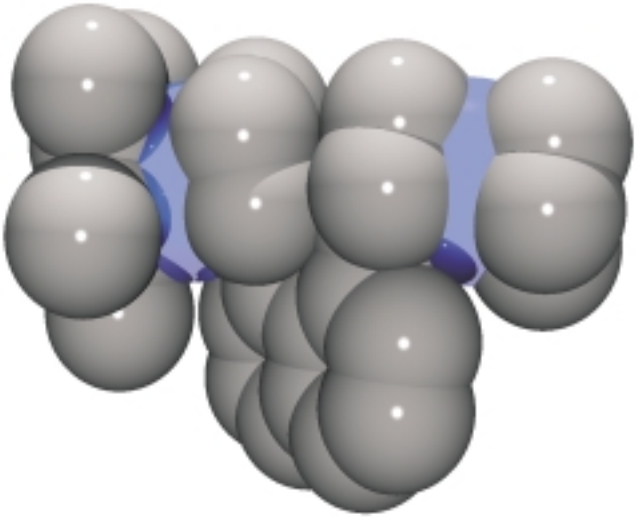
"*Through-space*"-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen in *peri*-substituierten Naphthalinderivaten und die Hyper-Rayleigh-Streuung als Methode zur Untersuchung der NLO-Eigenschaften



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades des Fachbereichs
Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Maik Malessa
aus Elmshorn

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
Universität Hamburg 2001

Tor zur Welt der Wissenschaft

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

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades des Fachbereichs

Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Maik Malessa

aus Elmshorn

Hamburg 2001

Gutachter:	Prof. Dr. J. Heck
Mitgutachter:	Prof. Dr. D. Rehder
Mündliche Prüfung:	September 2001

Für Ulrike

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 1998 bis Juli 2001 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Jürgen Heck, für die Überlassung des interessanten Themas sowie die zahlreichen, anregenden Diskussionen.

Bei meinen Kollegen im Arbeitskreis und allen Mitarbeitern des Instituts bedanke ich mich für die Unterstützung und Zusammenarbeit.
Ein besonderer Dank gilt Frau Katrin Brügmann für Ihre umfangreiche Hilfe in organisatorischen Fragen. Herrn Thomas Schuld danke ich für die Durchführung der cyclovoltammetrischen Messsungen. Herrn Dr. Marc Prosenc möchte ich an dieser Stelle für die Durchführung von ab-initio Rechnungen danken, die aus zeitlichen Gründen nicht mehr in diese Arbeit einfließen konnten. Herrn Bernhard Unrecht danke ich für das Korrekturlesen der Rohfassung dieser Arbeit.
Herrn Dr. Timo Meyer-Friedrichsen danke ich für die Einführung in die Methode der Hyper-Rayleigh-Streuung.
Allen Studenten, die mich im Rahmen des Fortgeschrittenenpraktikums in meiner Arbeit unterstützt haben, danke ich für Ihren Einsatz, wobei insbesondere Herr Marcel Krepstakies und Herr Ivo Mekis zu nennen sind. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch besonders bei Frau Alexandrine Busch sowie Herrn Flavio Carli bedanken, die im Rahmen des ERASMUS-Austausch-Programms in unserem Arbeitskreis tätig waren.
Allen Serviceabteilungen, insbesondere der NMR-Abteilung unter der Leitung von Herrn Dr. Haupt, sei gedankt. Frau Gabi Eggers danke ich für die Messung der ESR-Spektren. Den Glasbläsern Thorsten Roth und Jens Köster danke ich für ihre unkomplizierte Hilfe insbesondere in dringenden Fällen. Der röntgenographischen Abteilung von Herrn Prof. Dr. Kopf gilt mein Dank für die Durchführung und Lösung der Kristallstrukturanalysen. Herrn Prof. Dr. Nagorny danke ich für die Aufnahme des Mößbauer-Spektrums. Frau Prof. Garcia danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung der Kurtz-Pulver-Messungen in Lissabon.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Frau Ulrike für ihre Liebe, ihr Verständnis und ihre Unterstützung bei einem nicht immer einfachen Studium.

Der Europäischen Union sowie dem Deutschen Akademischen Austauschdienst sei gedankt für die großzügige Gewährung von Reisemitteln.

1 Einleitung 7

1.1 Grundlagen der nichtlinearen Optik 8

1.2 Molekularer Ursprung nichtlinear optischen Verhaltens zweiter Ordnung 11

1.2.1 Optimierung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β 14

1.2.2 *Through-Space*-Wechselwirkung 18

1.3 Zielsetzung 21

2 Perifunktionalisierte Naphthalinderivate 25

2.1 Synthesen 25

2.1.1 Konstitutionell unsymmetrische Funktionalisierung als Schlüsselschritt 26

2.1.2 Umsetzungen mit 1,8-Diiodnaphthalin **(1)** 29

2.1.3 Synthese von 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8"-ferrocen-1"-ylnaphthalin **(3)** 36

2.1.4 Synthese akzeptorfunktionalisierter Derivate von **(3)** 42

2.1.5 Variation des Donorfragments 51

2.2 Eigenschaften 53

2.2.1 Strukturelle Eigenschaften 53

2.2.2 NMR-Spektroskopische Untersuchungen 64

2.2.3 Cyclovoltammetrie 67

2.2.4 UV-vis-Spektroskopie 69

2.2.5 Untersuchungen zur Ladungslokalisation in den Mixed-Valence-Komplexen auf unterschiedlichen Zeitskalen 73

2.2.6 Nichtlinear optische Eigenschaften 100

3 Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β durch Hyper-Rayleigh-Streuung 106

3.1 Theorie der Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS) 106

3.2 Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit mit HRS 109

3.3 Methoden zur Auswertung von HRS-Meßdaten 111

3.4 Absorptionskorrektur 114

3.5 Mehrphotonenabsorptions-Induzierte Fluoreszenz (MPF) 115

3.5.1 Fluoreszenzdetektion 116

3.5.2 Bestimmung von β bei fluoreszierenden Verbindungen 125
3.5.3 Anwendungen für Mehrphotonenabsorptions-Induzierte Fluoreszenz 128

3.6 HRS-Messungen bei 1500 nm 130
3.6.1 Erzeugung langwelliger Strahlung und Versuchsaufbau 131
3.6.2 Ergebnisse aus HRS-Messungen bei 1500 nm 134

3.7 Ergebnisse aus HRS-Experimenten bei 1064 nm 139

4 Zusammenfassung 142

4.1 Summary 144

5 Experimenteller Teil 146

5.1 Synthese von 1,8-Diiodnaphthalin (1) 147

5.2 Versuch zur Synthese von 1-Brom-8-iodnaphthalin durch Metall-halogenaustausch 148

5.3 Synthese von 1-Amino-8-iodnaphthalin (Variante I) 148

5.4 Synthese von 1-Amino-8-iodnaphthalin (Variante II) 149

5.5 Versuch zur Synthese von 1-Amino-8-iodnaphthalin (Variante III) 149

5.6 Versuch zur Synthese von 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin mit Cyclopentadienylkupfer(I) 149

5.7 Versuch zur Synthese von 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin mit Cyclopentadienylthallium(I) 150

5.8 Umsetzung der (1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin)-haltigen Fraktion mit (η^5-Cyclopentadienyl)(η^5-fluorenyl)eisen(II) 150

5.9 Umsetzung der (1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin)-haltigen Fraktion mit (Benzoylacetonato)(pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II) 151

5.10 Umsetzung der (1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin)-haltigen Fraktion mit (Trisacetonitril)(pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II)hexafluorophosphat 151

5.11 Synthese von 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin (2) 151

5.12 Umsetzung von 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin (2) mit (Trisaceto-nitril)(pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II)hexafluorophosphat 152

5.13 Synthese von Monolithioferrocen 152

5.14 Synthese von 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-ferrocen-1''-yl-naphthalin (3) 153

5.15 Synthese von 1,8-Bis(ferrocen-1'-yl)naphthalin (4) 154

5.16 Synthese von {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-cyclopentadienyl)eisen(III)hexafluorophosphat (4PF) 155

5.17 Synthese von {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II) (5) 155

5.18 Synthese von {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)eisen(III)hexafluorophosphat (5PF) 156

5.19 Synthese von {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)hexafluorophosphat (6PF) 157

5.20 Synthese von {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)hexafluorophosphat (7PF) 158

5.21 Synthese von η^6-Benzol-{η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II)hexafluorophosphat (8PF) 159

5.22 Versuch zur Synthese von (Trisacetonitril){η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II)hexafluorophosphat durch Photolyse 160

5.23 Versuch zur Synthese von (Trisdimethylsulfoxid){η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II)hexafluorophosphat durch Thermolyse in DMSO 160

5.24 Versuch zur Synthese von {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(trispropionitril)ruthenium(II)hexafluorophosphat durch Thermolyse in Propionitril 161

5.25 Versuch zur Synthese von (Trisacetonitril){η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II)hexafluorophosphat durch nukleophile Addition 161

5.26 Versuch zur Synthese von (Trisacetonitril){η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)-cyclopentadienyl}ruthenium(II)hexafluorophosphat über Tripeldeckerintermediat 161

5.27 Synthese von Bis[dicarbonyl{η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II)] (9) 162

5.28 Versuch zur Synthese von (Monoacetonitril)(dicarbonyl){η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II)hexafluorophosphat 162

5.29 Synthese von 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-ruthenocen-1''-yl-naphthalin (10) 163

5.30 Synthese von {η^5-(8-Iodonaphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclo-pentadienyl)ruthenium(II) (11) 163

5.31 Synthese von {η^5-(8-Cyclopentadien-1'-yl)naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) (12) 164

6 Anhang 166

6.1 Röntgenographische Tabellen 166

6.2 NMR-Spektren 173

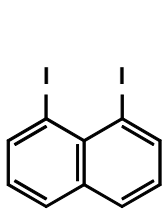
6.3 Verwendete Geräte im HRS-Experiment 184

6.4 Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien 185

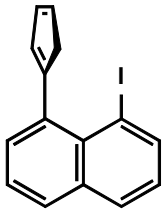
Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor	IR	Infrarot
BLA	Bindungslängenalternanz	IVCT	Intervalenz Charge Transfer
Bz	Benzol	LM-CT	Ligand-Metall Charge Transfer
Cp	η^5-Cyclopentadienyl	LUMO	Lowest Unoccupied Molecule Orbital
Cp*	η^5-Pentamethyl-cyclopentadienyl	Me	Methyl
CT	Charge Transfer	MeCN	Acetonitril
D	Donor	$MeNO_2$	Nitromethan
DA-CT	Donor-Akzeptor-Charge-Transfer	MeOH	Methanol
DC	Dünnschicht-Chromatographie	ML-CT	Metall- Ligand Charge Transfer
DFG	Difference Frequency Generation	MPF	Mehrphotonenabsorptions-Induzierte
DMF	Dimethylformamid		Fluoreszenz
DMSO	Dimethylsulfoxid	MS	Massenspektrum
DMZA	Dimethylaminozimtaldehyd	NIR	nahes Infrarot
DR 1	Dispersionrot 1	NLO	nichtlinear optisch, nichtlineare Optik
EFISHG	Electric Field Induced Second	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
	Harmonic Generation	OPO	Optical Parametric Oszillator
EI	Elektronenstoßionisation	Ph	Phenyl
ESR	Elektronenspinresonanz	*p*NA	para-Nitroanilin
ET	Elektronentransfer	ppm	parts per million
Et_2O	Diethylether	Rc, RcH	Ruthenocenyl, Ruthenocen
FAB	Fast Atom Bombardment	RT	Raumtemperatur
Fc, FcH	Ferrocenyl, Ferrocen	SFG	Sum Frequency Generation
Fv	Fulven	SHG	Second Harmonic Generation
HOMO	Highest Occupied Molecule	THF	Tetrahydrofuran
	Orbital		
HRS	Hyper-Rayleigh-Streuung	tmeda	Tetramethylethylendiamin
Hz	Hertz	YAG	Yttrium-Aluminium-Granat

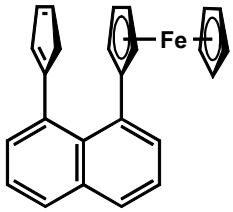
Numerierungsverzeichnis der Verbindungen



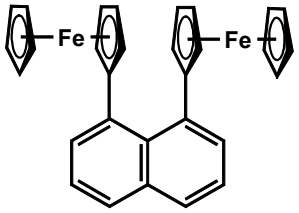
(1)



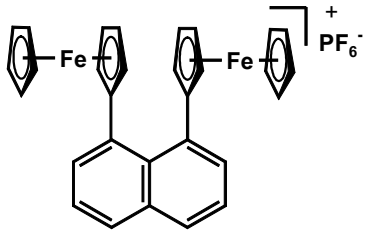
(2)



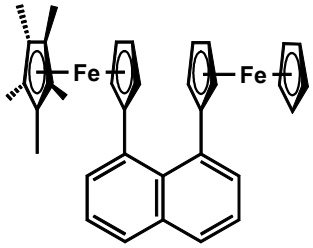
(3)



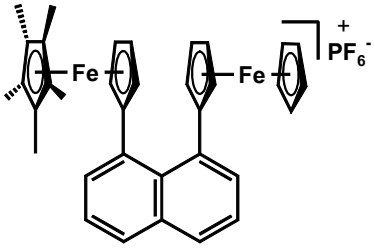
(4)



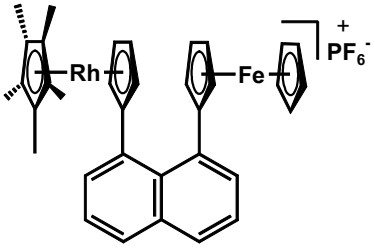
(4PF)



