die Ausbeute konnte nicht bestimmt werden.

Die genaue Position der 15 Protonen vom Cp*Ir-Fragment kann auf Grund mehrerer starker Signale bei 1.8–2.1 ppm, verursacht durch Verunreinigung und / oder partielle Zersetzung des Cp*-Fragmentes nicht angegeben werden.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, RT), δ [ppm]: 7.87–7.26 (m, 12H, H_{Naphth}), 5.25 (t, 2H, J=2 Hz, H_{CpIr}), 4.98 (t, 2H, J=2 Hz, H_{CpIr}), 4.44 (t, 2H, J=2 Hz, H_{Rc}), 4.27 (s, 5H, H_{Rc}), 4.12 (t, 2H, J=2 Hz, H_{Rc}), 4.03 (t, 2H, J=2 Hz, H_{Fc}), 3.98 (t, 2H, J=2 Hz, H_{Fc}), 3.90 (t, 2H, J=2 Hz, H_{Fc}), 3.83 (t, 2H, J=2 Hz, H_{Fc}).

MS (FAB): [m/z (%): 1059 (4) [M⁺]; 1042 (4) [M-CH₃]; 840 (22) [M-Cp-Cp*-CH₂]; 477 (100) [C₃₅H₂₄Fe]⁺; 357 (71) [C₂₅H₁₉Fe]⁺; 313 (45) [C₂₀H₁₅Fe]⁺.

4.20 Synthese von 1-[(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl){ η^5 -(8'''-cyclopentadiendiyl)-naphth-1'''-yl}iridium(III)]-1'-[(η^4 -tetramethylcyclobutadien){ η^5 -(8''-cyclopentadiendiyl)naphth-1''-yl}cobalt(I)]ferrocen-hexafluorophosphat (**23**) und Nebenprodukt **24**

Eine Lösung von 1,1'-Bis(8''-cyclopentadienyl)naphth-1''-yl)ferrocen (**14**) (0.23 g, 0.40 mmol) in Tetrahydrofuran (15 ml) wurde mit Eis gekühlt und mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid (0.8 ml, 0.80 mmol) versetzt. Nach einstündigem Rühren wurde die Reaktionsmischung auf -90 °C gekühlt und eine Mischung aus Di- μ -chlorobis[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)chloroiridium(III)] (0.17 g, 0.21 mmol) und Tris(acetonitril)(η^4 -tetramethylcyclobutadien)cobalt(I)-hexafluorophosphat (0.18 g, 0.41 mmol) zugegeben. Nachdem über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt worden war, wurde der Rückstand mit einer Mischung aus Dichlormethan : Hexan im Verhältnis 0.5:10 extrahiert und chromatographiert (Aluminiumoxid, 5 % Wasser). Damit konnte Verbindung **20** (0.03 g, 0.03 mmol, 8%) abgetrennt werden. Dann wurde der Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen und weiter chromatographiert. Mit Zugabe von Ethylacetat mit steigendem Gradienten konnten Produkt **23** als roter Feststoff und Verbindung **24** als lilabrauner Feststoff eluiert werden. Nach der zweiten säulenchromatographischen Reinigung wurden **23** (0.05 g, 0.04 mmol, 10%) und **24** (0.09 g, 0.06 mmol, 15%) charakterisiert.

Verbindung **23**:

Schmelzpunkt: 145°C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$, RT), δ [ppm]: 7.88 (d, $J=8.3$ Hz, 1H, H_{Naphth}), 7.75–7.71 (m, 4H, H_{Naphth}), 7.68–7.63 (m, 2H, H_{Naphth}), 7.51–7.44 (m, 1H, H_{Naphth}), 7.30 (d, $J=7.1$ Hz, 1H, H_{Naphth}), 7.17–7.10 (m, 2H, H_{Naphth}), 5.28 (t, 2H, $J=2$ Hz, H_{CpIr}), 5.06 (t, 2H, $J=2$ Hz, H_{CpIr}), 4.30 (t, 2H, $J=2$ Hz, H_{CpCo}), 4.10 (t, 2H, $J=2$ Hz, H_{CpCo}), 3.99 (t, 2H, $J=2$ Hz, H_{Fc}), 3.91 (t, 2H, $J=2$ Hz, H_{Fc}), 3.85 (t, 2H, $J=2$ Hz, H_{Fc}), 3.76 (t, 2H, $J=2$ Hz, H_{Fc}), 1.89 (s, 15H, H_{Cp^*}); 1.21 (s, 12H, H_{Cb^*}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , RT), δ [ppm]: 94.7 ($\text{C}_{\text{Cp}(\text{Ir})}$), 81.8, 80.8 ($\text{C}_{\text{Cp}(\text{Co})}$), 74.2, 70.2, 69.3 ($\text{C}_{\text{Cp}(\text{Fc})}$), 10.2 (C_{Cp^*}), 10.1 (C_{Cb^*}).

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2920, 2852, 1736, 1702, 1655, 1638, 1561, 1544, 1509, 1459, 1242, 1156, 843, 774, 558.

MS (FAB): [m/z (%): 1058 (9) [M^+]; 892 (13) [$\text{M}-\text{Cb}^*\text{Co}$]; 567 (22) [$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{IrFe}^+$]; 476 (20) [$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{CoFe}^+$]; 446 (38) [$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Ir}^+$]; 313 (100) [$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Fe}^+$].

Anal [%] ber. für $\text{C}_{58}\text{H}_{55}\text{CoFeIrPF}_6$ (1204.0): C 57.86, H 4.60; gef. C 58.02, H 5.08.

Verbindung **24**:

Schmelzpunkt: 160°C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$, RT), δ [ppm]: 7.82 (d, $^3J_{4,3}=8.3$ Hz, 1H, H-4), 7.74 (d,

$^3J_{2,3}=6.3$ Hz, 1H, H-2), 7.68 (d, $^3J_{5,6}=8.1$ Hz, 1H, H-5), 7.43 (t, $^3J_{3,2}=7.3$ Hz, $^3J_{3,4}=8.3$ Hz, 1H, H-3), 7.22 (d, $^3J_{7,6}=7.1$ Hz, 1H, H-7), 7.12 (t, $^3J_{6,5}=7.8$ Hz, $^3J_{6,7}=7.6$ Hz, 1H, H-6), 5.20 (t, 2H, $J=1.5$ Hz, H_{CpIr}), 4.93 (t, 2H, $J=1.8$ Hz, H_{CpIr}), 4.01 (t, 2H, $J=2$ Hz, H_{Fc}), 3.90 (t, 2H, $J=1.8$ Hz, H_{Fc}), 1.81 (s, 15H, H_{Cp^*}).

^{13}C -NMR (100 MHz, CD_2Cl_2 , RT), δ [ppm]: 133.5, 131.9 (C-8,C-1), 131.2, 128.3, 125.2 (C_{Naphth}), 95.2, 81.3, 79.9, 74.1, 74.0, 71.1 (C_{Cp}), 10.5, 10.4, 10.0, 9.3 (C_{Cp^*}).

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2967, 2921, 2242, 1630, 1559, 1455, 1425, 1386, 1247, 1159, 1078, 1033, 844, 775, 740, 680, 558, 468;

MS (FAB): [m/z (%): 972 (16) [M-2Cp*]; 706 (20) [$C_{35}H_{34}IrFe$]; 634 (12) [$C_{30}H_{24}FeIr$]; 511 (12) [$C_{20}H_{14}IrFe$]; 447 (26) [$C_{20}H_{14}Ir$]; 363 (100).

Anal [%] ber. für $C_{60}H_{58}FeIr_2(PF_6)_2$ (1509.34): C 47.75, H 3.87; gef. C 48.68, H 5.00.

4.21 Synthese von

Bis[dicarbonyl $\{\eta^5$ -(8-ruthenocenylnaphth-1-yl)cyclopentadiendiyl}ruthenium] (25)

Eine Lösung von 1-Cyclopentadienyl-8-ruthenocenylnaphthalin (**3**) (0.98 g, 2.33 mmol) in Heptan (70 ml) wurde mit $Ru_3(CO)_{12}$ (0.48 g, 0.75 mmol) versetzt und 90 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Unter dem N_2 -Strom wurde das Lösungsmittel abdestilliert und durch sauerstoffhaltiges Heptan ersetzt. Nach zwei Stunden Kochen unter Rückfluss wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 gelöst und an Aluminiumoxid (5% Wasser) in $CH_2Cl_2 : C_6H_{14}$ (1:1) chromatographiert. Es wurden zwei Fraktionen gesammelt. Die erste Fraktion enthielt ein ruthenocenhaltiges Naphthalinderivat mit Carbonylbanden, die zweite **25** (0.10 g, 0,08 mmol, 10%) als rotbraunes Pulver.

Schmelzpunkt: 264°C

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, RT), δ [ppm]: 7.94 (dd, 1H, $J=7.2$ Hz, H-4), 7.87 (dd, 1H, $J=7.2$ Hz, H-5), 7.76 (dd, $J=3.4$ Hz, 1H, H-2), 7.72 (dd, $J=3.6$ Hz 1H, H-7), 7.43-7.32 (m, 2H, H-3,6), 5.13 (t, 1H, $J=2$ Hz, H_{CpRu}), 4.63 (t, 1H, $J=2$ Hz, H_{CpRu}), 4.59 (t, 1H, $J=2$ Hz, H_{Rc}), 4.28 (t, 1H, $J=2$ Hz, H_{Rc}), 4.38 (s, 5H, H_{Rc}).

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$, RT), δ [ppm]: 210.1 (CO); 159.9, 138.8, 133.5, (C_{Naphth}), 91.2, 88.1 (C_{RuCp}), 74.5 ($C_{RuCp-1,2,3,4,5}$), 71.7 (C_{Rc}).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3089, 3049, 1993, 1957, 1771, 1639, 1101, 827, 804, 770, 641, 541, 520.

MS (FAB) [m/z (%): 759 (1) [M-Cp-Rc- $C_{10}H_6$] $^+$, 606 (3) [M-Cp-Rc- $C_{10}H_6$ -Ru-CO] $^+$, 522 (8) [M-Cp-Rc- $C_{10}H_6$ -Ru-4CO] $^+$.

Anal [%] ber. für $C_{54}H_{38}O_4Ru_4$ (1155.17): C 56.15, H 3.32; gef. C 55.47, H 3.37.

4.22 Versuch zur Synthese von (Acetonitril)(dicarbonyl)[η^5 -(8-ruthenocenylnaphth-1-yl)cyclopentadienyl]ruthenium(II)-hexafluorophosphat

Bis[dicarbonyl{ η^5 -(8-ruthenocenylnaphth-1-yl)cyclopentadiendiyl}ruthenium] (**25**)

(0.01 g, 0.01 mmol) in Aceton (10 ml) und Acetonitril (10 ml) wurde mit AgPF_6 (0.01 g, 0.26 mmol) versetzt. Die Farbe änderte sich von hellbraun auf dunkelbraun. Nach 17 Stunden Rühren wurde die Farbe der Lösung dunkelgrün. Das Reaktionsgemisch wurde im Ölpumpenvakuum eingeeengt.

Das Produkt wurde in Aceton gelöst und unter N_2 filtriert. Das Filtrat wurde im Ölpumpenvakuum eingeeengt und IR-spektroskopisch in Njuol untersucht. Es konnte kein gewünschtes Produkt identifiziert werden.

4.23 Synthese von [η^5 -(8-Phenylnaphth-1-yl)cyclopentadiendiyl](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) (**26**)

Eine Mischung von Toluol (6 ml), Ethanol (6 ml), Wasser (4 ml) wurde entgast und unter N_2 -Atmosphäre mit [η^5 -(8-Iodnaphth-1-yl)cyclopentadiendiyl](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) (**7**) (0.65 g, 1.17 mmol), mit Phenylboronsäure (0.25 g, 2 mmol), Natriumcarbonat (0.41 g, 38.7 mmol) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.17 g, 0.46 mmol) versetzt. Die Mischung wurde 46 Stunden (DC-Kontrolle (Aluminiumoxid/Toluol)) unter Rückfluss erhitzt und anschließend eingeeengt. Die entstandene teerartige Masse, löste sich in Chloroform mit olivengrüner Farbe. Die Lösung wurde im Scheidetrichter mit Wasser ausgeschüttelt. Die Phasen wurden getrennt. Die organische Phase wurde jeweils zweimal mit 1M NaOH und Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wurde in n-Hexan und 10% Ethylacetat aufgenommen und durch Filtration über Kieselgel gereinigt. Da die Reinigung nicht ausreichend war, um das Produkt zu isolieren, wurde die Isolierung durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid/ n-Pentan) durchgeführt.

Nach dem Einengen erhielt man [η^5 -(8-Phenylnaphth-1-yl)cyclopentadiendiyl](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) als zitronengelben Feststoff (0.34 g, 0.68 mmol, 58 %).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , RT), δ [ppm]: 7.86 (d, $J=1.8$ Hz, 1H, H-4), 7.82 (d, $J=1.4$ Hz, 1H, H-5), 7.79 (d, $J=1.6$ Hz, 1H, H-2), 7.77 (d, $J=1.4$ Hz, 1H, H-7), 7.75 (m, 1H, H-3), 7.47 (t, $J=7.4$ Hz, H-6), 7.10 (s, 5H, H_{Bz}), 4.05 (t, $J=2$ Hz, 2H, H_{Rc}), 3.64 (t, $J=2$ Hz, 2H, H_{Rc}), 1.75 (s, 15H, H_{Cp^*}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , RT), δ [ppm]: 143.6, 135.2 (C-8,C-1), 132.9, 131.0,130.7, 129.8, 129.4, 128.1, 127.6, 127.1, 127.0, 125.5, 125.1, 124.6 (C_{Naphth}), 84.4 (C_{Bz}), 75.8, 72.2 (C_{Rc}), 11.6 (C_{Cp^*}).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3075, 3042, 3014, 2946, 2900, 1625, 1569, 1471, 1444, 1378, 1244, 1179, 1074, 1030, 772, 697, 445, 424.

MS (EI) [m/z (%): 503 (100) [M^+], 427 (30) [M-Bz^+], 368 (21) [M-Cp^*], 203 (14) [M-CpRuCp^*].

Anal [%]: ber. für C₃₁H₃₀Ru: C 73.93, H 6.00; gef. C 75.01, H 6.28.

4.24 Versuche zur Synthese von 1-[(η^6 -Benzol)(η^6 -Phenyl)]-8-[(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^5 -cyclopentadiendiyl)]naphthalindiruthenium(II)-bis(hexafluorophosphat)

1. Versuch mit Trifluoressigsäure

[(η^6 -C₆H₆)RuCl₂]₂ (0.15 g, 0.3 mmol) wurde in abs. Aceton (5 ml) mit AgPF₆ (0.26g, 0.01 mmol) umgesetzt. Nach 15 Min. Rühren bei RT wurde AgCl abfiltriert. Das gelbbraune Filtrat wurde zu [η^5 -(8-Phenyl-naphth-1-yl)cyclopentadiendiyl](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) **(26)** (0.13 g, 0.26 mmol) und TFA (5 ml) zugegeben und 10 Min. bei 85°C erhitzt. Die braune Lösung wurde im Vakuum bis zum öligen Schleim eingeengt, zu dem Diethylether (4 ml) zugegeben wurde. Es fiel kein Niederschlag aus. Der Diethylether wurde entfernt. Mit der Zugabe von Methanol hat sich der Schleim fast gelöst, wobei der unlösliche schwarze Rückstand abfiltriert und getrocknet wurde. Das NMR-Spektrum wies kein Produkt nach. Das Filtrat wurde mit Toluol chromatographiert. Die erhaltenen Fraktionen enthielten sowohl das unveränderte [η^5 -(8-Phenyl-naphth-1-yl)cyclopentadiendiyl](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II), als auch die nicht identifizierbaren Produkte.

2. Versuch mit HPF₆

[(η^6 -C₆H₆)RuCl₂]₂ (0.09 g, 0.18 mmol) wurde in abs. Aceton (5 ml) mit AgPF₆ (0.2 g, 0.79 mmol) umgesetzt. Nach 15 Min. Rühren bei RT wurde AgCl abfiltriert. Das gelbbraune Filtrat wurde zu [η^5 -(8-Phenyl-naphth-1-yl)cyclopentadiendiyl](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) **(26)** (0.21 g, 0.42 mmol) und HPF₆ (4 ml) gegeben und 7 Min. bei 87°C erhitzt. Die Farbe ist rotbraun geworden. Nach dem Einengen im Vakuum blieb ein öliger Schleim, zu dem Diethylether (4 ml) gegeben wurde. Es fiel ein hellbrauner voluminöser Niederschlag aus, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde (0.55 g). Der Niederschlag wurde in DMSO gelöst, wobei der unlösliche Teil abfiltriert wurde. Es wurde versucht das Filtrat aus DMSO mit Methanol/ Diethylether auszufällen. Es fiel ein weißer Niederschlag aus, der ebenso abfiltriert wurde, da er kein Produkt war. Das DMSO-Filtrat wurde stark eingeengt und mit Wasser versetzt. Die ausgefallene gelbgrüne Substanz wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet, konnte aber nicht als gewünschtes Produkt identifiziert werden.

