

"Through-space"-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen in *peri*-substituierten Naphthalinderivaten und die Hyper-Rayleigh-Streuung als Methode zur Untersuchung der NLO-Eigenschaften

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Synthese und Charakterisierung von Naphthalinderivaten mit neutralen, elektronenreichen und kationischen, elektronenarmen Sandwichsubstituenten in *peri*-Position. Durch die aus sterischen Gründen erzwungene cofaciale Anordnung der Sandwicheinheiten sollte die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung auf konjugativem Weg (*through bond*) über das Naphthalingerüst stark eingeschränkt sein und im wesentlichen durch den Raum (*through space*) erfolgen. Für solche Verbindungen werden nichtlinear optische (NLO) Effekte erwartet, die in entsprechenden homologen gemischtvalenten Verbindungen der Klasse II verstärkt sein sollten.

Aus 1,8-Diodnaphthalin (**1**) konnte durch Umsetzung mit Cyclopentadienylzinkchlorid das konstitutionell unsymmetrische (**2**) [1-(C₅H₅)-8-I-C₁₀H₆] erhalten werden, aus dem durch palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion mit Ferrocenylzinkchlorid die Ausgangsverbindung (**3**) [1-(C₅H₅)-8-{(1'-η⁵-C₅H₄)Fe(η⁵-C₅H₅)}-C₁₀H₆] synthetisiert wurde. Nach Deprotonierung von (**3**) konnten durch Transfer von Halbsandwich-Einheiten Verbindungen des Typs [1-{(LM(1'-η⁵-C₅H₄))}-8-{1'-(η⁵-C₅H₄)Fe(η⁵-C₅H₅)}-C₁₀H₆] hergestellt werden, in denen das neutrale Ferrocenfragment als Donor und das kationische Fragment {(LM(η⁵-C₅H₅))}, (LM= (η⁵-C₅(CH₃)₅Rh⁺) (**6PF**), (η⁵-C₅(CH₃)₅Ir⁺) (**7PF**), (η⁶-C₆H₆Ru⁺) (**8PF**)) als Akzeptor fungiert. Die Oxidation der 1,8-diferrocenylsubstituierten Naphthalinderivate (**4**) und (**5**) zu den monokationischen, gemischtvalenten Vertretern (**4PF**) und (**5PF**) erfolgte mit Ferroceniumhexafluorophosphat. Alle Verbindungen sind sowohl im Feststoff als auch in Lösung luftstabil. Unterschiedliche Methoden, den Sandwichkomplex (η⁷-C₇H₇)Ru²⁺(1'-η⁵-C₅H₄) als Akzeptor einzuführen, blieben erfolglos. Die erhaltenen Verbindungen wurden mit NMR-, IR- und UV-vis-Spektroskopie sowie mit Massenspektrometrie, Cyclovoltammetrie und im Fall von (**3**), (**5PF**), (**6PF**) und (**7PF**) durch Kristallstrukturanalyse untersucht. Die Kristallstrukturanalyse zeigt in allen Fällen eine Torsion des Naphthalingerüsts sowie eine Verdrehung der Sandwicheinheiten aus der perfekt orthogonalen Konformation zum Naphthalingerüst (Interplanarwinkel 90°) mit Interplanarwinkeln von 46° bis 78°. Die Achsen (CpMCp) der beiden Substituenten sind annähernd kollinear, so daß Donor- und Akzeptorfragmente wie zwei übereinander gestapelte Zylinder eine Art Säule bilden. Der elektronische Einfluß der kationischen Fragmente auf die Donoreigenschaften des Ferrocenfragments ist gering, was sich in den sehr geringen Unterschieden der chemischen

Verschiebungen bzw. Halbstufenpotentialen widerspiegelt. Solvatochrome Effekte, die für konjugierte Donor-Akzeptor-Systeme bei der Aufnahme von UV-vis-Spektren in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität häufig beschriebenen werden, wurden bei den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen nicht gefunden. Die hergestellten Verbindungen zeigten sowohl im Hyper-Rayleigh-Streuungs-Experiment (HRS) in Lösung als auch bei Kurtz-Pulver-Untersuchungen der Feststoffe keine NLO-Aktivität in Form von Frequenzverdopplung der anregenden Strahlung. Die für die paramagnetischen, gemischtvalenten Komplexe (**4PF**) und (**5PF**) aus der Intervallenz-Charge-Transfer-Bande (IVCT) der NIR-Spektren ermittelten Elektronentransfergeschwindigkeitskonstanten konnten durch Anwendung unterschiedlich zeitlich aufgelöster physikalischer Meßmethoden (IR, ESR, Mößbauer, paramagnetische NMR) bestätigt werden und identifizierten diese als gemischtvalente Komplexe der Klasse II.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch an konventionellen *through-bond* D- π -A-Verbindungen NLO-Untersuchungen mit Hilfe der HRS-Methode durchgeführt. Die Standardmessungen erfolgten konventionell bei einer Anregungswellenlänge von 1064 nm. Zur Überprüfung auf Mehrphotonenabsorptions-induzierte Fluoreszenz (MPF) wurde die spektrale Charakteristik des Streulichts mit Interferenzfiltern unterschiedlicher Transmissionen untersucht. Durch Verwendung eines Monochromators anstelle der Interferenzfilter konnten Mehrphotonenabsorptionsinduzierte-Fluoreszenzspektren hoher Auflösung aufgenommen werden. Während in nichtfluoreszierenden Substanzen wie *p*NA ausschließlich ein scharfes HRS-Signal bei 2ω gefunden wird, ist bei Zweiphotonenabsorptions-induzierter Fluoreszenz eine relativ zum HRS-Signal bathochrom verschobene Fluoreszenzemission zu beobachten. Eine hypsochrome Verschiebung des Fluoreszenzmissionsmaximums, die indikativ für Dreiphotonenabsorptions-induzierte Fluoreszenz ist, konnte für N,N-Dimethylaminozimtaldehyd gefunden werden. Schließlich wurden zur Vermeidung von MPF HRS-Experimente mit einer größeren Anregungswellenlänge durchgeführt. Die Anregungswellenlänge von 1500 nm wurde dabei durch Pumpen eines Optischen Parametrischen Oszillators (OPO) mit der zweiten harmonischen Emission des Nd:YAG-Lasers (532 nm) erzeugt. Zur Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeit β_{1500} mußte zunächst der β_{1500} -Wert der Referenzsubstanz Dispersionsrot 1 in CH_2Cl_2 und MeCN bestimmt werden, da dieser nur in CHCl_3 bekannt ist. In einigen 1,1-Bis(phenylsulfon)ethenderivaten konnte durch Verwendung von Interferenzfiltern unterschiedlicher Transmissionen vor dem Photomultiplier gezeigt werden, daß trotz bathochromer Verschiebung der Anregungswellenlänge auf 1500 nm immer noch mehrphotonenabsorptionsinduzierte Fluoreszenz auftritt.