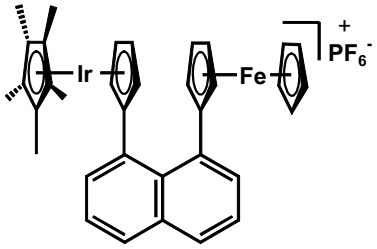
(5)



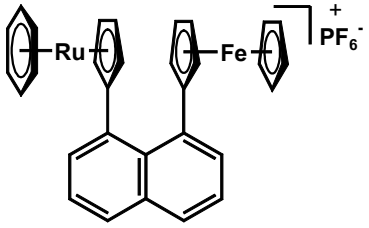
(5PF)



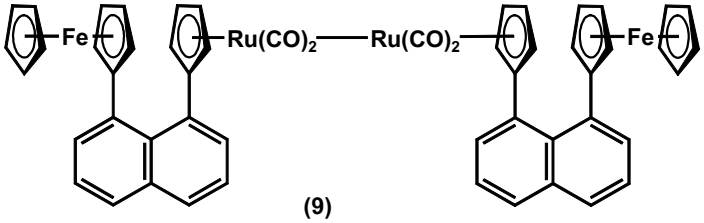
(6PF)



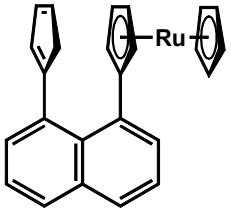
(7PF)



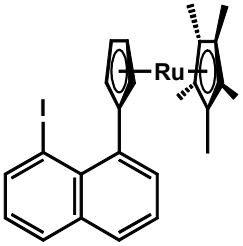
(8PF)



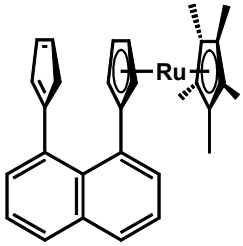
(9)



(10)



(11)



(12)

1 Einleitung

Die Optik stellt einen der ältesten Zweige der Naturwissenschaften dar. So waren bereits vor 2000 bis 2500 Jahren in Griechenland und China Gesetze der geometrischen Optik bekannt, die zu technischen Geräten wie abbildenden Linsen, Brenngläsern aus Eiskugeln sowie metallischen Hohlspiegeln führten[1]. Die geometrische Optik und die optischen Erscheinungen des täglichen Lebens wie Lichtreflexion an glatten Oberflächen, geradlinige Ausbreitung von Licht, Lichtbrechung beim Übergang in andere Medien (z.B.Luft/Wasser), Beugung (Regenbogen), Schattenbildung und Rayleigh-Streuung (blauer Himmel) beruhen alle auf der linearen Wechselwirkung von Licht mit Materie. Diese Wechselwirkungen werden durch die lineare Optik beschrieben, die bei kleinen elektrischen Feldstärken der elektromagnetischen Strahlung gültig ist. Diese beträgt in hellem Sonnenlicht etwa 600 V/m[2].

Bei größeren elektrischen Feldstärken ($>10^6$ V/m) verliert die lineare Optik ihre Gültigkeit und die optischen Effekte werden durch die nichtlineare Optik beschrieben[3]. Die theoretische Beschreibung von wechselwirkenden elektromagnetischen Strahlen großer Feldstärken im optischen Bereich erfolgte bereits um 1930[4], der experimentelle Nachweis an Quartz durch *Franken et al.* gelang jedoch erst nach der Entwicklung des Lasers[5].

Seitdem ist die nichtlineare Optik (NLO) systematisch untersucht worden, wobei die Untersuchungen nicht auf anorganische Festkörper mit anisotropen Brechungsindizes (Doppelbrechung) wie Quartz, KH_2PO_4 oder $LiNbO_3$ beschränkt blieben, sondern auch auf organische π-Systeme ausgeweitet wurden.

Der Antrieb zur Forschung in diesem Gebiet liegt in den zahlreichen potentiellen Anwendungen, die die speziellen nichtlinear optischen Effekte versprechen. Der Hauptanwendungsbereich liegt in der Informationstechnologie. Heute werden Informationen über Glasfaserleitungen übertragen, die zur weiteren Verarbeitung in elektrische Signale übersetzt werden müssen. Dies erfolgt durch sogenannte *opto-electronic devices*, die ein Nadelöhr im Informations-

---

[1] H. Weber, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Bergmann-Schäfer,* 9.Aufl., de Gruyter, Berlin, **1993**, Band 3 (Optik), S.1

[2] W. Nie, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 520-545

[3] H. Römer, *Theoretische Optik* **1994**, VCH Weinheim

[4] H. Weber, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Bergmann-Schäfer* **1993** ,9. Aufl., de Gruyter, Berlin, Band 3 (Optik), S. 911

[5] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *7*, 118

fluß darstellen[6]. Eine Verbesserung der Umwandlung elektrisch-optisch und optisch-elektronisch wird angestrebt, wobei der Vorteil organischer Substanzen gegenüber den derzeit verwendeten Ferroelektrika insbesondere in der inherent höheren Geschwindigkeit des NLO-Antwortverhaltens liegt. Die visionäre rein optische Datenverarbeitung (*all-optical switching*) umgeht die Umwandlung der optischen Informationen und stellt das Fernziel der Photonik, dem optischen Gegenstück der Elektronik, dar[7].

1.1 Grundlagen der nichtlinearen Optik

Die Wechselwirkung von Licht mit Materie führt zur Polarisation derselben. Das elektrische Feld E bewirkt eine Verschiebung der Elektronendichte im Molekül, die zur Polarisation p_{mol} führt und im einfachsten Fall mit der Polarisierbarkeit α als Proportionalitätsfaktor linear vom elektrischen Feld E abhängt (Gl. 1-1).

$$p_{mol} = \alpha \cdot E \qquad \textbf{(Gl. 1-1)}$$

Für den makroskopischen Fall wird in Gl. 1-1 die molekulare Größe α durch die elektrische Suszeptibilität χ ersetzt. Entsprechend ergibt sich Gl. 1-2.

$$P = \chi \cdot E \qquad \textbf{(Gl. 1-2)}$$

Diese Beziehungen sind gültig für kleine elektrische Feldstärken E. Daraus ergeben sich zwei fundamentale Prinzipien der linearen Optik:

- das *Superpositionsprinzip*, das besagt, daß sich Lichtwellen gegenseitig nicht beeinflussen und ungestört überlagert werden können;
- die *Erhaltung der Frequenz* bedeutet, daß keine neuen Frequenzen bei der Wechselwirkung von Licht mit Materie entstehen.

Bei der obigen Gleichung wird angenommen, daß die Verschiebung des Elektrons proportional zur auslenkenden Kraft ist, was voraussetzt, daß die potentielle Energie des Elektrons durch eine Parabel beschrieben wird. Der Zusammenhang zwischen Polarisation P und einwirkender Feldstärke E läßt sich durch die sogenannte lineare Kennlinie des Elektrons darstellen (Abbildung 1-1), die jedoch nur eine Näherung für kleine elektrische Feldstärken E ist. Insbesondere bei hohen Feldstärken können die Auslenkungen der Elektronen so groß sein,

---

[6] S. Oliver, C. Winter, *Adv. Mater.* **1992,** *4,* 119-121

[7] H. Fouckhardt, *Photonik: eine Einführung in die integrierte Optoelektronik und technische Optik* **1994**, Teubner Stuttgart

daß die elektrische Polarisation nicht mehr direkt proportional zur elektrischen Feldstärke ist. Dies wird dann durch eine nichtlineare Kennlinie dargestellt (Abbildung 1-1), die sich zusätzlich nach ihrem Symmetrieverhalten unterscheiden läßt. Bei zentrosymmetrischen Medien ist der Betrag der nichtlinearen Polarisation in positiver Richtung des Feldes genauso groß wie in entgegengesetzter Richtung ($P(+E) = -P(-E)$). Nichtzentrosymmetrische Medien weisen dagegen in entgegengesetzten Richtungen unterschiedlich große Polarisationen auf ($P(+E) \neq -P(-E)$).

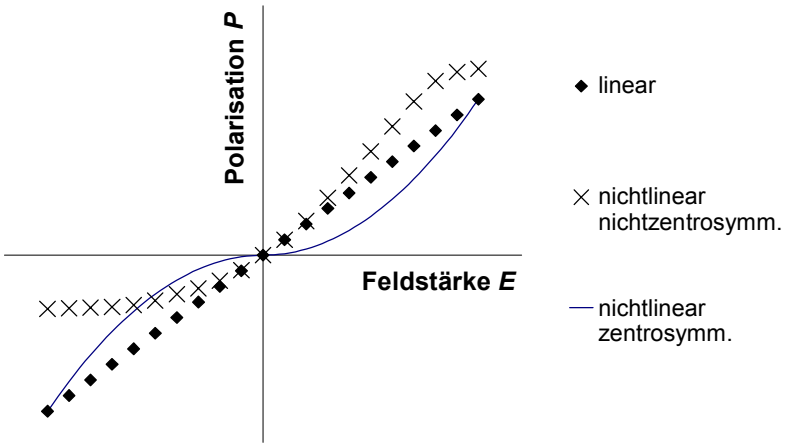


Abbildung 1-1: Kennlinien des Elektrons; Darstellung der Polarisation als Funktion der elektrischen Feldstärke

Im nichtlinearen Teil der Kennlinie vollführt das Elektron unter Einfluß eines periodisch modulierten sinusförmigen elektrischen Felds anharmonische Schwingungen, es treten also Oberwellen auf. Die Polarisation p_{mol} läßt sich dann als Potenzreihe darstellen.

$$p_{mol} = p_0 + \alpha \cdot E + \beta \cdot E^2 + \gamma \cdot E^3 + \ldots \qquad \textbf{(Gl. 1-3)}$$

Für den makroskopischen Fall gilt entsprechend:

$$P = P_0 + \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} \cdot E^2 + \chi^{(3)} \cdot E^3 + \ldots \qquad \textbf{(Gl. 1-4)}$$

Der Koeffizient α ist die bekannte Polarisierbarkeit, β und γ sind die 1. bzw. 2. molekulare Hyperpolarisierbarkeit, $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ und $\chi^{(3)}$ sind die makroskopischen Suszeptibilitäten 1., 2. und 3. Ordnung. p_0 bzw. P_0 ist jeweils die statische Polarisation, die durch ein permanentes Dipolmoment im Molekül bzw. makroskopischen Medium hervorgerufen wird.
In zentrosymmetrischen Molekülen bzw. Medien gilt, wie Abbildung 1-1 verdeutlicht, die Bedingung $P(+E) = -P(-E)$. Diese kann nur erfüllt sein, wenn alle Terme gerader Ordnung in Gl. 1-3 und 1-4 in zentrosymmetrischen Molekülen bzw. Medien gleich null sind.

Nichtlinear optische Effekte zweiter Ordnung (mit β bzw $\chi^{(2)}$ assoziert) lassen sich demzufolge nur in Molekülen bzw. Medien ohne Symmetriezentrum beobachten.

Ein wichtiger Effekt zweiter Ordnung ist die Frequenzverdopplung einfallenden Lichts, die auch zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β benutzt wird.

Berücksichtigt man, daß die elektrische Feldstärke eine sich periodisch ändernde Größe ist mit $E = E_0 \cos(\omega \cdot t)$, so ergibt sich aus Gl. 1-3 unter Berücksichtigung der ersten beiden Terme:

$$p_{mol} = p_0 + \alpha \cdot E_0 \cos(\omega \cdot t) + \beta \cdot E_0^2 \cos^2(\omega \cdot t) \qquad \textbf{(Gl. 1-5)}$$

Anwenden der trigonometrischen Beziehung $\cos^2(\omega \cdot t) = 1/2 + 1/2 \cos(2 \cdot \omega \cdot t)$ ergibt dann:

$$p_{mol} = \left\{ p_0 + \frac{1}{2} \beta \cdot E_0^2 \right\} + \{\alpha \cdot E_0 \cos(\omega \cdot t)\} + \left\{ \frac{1}{2} \beta \cdot E_0^2 \cos(2 \cdot \omega \cdot t) \right\} \qquad \textbf{(Gl. 1-6)}$$

Die Polarisation setzt sich hier aus drei Termen zusammen. Der erste Term ist ein statischer Teil, der aus p_0 und einem statischem Feld zweiter Ordnung besteht. Der zweite und dritte Term repräsentiert die Wechselfelder der Frequenzen ω und 2ω. In Abbildung 1-2 ist die Fourier-Zerlegung der Polarisation in die drei Komponenten für den symmetrischen und den asymmetrischen Fall gezeigt.