5 Literatur

1. C. Denz , *Optical neural networks*, Vieweg, Wiesbaden. **1998**.
2. M. Schubert, B. Wilhelmi, *Einführung in die nichtlineare Optik*, Band 11, BSB B.G. Teubner, Leipzig. **1971**.
3. W. Pauler, *Funkschau*, **1999**, 20, 78-79.
4. P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinrich, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 118-119.
5. D.F. Eaton, G.R. Meredith, J.S. Miller, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 564.
6. V.V. Belyaev, L.V. Didkovskii, A.T. Mayunov, S.N. Razin'kov, *Measurement Techniques* **2003**, 46, 11, 1116-1119.
7. R.L. Sutherland, *Handbook of nonlinear optics*, M. Dekker, New York. **1996**.
8. W. Jantz, W. Wettling, *Naturwissenschaften* **1985**, 72, 1-9.
9. W. Daum, *Physik in unserer Zeit* **1996**, 27, 273.
10. W. Groh, D. Lupo, H. Sixl, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1580-1591.
11. B. Eberle, *Forschung & Technologie* **2006**, 16-17.
12. H. Reis, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125.
13. J.L. Oudar, D.S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664-2668.
14. J.L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446-457.
15. T.J. Marks, M.A. Ratner, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 167-187.
16. P.D. Maker, R.W. Terhune, M. Nisenoff, C.M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **1962**, 8, 21-22.
17. S.K. Kurtz, T.T. Perry, *J. Appl. Phys.* **1968**, 39, 3798-3813.

18. J. Zyss, *Molekular Nonlinear Optics* **1994**, Academic Press, INC, San Diego, USA.
19. Ch. Bosshard, G. Knöpfle, P. Prêtre, P. Günter, *J. Appl. Phys.* **1992**, *71*, 1594-1605.
20. C. Reichardt, *Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry*, 3. ed..Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 329ff.
21. M.S. Paley, J.M. Harris, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3774-3778.
22. G.J.T. Heesink, A.G.T. Ruiter, N.F. van Hulst, B. Bölger, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 999-1002.
23. K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 3285-3289.
24. D.R. Kanis, M.A. Ratner, T.J. Marks, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 195-242.
25. R.C. Miller, *Applied Phys. Lett.* **1964**, *5*, 17-19.
26. N. Grote, *Spektrum der Wissenschaft* **1996**, *7*, 107.
27. N. Grote, *Physik in unserer Zeit* **1977**, *8*, 103-114
28. N.J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 37-56.
29. X.N. Jiang, D. Xu, D.L. Sun, D.R. Yuan, M.K. Lu, S.Y. Guo, G.H. Zhang, *J. Crystal Growth* **2002**, *234*, 480-486.
30. K. Yamamoto, K. Mizuuchi, *IEEE Photonics Techn. Lett.* **1992**, *5*, 435-437.
31. H. Jiang, J. Wang, X. Hu, H. Liu, C. Zhang, B. Teng, J. Li, *J. Crystal Growth* **2002**, *234*, 699-703.
32. T.A. Reynolds, T. Alekel, D.A. Keszler. US Patent Application 20020166997, **2002**.
33. C. Lambert, W. Gaschler, E. Schmälzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 577-587.
34. C. Andraud, T. Zabulon, A. Collet, J. Zyss, *Chem. Phys.* **1999**, *245*, 243-261.

35. C. Lambert, G. Nöll, E. Schmäzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 11, 2129-2135.
36. B. Illien, P. Jehan, A. Botrel, A. Darchen, I. Ledoux, J. Zyss, P. Le Magueres, L. Ouahab, *New J. Chem.* **1998**, 633-641.
37. H. Umezawa, K. Tsuji, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, H. Nakanishi, *Optical Materials* **2002**, *21*, 75-78.
38. E. Kelderman, L. Derhaeg, G.J.T. Heesink, W. Verboom, J.F.J. Engbersen, N.F. van Hulst, A. Persoons, D.N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1107-1110.
39. M. L. H. Green, P. M. Hare, J. A. Bandy *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 61-74.
40. M.E. Wright, E.G. Toplikar, R.F. Kubin, M.D. Seltzer, *Macromolecules* **1992**, *25*, 1838.
41. J.C. Calabrese, L-T. Cheng, J.C. Green, S.R. Marder, W. Tam, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7227-7232.
42. S. Steffens, Dissertation, Universität Hamburg **2005**, S. 154.
43. L-T. Cheng, W. Tam, G.R. Meredith, S.R. Marder, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, *189*, 137-153.
44. T. Farrell, T. Meyer-Friedrichsen, M. Malessa, Ch. Wittenburg, J. Heck, A.R. Manning, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *625*, 32-39.
45. U. Behrens, H. Brussaard, 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*, 98-103.
46. E. Hendrickx, A. Persoons, S. Samson, G.R. Stephenson, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 295-297.
47. G. Doisneau, G. Balavoine, T. Fillebeen-Khan, J.-C. Clinet, J. Delaire, I. Ledoux, R. Loucif, G. Pucetti, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 299-304.
48. M. Malaun, Z.R. Reeves, R.L. Paul, J.C. Jeffery, J.A. McCleverty, M.D. Ward, I. Asselberghs, K. Clays, A. Persoons, *Chem. Commun.* **2001**, 49-50
49. B.J. Coe, S. Houbrechts, I. Asselberghs, A. Persoons, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 377-380.
50. W. Nakanishi, S. Hayashi, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 38-48.
51. A. Bahl, W. Grahn, S. Stadler, F. Feiner, G. Bourhill, C. Bräuchle, A. Reisner, P.G. Jones, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1587-1590.
52. M.H. Prosenc. Persönliche Mitteilung.

53. M. Malessa, *Dissertation*, Universität Hamburg **2001**.
54. H.O. House, D.G. Koepsell, W.J. Campbell, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1003.
55. G.E. Herberich, C. Engelke, W. Pahlmann, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 607-624.
56. E. Negishi, A.O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821-1823.
57. R.D.A. Hudson, B.M. Foxman, M. Rosenblum, *Organometallics* **1999**, *18*, 4098-4106.
58. F. Rebiere, O. Samuel, H.B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3121-3124.
59. U.T. Müller-Westerhoff, Z. Yuan, G. Ingram, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 163-167.
60. D.Guillaneux, H.B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2502-2505.
61. A. Kemper, R. Fladt, *Chemie*, 1. Auflage, Ernst Klett Verlag, Stuttgart. **1968**.
62. Y-T. Wu, A. Linden, J.S. Siegel, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4353-4355.
63. L.F. Tietze, F. Lotz, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4676-4684.
64. H.G.O. Becker (Hg.), *Organikum*, 21. Auflage, WILEY-VCH, Weinheim. **2001**.
65. C. Elchenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, 6. Auflage, Stuttgart. **2008**.
66. J. Ellermann, C. Schelle, F.A. Knoch, M. Moll, D. Pohl, *Monatshefte für Chemie* **1996**, *127*, 783-800.
67. G.L. Hardgrove, D.H. Templeton, *Acta Cryst.* **1959**, *12*, 28-32.
68. F. Ogliaro, J.-F. Halet, D. Astruc, J.-Y. Saillard, *New J. Chem.* **2000**, *24(5)*, 257-259.
69. D.A. Gronbeck, S.A. Matchett, M. Rosenblum, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2881-2884.

70. B.M. Foxman, D.A. Gronbeck, N. Khrushova, M. Rosenblum, *Organometallics* **1993**, *58*, 4078-4082.
71. (a) G.E. Herberich, C. Engelke, W. Pahlmann, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 607-624; (b) E. I. Becker, M. Tsutsui, *Organometallic Reactions*, Bd. 5, Wiley, New York, **1975**.
72. M. Ogasa, D.T. Mallin, D.W. Macomber, M.D. Rausch, R.D. Rogers, A.N. Rollins, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *405*, 41-52.
73. H. Schumann, T. Ghodsi, L. Esser, E. Hahn, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 591-594.
74. P.G. Gassmann, C.H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4228-4229.
75. U. Kölle, A. Salzer, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, C27-C30.
76. M.D. Rausch, E.O. Fischer, H. Grubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 76-82.
77. M.D. Rausch, D.J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127-136.
78. L. Bednarik, E. Neuse, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *168*, C8-C12.
79. H.R. Allcock, K.D. Lavin, G.H. Riding, P.R. Suszko, R.R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2337-2347.
80. H.R. Allcock, K.D. Lavin, G.H. Riding, R.R. Whittle, M. Parvez, *Organometallics* **1986**, *5*, 1626-1635.
81. M.A. Carroll, D.A. Widdowson, D.J. Williams, *Synlett* **1994**, 1025-1026.
82. I. Shevchenko, D. Shakhnin, H. Zhang, M. Lattman, G.-V. Rösenthaller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *6*, 1169-1174.
83. U. Vogel, A.J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3383-3387.
84. D.A. Gronbeck, S.A. Matchett, M. Rosenblum, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31* (35), 4977-4980.
85. H. Bock, M. Sievert, Z. Havlas, *Chem.-Eur. J.* **1998**, *4*, 677-685.
86. J. Kang, J.H. Lee, J.B. Kim, G.J. Kim, *Chirality* **2000**, *12*, 378-382.
87. J.J.A. Perea, A. Börner, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8073-8076.

88. A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes*, VCH, Germany. **1995**, 173.
89. R.D.A. Hudson, B.M. Foxman, M. Rosenblum, *Organometallics* **2000**, *19*, 469-474.
90. M. Wagner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6060-6062.
91. Y. Yu, A.D. Bond, P.W. Leonard, K.P.C. Vollhardt, C.D. Whitener, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1826-1831; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1794-1799.
92. (a) M.J.S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899-4907; (b) M.J.S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4907-4917; (c) J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209-220; (d) J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 543-544.
93. Spartan 02, molecular modeling program, Wavefunction, Inc., Irvine, CA 92612 USA.
94. P. Kitaev. Persönliche Mitteilung.
95. P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Cryst.* **1979**, *B 35*, 1068-1074.
96. A.R. Kudinov, V.I. Meshcheryakov, P.V. Petrovskii, M.I. Rybinskaya, *Russ. Chem. Bull.* **1999**, *48*, 1, 176-178.
97. M. Charlot, N. Izard, O. Mongin, D. Riehl, M. Blanchard-Desce, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *417*, 297-302.
98. B. Speiser, *Chemie in unserer Zeit* **1981**, *15*, 62-67.
99. 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**, 29-36.
100. J. Heck, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 1217-1254.
101. T. Meyer-Friedrichsen, C. Mecker, M.H. Prosenc, J. Heck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 239-248.
102. N.M. Doherty, S.A.R. Knox, M.J. Morris, C.P. Casey, G.T. Whiteker, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 189-191.
103. W.P. Griffith, *Inorg. Chem. Section, The Chemistry of the Rarer Platinum Metals*, Wiley & Sons, London. **1967**, 192.
104. J.G. Bullitt, F.A. Cotton, T.J. Marks, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 671.

105. D.C. Harris, E. Rosenberg, J.D. Roberts, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2398.
106. R.D. Fischer, A. Vogler, K. Noack, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, 135-149.
107. P. McArdle, A.R. Manning, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 2128.
108. K. Noack, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, 151-156.
109. W. Abel, A. Stone, G. Wilkinson, *Comprehensive Organometallic Chemistry* **1982**, 7, 823-841.
110. T.A. Wnuk, R.J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1173-1178.
111. M. Crocker, M. Green, C.E. Morton, K.R. Nagle, A.G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2145.
112. W.E. Williams, F.J. Lalor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1329.
113. D. Catheline, D. Astruc, *Organometallics* **1984**, 3, 1094-1100.
114. C.A. Jungbauer, H. Behrens, *Z. Naturforsch. Teil B*, **1978**, 33, 1083.
115. A. Bahl, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig **1997**, 245.
116. G. Wilkinson, *Comprehensive Organomet. Chem.* **1982**, 4, 800-801.
117. M.A. Bennett, T.W. Matheson, G.B. Robertson, W.L. Steffen, T.W. Turney, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1979**, 32.
118. M.A. Bennett, T.W. Matheson, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 175, 87.
119. G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Auflage, Enke Verlag Stuttgart, **1981**.
120. D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, D.R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, **1980**.
121. N. Oshima, H. Suzuki, Y. Moro-Oka, *Chem. Lett.* **1984**, 1161.

122. U. Kölle, J. Kossakowski, N. Klaff, L. Wesemann, U. Englert, G. Herberich, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 732.
123. B. Steinmetz, W. A. Schenk, *Organometallics* **1999**, *18*, 943.
124. R. den Besten, S. Harder, L. Brandsma, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *385*, 153.
125. P. Pertici, G. Vitulli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1961.
126. J.B. Koster, G.J. Timmermans, H. van Bekkum, *Synthesis* **1971**, 139-140;
127. C. Krüger, P.J. Roberts, Y.-H. Tsay, J.B. Koster, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *78*, 69-74;
128. M.R. Cook, P. Härter, P.L. Pauson, J. Šraga, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2757-2760.
129. M.V. Butovskii, U. Englert, A.A. Fil'chikov, G.E. Herberich, U. Koelle, A.R. Kudinov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2656-2663.
130. T.P. Gill, K.R. Mann, *Organometallics* **1982**, *1*, 485-488;
131. R.A. Zelonka, M.C. Baird, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3063-3072.
132. U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **1961**, *94* (6), 1540-1547.
133. G. Sheldrick, SHELXL-97, Program for crystal structure refinement, Universität Göttingen, **1997**.
134. G. Sheldrick, SHELXTL-NT V 5.1, Bruker Crystallographic Research Systems, Bruker Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**.
135. A.L. Spek PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **2005** oder A.L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7-13.

6 Anhang

6.1 Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien

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
Ammoniumchlorid	R:22-36 S:22	
Benzol	R:45.2-11-23/24/25-48-53 S:53-16-29-44	F, T
Benzolboronsäure	R:20/21/22 S:36	C
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
Chloroform	R:23/24/25 S:36/37	Xn
1,8,-Diaminonaphthalin	R:23/24/25 S:22-36-45	T
Dichlormethan	R:40 S:23.2-24/25-36/37	Xn
Di- μ -chloro-bis-[chloro(η^6 -benzol)ruthenium]	R:36/37/38 S:26-27/39	
Dicyclopentadien	R:11-20/22-36/37/38-51/53 S:36/37-61	F, Xn
Diethylether	R:12-19-22-66-67 S: 9-16-29-33	F+, Xn
Ethanol	R:11 S:7-16	F
Hexafluorophosphorsäure (60%)	R:23/24/25-34 S:26-36/37/39-45	T

n-Heptan	R:11-38-50/53-65-67 S:9-16-29-33-60-61-62	F, Xn, N
n-Hexan	R:11-48-20 S:9-16-24/25-29-51 S:26-36/37/39-22	F, Xn
Kaliumiodid	R:42/43 S:22-36/37	Xn
Natriumbis(trimethylsilyl)amid	R:14-34 S:8-26-36/37/39-45	C
Natriumhexafluorophosphat	R:20/21/22-34 S:26-28.1-36/37/39-45	C
Natriumhydroxid	R:35 S:26-37/39-45	C
Natriumcarbonat	R:36 S:22-26	Xi
Natriumnitrit	R:8-25-50 S:45-62	O, T, N
Methanol	R:11-23/24/25-39/23/24/25 S:7-16-36/37-45	F, T
1,2,3,4,5-Pentamethyl- cyclopentadien	R:10 S:16	O
n-Pentan	R:11 S:9-16-29-33	F
Ruthenium(III)-chlorid Hydrat	R: 22-34 S: 26-36/37/39-45	C
Ruthenocen	R:36/37/38 S:26-37/39	
Schwefelsäure	R:35 S:26-30-45	C
Silberhexafluorophosphat	R:34 S:26-36/37/39-45	C
Tetrahydrofuran	R:11-19-36/37 S:16-29-33	F, Xi
Tetrakis(triphenylphosphin)- palladium(0)	R: --- S:22-24	

N, N, N',N'- Tetramethylethyldiamin	R:11-20/22-34 S:16-26-36/37/39-45	F,C
Thallium(I)chlorid	R:26/28-33-51/53 S:13-28-45-61	T ⁺
Thionylchlorid	R:14-20/22-29-35 S:26-36/37/39-45	C
Toluol	R:11-20 S:16-29-33	F, Xi
tri-Ruthenium- dodecacarbonyl	R: 11-20	F, Xn
Zink	R: 10-15 S: 7/8-43.3	
Zinkchlorid	R:22-36/37/38 S:26	Xn

6.2 Röntgenographische Tabellen

In diesem Abschnitt sind die kristallographischen Daten von den gemessenen Strukturen der Verbindungen **5**, **6**, **7**, **10**, **13**, **14**, **15**, **21a** dargestellt.

Die vollständigen Daten für die Kristallstrukturuntersuchungen können bei

Herrn Prof. Dr. J. Heck

Institut für Angewandte und Anorganische Chemie Hamburg

Martin-Luther-King-Platz 6

D-20146 Hamburg

angefordert werden.

Tabelle 6.1: Kristallographische Daten von **10**, **14**, **15**, **5**, **21a**

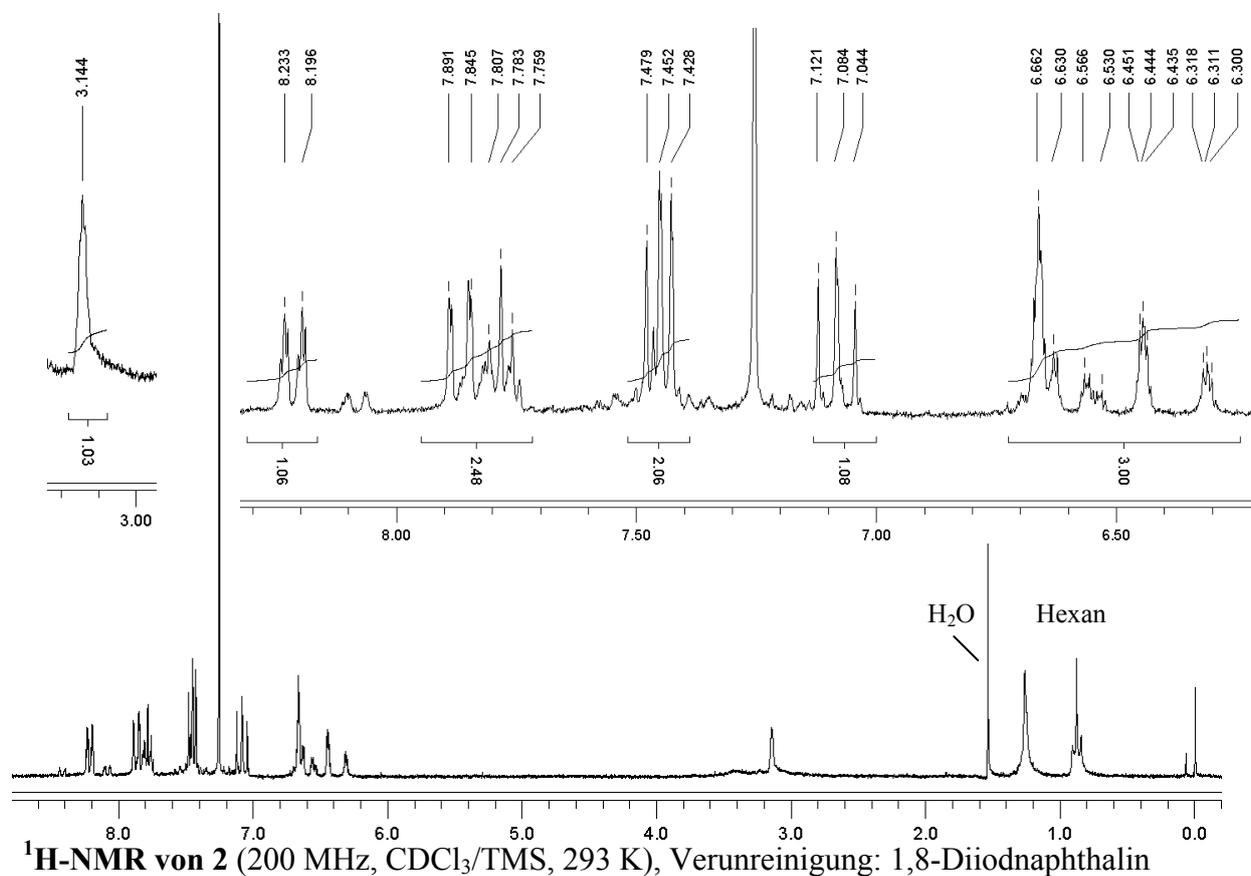
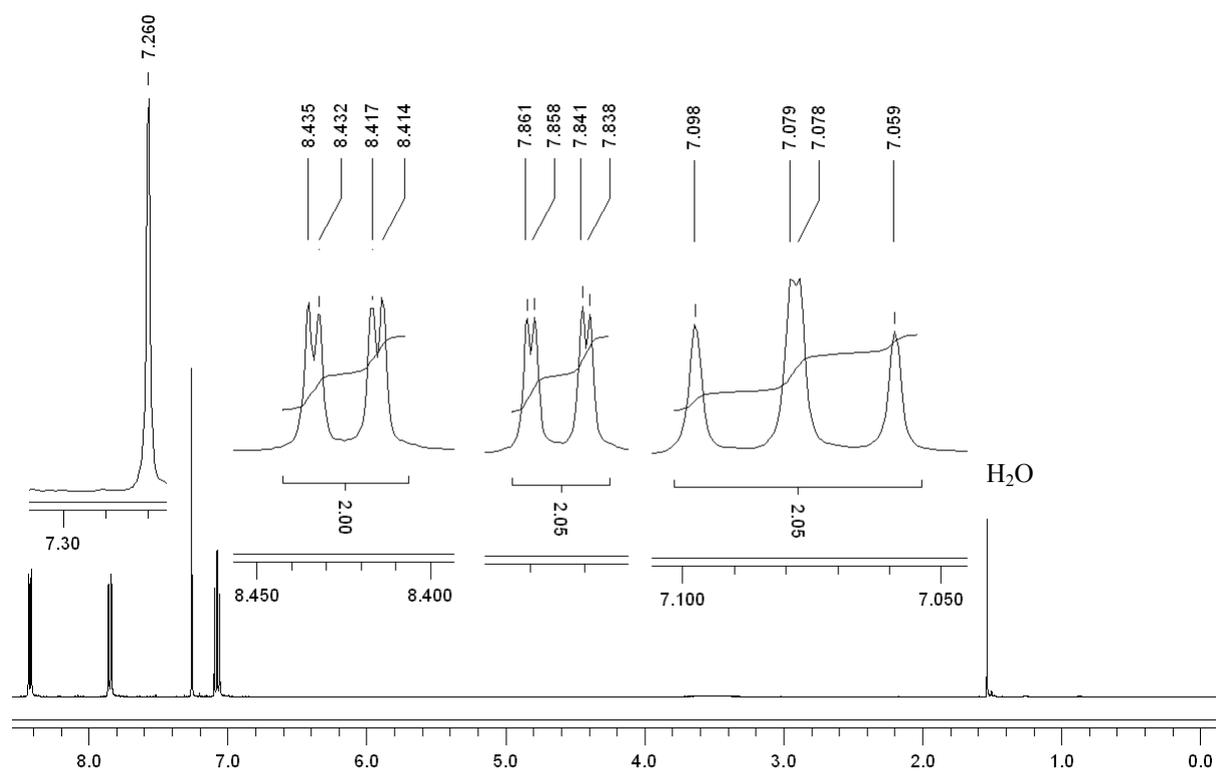
	10	14	15	5	21a
Summenformel	C ₄₀ H ₃₂	C ₄₀ H ₃₀ Fe	C ₄₀ H ₃₀ Fe	C ₃₀ H ₂₀	C ₃₀ H ₁₈ Fe
Molmasse [g/mol]	512.66	566.49	566.49	380.46	434.29
Messtemperatur [K]	153(2)	153(2)	153(2)	153(2)	153(2)
λ [pm]	71.073	71.073	71.073	71.073	71.073
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin	Orthorhombisch	Orthorhombisch

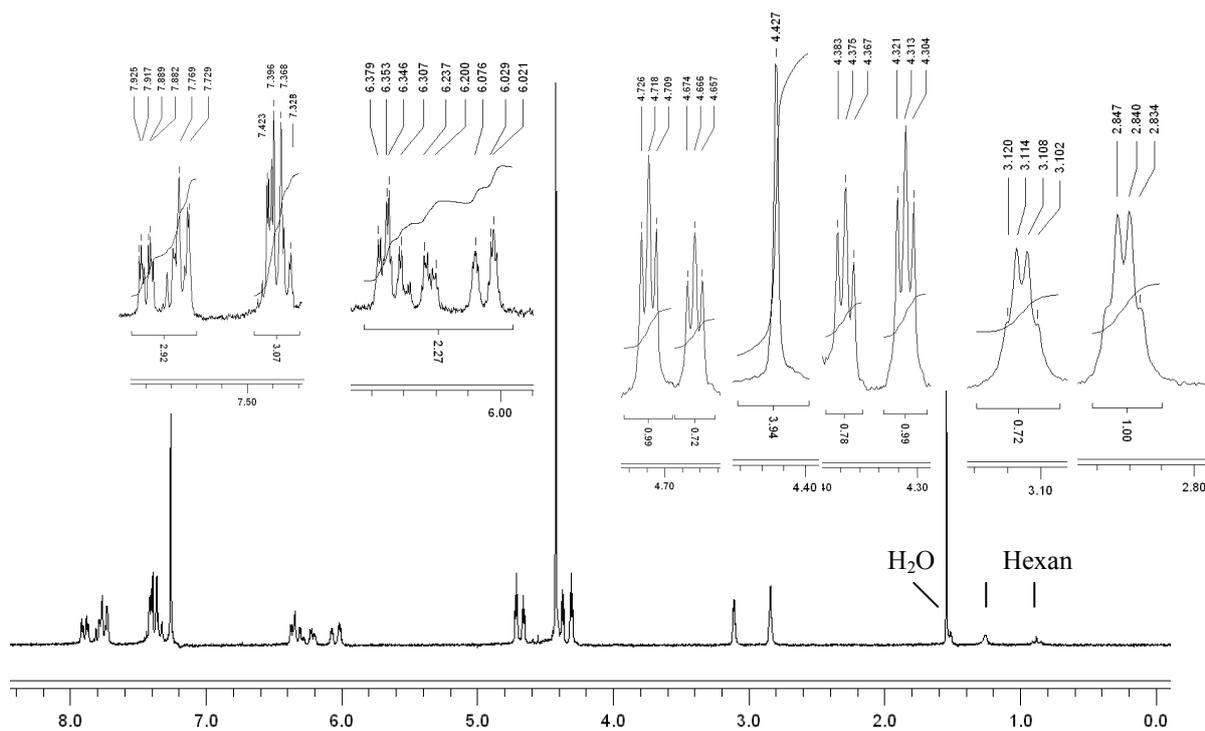
Raumgruppe	P-1	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	Pbca	Pbca
	(No.2)	(No.14)	(No.14)	(No.61)	(No.61)
Zellparameter: a[pm]	982.3(9)	1484.1(18)	971.6(10)	1152.84(11)	1782.3(18)
b[pm]	1002.7(9)	947.7(12)	1294.3(14)	1827.39(17)	1163.2(12)
c[pm]	1415.2(13)	2153.4(2)	2145.3(2)	1861.75(17)	1878.9(2)
α [°]	103.119(2)	90.00	90.00	90.00	90.00
β [°]	91.700(2)	117.778(6)	102.243(2)	90.00	90.00
γ [°]	105.496(2)	90.00	90.00	90.00	90.00
Zellvolumen V [Å ³]	1302.0(2)	2679.8(5)	2636.4(5)	3922.1(6)	3895.3(7)
Formeleinheiten pro Zelle	2	4	4	8	8
ρ_{ber} [g/cm ³]	1.308	1.404	1.427	1.289	1.481
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.074	0.592	0.602	0.073	0.790
F(000)	544	1184	1184	1600	1792
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.19 x 0.17	0.20 x 0.14 x 0.13	0.25 x 0.22 x 0.17	0.35 x 0.32 x 0.13	0.30 x 0.25 x 0.20
$\theta_{\text{min, max}}$	1.48-27.50	1.97-27.99	1.85-25.00	2.19-27.50	2.17-25.00
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 13 -18 ≤ l ≤ 18	-19 ≤ h ≤ 19 -12 ≤ k ≤ 11 -27 ≤ l ≤ 28	-11 ≤ h ≤ 11 -15 ≤ k ≤ 15 -25 ≤ l ≤ 25	-14 ≤ h ≤ 14 -23 ≤ k ≤ 23 -24 ≤ l ≤ 24	-21 ≤ h ≤ 21 -13 ≤ k ≤ 13 -22 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	15687	31179	26004	43084	37215
Unabhängige Reflexe	5832	6264	4647	4491	3435
R _{int}	0.0361	0.1932	0.0860	0.0989	0.1077
Reflexe [I > 4σ(I)]	4202	2232	2277	2744	2002
Parameter	393	392	370	271	280
GOF	0.945	0.692	0.845	0.872	0.775
R1 /wR2 [I > 2σ(I)]	0.0469 / 0.1132	0.0488 / 0.0780	0.0485 / 0.0941	0.0450 / 0.0881	0.0337 / 0.0520
R1 /wR2 alle Daten	0.0659 / 0.1212	0.1763 / 0.1007	0.1171 / 0.1086	0.0816 / 0.0966	0.0729 / 0.0569
Min, max resd [e·Å ³]	-0.205, 0.321	-0.379, 0.312	-0.267, 0.276	-0.188, 0.226	-0.371, 0.528

Tabelle 6.2: Kristallographische Daten von **6, 7, 13a, 13b**.