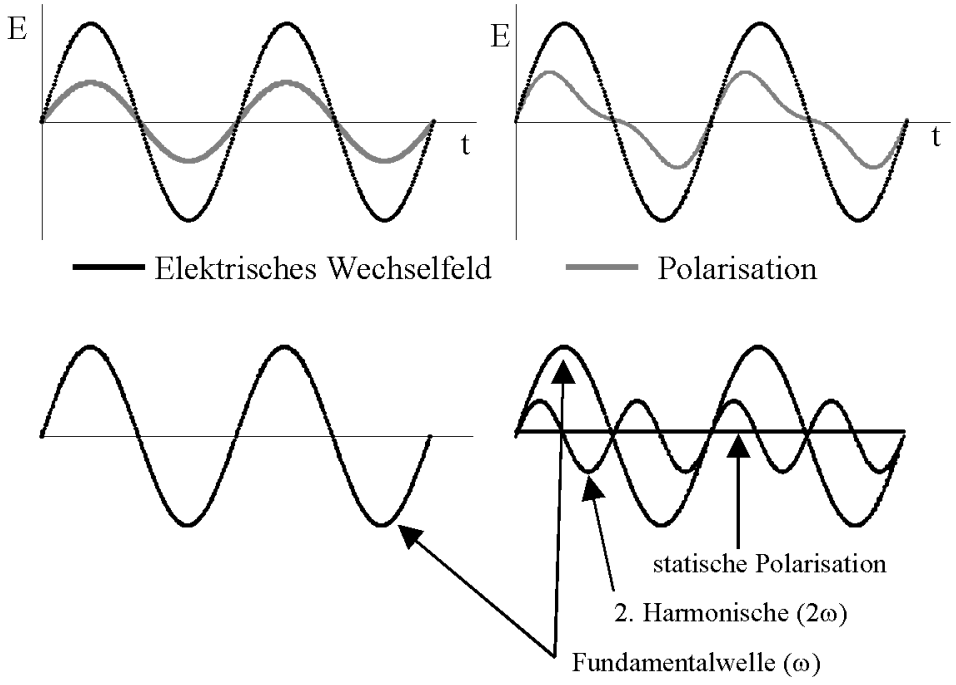


Abbildung 1-2: Polarisation im symmetrischen (links) und asymmetrischen Medium (rechts) und Fourier-Zerlegung der Polarisationskomponenten

Wie aus Abbildung 1-2 ersichtlich gilt in der nichtlinearen Optik nicht mehr das Superpositionsprinzip, sondern bei der Überlagerung optischer Felder können Felder mit neuen Frequenzen entstehen, was durch die Frequenzverdopplung veranschaulicht wird. Sie ist ein Spezialfall der Frequenzmischung, bei der aus zwei optischen Wellen mit den Frequenzen ω_1 und ω_2 neue Wellen mit den Frequenzen $2\omega_1$, $2\omega_2$, ω_1-ω_2 (DFG, difference frequency generation) und ω_1+ω_2 (SFG, sum frequency generation) entstehen können. Diese Effekte können als Alternative zu Farbstofflasern für durchstimmbare Laser genutzt werden.
Ein anderes Anwendungsgebiet liegt in der Umwandlung elektrischer Signale in optische Signale. Dazu macht man sich den elektrooptischen Effekt (Pockels-Effekt) zunutze. Dieser beschreibt den Brechungsindex (n_1, n_2) in einem doppelbrechenden Medium in Richtung der beiden Achsen in Abhängigkeit vom angelegten Feld U (Gl. 1-7)

$$\Delta n = n_1 - n_2 = k \cdot U \qquad \textbf{(Gl. 1-7)}$$

Diese spannungsabhängigen Brechungsindexunterschiede Δn können in einem Zweistrahlinterferometer mit Amplitudenteilung der einfallenden Lichtwellen (Mach-Zehnder-Interferometer) genutzt werden, um durch Modulation der angelegten Spannung Gangunterschiede in einem Strahl zu erzeugen, die im austretenden Strahl zu konstruktiver und destruktiver Interferenz und somit zu einer spannungsabhängigen Modulation des Lichtstrahls führen.

1.2 Molekularer Ursprung nichtlinear optischen Verhaltens zweiter Ordnung

Die NLO-Eigenschaften der bislang für technische Anwendungen verwendeten anorganischen Kristalle wie $LiNbO_3$, KH_2PO_4, Quarz und $KTiOPO_4$ für NLO-Effekte zweiter Ordnung sowie CdS_xSe_{1-x}-Gläser und GaAs für die nichtlineare Optik dritter Ordnung[8] beruhen auf der nichtlinearen Polarisation der σ-Elektronen und der Kernpositionen durch das große elektrische Feld[9]. Demgegenüber stehen molekulare π-Elektronen-Chromophore, die extrem schnelle Antwortzeiten, kleinere Dielektrizitätskonstanten, bessere Verarbeitbarkeit und größere NLO-Antworten im Vergleich zu den traditionellen anorganischen Feststoffen aufweisen[10].

---

[8] J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1990,** *2,* 98-99

[9] D. J. Williams, *Angew. Chem* **1984,** *96,* 637-651

[10] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **1994,** *94,* 195-242

Systematische Untersuchungen organischer Substanzen begannen in den 70er Jahren mit der Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeiten von Nitroanilinen und Stilbenen durch *Oudar* und *Chemla*.[11] Die π-Elektronensysteme dieser konjugierten π-Systeme lassen sich leicht polarisieren, wodurch sich neben hohen Hyperpolarisierbarkeiten auch extrem kurze Antwortzeiten ergeben, da nur Elektronenbewegungen erforderlich sind.

Als gängiges Strukturprinzip hat sich für Moleküle mit NLO-Eigenschaften zweiter Ordnung das sogenannte D-π-A-Motiv etabliert. In diesen ist ein elektronenreiches Fragment (D= Donor) mit einem elektronenarmen Fragment (A= Akzeptor) über eine π-Brücke verbunden, so daß die elektronische Kommunikation zwischen Donor und Akzeptor gewährleistet ist. Durch Wechselwirkung mit Licht großer elektrischer Feldstärke kann das Molekül soweit polarisiert werden, daß es zu einem Charge-Transfer vom Donor zum Akzeptor (DA-CT) kommt (Abbildung 1-3).

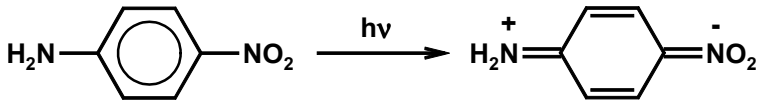


Abbildung 1-3: DA-CT in *p*-Nitroanilin

Oudar und *Chemla* haben die intramolekularen CT-Übergänge mit dem nichtlinear optischen Verhalten dieser Verbindungen verknüpft[11]. Dazu haben sie das Zwei-Niveau-Modell entwickelt, das den quantitativen Zusammenhang zwischen der ersten Hyperpolarisierbarkeit β und dem CT-Übergang beschreibt (Gl. 1-8). Dabei wird nur der Grundzustand *g* sowie der angeregte Zustand *e* (Abbildung 1-3: links (*g*) bzw. rechts (*e*)) berücksichtigt.

$$\beta = \frac{3\Delta\mu_{eg} M_{eg}^2}{\left(\hbar\omega_{eg}\right)^2} \cdot \frac{\omega_{eg}^2}{\left(1 - \frac{4\omega^2}{\omega_{eg}^2}\right) \cdot \left(\omega_{eg}^2 - \omega^2\right)} \quad \text{a)}$$

$$\beta = \frac{3\Delta\mu_{eg} M_{eg}^2 \lambda_{eg}^2}{h^2 c^2} \cdot \frac{1}{\lambda_{eg}^2 \cdot \left(1 - \frac{\lambda_{eg}^2}{\lambda^2}\right) \cdot \left(\frac{1}{\lambda_{eg}^2} - \frac{1}{\lambda^2}\right)} \quad \text{b)} \qquad \textbf{(Gl. 1-8)}$$

$$\beta = \beta_0 \cdot F(\lambda) \quad \text{c)}$$

$\Delta\mu_{eg}$: Dipolmomentänderung zw. Grund- und angeregtem Zustand; M_{eg}: elektronisches Übergangsdipolmoment; ω_{eg}: Frequenz des CT-Übergangs; ω: Frequenz der Anregungsstrahlung; λ_{eg}: Wellenlänge des CT-Übergangs; λ: Wellenlänge der Anregungsstrahlung; β_0: statische Hyperpolarisierbarkeit; $F(\lambda)$: dispersiver Faktor

[11] a) J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977,** *66,* 2664-2668; b) J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **1977,** *67,* 446-457

Danach setzt sich die erste Hyperpolarisierbarkeit aus zwei Termen zusammen. Der erste Term ist die anregungsfrequenzunabhängige, statische Hyperpolariserbarkeit β_0, die von den elektronischen Parametern des Moleküls abhängt (Gl. 1-9).

$$\beta_0 = \frac{3\Delta\mu_{eg} M_{eg}^2 \lambda_{eg}^2}{h^2 c^2} \qquad \textbf{(Gl. 1-9)}$$

Bei diesen Parametern handelt es sich um die Dipolmomentänderung zwischen Grund- und angeregtem Zustand $\Delta\mu_{eg}$, das elektronische Übergangsdipolmoment M_{eg} des entsprechenden Übergangs sowie die Wellenlänge des Übergangs λ_{eg}. Das elektronische Übergangsdipolmoment M_{eg} läßt sich durch die Oszillatorstärke f ersetzen[12], die sich aus den Daten des Absorptionsmaximums im UV-vis-Spektrum ermitteln läßt (Gl. 1-11)[13].

$$f = \frac{8\pi^2}{3}\left(\frac{m_e \cdot \nu}{h \cdot e^2}\right) \cdot M_{eg}^2 \qquad \textbf{(Gl. 1-10)}$$

m_e: Masse d. Elektrons; ν: Frequenz des CT-Übergangs; e: Elementarladung des Elektrons

$$f = 2{,}16 \cdot 10^{-9} \pi \cdot \varepsilon_{\max} \Delta\nu_{1/2} \qquad \textbf{(Gl. 1-11)}$$

Einsetzen von Gl. 1-10 in Gl. 1-9 mit $\lambda\nu = c$ ergibt:

$$\beta_0 = \frac{9e^2}{8\pi^2 m_e h c^3} \cdot \Delta\mu_{eg} \cdot f \cdot \lambda_{eg}^3 \qquad \textbf{(Gl. 1-12)}$$

Aus Gl. 1-12 ergeben sich die wesentlichen Kriterien für eine hohe statische Hyperpolarisierbarkeit β_0.

- Die Dipolmomentdifferenz $\Delta\mu_{eg}$ des CT-Übergangs sollte möglichst groß sein. Erste Hinweise darauf lassen sich aus solvatochromen Effekten bei Vermessung von UV-vis-Absorptionspektren in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität, die eine unterschiedliche energetische Beeinflussung von Grund- und angeregtem Zustand bewirken, erhalten.
- Die Oszillatorstärke des Übergangs f sollte ebenfalls einen hohen Wert aufweisen. Demzufolge ist eine intensive Absorption des elektronischen Übergangs erforderlich.
- Für die Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand wird ein möglichst kleiner Wert angestrebt. λ_{max} sollte deshalb möglichst groß sein.

---

[12] P. M. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. korr. Nachdr. d. Auflage **1990**, VCH Verlag Weinheim, 478

[13] H. H. Perkampus, *Lexikon Spektroskopie* **1993**, VCH-Verlag Weinheim, 491

Der zweite, sogenannte dispersive Faktor $F(\lambda)$ beschreibt die Frequenzabhängigkeit der ersten Hyperpolarisierbarkeit. Diese Resonanzverstärkung erfolgt, wenn die Frequenz des optischen Übergangs ω_{eg} in der Nähe der anregenden Strahlung ω bzw. der zweiten harmonischen 2ω liegt. Durch Umformung von Gl. 1-8 läßt sich β_0 bestimmen und die Eliminierung der Frequenzabhängigkeit ermöglicht den Vergleich der ersten Hyperpolarisierbarkeiten verschiedener Verbindungen. Allerdings ist die Vergleichbarkeit wegen der großen Vereinfachung des Modells nur bedingt gegeben. Insbesondere bei Chromophoren mit mehr als einem CT-Übergang führt die Berücksichtigung nur eines Übergangs zu groben Fehlern.
Bei der ersten Hyperpolarisierbarkeit β handelt es sich um eine tensorielle Größe dritter Ordnung, d. h., β setzt sich aus 3^3=27 einzelnen Tensorkomponenten zusammen. Diese Anzahl an unabhängigen Komponenten wird durch Symmetrie deutlich verringert. Für *p*NA (Punktgruppe C_{2V}) verbleiben sieben unabhängige Hyperpolarisierbarkeitskomponenten. Diese sind bezüglich der Permutation der Cartesischen Indizes unter Annahme von *Kleinman* Symmetrie (Indexpermutationssymmetrie) näherungsweise invariant, so daß vier Komponenten verbleiben. In planaren konjugierten Molekülen wie *p*NA oder verlängerten Donor-Akzeptor-substituierten π-Systemen (s. Kapitel 1.2.1), die auch als eindimensionale Chromphore bezeichnet werden, trägt meist nur eine signifikante Tensorkomponente (β_{zzz}) zur Hyperpolarisierbarkeit bei[14]. Diese liegt in der Regel in Richtung des Dipolmomentvektors.

1.2.1 Optimierung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β

Basierend auf dem Zwei-Niveau-Modell wurden zahlreiche Untersuchungen zum Einfluß molekularer Parameter auf die erste Hyperpolarisierbarkeit durchgeführt. Dazu gehören die Variation des Donors, des Akzeptors, der Brücke sowie die vielfältigsten Kombinationen dieser Parameter untereinander. Daraus ergibt sich eine reiche Vielfalt an potentiellen NLO-Chromophoren und dementsprechend eine große Zahl wissenschaftlicher Publikationen in diesem Bereich. Unregelmäßig erscheinende Übersichtsartikel zu Untersuchungen zur ersten Hyperpolarisierbarkeit geben einen umfassenden Überblick über die aktuelle Forschung[15].

---

[14] a) K. Clays, M. Kauranen, A. Persoons, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1995**, *2527*, 163-170; b) J. J. Wolff, R. Wortmann, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1999**, *32*, 121-217

[15] a) S. R. Marder, J. W. Perry, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 804-815; b) T. Verbiest, S. Houbrechts, M. Kauranen, K. Clays, A. Persoons, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2175-2189; c) J. J. Wolff, R. Wortmann, *J. prakt. Chem.* **1998**,

Die zahlreichen Monographien bieten hier ebenfalls eine komfortable Möglichkeit zur Sichtung des vorhandenen Datenbestands[16].

Hier sei exemplarisch nur auf einige richtungsweisende Artikel Bezug genommen.

Wie in Abbildung 1-3 gezeigt, läßt sich ein D-π-A-Molekül durch die beiden mesomeren Grenzformen beschreiben. Dabei kann das Molekül abhängig von der Stärke der Donor- und Akzeptoreinheit einen Zustand innerhalb dieser beiden Formen annehmen. Dies äußert sich in einer Änderung der Bindungslängenalternanz (BLA) der π-Brücke. BLA bezeichnet die Differenz zwischen den durchschnittlichen Bindungslängen von Einfach- und Doppelbindungen in einem linear konjugierten System. Sie ist maximal bei den Extremfällen der möglichen Resonanzstrukturen und null bei dem dazwischen liegenden symmetrischen Fall mit äquivalenten Bindungslängen (Cyanin-Form) (Abbildung 1-4).

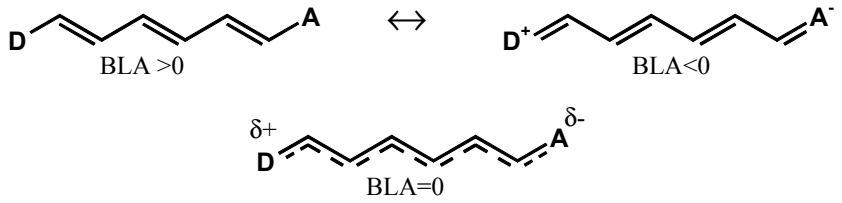


Abbildung 1-4: Größe der Bindungslängenalternanz (BLA) bei verschiedenen mesomeren Grenzstrukturen

Von *Marder et al*. konnte gezeigt werden, daß die BLA Einfluß auf die Größen $\Delta\mu_{eg}$, M_{eg} und ω_{eg} hat und somit nach dem Zwei-Niveau-Modell (Gl. 1-8) die statische Hyperpolarisierbarkeit β_0 beeinflußt[17]. Durch Variation der Donor-Akzeptor-Kombination bei gegebener π-

---

340, 99-111; d) Ref 14b; e) H. S. Nalwa, *Appl. Organomet. Chem.* **1991,** *5,* 349-377; f) N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995,** *107,* 37-56; g) Ref. 9;

[16] a) P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers* **1991**, John Wiley, New York; b) S. R. Marder, J. E. Sohn, G. D. Stucky, *Materials for Nonlinear Optics: Chemical perspectives* **1991**, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington D.C.; c) G. H. Wagnière, *Linear and Nonlinear Optical Properties of Molecules* **1993**, VCH Weinheim; d) J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices* **1994**, Academic Press, San Diego; e) C. Bosshard, K. Sutter, P. Prêtre, J. Hullinger, M. Flörsheimer, P. Kaatz, P. Günter, *Organic Nonlinear Optical Materials* **1995**, Gordon and Breach, Basel; f) G. A. Lindsay, K. D. Singer, *Polymers for Second-Order Nonlinear Optics* **1995**, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington D.C.; g) M. G. Kuzyk, C. W. Dirk, *Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear optical materials* **1998**, Marcel Dekker, New York; h) H. S. Nalwa, S. Miyata, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* **1997**, CRC Press, Boca Raton;

[17] a) S. R. Marder, D. N. Beratan, L. T. Cheng, *Science* **1991**, *252*, 103-106; b) S. R. Marder, L. T. Cheng, B. G. Tiemann, A. C. Friendli, M. Blanchard-Desce, J. W. Perry, J. Skindhøj, *Science* **1994**, *263*, 511-514; c) G.

Brücke kann so die statische Hyperpolarisierbarkeit β_0 optimiert werden. Entsprechende quantenmechanische Berechnungen konnten die experimentellen Beobachtungen verifizieren[18].

Neben den unterschiedlichen Donor-Akzeptor-Kombinationen spielt die π-Brücke eine wichtige Rolle bei der Optimierung von Chromophoren. Der Vorteil der höheren Stabilität aromatischer Verbindungen gegenüber Polyenen wird mit einer wesentlich höheren Energiebarriere für die Ausbildung der nichtaromatischen, chinoiden Resonanzform im angeregten Zustand (Abbildung 1-3, rechts) erkauft. Dieser Nachteil kann durch Verwendung aromatischer Heterocyclen wie Furan, Pyrrol oder Thiophen [19], deren aromatischer Charakter wesentlich schwächer ausgeprägt ist[20], umgangen werden, wobei insbesondere thiophenhaltige Chromophore untersucht wurden.

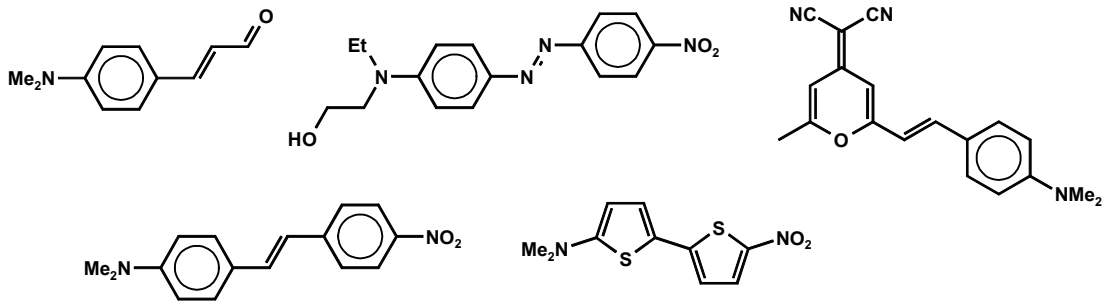


Abbildung 1-5: Ausgewählte organische NLO-Chromophore

Neben den rein organischen NLO-Chromophoren stellen Organometallverbindungen eine weitere intensiv untersuchte Stoffklasse dar. Erstmals wurde 1987 von *Marder et al*. von den

---

Borhill, J. L. Brédas, L. T. Cheng, S. R. Marder, F. Meyers, J. W. Perry, B. G. Tiemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2619-2620

[18] a) F. Meyers, S. R. Marder, B. M. Peirce, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10703-10714; b) I. D. L. Albert, T. J. Marks, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9714-9725; c) R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8834-8847; d) Y. Sheng, Y. Jiang, X. C. Wang, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 47-52

[19] a) U. Schöberl, J. Salbeck, J. Daub, *Adv. Mater.* **1992,** *4,* 41-44; b) F. Würthner, F. Effenberger, R. Wortmann, P. Krämer, *Chem. Phys.* **1993**, *173*, 305-314; c) H. A. Ho, H. Brisset, E. H. Elanduluosso, P. Frere, J. Roncali, *Adv. Mater.* **1996,** *8,* 990; d) A. K. Y. Jen, Y. Cai, P. V. Bedworth, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 132; e) L. Groenendal, M. J. Bruining, E. H. J. Hendrickx, A. Persoons, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer, *Chem. Mater.* **1998,** *10,* 226-234; f) U. S. Choi, *Bull. Korean. Chem. Soc.* **1996**, *17*, 61-65

[20] D. T. Davis, *Aromatische Heterocyclen* **1995**, VCH Weinheim

NLO-Eigenschaften eines nitrophenylsubstituierten Ferrocenderivats berichtet[21]. Die Untersuchungen wurden auf weitere Sandwichverbindungen[22] und andere Organometallkomplexe[23] ausgedehnt und stellen heute ein weitreichendes Forschungsgebiet dar. Einen Einblick geben auch hier Übersichtsartikel[24]. Mögliche Vorteile von Organometallverbindungen liegen in den großen elektronischen Übergangsdipolmomenten M_{eg} von Metall-Ligand- (ML-CT) oder Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergängen (LM-CT), der großen Dipolmomentänderung $\Delta\mu_{eg}$ bei der Anregung, der großen Bandbreite einsetzbarer Liganden sowie der Stabilisierung instabiler organischer Moleküle wie Carbenen, Carbinen oder Cyclobutadienen. Ferner ergibt sich durch die Anwesenheit redoxaktiver Metallzentren die Möglichkeit durch Redoxreaktionen die NLO-Eigenschaften zu verändern und somit zu "schaltbaren" NLO-Chromophoren zu gelangen. Die prinzipielle Funktionsweise wurde experimentell in Lösung bestätigt[25].

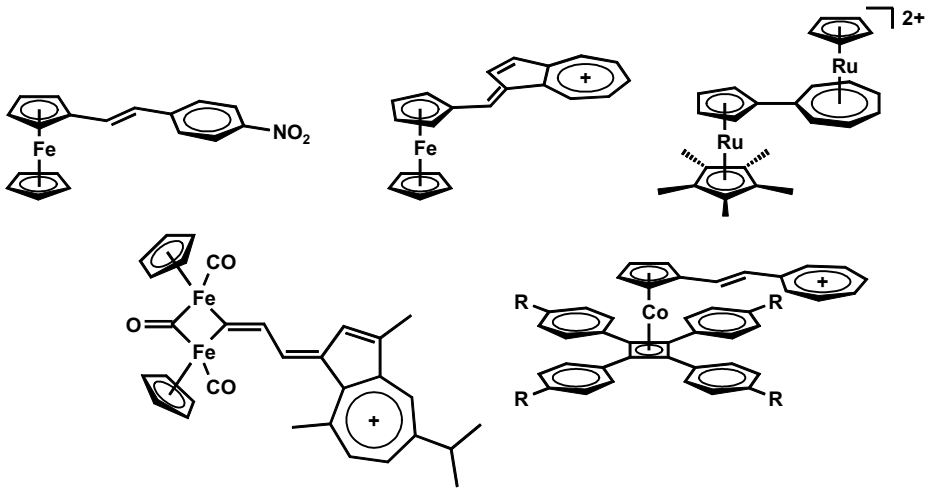


Abbildung 1-6: Ausgewählte Organometall-NLO-Chromophore

Eine bislang nur wenig untersuchte Klasse von Verbindungen sind gemischtvalente Verbindungen. In diesen liegen mindestens zwei gleiche Metallzentren unterschiedlicher Oxidations-

---

[21] M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, J. A. Bandy, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones, *Nature* **1987,** *330,* 360-362

[22] J. C. Calabrese, L. Cheng, J. C. Green, S. R. Marder, W. Tam, *J. Am. Chem. Soc.,* **1991,** *113,* 7227-7232

[23] J. M. Spotts, W. P. Schäfer, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 100-102

[24] a) I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Saroc, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *42*, 291-362; b) I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Saroc, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *43*, 349-405; c) Ref. 15d; d) Ref. 15e;

[25] a) B. J. Coe, S. Houbrechts, I. Asselberghs, A. Persoons, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 377-380; b) B. J. Coe, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2464-2471

stufen vor. Die Verbindungen zeichnen sich durch durch eine Intervalenz-Charge-Transfer-Bande (IVCT) aus, bei der ein Elektronentransfer von der $M^{n+}/M^{(n+1)+}$-Konfiguration zur $M^{(n+1)+}/M^{n+}$-Konfiguration erfolgt (Kapitel 2.2.5.1). Die Metallzentren übernehmen sowohl Donor- als auch Akzeptorfunktion. Von *Lehn* wurde postuliert, daß gemischtvalente Komplexe NLO-Aktivität zeigen könnten[26]. Erste Untersuchungen von gemischtvalenten, cyanoverbrückten Komplexen auf ihre nichtlinear optischen Eigenschaften wurden von *Laidlaw et al.* durchgeführt[27]. Ferner wurden (σ-Aryl-eninyl)-verbrückte *Mixed-Valence*-Komplexe des Rutheniums untersucht[28].

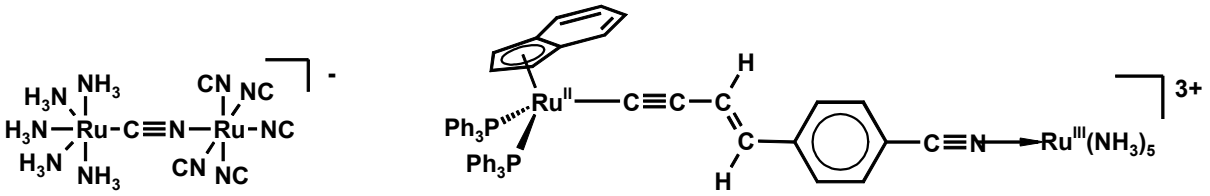


Abbildung 1-7: Gemischtvalente NLO-aktive Komplexe

1.2.2 *Through-Space*-Wechselwirkung

Bei den bisher erwähnten Chromophoren erfolgt die elektronische Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor durch Konjugation über die π-Brücke. Eine starke Wechselwirkung führt zu einer großen bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums entsprechend des Zwei-Niveau-Modells. Dies kann unter Umständen zu Problemen bei der experimentellen Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit durch Eigenabsorption des frequenzverdoppelten Lichts führen. Überdies sind mögliche technische Anwendungen in bestimmten Bereichen des Spektralbereiches ausgeschlossen.

Ein alternativer Ansatz zielt daher auf den Ersatz der intramolekularen CT-Wechselwirkung durch eine intermolekulare Ladungsübertragung. Dazu bieten sich im Prinzip CT-Komplexe mit einer parallelen Anordnung von π-Donor- und π-Akzeptorsystem an (Abbildung 1-8).