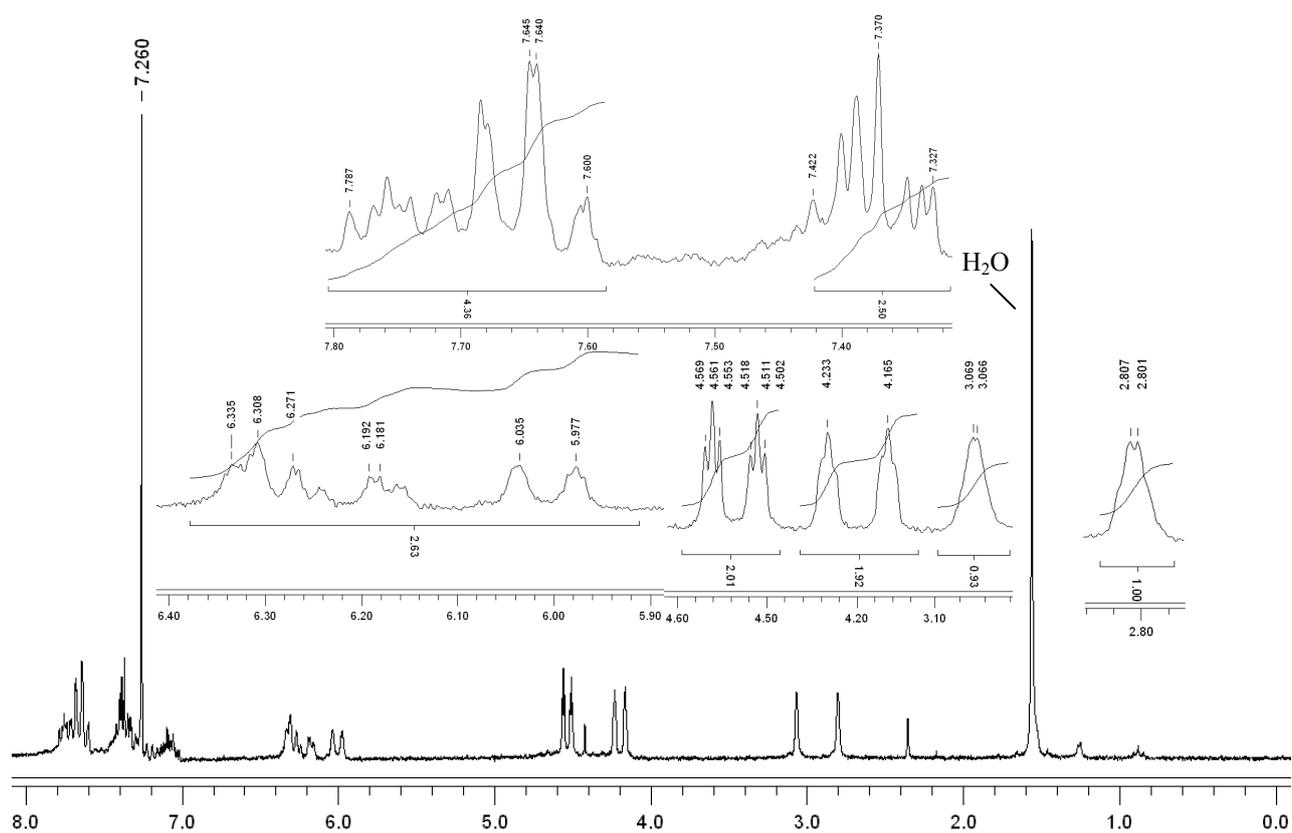
	6	7	13a	13b
Summenformel	C ₃₁ H ₂₅ F ₆ PRu ₂	C ₂₅ H ₂₅ RuI	C ₃₀ H ₂₀ FeI ₂	C ₃₀ H ₂₀ FeI ₂
Molmasse [g/mol]	744.62	553.42	690.11	690.11
Messtemperatur [K]	153(2)	153(2)	153(2)	153(2)
λ [pm]	71.073	71.073	71.073	71.073
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (No.14)	P2 ₁ /n (No.14)	P2 ₁ /n (No.14)	P2(1)/c (No.14)
Zellparameter: a[pm]	979.3(7)	1220.8(8)	1463.4(3)	999.6(7)
b[pm]	1922.8 (15)	1156.9(8)	981.0(2)	1933.9(14)
c[pm]	1377.5(10)	1601.4(11)	1627.6(4)	1193.9(8)
α [°]	90.00	90.00	90.00	90.00
β [°]	92.349(10)	110.533(10)	92.388(4)	90.803(10)
γ [°]	90.00	90.00	90.00	90.00
Zellvolumen V [Å ³]	2591.7(3)	2118.3(2)	2334.5(9)	2307.9(3)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4	4	4
ρ_{ber} [g/cm ³]	1.908	1.735	1.963	1.986
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.292	2.204	3.308	3.346
F(000)	1472	1088	1328	1328
Kristallgröße [mm ³]	0.10 x 0.10 x 0.50	0.40 x 0.20 x 0.20	0.50 x 0.15 x 0.10	0.48 x 0.17 x 0.05
$\theta_{\text{min, max}}$	1.82-27.55	1.82-28.02	1.83-27.50	2.00-28.00
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12 -25 ≤ k ≤ 25 -17 ≤ l ≤ 17	-16 ≤ h ≤ 15 -14 ≤ k ≤ 14 -20 ≤ l ≤ 20	-18 ≤ h ≤ 18 -12 ≤ k ≤ 12 -21 ≤ l ≤ 21	-13 ≤ h ≤ 12 -25 ≤ k ≤ 25 -15 ≤ l ≤ 15
Gemessene Reflexe	30349	25045	26858	27708
Unabhängige Reflexe	5897	4946	5314	5426
R _{int}	0.0683	0.0825	0.1139	0.0614
Reflexe [I > 4σ(I)]	4105	3667	4433	4473
Parameter	361	249	318	302
GOF	0.915	0.913	0.989	1.033
R1 /wR2 [I > 2σ(I)]	0.0383 / 0.0723	0.0341 / 0.0661	0.0409 / 0.1010	0.0378 / 0.0687
R1 /wR2 alle Daten	0.0672 / 0.0960	0.0507 / 0.0695	0.0490 / 0.1046	0.0503 / 0.0726
Min, max resd [e·Å ³]	-0.609, 1.597	-0.852, 1.251	-1.355, 1.457	-0.891, 0.957

6.3 NMR-Spektren

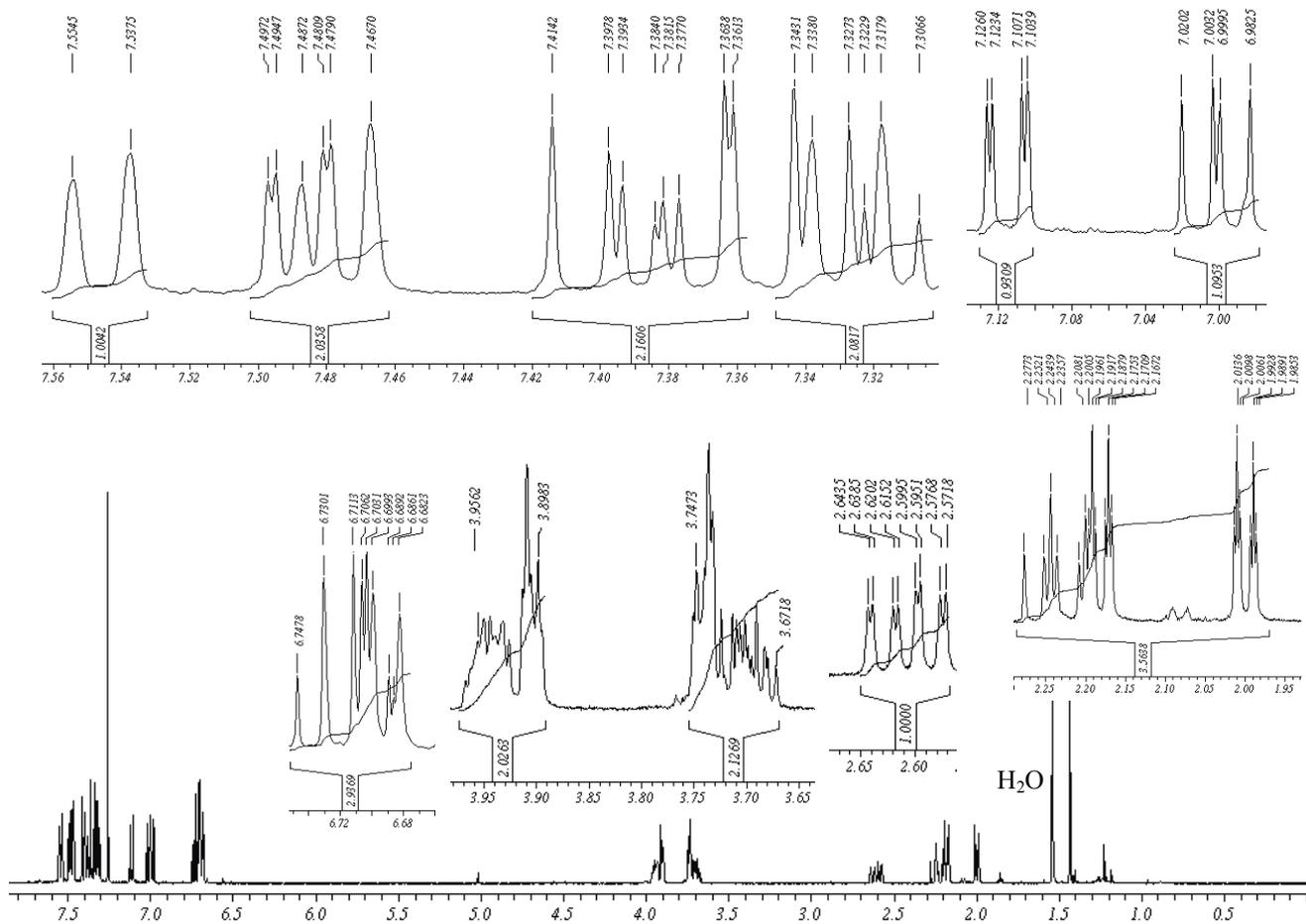




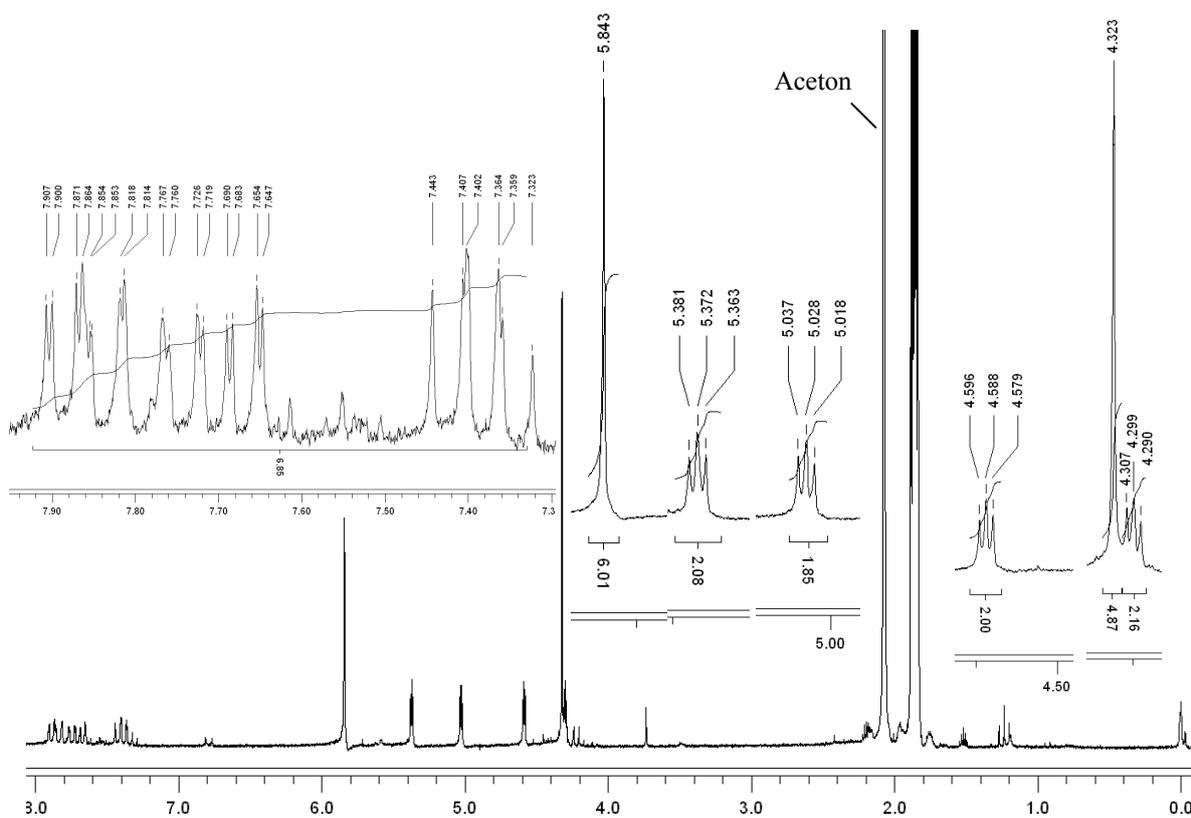
¹H-NMR von 3 (200 MHz, CDCl₃, 293 K)



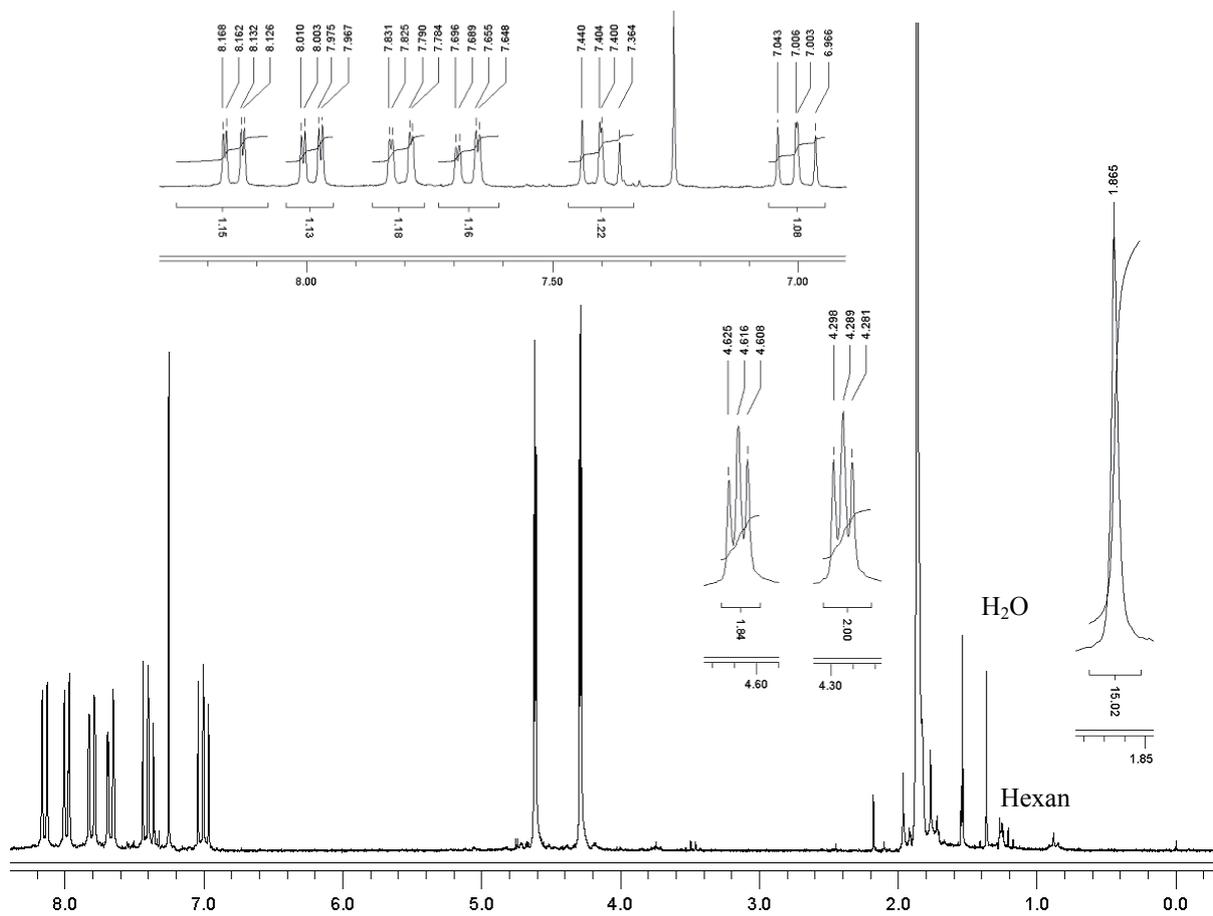
¹H-NMR von 4 (200 MHz, CDCl₃, 293 K)



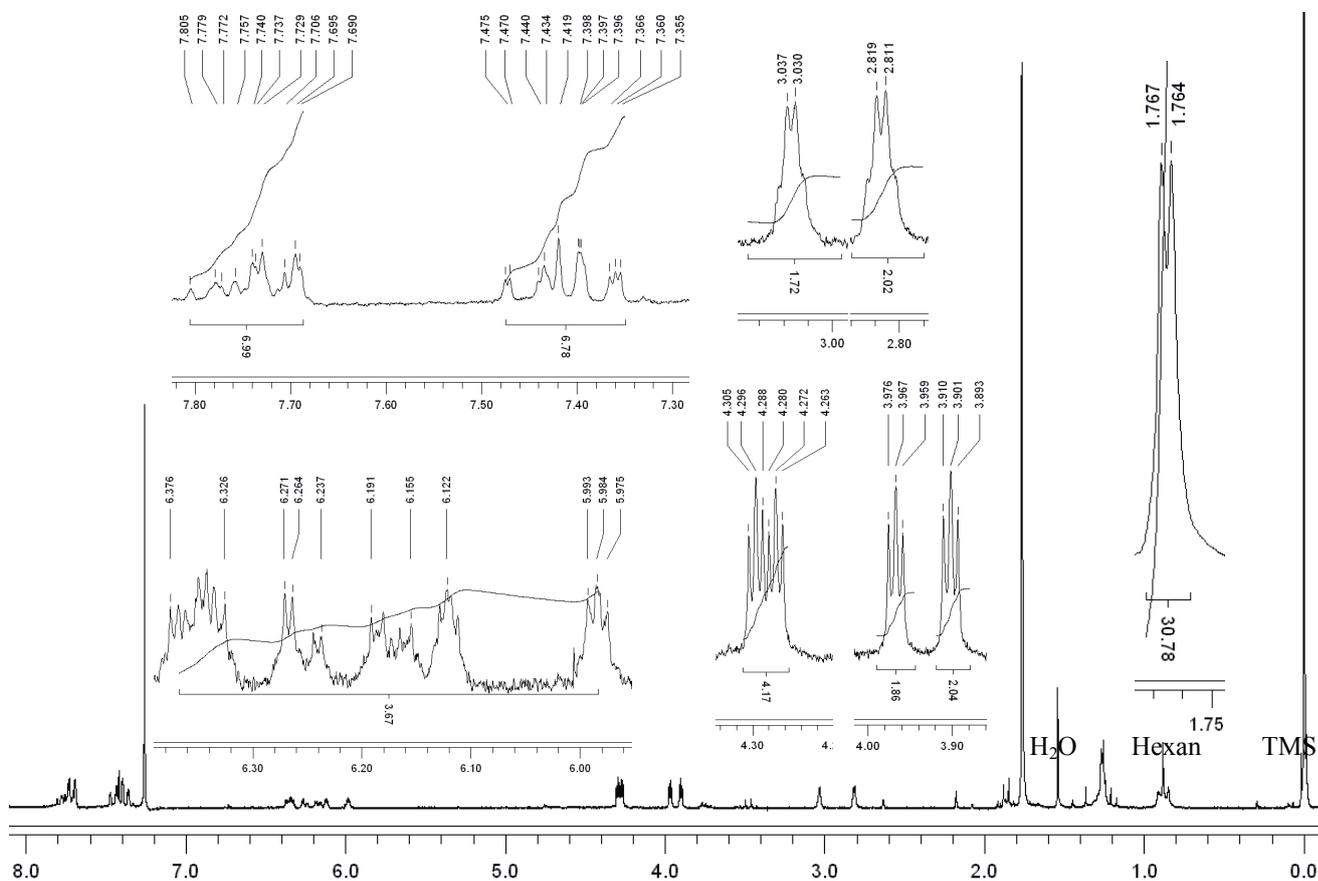
¹H-NMR von 5 (400 MHz, CDCl₃, 293 K)