---

[26] J. M. Lehn, in *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Vol. II* **1987**, (Hrsg.. D. S. Chemla, J. Zyss), Academic London, 215-220

[27] a) W. M. Laidlaw, R. G. Denning, T. Verbiest, E. Chauchard, A. Persoons, *Nature* **1993,** *363,* 58-60; b) W. M. Laidlaw, R. G. Denning, T. Verbiest, E. Chauchard, A. Persoons, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1994,** *2143,* 14-19

[28] S. Houbrechts, K. Clays, A. Persoons, V. Cadierno, M. P. Gamasa, J. Gimeno, *Organometallics* **1996,** *15,* 5266-5268

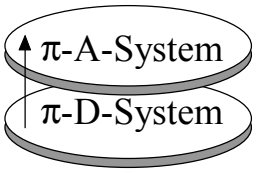


Abbildung 1-8: CT-Komplex aus π-Donor- und π-Akzeptorsystem

Erste Untersuchungen wurden von *Levine* und *Bethea* an Pyridin-Iod-Komplexen in Lösung durchgeführt, wobei die erste Hyperpolarisierbarkeit des CT-Komplexes mit $9{,}6 \cdot 10^{-30}$ esu etwa 30 mal größer war als die von Pyridin selbst[29]. Eine neuere Arbeit behandelt die Untersuchung von Iodoform-Cyclooctaschwefel im Festkörper[30].

Allerdings sollten für eine optimale Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor diese fixiert sein und eine annähernd cofaciale Anordnung aufweisen. Theoretische Arbeiten von *Marks* und *Ratner* zu CT-Komplexen haben gezeigt, daß diese Verbindungen bei entsprechender geometrischer Anordnung der π-Donor- und π-Akzeptorsysteme zueinander erste Hyperpolarisierbarkeiten in der Größenordnung einfacher, konjugierter organischer Verbindungen aufweisen sollten[31]. Die Orientierungsabhängigkeit des Charge-Transfer-Übergangs zeigt sich deutlich beim Vergleich der UV-Vis-Spektren von [2.2]Paracyclophanen mit unterschiedlicher intramolekularer Fixierung[32]. So weist das pseudogeminale Diastereomer A eine deutlich größere Extinktion auf als das pseudoortho Diastereomer B (Abbildung 1-9).

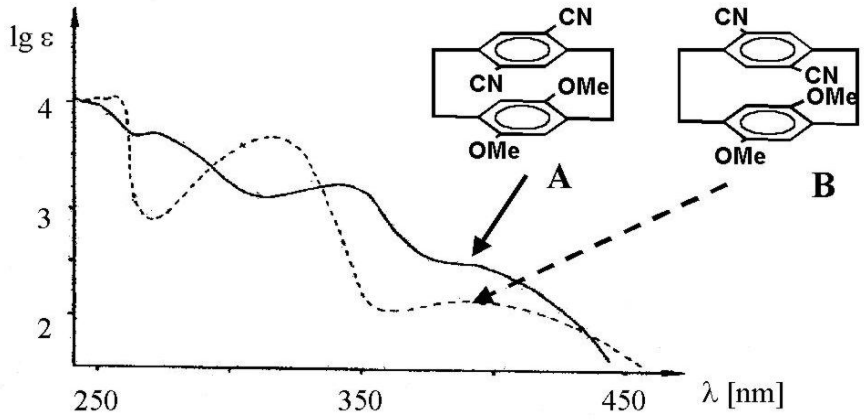


Abbildung 1-9: Orientierungsabhängigkeit des CT-Übergangs[32a]

---

[29] a) B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 1070-1074; b) *ibid*. **1976**, *65*, 2439-2442

[30] R. W. Munn, J. F. Kelly, F. M. Aicken, *Chem. Phys.* **1999**, *245*, 227-241

[31] a) S. Di Bella, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5842-5849; b) S. Di Bella, I. L. Fragalá, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 682-686

[32] a) H. A. Staab, V. Taglieber, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3366-3376; b) *ibid*. **1977**, *110*, 3358-3365

Die Orientierungsabhängigkeit der elektronischen Wechselwirkung in [n.n]Paracyclophanen konnte auch durch cyclovoltammetrische Messungen nachgewiesen werden. So liegen die Potentiale der Oxidationen des pseudogeminalen 4,7,12,15-Tetramethoxy[2.2]paracyclophan und 5,8,14,17-Tetramethoxy[3.3]paracyclophan um jeweils etwa 120 bis 140 mV unter denen der entsprechenden pseudoortho-Derivate, und sind somit leichter zu oxidieren[33].

Das Konzept der *Through-Space*-Wechselwirkung mit fixierten Donor und Akzeptoreinheiten wurde erstmals von *Bahl* und *Grahn* in Form konstitutionell unsymmetrisch *peri*-substituierter Naphthalinderivate realisiert[34]. Diese tragen in 1- bzw. 8-Position elektronenreiche bzw. elektronenarme Phenylderivate, die annähernd orthogonal zur Naphthalinebene stehen, wodurch eine konjugative Wechselwirkung zwischen den Phenylresten und dem Naphthalingerüst stark reduziert wird (Abbildung 1-10 a). Die ersten Hyperpolarisierbarkeiten liegen zum Teil deutlich über denen eines ebenfalls untersuchten Vergleichssystems mit entsprechender 1,5-Substitution, bei der die D-A-Wechselwirkung auf konjugativem Weg erfolgt.

Darüber hinaus wurde über die Synthese von 12-Nitro-4,7-bis(2-ferrocenyl-vinyl)[2.2]paracyclophan berichtet (Abbildung 1-10 b)[35]. Eine Veröffentlichung der NLO-Eigenschaften ist bislang aber nicht erfolgt.

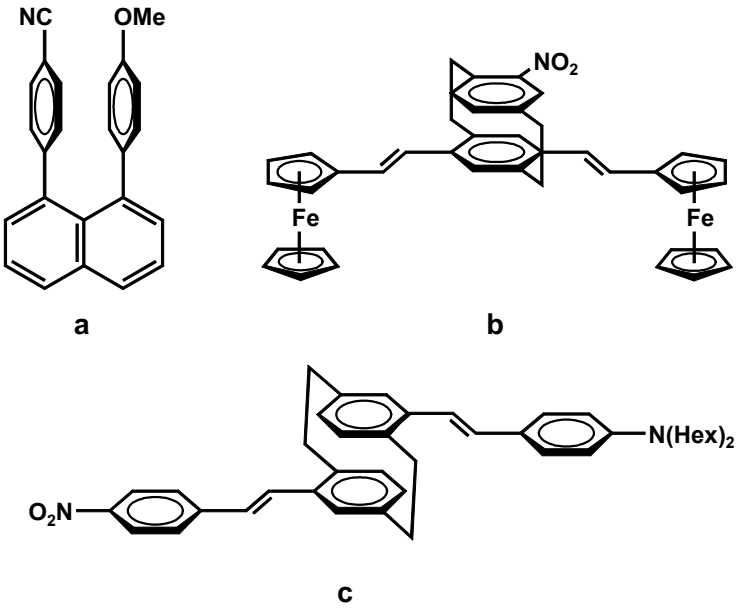


Abbildung 1-10: Cofaciale Anordnung von Donor- und Akzeptor-π-Systemen

---

[33] A. R. Wartini, J. Valenzuela, H. A. Staab, F. A. Neugebauer, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 139-148

[34] a) A. Bahl, W. Grahn, S. Stadler, F. Feiner, G. Bourhill, C. Bräuchle, A. Reisner, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1995,** *107,* 1587-1590; b) W. Grahn, A. Bahl, S. Link, S. Stadler, R. Dietrich, K. Meerholz, C. Bräuchle, *Proceedings of the SPIE* **1997,** *3147,* 62-73; c) A. Bahl, *Dissertation* **1997**, Technische Universität Braunschweig

In einer kürzlich erschienenen Publikation wurde über die nichtlinear optischen Eigenschaften von 4-(4'-Dihexylaminostyryl)-16-(4''-nitrostyryl)[2.2]paracyclophan (Abbildung 1-10 c) berichtet, dessen erste Hyperpolariserbarkeit mit $138 \cdot 10^{-30}$ esu etwa sechsmal größer als die von pNA ist[36]. Nach Ansicht der Autoren kommt diese nicht durch Addition der Hyperpolarisierbarkeiten der Donor- und Akzeptorfunktionalisierten Stilbenfragmente zustande, sondern ist auf eine *through-space*-Wechselwirkung zwischen diesen zurückzuführen. Allerdings ist die Vergleichbarkeit der Hyperpolarisierbarkeiten nur bedingt gegeben, da diese für die in Abbildung 1-10 c gezeigte Verbindung im EFISHG-Experiment (s.Kapitel 3.1) bei 1064 nm erfolgte, während die Messungen der entsprechenden Nitro- bzw. Dihexylaminostilbene bei 1907 nm durchgeführt wurden. Die Berechnung der statischen Hyperpolarisierbarkeit mit dem Zweiniveaumodell stellt wie bereits erwähnt, lediglich ein Näherung dar.

1.3 Zielsetzung

Die bislang in unserem Arbeitskreis hergestellten und auf ihre NLO-Eigenschaften hin untersuchten Verbindungen sind Organometallkomplexe mit konjugativer Wechselwirkung zwischen der Donor- und der Akzeptoreinheit. Dabei handelt es sich um Sesquifulvalenkomplexe, deren Untersuchungen von H. Brussard begonnen wurden[37]. Diese Arbeiten wurden systematisch bezüglich Kettenverlängerungsreaktionen und Variation der Donor- bzw. Akzeptoreinheit fortgesetzt[38].

---

[35] K. Y. Kay, Y. G. Back, *Chem. Ber./ Recueil* **1997**, *130*, 581-584

[36] J. Zyss, I. Ledoux, S. Volkov, V. Chernyak, S. Mukamel, G. P. Bartholomew, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11956-11962

[37] a) Hugo Brussard, *Dissertation* **1995**, Universität Hamburg; b) 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

[38] a) U. Hagenau, J. Heck, E. Hendrickx, A. Persoons, T. Schuld, H. Wong, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7863-7866; b) Ch. Mecker, *Diplomarbeit* **1996**, Universität Hamburg; c) J. Heck, H. C. Brussard, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, *Proc. SPIE* **1997,** *3147,* 53-61; d) Hans Wong, *Dissertation* **1998**, Universität Hamburg; e) J. Heck, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 1217-1254; f) Timo Meyer-Friedrichsen, *Dissertation* **1999**, Universität Hamburg; g) H. Wong, T. Meyer-Friedrichsen, T. Farrell, Ch. Mecker, J. Heck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 631-616; h) Sven Dabek, *Dissertation* **2001**, Universität Hamburg; i) T. Farrell, T. Meyer-Friedrichsen, M. Malessa, D. Haase, W. Saak, I. Asselberghs, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, J. Heck, A. R. Manning, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 29 - 36

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Synthese von Organometallverbindungen, in denen die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung nicht konjugativ (*through-bond*) sondern durch den Raum erfolgt (*through-space*) sowie in der Bestimmung ihrer physikalischen Eigenschaften, wobei insbesondere die NLO-Eigenschaften von besonderem Interesse sind.
Dazu soll das von *Bahl* und *Grahn*[34] vorgestellte Konzept der *peri*-Funktionalisierung von Naphthalin auf Derivate mit Organometalleinheiten als Donor und Akzeptor übertragen werden. Die daraus resultierende Zielstruktur ist in Abbildung 1-11 gezeigt.

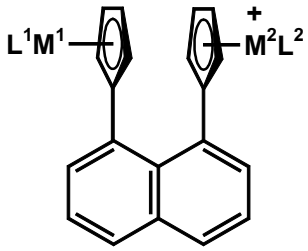


Abbildung 1-11: *peri*-Funktionalisierung von Naphthalin mit elektronenreichen (M^1L^1) und elektronenarmen (M^2L^2) Organometallfragmenten

Das neutrale Fragment M^1L^1 dient als Donor, während das kationische Fragment M^2L^2 die Rolle des Akzeptors übernimmt. Als Donor soll in den zu untersuchenden Verbindungen das bereits vielfach für NLO-Chromophore verwendete Ferrocen zum Einsatz kommen. Durch Verwendung unterschiedlicher kationischer Akzeptor-Fragmente soll elektronische Diversität erreicht werden, um so Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufzustellen. Die NLO-Aktivität soll dabei auch unter dem Aspekt unterschiedlicher Wechselwirkungsmechanismen untersucht werden. So liegt bei Verwendung gleicher Metallzentren (M^1=M^2=Fe) ein gemischtvalenter Komplex vor, dessen IVCT zum nichtlinearen Verhalten beitragen kann[26]. In heterodinuklearen Verbindungen läßt sich ein NLO-Verhalten eher auf einen Polarisationsmechanismus zurückführen.
Von *Rosenblum et al*. wurden bereits Untersuchungen an 1,8-Diferrocenylnaphthalin und dessen gemischtvalentem Monokation durchgeführt[39]. Gemischtvalente Komplexe lassen sich nach dem Lokalisationgrad ihrer Ladung in drei Klassen (I, II und III) unterteilen (s. Kapitel 2.2.5.1). Für vollständig delokalisierte Systeme (Klasse III) sollte aufgrund der Analogie zu Cyaninen mit einer BLA = 0 (Abbildung 1-4, Mitte) keine NLO-Aktivität zweiter Ordnung zu beobachten sein (Abbildung 1-12 a)[40]. Tatsächlich transformieren in zentrosymmetrischen Materialien mit magnetischem Moment die elektrischen und magnetischen Größen *E* (elektri-

[39] M. T. Lee, B. M. Foxman, M. Rosenblum, *Organometallics* **1985**, *4*, 539-547

[40] a) S. Barlow, L. M. Helling, M. W. Day, S. R. Marder, *Chem. Comm*. **1999**, 1567-1568; b) Ref. 17

sches Feld) *P* (Polarisation), *B* (magnetisches Feld) und *M* (Magnetisierung) unter Anwendung der Inversion *i* entsprechend Gl. 1-13.

$$E \xrightarrow{i} -E, \quad P \xrightarrow{i} -P, \quad B \xrightarrow{i} B, \quad M \xrightarrow{i} M, \qquad \textbf{(Gl. 1-13)}$$

so daß als Konsequenz die elektrischen Tensoren χ^{eee} verschwinden, während die magnetischen Tensoren χ^{eem} und χ^{mee} erhalten bleiben und somit nichtlinear optische Prozesse zweiter Ordnung ermöglichen[41].

Das Monokation des bekannten 1,8-Diferrocenylnaphthalins ist ein gemischtvalenter Komplex der Klasse II[39] und zeigt damit Analogien zu sogenannten Peierls-gestörten Cyaninen (Abbildung 1-12 b), die eine unsymmetrische Ladungslokalisation aufweisen. *Marder et al.* berichteten über 1,3-Bis(metallocenyl)allyliumkationen, die ebenfalls ladungslokalisiert sind und deren UV-vis-Spektren denen von Metallocendonor-Akzeptor-NLO-Chromophoren sehr stark ähneln[42].

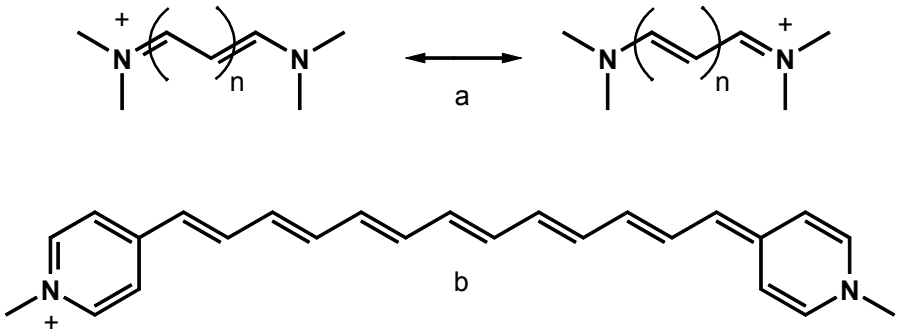


Abbildung 1-12: Darstellung der unsymmetrischen Resonanzstrukturen für ein typisches Cyanin (a) und ein Peierls-gestörtes Cyanin (b)[42]

Für gemischtvalente Systeme der Klasse II wie das Monokation von 1,8-Diferrocenylnaphthalin sollten demzufolge nichtlinear optische Effekte zweiter Ordnung zu beobachten sein.

Der zweite Teil dieser Arbeit behandelt die Bestimmung der nichtlinear optischen Eigenschaften mit Hilfe der Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS)[43]. Diese Meßmethode wurde von *Clays* und *Persoons* weiterentwickelt und bietet gegenüber der EFISH-Methode (Kapitel 3) den Vorteil, daß die zu vermessenden Substanzen nicht im elektrischen Feld ausgerichtet

---

41 M. Kauranen, T. Verbiest, A. Persoons, *J. Nonlin. Opt. Phys. Mat.* **1999**, *8*, 171-189

42 S. Barlow, S. R. Marder, *Chem. Comm.* **2000**, 1555-1562

43 a) K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2980-2983; b) T. Verbiest, E. Hendrickx, A. Persoons, *Proceedings of the SPIE* **1992**, *1775*, 206-212

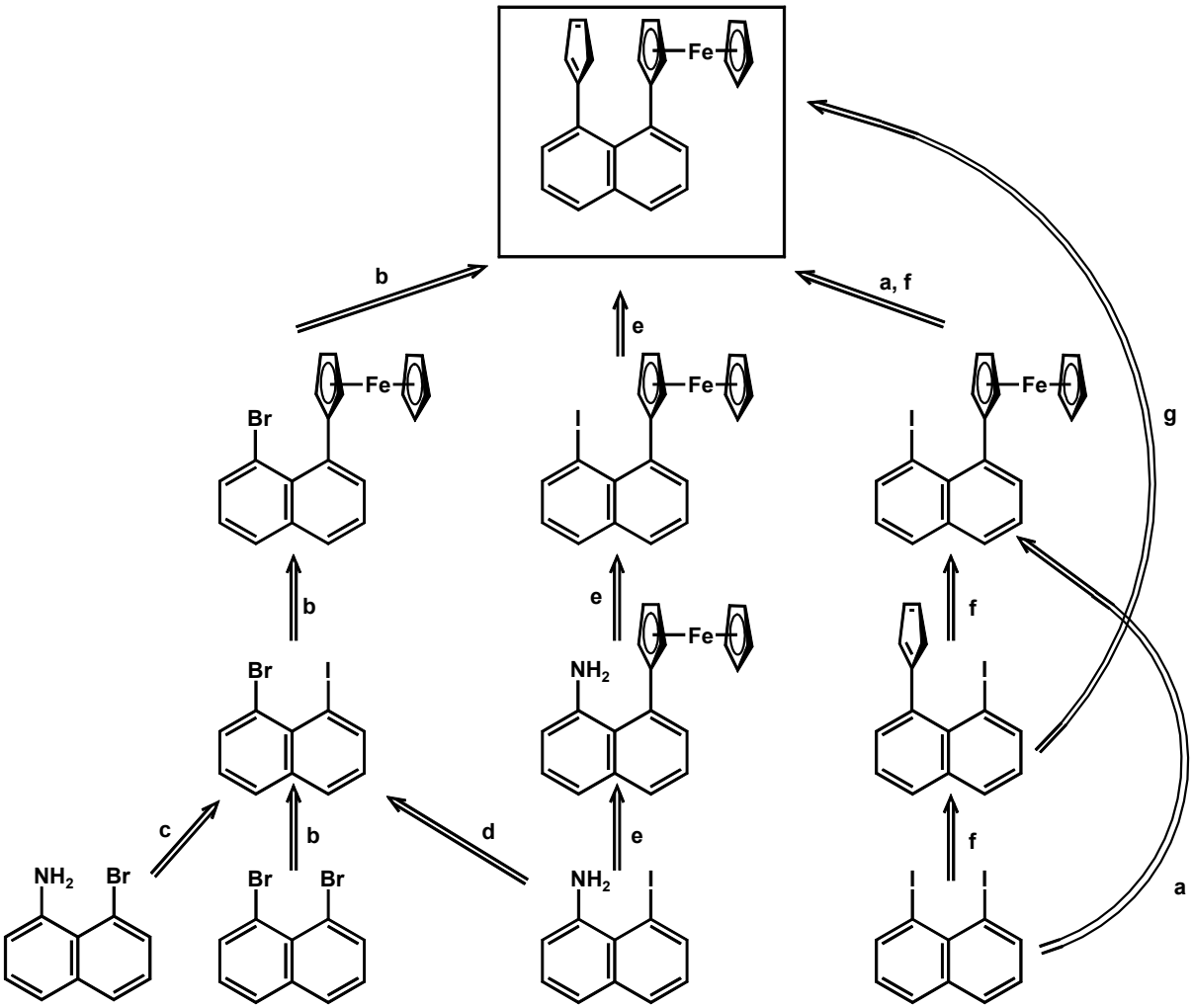
werden müssen. Somit lassen sich im Gegensatz zur EFISH-Technik mit HRS auch ionische oder oktopolare Verbindungen vermessen.

Neben der Durchführung von Messungen mit der Standardanregungswellenlänge von 1064 nm sollen in erweiterten Versuchsaufbauten mit einem Monochromator die spektralen Charakteristika des Antwortsignals sowie unter Verwendung eines OPO-Geräts die ersten Hyperpolarisierbarkeiten bei Anregung mit längeren Wellenlängen bestimmt werden.

2 Perifunktionalisierte Naphthalinderivate

2.1 Synthesen

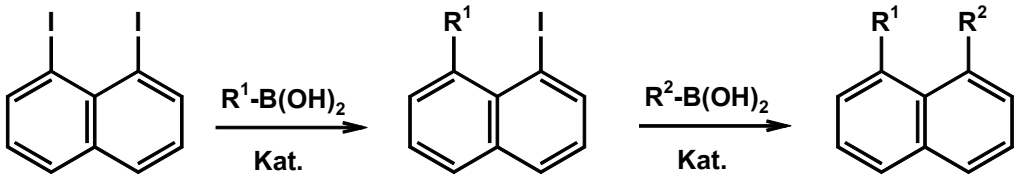
Der Schlüsselschritt zur Synthese der in Abbildung 1-11 gezeigten konstitutionell unsymmetrisch peri-substituierten Naphthalinderivate besteht in der Aufhebung der Symmetrie, da von konstitutionell symmetrischen Edukten ausgegangen wird. Dazu wurden verschiedene Synthesestrategien entwickelt (Schema 2-1).



Schema 2-1: Retrosynthese konstitutionell unsymmetrisch *peri*-funktionalisierter Naphthalinderivate

2.1.1 Konstitutionell unsymmetrische Funktionalisierung als Schlüsselschritt

Das von *Bahl*[34] entwickelte Synthesekonzept zur konstitutionell unsymmetrischen Funktionalisierung von Naphthalin beruht auf einer iterativen Anwendung palladium-katalysierter Kreuzkupplungsreaktionen (Schema 2-2) nach *Suzuki*[44].



Schema 2-2: Protokoll nach *Bahl*

Versuche, diese Reaktionssequenz (Schema 2-1, Weg a) für die Funktionalisierung mit Ferrocenfragmenten zu nutzen, scheiterten an der zu geringen Reaktivität der Ferrocenylboronsäure[45]. Die Verwendung des reaktiveren Ferrocenylzinkchlorids in Kreuzkupplungsreaktionen nach *Negishi*[46] führte hingegen trotz Einsatz äquimolarer Mengen nur zum disubstituierten Produkt. Allerdings werden die Ergebnisse *Rosenblums*, wonach 1,8-Diiodnaphthalin mit Ferrocenylzinkchlorid deutlich besser reagiert als 1,8-Dibromnaphthalin, bestätigt[39].

2.1.1.1 1-Brom-8-iodnaphthalin als asymmetrisches Startreagenz

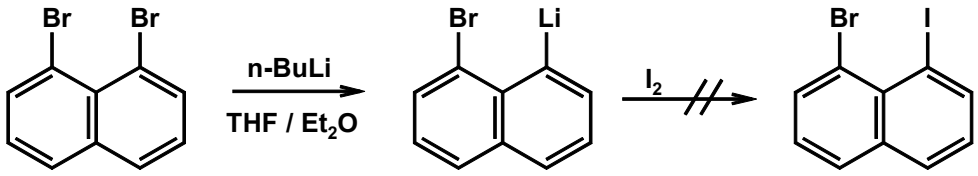
Die unterschiedliche Reaktivität der C-Br- und C-I-Bindung sollte sich durch Verwendung des gemischten Arylhalogenids 1-Brom-8-iodnaphthalin als konstitutionell unsymmetrisches Startreagenz ausnutzen lassen (Schema 2-1, Weg b). Allerdings scheitert der Versuch, per Metall-Halogen-Austausch mit n-Butyllithium aus 1,8-Dibromnaphthalin das gemischte Halogenid herzustellen (Schema 2-3). Es kann nur ein Gemisch isoliert werden, das aus 1,8-Dibrom- und 1,8-Diiodnaphthalin besteht.

---

[44] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457-2483

[45] M. Malessa, *Diplomarbeit* **1998**, Universität Hamburg

[46] E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1821-1823

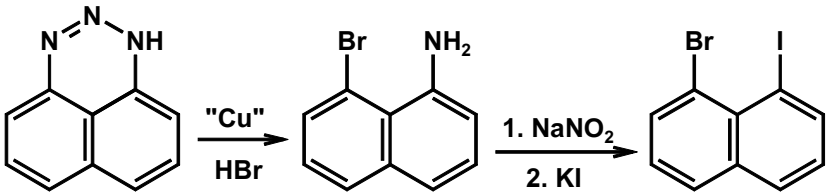


Schema 2-3: Syntheseversuch von 1-Brom-8-iodnapthalin durch Metall-Halogen-Austausch

Vermutlich erfolgt Metall-Halogen-Austausch zwischen allen vorhandenen Intermediaten unter Bildung der 1,8-Dihomohalogennaphthaline. Diese Reaktion wurde jedoch nicht weiter untersucht.

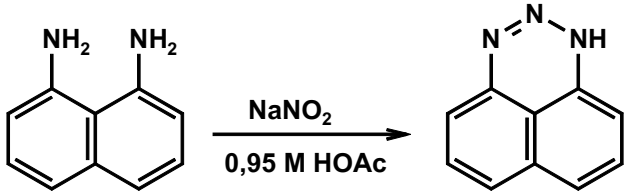
2.1.1.2 1-Amino-8-iodnaphthalin als Startreagenz

Ein anderer Weg zur Synthese von 1-Brom-8-iodnaphthalin verläuft über zwei aufeinanderfolgende *Sandmeyer*-Reaktionen mit 1-Amino-8-bromnaphthalin als Zwischenstufe (Schema 2-4; Schema 2-1, Weg c)[47].



Schema 2-4: Syntheseweg zur Darstellung von 1-Brom-8-iodnaphthalin

Zunächst wird 1,8-Diaminonaphthalin durch Diazotierung in 0,95 molarer Essigsäurelösung zum 1*H*-Naphtho[1,8-*de*]triazol umgesetzt (Schema 2-5)[48].