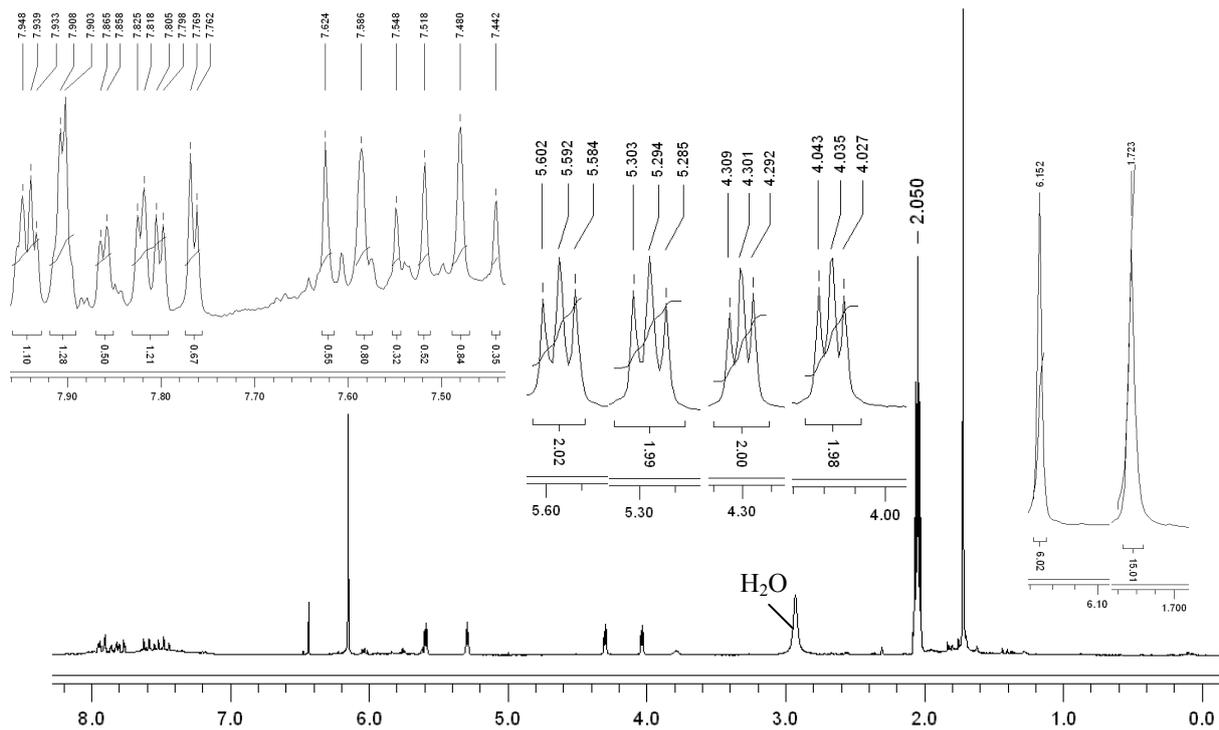
¹H-NMR von 6 (200 MHz, CD₃CN/TMS, 293 K)



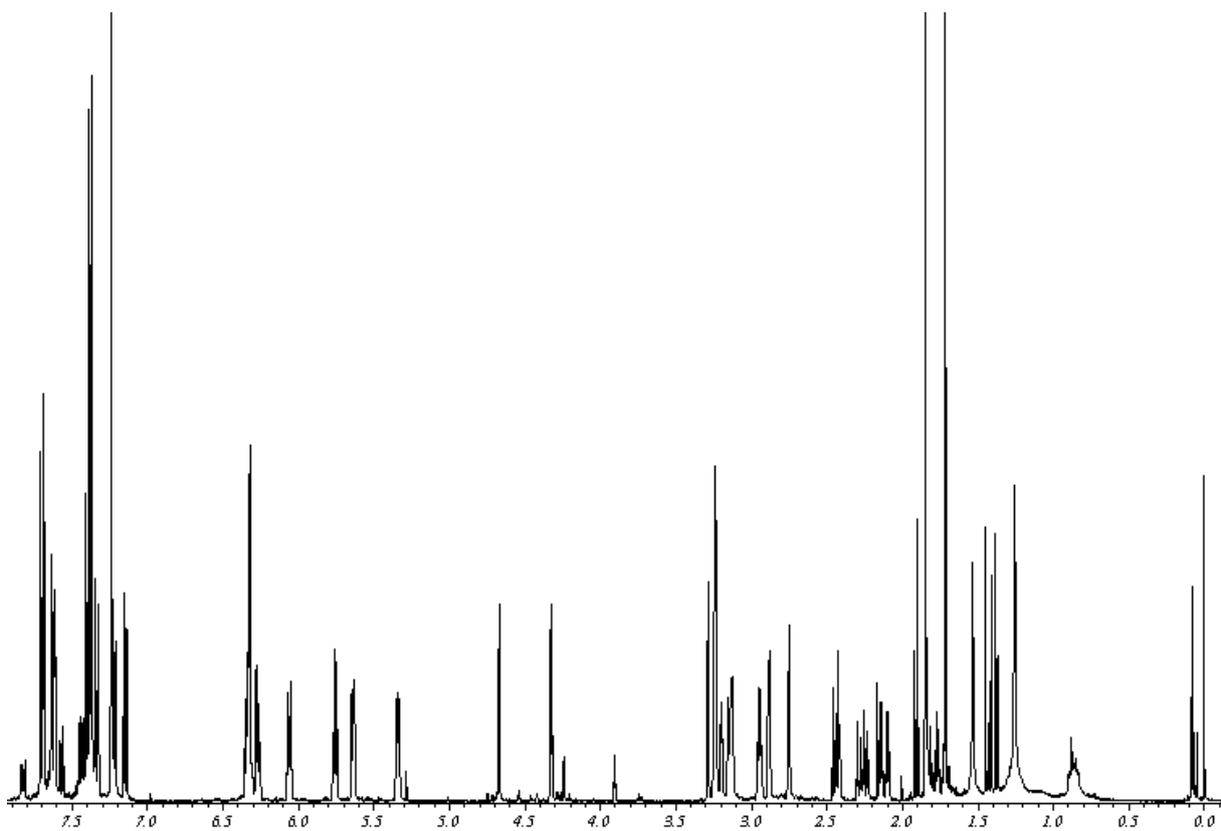
$^1\text{H-NMR}$ von **7** (200 MHz, CDCl_3/TMS , 293 K)



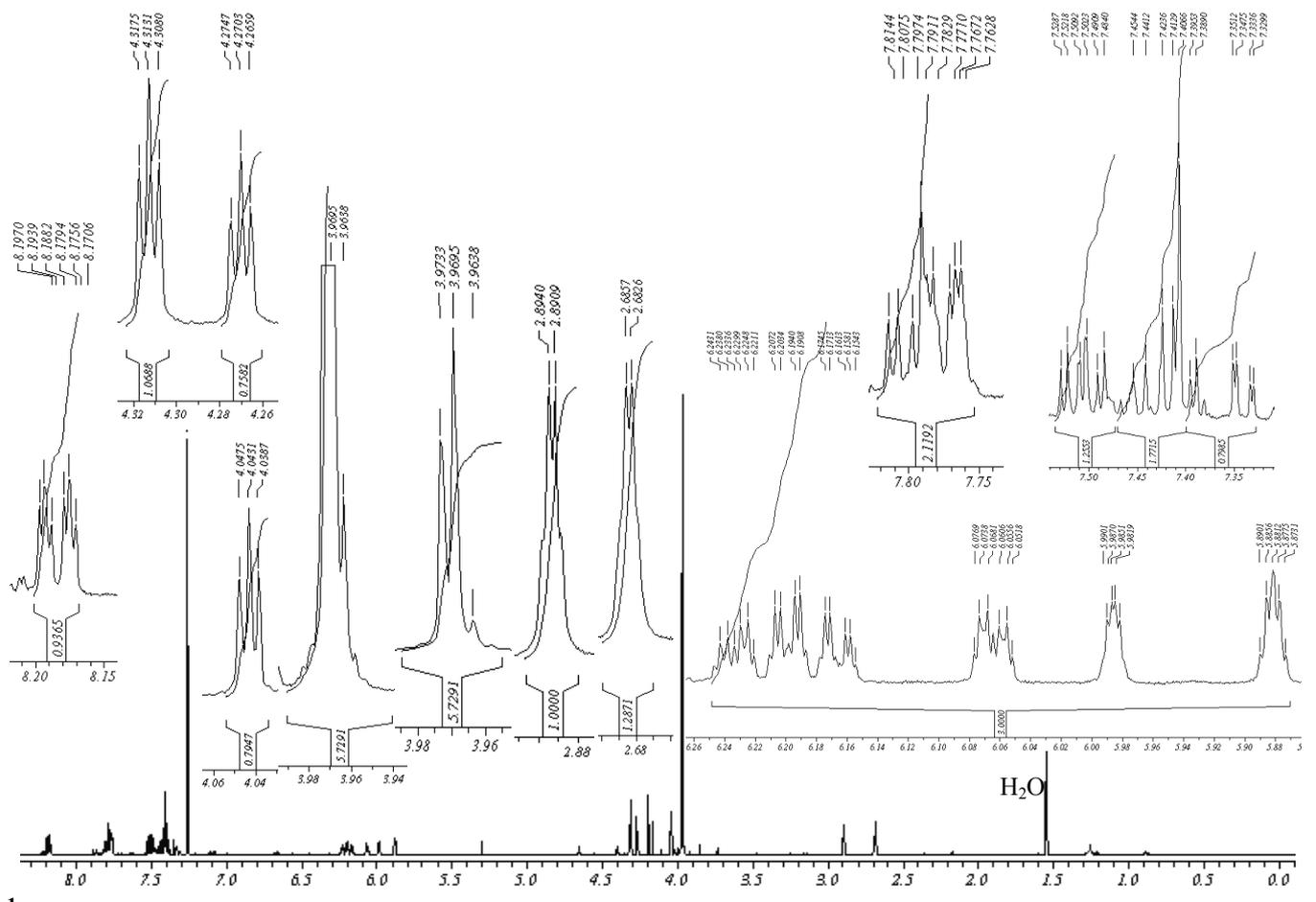
$^1\text{H-NMR}$ von **8** (200 MHz, CDCl_3/TMS , 293 K)



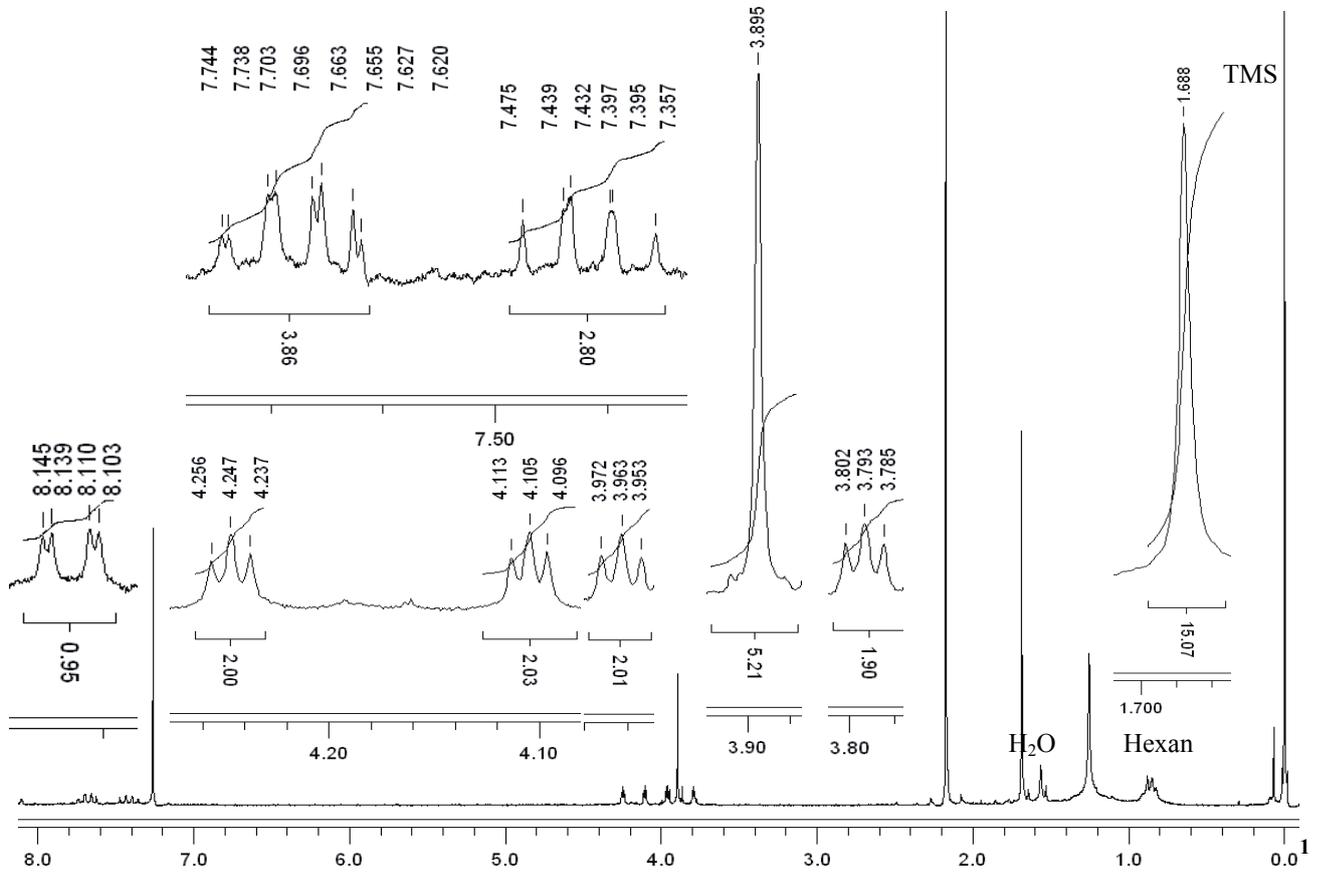
¹H-NMR von 9 (200 MHz, Aceton-d₆, 293 K)



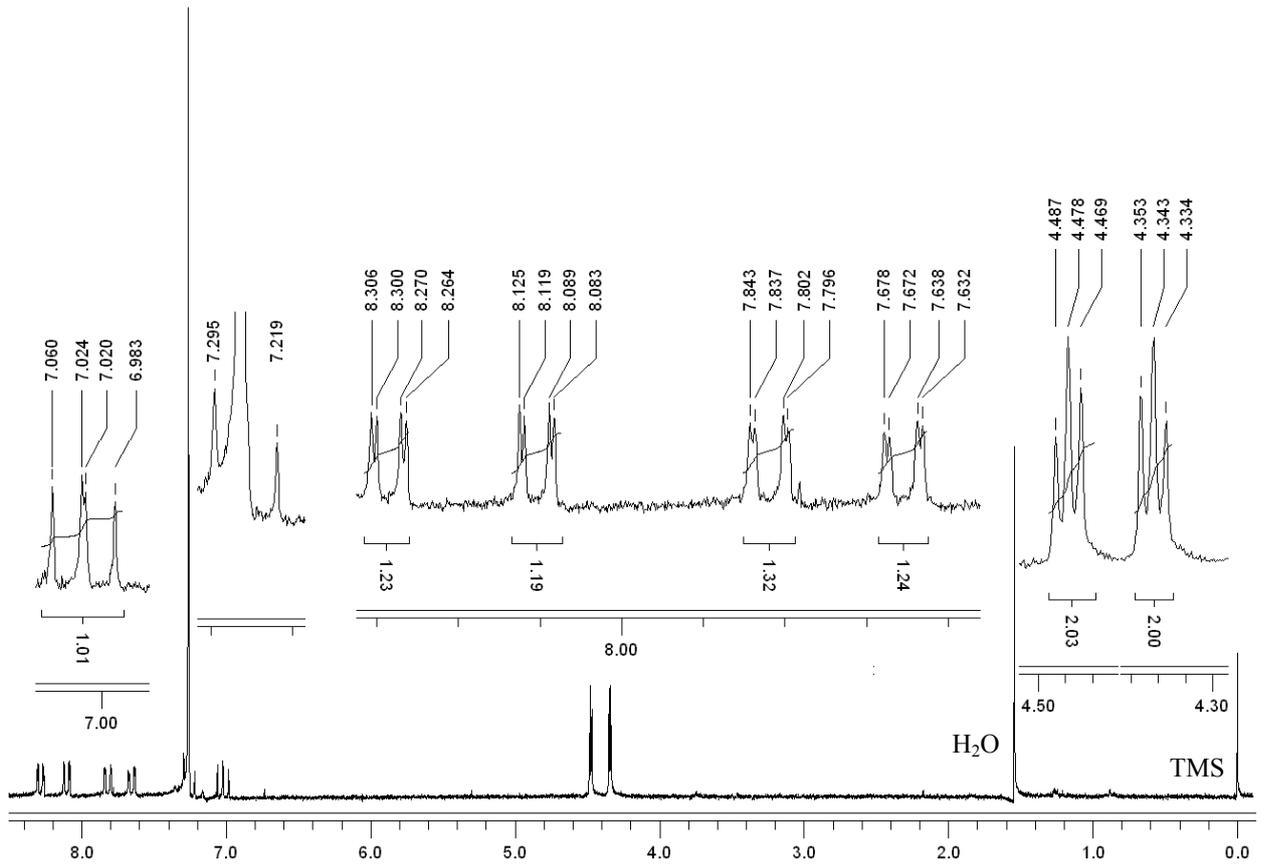
¹H-NMR von 10 (400 MHz, CDCl₃/TMS, 293 K)



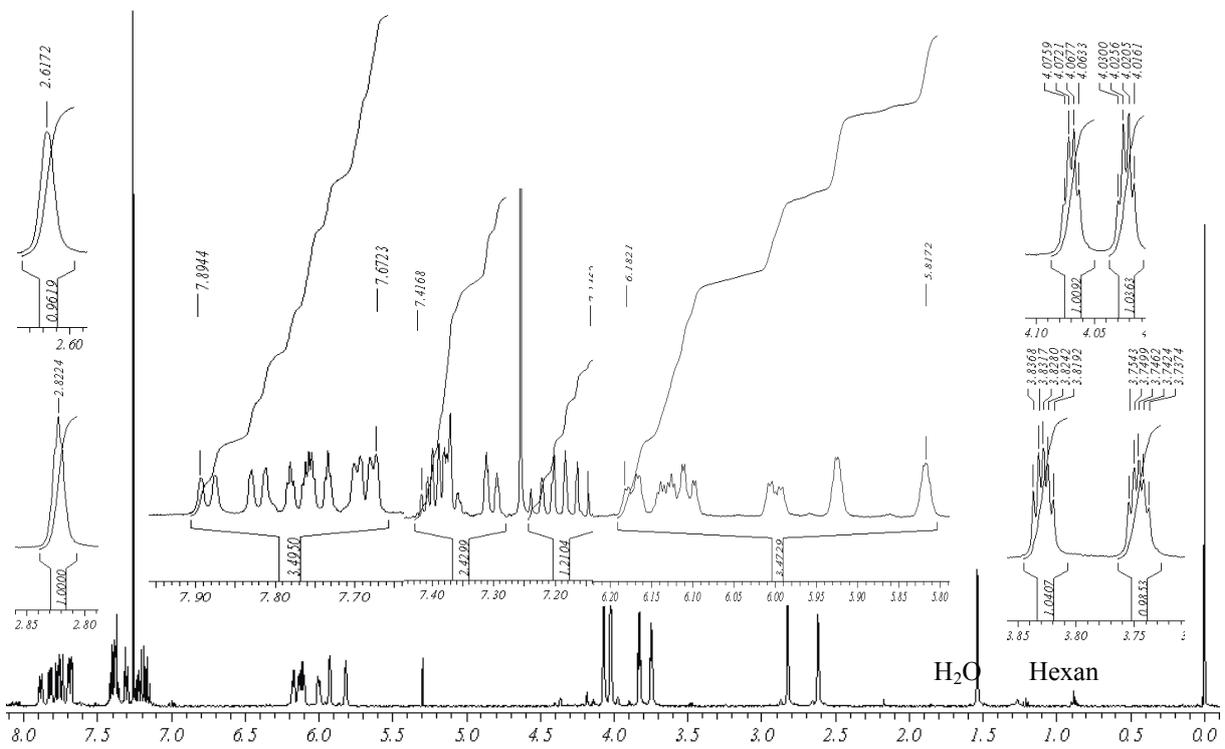
¹H-NMR von 11 (400 MHz, CDCl₃, 293 K)



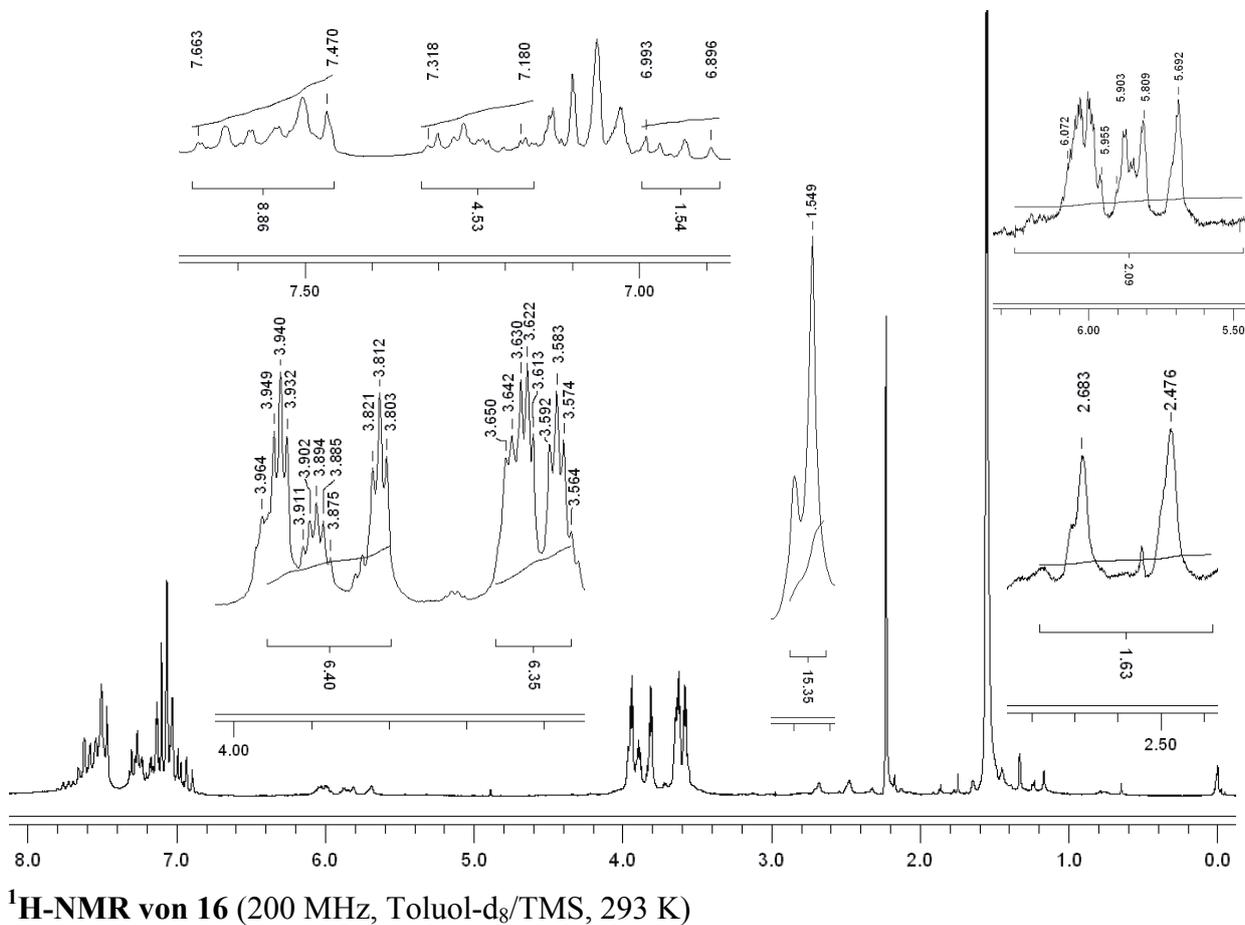
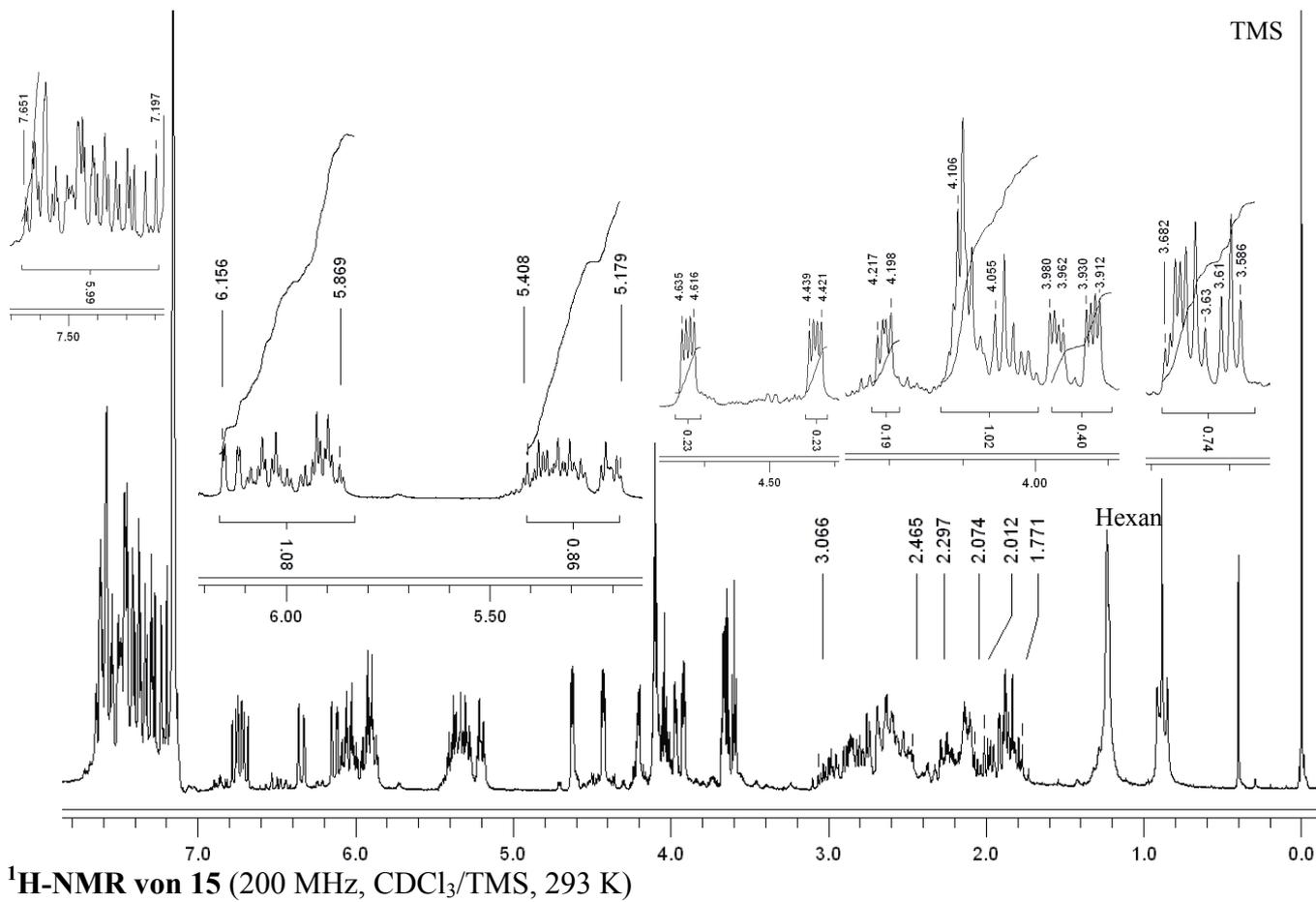
¹H-NMR von 12 (200 MHz, CDCl₃, 293 K)

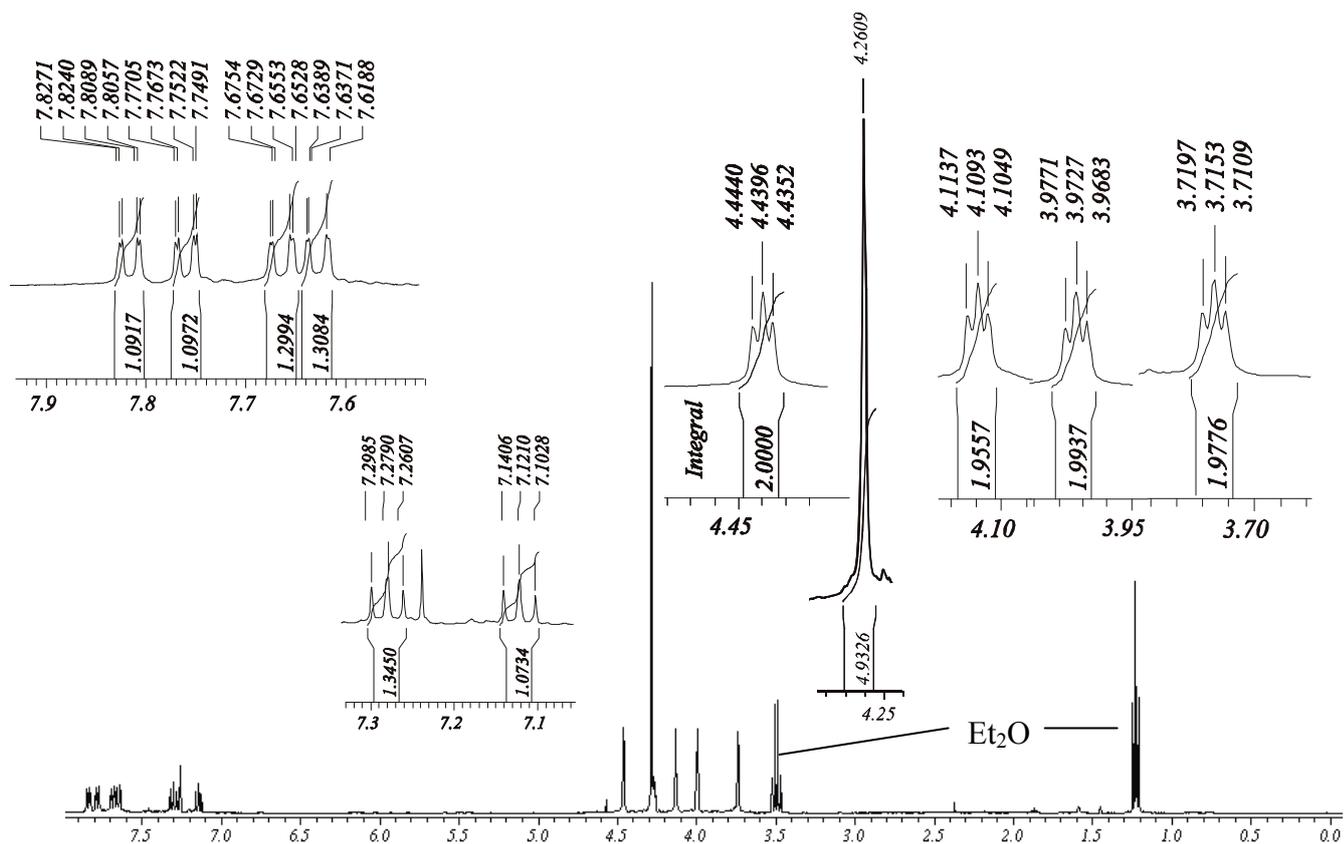


¹H-NMR von 13 (200 MHz, CDCl₃/TMS, 293 K)