Schema 2-5: Synthese von 1*H*-Naphtho[1,8-de]triazol

Während *Fieser* für die Synthese von 1-Amino-8-bromnaphthalin eine Ausbeute von 44% angibt, konnte von *Truce et al.* lediglich eine Ausbeute von 11% erzielt werden[49]. Aus die-

---

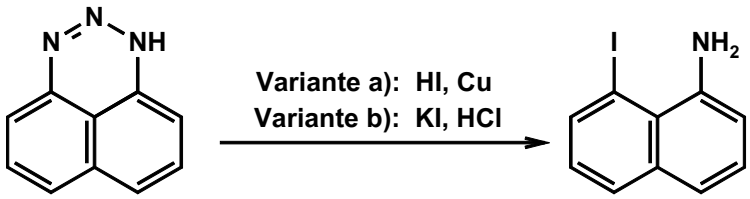
[47] L. F. Fieser, A. M. Seligman, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 136-143

[48] P. Tavs, H. Sieper, H. Beecken, *Lieb. Ann. Chem.* **1967**, *704*, 150-160

sem Grunde wurde die Synthesestrategie dahingehend geändert, daß zunächst die Iodofunktion eingeführt und das Intermediat für Folgereaktionen eingesetzt werden soll (Schema 2-1, Weg d, e).

Dazu wird Naphtho-1,8-triazol mit Iodwasserstoffsäure angerührt, langsam mit Kupferpulver versetzt und auf dem Wasserbad zum Eliminieren des Stickstoff erhitzt (Schema 2-6, Variante a)[50]. Die Ausbeuten bleiben mit 7-8% aber deutlich unter den Literaturangaben, was vermutlich auf die Reaktivitätsunterschiede zwischen verwendeten[51] und dem in der Literatur benutzen Kupferpulver "Naturkupfer C" zurückzuführen ist.

Triazole lassen sich auch durch Zugabe katalytischer Mengen konzentrierter Salzsäure zu einer wäßrigen Kaliumiodid-Triazol-Lösung zum entsprechenden Iodderivat umsetzen (Schema 2-6, Variante b)[52]. Die Anwendung dieser Variante liefert 1-Amino-8-iodnaphthalin in 14 % Ausbeute.



Schema 2-6: Synthese von 1-Amino-8-iodnaphthalin

Eine effizientere Iodierungsmethode für nichtaromatische Triazolsysteme (Alkyle) wurde von *Barrio et al.* vorgestellt[53]. Hierzu werden das Triazol und Kaliumiodid in Acetonitril gelöst und mit Trimethylsilylchlorid versetzt, wobei in situ Trimethylsilyliodid entsteht. Dieses greift elektrophil am Stickstoffatom an, während Iodid nukleophil molekularen Stickstoff verdrängt. Tatsächlich konnten mit dieser Methode keine substantiellen Mengen 1-Amino-8-iod-naphthalin synthetisiert werden (Schema 2-7). Das aromatische Triazolsystem ist resonanzstabilisiert, so daß kein elektrophiler Angriff erfolgt.

---

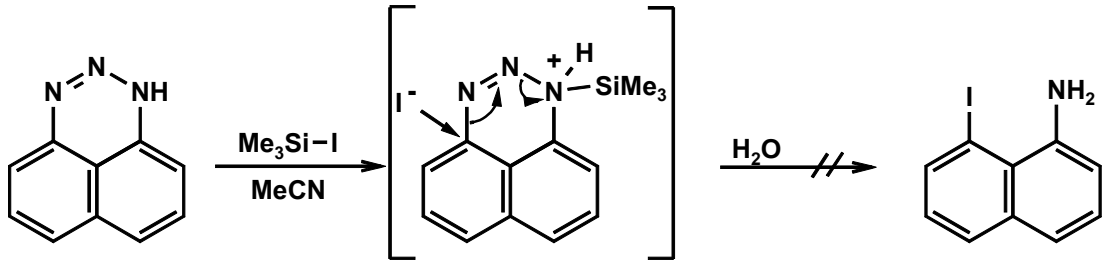
[49] W. E. Truce, D. C. Hampton, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2276-2279

[50] R. Scholl, C. Seer, R. Weitzenböck, *Ber.* **1910**, *43*, 2202-2209

[51] Firma Fluka

[52] N. I. Foster, N. D. Heindel, H. D. Burns, W. Muhr, *Synthesis* **1980**, 572-573

[53] H. Ku, J. R. Barrio, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5239-5241



Schema 2-7: Syntheseversuch von 1-Amino-8-iodnaphthalin

In sehr geringen Mengen ist durch Reaktion des Triazols mit dem durch partielle Hydrolyse von Trimethylsilyliodid gebildeten Iodwasserstoff 1-Amino-8-iodnaphthalin entstanden.

Wegen der Ineffizienz der verschiedenen Synthesen von 1-Amino-8-iodnaphthalin wird diese Substanz als konstitutionell unsymmetrisches Startreagenz (Schema 2-1, Weg d, e) nicht in Betracht gezogen. Ebenso wird 1-Brom-8-iodnaphthalin als Startreagenz nicht weiter untersucht.

2.1.2 Umsetzungen mit 1,8-Diiodnaphthalin **(1)**

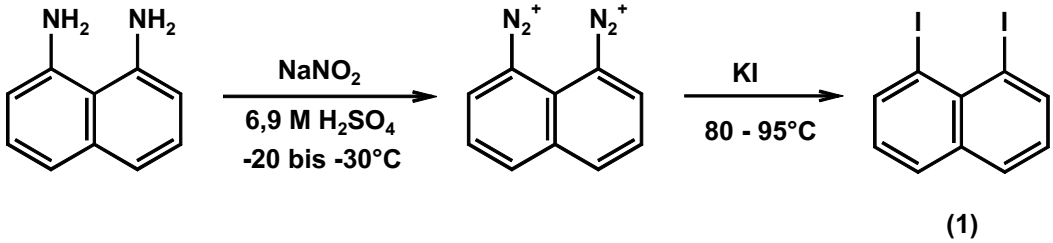
Neben den bereits beschriebenen Kreuzkupplungsreaktionen zur Funktionalisierung von 1,8-Diiodnaphthalin (Kapitel 2.1.1, S. 26) sollte eine Monosubstitution von Iod durch einen Cyclopentadienylrest möglich sein (Schema 2-1, Weg f).

2.1.2.1 ***Synthese von 1,8-Diiodnaphthalin*** **(1)**

Die Synthese von 1,8-Diiodnaphthalin **(1)** erfolgt ausgehend von 1,8-Diaminonaphthalin durch eine *Sandmeyer*-Reaktion (Schema 2-8)[54]. Dazu wird in Schwefelsäure bei tiefen Temperaturen diazotiert. Das intermediär gebildete 1,8-Bis(diazonium)naphthalin ist instabil und spaltet sehr leicht Stickstoff ab, wobei voluminöse, formstabile Schäume entstehen.
Nach Zugabe von Kaliumiodid wird durch Erhitzen Stickstoff eliminiert. Dabei vergrößert sich das Volumen der Reaktionsmischung erheblich, so daß diese aus dem Kolben herauszutreten droht. Durch Zugabe kleiner Portionen Diethylether läßt sich die Schaumentwicklung z.

[54] H. O. House, D. G. Koepsell, W. J. Campbell, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1003-1011

T. zurückdrängen. Die bei Sandmeyer-Reaktionen typischerweise auftretenden Verunreinigungen wie Phenole und Biaryle lassen sich durch Säulenchromatographie abtrennen.



(1)

Schema 2-8: Synthese von 1,8-Diiodnaphthalin **(1)**

2.1.2.2 Umsetzung von 1,8-Diiodnaphthalin (1) mit Cyclopentadienylkupfer(I)

Die von *Rosenblum et al.* unternommenen Anstrengungen, oligo- und polymere Derivate des 1,8-Diferrocenylnaphthalins[39] durch Kreuzkupplungsreaktionen von 1,8-Diiodnaphthalin **(1)** mit Ferrocenyl-1,1'-bis(zinkchlorid) bzw. Ruthenocenyl-1,1'-bis(zinkchlorid) zu synthetisieren, waren insbesondere in Bezug auf die Produktreinheit von nur mäßigem Erfolg[55]. Durch Reaktion von 1,8-Diiodnaphthalin **(1)** mit Cyclopentadienylkupfer(I)dimethylsulfid ($CpCu{\cdot}SMe_2$)[56] konnte selektiv eine Monosubstitution unter Bildung von 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin **(2)** durchgeführt werden. Dieses Produkt wurde über die Zwischenstufen 1,1'-Bis(8"-iod-1"-naphthyl)ferrocen und 1,1'-Bis{8"-(cyclopentadien-1"'-yl)naphth-1"-yl}ferrocen zu dem trinuklearen Mn-Fe-Mn-Komplex umgesetzt (Schema 2-9)[57]. Beide Methoden zur Synthese von Oligomeren wurden miteinander verglichen[58].

Versuche, die Synthese von 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin **(2)** analog zur publizierten Reaktionsvorschrift[59] zu reproduzieren, ergeben jedoch nicht das gewünschte Produkt (Schema 2-10). Auch Verlängerung der Reaktionsdauer nach Zugabe von **(1)** auf 20 Stunden führt nicht zum Ziel. Eine Analyse der ^{1}H-NMR-Spektren der erhaltenen Produktgemische zeigt zum einen durch noch vorhandenes 1,8-Diiodnaphthalin eine unvollständige Reaktion, zum anderen können vier Reaktionsprodukte identifiziert werden. Dabei handelt es sich um 1-

---

[55] R. Arnold, S. A. Matchett, M. Rosenblum, *Organometallics* **1988**, *7*, 2261-2266

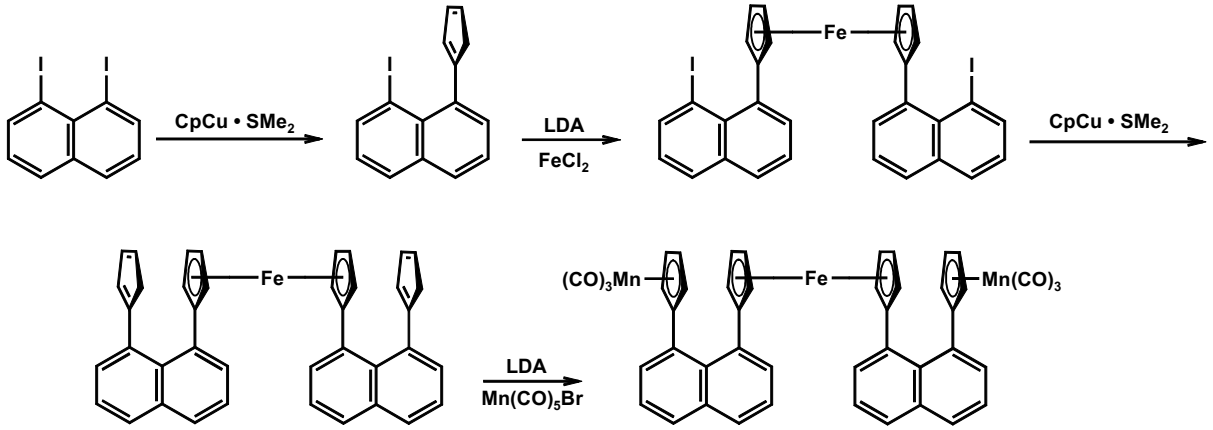
[56] $CpCu{\cdot}SMe_2$ wird in situ hergestellt aus Cyclopentadienyllithium und $CuBr \cdot SMe_2$.

[57] D. A. Gronbeck, S. A. Matchett, M. Rosenblum, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4977-4980

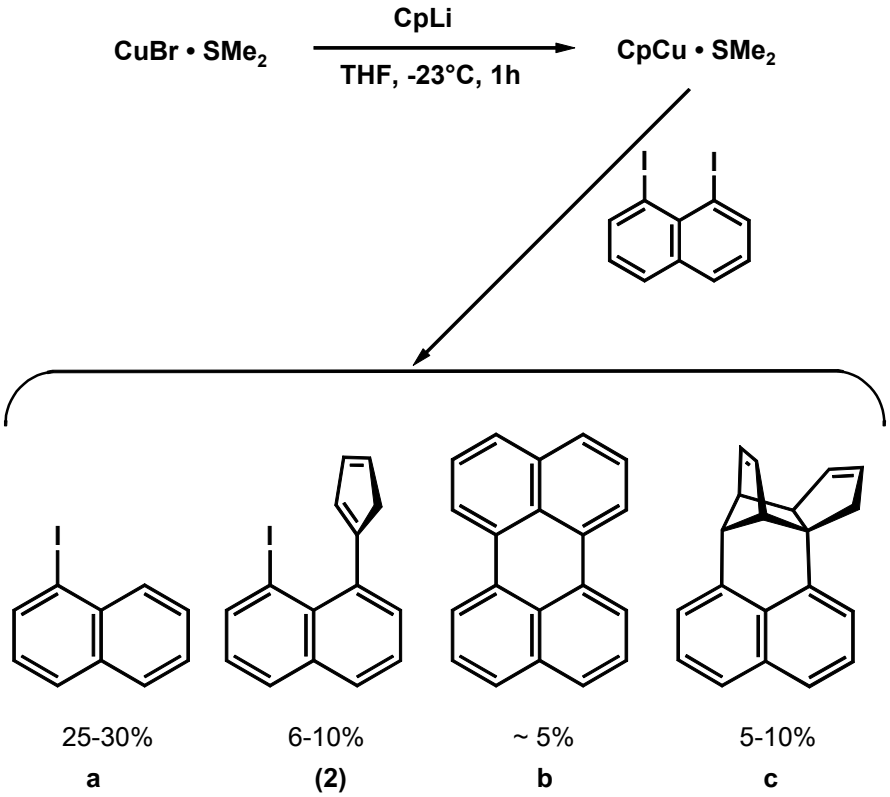
[58] H. M. Nugent, M. Rosenblum, P. Klemarczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3848-3849

[59] M. Rosenblum, H. M. Nugent, K. S. Jang, M. M. Labes, W. Cahalane, P. Klemarczyk, W. M. Reiff, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6330-6342

Iodnaphthalin, das gewünschte 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnapthalin **(2)**, Perylen sowie 1,8-(3a,4,7,7a-Tetrahydro-4,7-methanoinden-7a,8a-diyl)naphthalin (Schema 2-10 a, b, c bzw. d). Lediglich 1-Iodnaphthalin kann durch säulenchromatographische Reinigung abgetrennt werden.