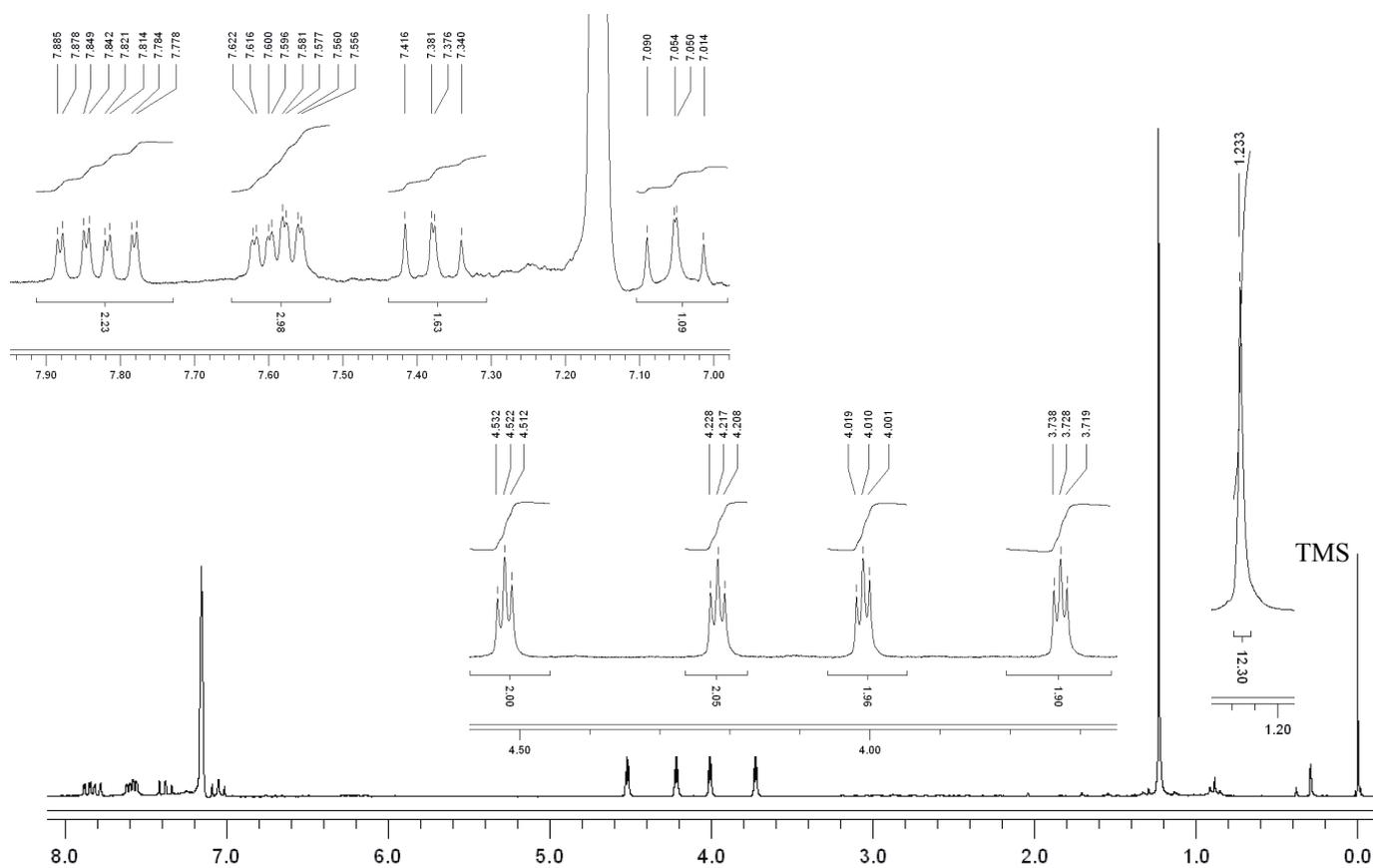


¹H-NMR von 14 (400 MHz, CDCl₃/TMS, 293 K)

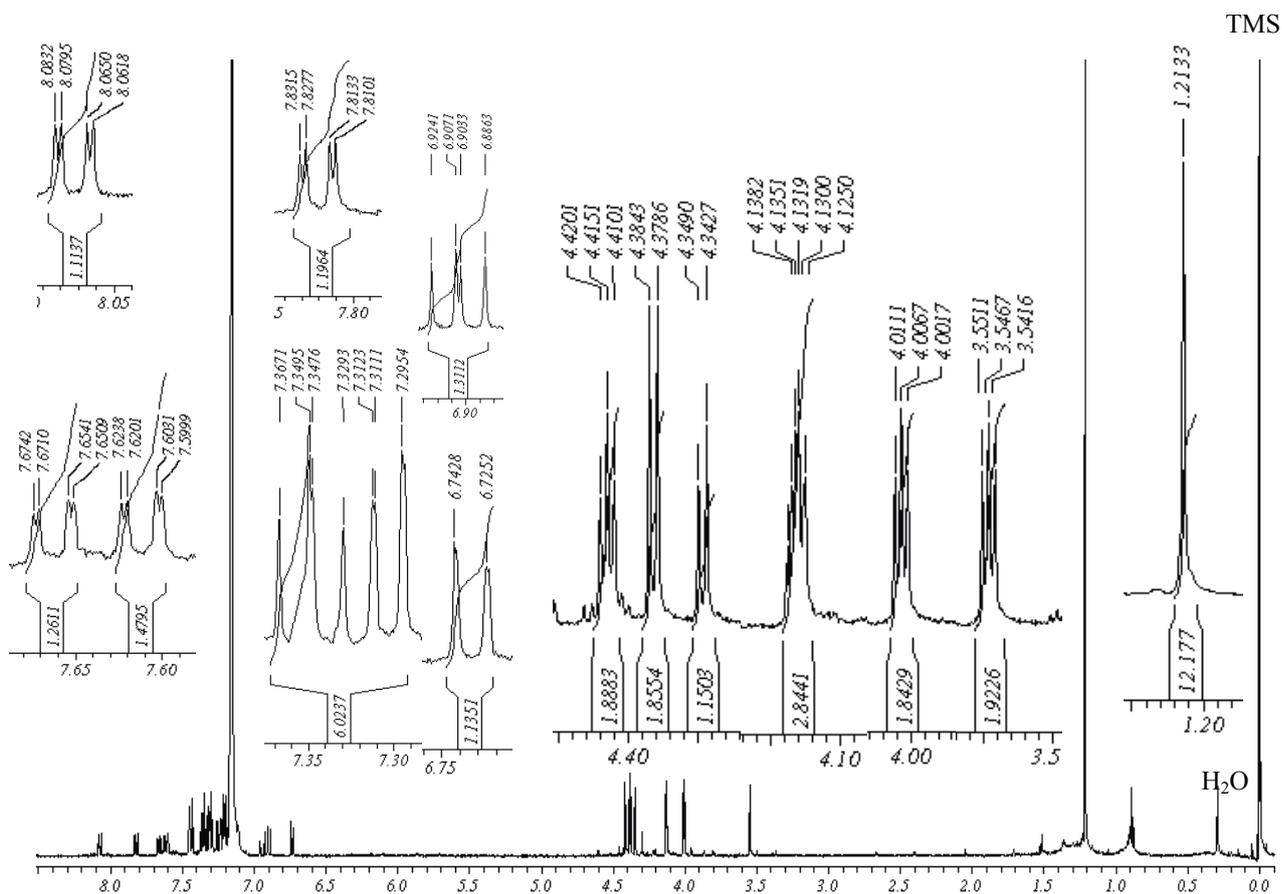




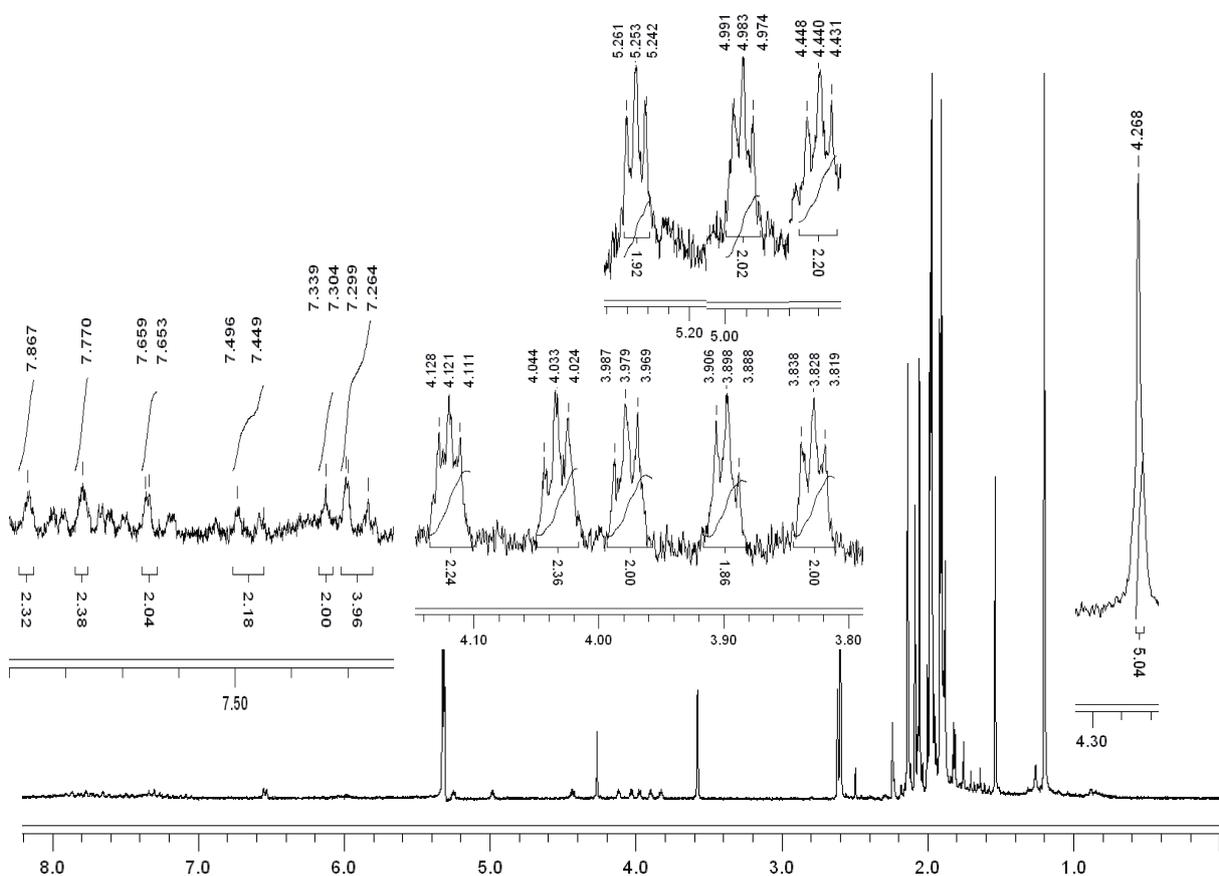
¹H-NMR von 19 (400 MHz, CDCl₃, 293 K)



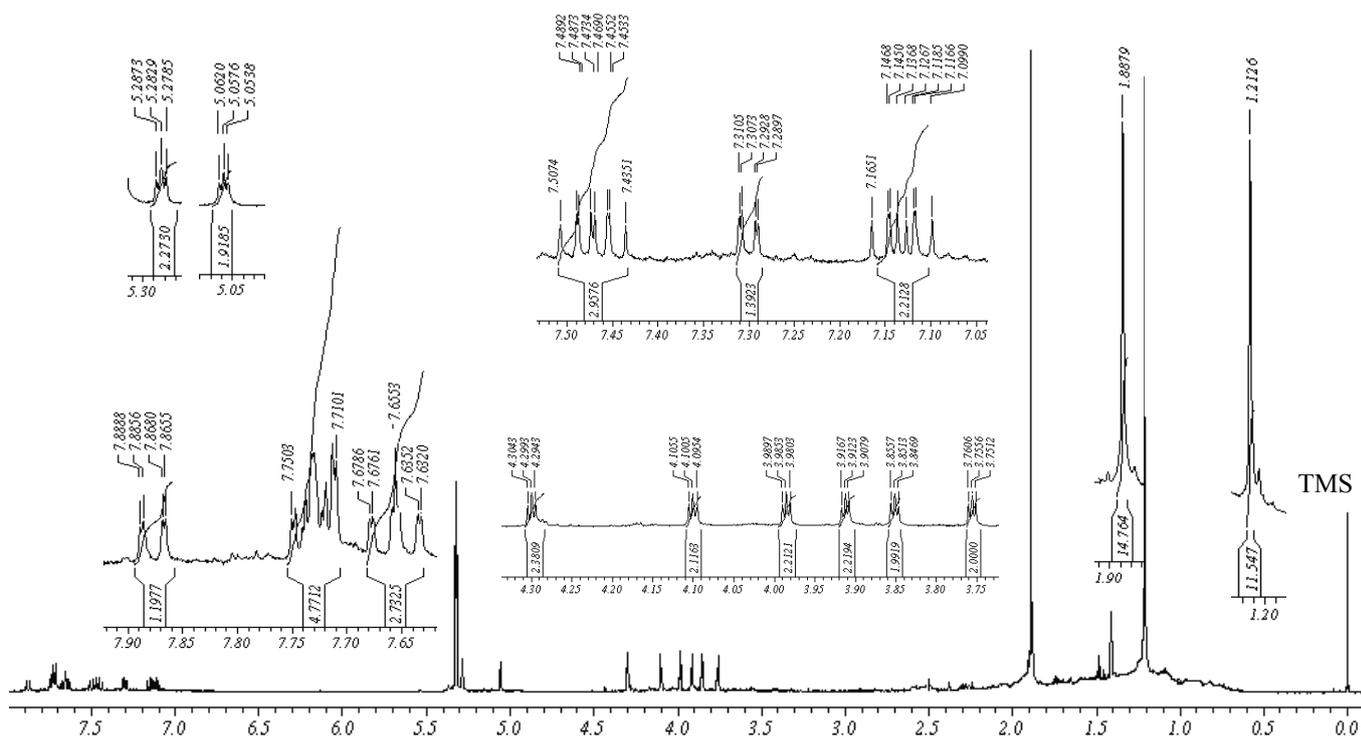
¹H-NMR von 20 (200 MHz, C₆D₆/TMS, 293 K)



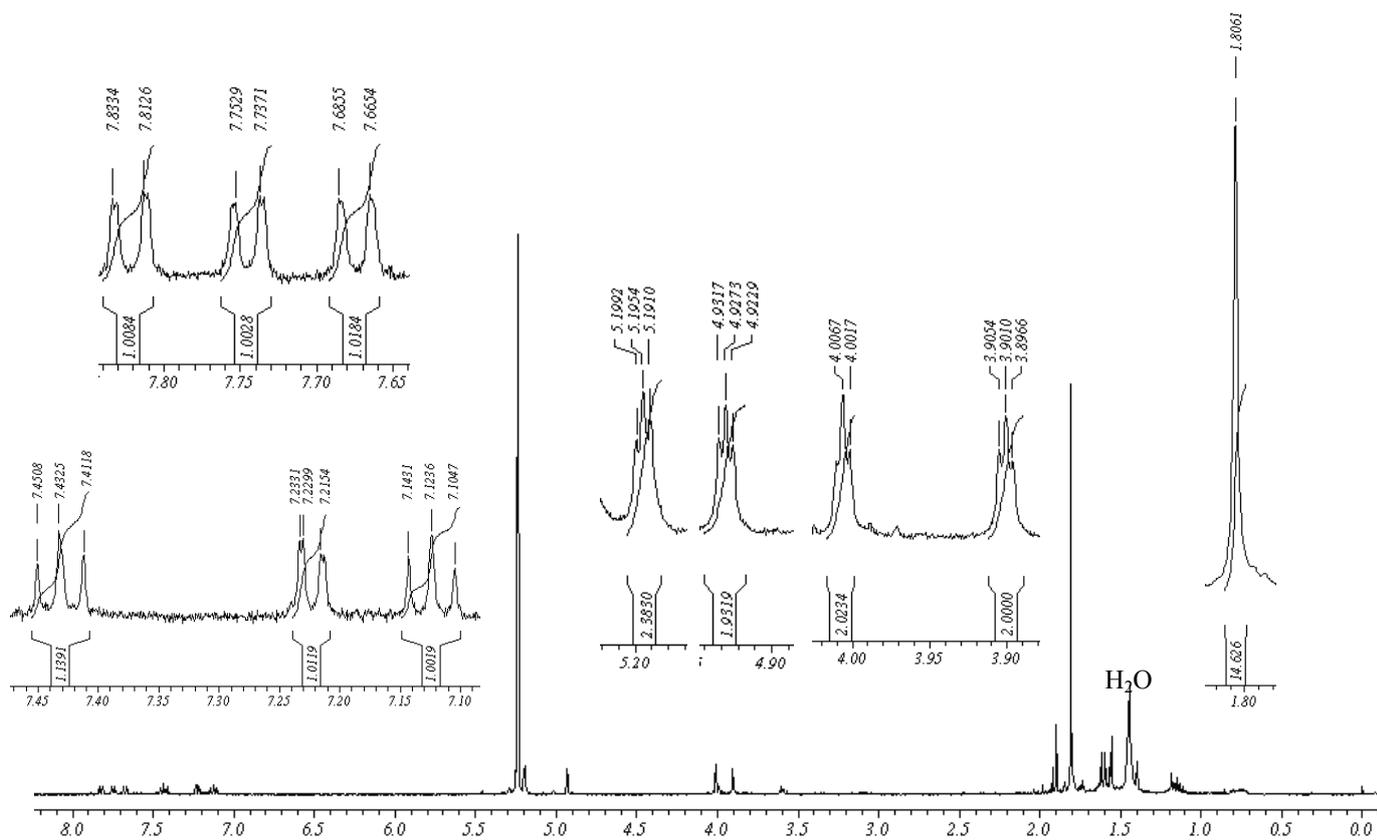
$^1\text{H-NMR}$ von **21** (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$, 293 K)



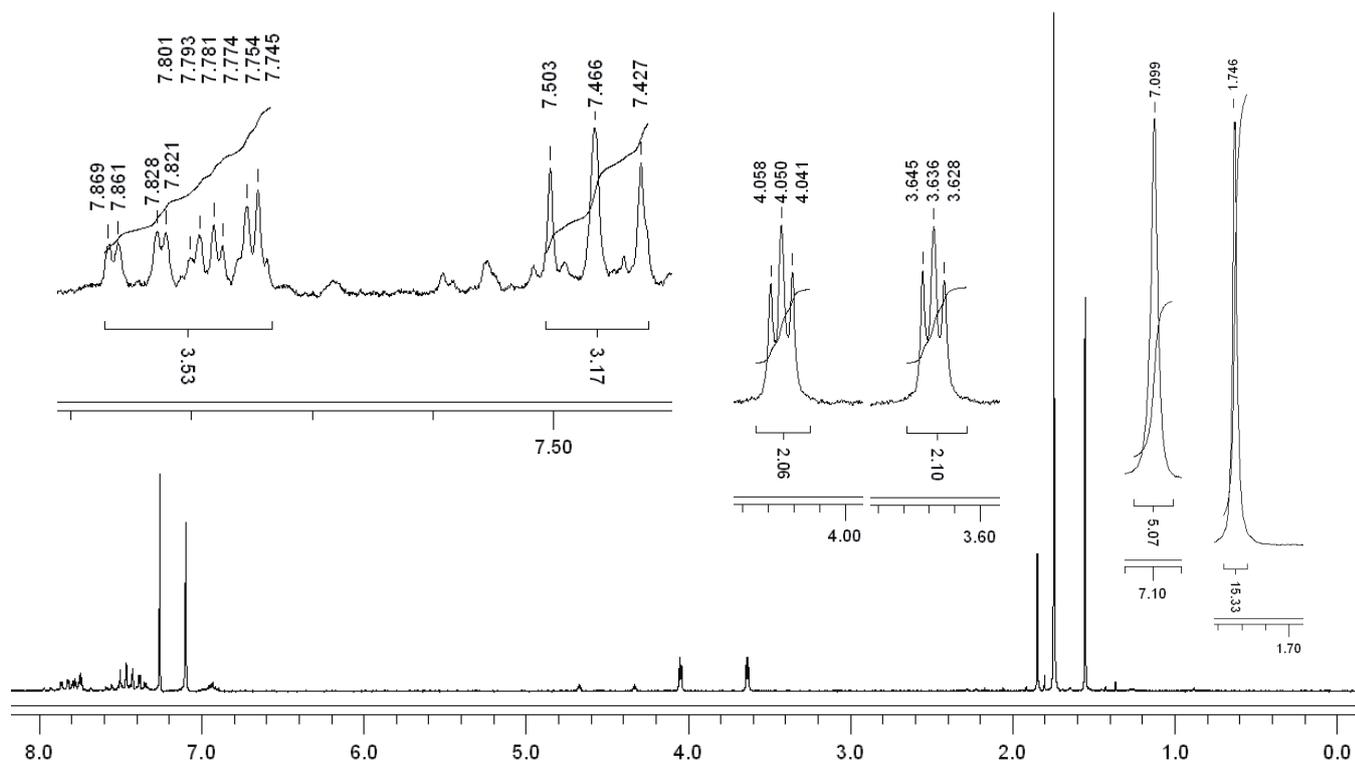
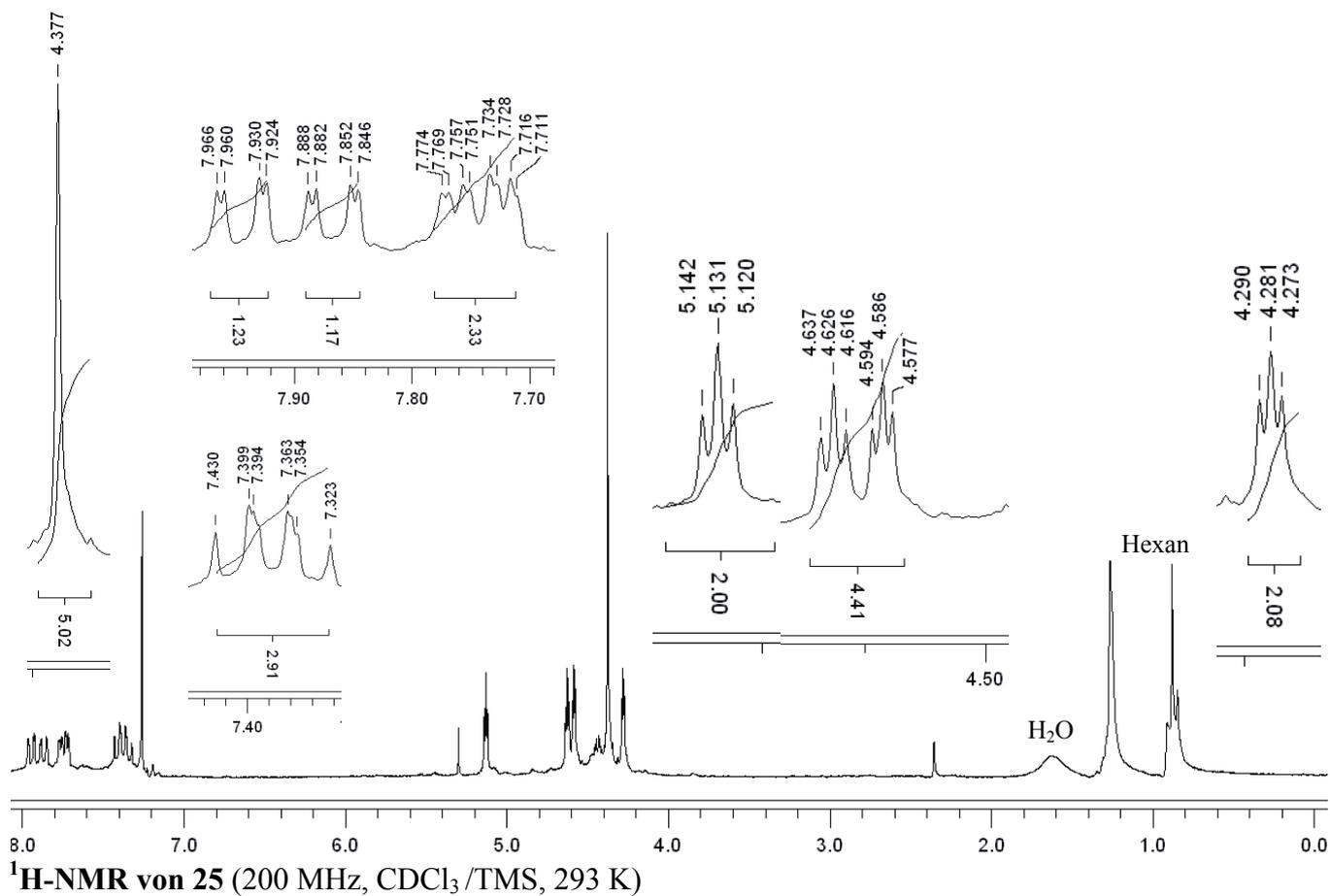
$^1\text{H-NMR}$ von **22** (200 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K)



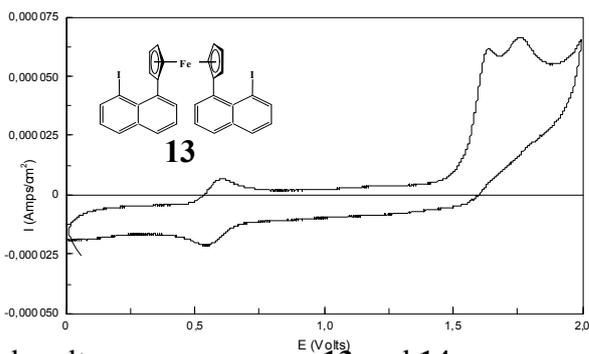
$^1\text{H-NMR}$ von **23** (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$, 293 K)



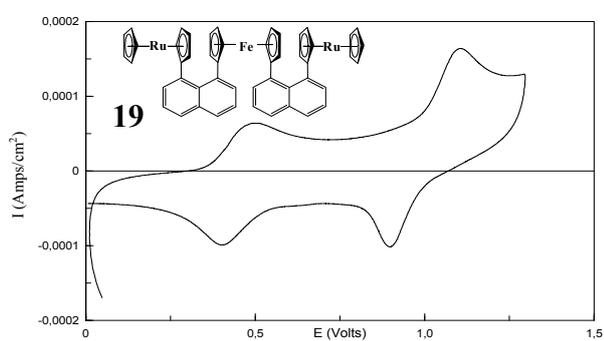
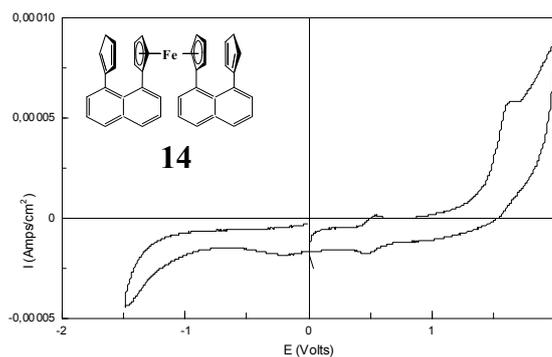
$^1\text{H-NMR}$ von **24** (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$, 293 K)



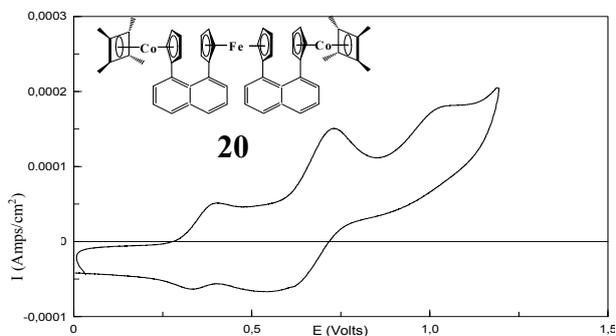
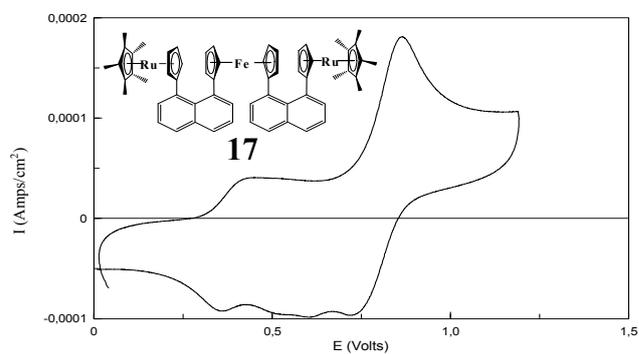
6.4 Cyclovoltammogramme



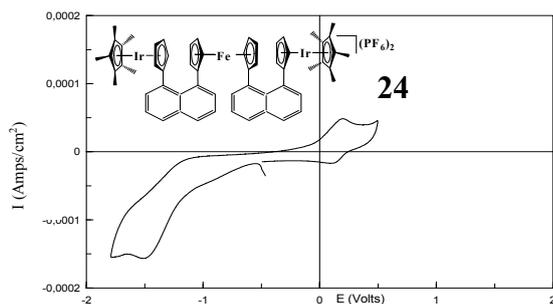
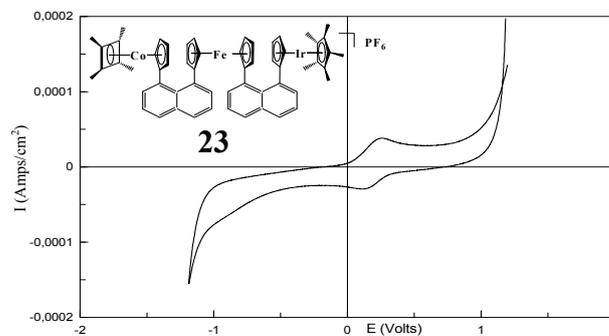
Cyclovoltammogramm von **13** und **14**



Cyclovoltammogramm von **19** und **17**



Cyclovoltammogramm von **20** und **23**



Cyclovoltammogramm von **24**

Lebenslauf

Persönliche Daten

Geburtsdatum: 16.04.1977
Geburtsort: Stadt Saporoshje, Ukraine
Geburtsname: Ignatieva
Familienstand: verheiratet / 2 Kinder
Staatsangehörigkeit: russisch

Schulbildung

Sept. 1984 bis Mai 1985 Grundsule in Wünsdorf, Deutschland
Sept. 1985 bis Mai 1994 Mittelschule Nr. 278 mit erweitertem
Deutschunterricht, St. Petersburg

Studium

Sept. 1994 bis Juni 1999 Staatliche Pädagogische Universität Rußlands
„A. I. Herzen“ in St. Petersburg,
Fakultät für Chemie: Fachrichtung „Chemie und Fremdsprache“
Thema der Diplomarbeit: „Gesetze der Chemie
und Entstehung der Umweltprobleme“
Abschluß als Diplom-Lehrerin für Chemie und Deutsch

Okt. 2004 bis Juli 2005 Universität Hamburg,
Studiengang Lehramt Grund- und Mittelstufe
(Deutsch /LA, Chemie /LA)

Apr. 2005 bis März 2006 Universität Flensburg,
Studiengang Lehramt an Realschulen
Staatsexamen in Deutsch, Gesamtnote 1,7

Aufbaustudium

Okt.2000 bis Okt. 2002 Zentrum für Molekulare Neurobiologie Hamburg
Zertifikat für das Aufbaustudium Molekularbiologie

Promotion

Jan. 2001 bis Juni 2002 Universität Hamburg, Institut für Anorganische und
Angewandte Chemie

Aug. 2005 bis Apr. 2007 Wiederaufnahme des Promotionsverfahrens

Studiums begleitende Tätigkeiten

März 1995 bis Dez. 1998 GmbH „Olga“: Mitarbeit als Sekretariatsreferentin
Sept. 1997 bis Mai 1998 Deutschlehrerin, Gymnasium Nr. 85, St. Petersburg
Sept. 1998 bis Mai 1999 Deutschlehrerin, Gymnasium Nr. 207, St. Petersburg

Sonstiges

04. Aug. bis 22. Aug. 1997 Teilnahme am Hochschulsommerkurs der
Universität-Gesamthochschule Essen, als DAAD-Stipendiatin
Zertifikat: „Deutsch als Fremdsprache und Literatur
im Kultur- und Wirtschaftsraum Rhein-Ruhr“

Nov. 1999 bis Sept. 2000 Arbeit als Au-pair, Drennhausen

Hobbys

wissenschaftliche Literatur, Reisen,
Sport (Ski, Volleyball), klassische Musik