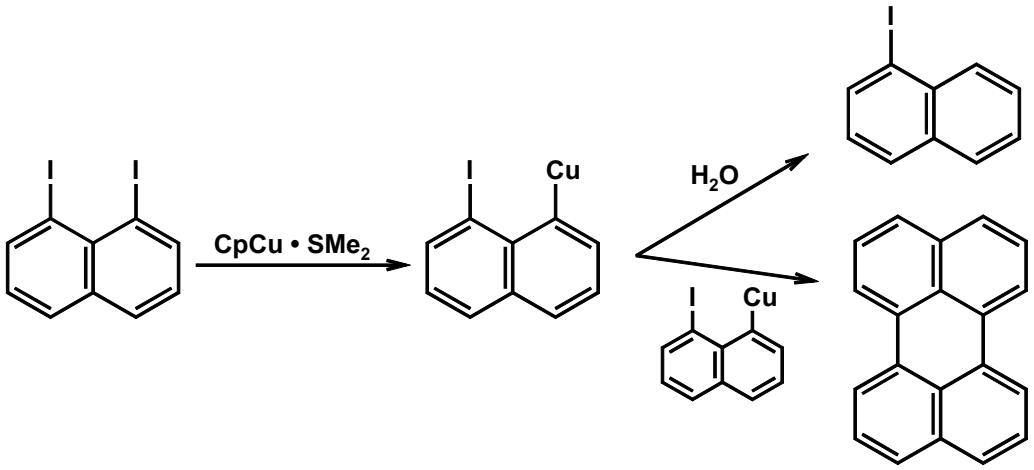


Schema 2-9: Umsetzung von 1,8-Diiodnaphthalin mit Cyclopentadienyl-kupfer(I)dimethylsulfid und Folgereaktionen nach *Rosenblum*[57]



Schema 2-10: Reaktion von **(1)** mit $CpCu{\cdot}SMe_2$ und Produktverteilung

Das in Schema 2-10 c gezeigte Produkt entsteht durch die Substitution beider Iodsubstituenten durch Cyclopentadienylreste. Das resultierende 1,8-Bis(cyclopentadienyl)naphthalin reagiert dann spontan nach sigmatroper [1,5]-H-Verschiebung in einer Cycloaddition zum Dicyclopentadienaddukt und wurde bereits von *Rosenblum et al.* beschrieben[60].
1-Iodnaphthalin und Perylen sind Nebenprodukte, die durch Iod-Kupferaustausch entstehen (Schema 2-11), einer bei Cyclopentadienylkupfer-Komplexen bekannten Nebenreaktion[61]. Dabei entsteht intermediär 1-Kupfer-8-iodnaphthalin, das zum größten Teil zu 1-Iodnaphthalin hydrolysiert und in geringerem Maße zum Homokupplungsprodukt Perylen reagiert.



Schema 2-11: Iod-Kupfer-Austausch und Folgeprodukte

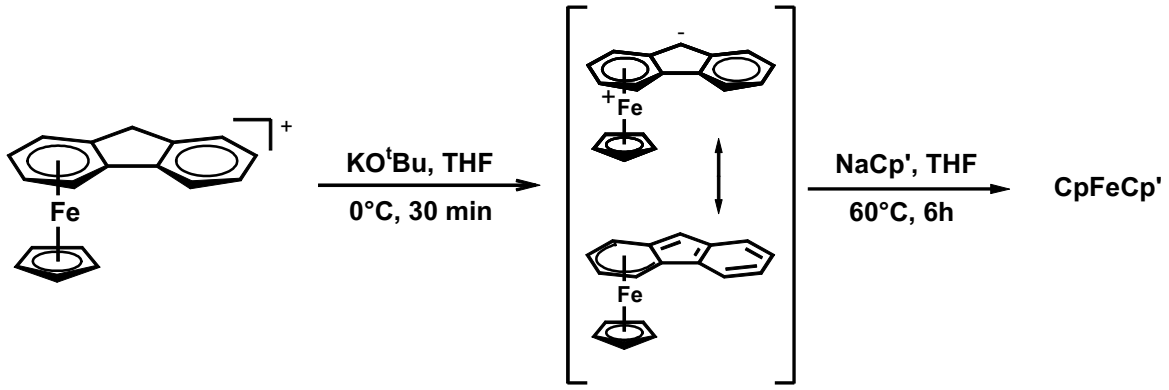
Um eventuell eine Abtrennung der Nebenprodukte zu erreichen, sollen trotz des geringen Anteils von 6-10% an 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin **(2)** nach dessen Deprotonierung mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid ($Na[N(SiMe_3)_2]$) verschiedene Halbsandwichfragmente übertragen werden. Nach *Rosenblum et al.* läßt sich **(2)** nach Deprotonierung und Zugabe von $FeCl_2$ zum entsprechenden 1,1'-Bis{8"-(cyclopentadien-1"'-yl)naphth-1"-yl}ferrocen mit einer Ausbeute von 50% umsetzen (Schema 2-9)[59].
Zur Synthese gemischter Ferrocene des Typs CpFeCp' mit Cp' = 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin ist ein spezielles CpFe-Übertragungsreagenz nötig, da die meisten CpFe-Halbsandwich-Komplexe nicht stabil sind. Hierzu bietet sich (η^5-Cyclopentadienyl)(η^6-fluoren)eisen(II)hexafluorophosphat an, das mit Kalium-tert.-butoxid deprotoniert wird[62]. Unter Ver-

[60] a) D. A. Gronbeck, S. A. Matchett, M. Rosenblum, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2881-2884; b) B. M. Foxman, D. A. Gronbeck, N. Khruschova, M. Rosenblum, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4078-4082

[61] R. Wahren, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *57*, 415-422

[62] J. W. Johnson, P. M. Treichel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1427-1436

wendung des in Schema 2-12 gezeigten Protokolls wurden zahlreiche gemischte Ferrocene des Typs CpFeCp' mit Ausbeuten zwischen 48 und 90 % synthetisiert[63].



Schema 2-12: Synthese gemischter Ferrocene durch Übertragung eines CpFe-Fragments

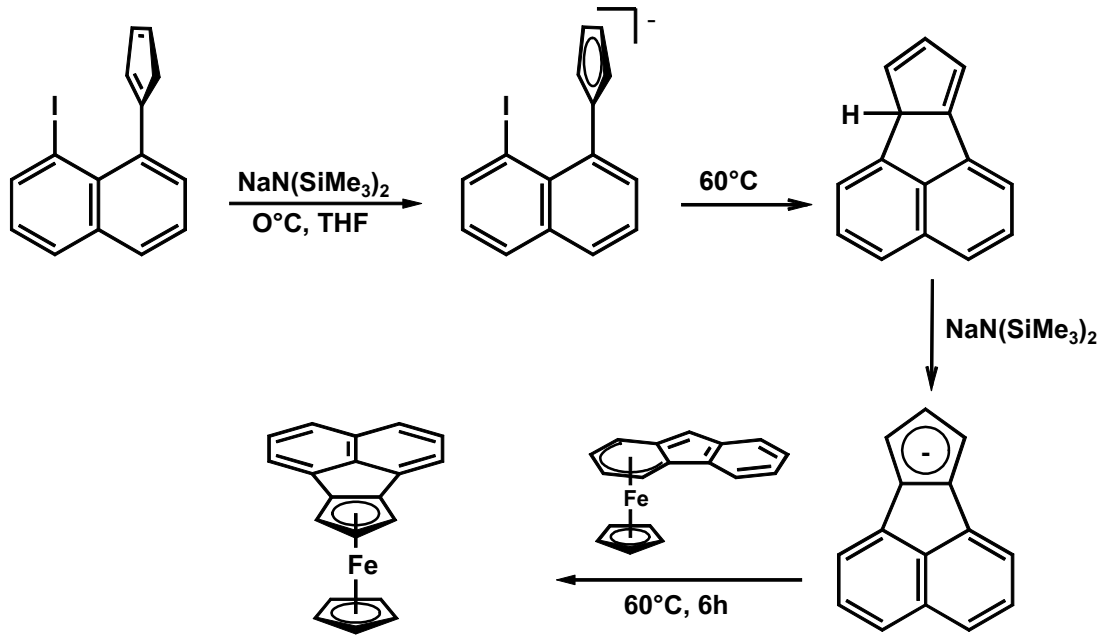
Die Deprotonierung des Produktgemisches (Schema 2-10 a-c) mit Na[N(SiMe$_3$)$_2$] nach *Rosenblum et al.*[59] und Umsetzung mit (η^5-Cyclopentadienyl)(η^5-fluorenyl)eisen(II)[64] liefert nicht das gewünschte Produkt. Vielmehr sprechen die Verschiebungen im ^{1}H-NMR-Spektrum für die (wenn auch äußerst geringe) Bildung von 1,2-Perinaphthylferrocen[65], das sich vermutlich bei erhöhter Temperatur durch intramolekulare Substitution von Iodid durch das deprotonierte Cyclopentadienylsystem (Schema 2-13) bildet. Das intermediär gebildete Cyclopentadien kann dann leicht deprotoniert werden, da aufgrund des nicht genau bekannten Gehalts an **(2)** in der Produktmischung (Schema 2-10) die zur Deprotonierung verwendete Base Na[N(SiMe$_3$)$_2$] im Überschuß vorhanden ist.

---

[63] a) S. G. Lee, H. K. Lee, S. S. Lee, Y. K. Chung, *Organometallics* **1997**, *16*, 304-306; b) S. G. Lee, S. S. Lee, Y. K. Chung, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *286*, 215-220

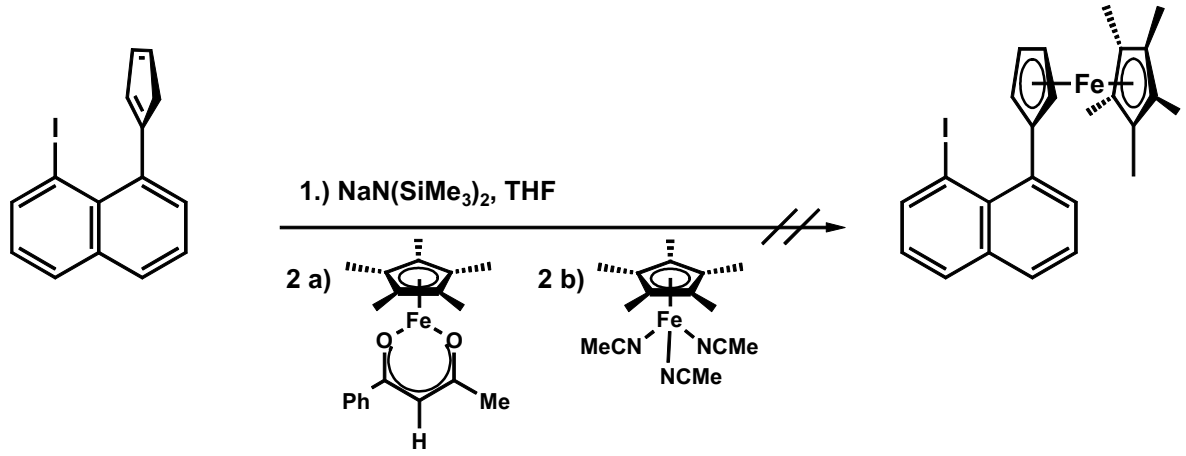
[64] Die Synthese nach Schema 2-12 mit Na[N(SiMe$_3$)$_2$] als Base gibt den charakteristisch grünen Komplex (η^5-Cyclopentadienyl)(η^5-fluorenyl)eisen(II))[63].

[65] W. F. Little, B. Nielsen, R. Williams, *Chem. & Ind.* **1964**, 195-197



Schema 2-13: Bildung von 1,2-Perinaphthylferrocen

Versuche, **(2)** mit den bekannteren Cp*Fe-Transferreagenzien Cp*Fe(PhCOCHCOMe)[66] und $[Cp^*Fe(MeCN)_3]PF_6$[67] zu funktionalisieren und zu trennen, ergeben ein untrennbares und nicht weiter identifizierbares Produktgemisch (Schema 2-14).



Schema 2-14: Deprotonierung von **(2)** und Transfer von Halbsandwichfragmenten

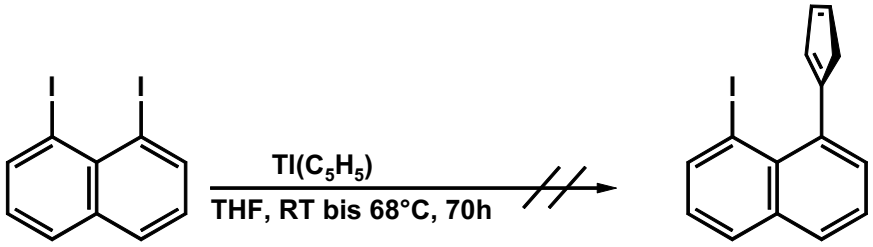
---

[66] G. E. Herberich, U. Englert, F. Marken, P. Hoffmann, *Organometallics* **1993**, *12*, 4039-4045

[67] a) D. Catheline, D. Astruc, *Organometallics* **1984**, *3*, 1094-1100; b) G. Herberich, A. Gaffke, H. J. Eckenrath, *Organometallics* **1998**, *17*, 5931-5932

2.1.2.3 Umsetzung von 1,8-Diiodnaphthalin mit Cyclopentadienylthallium(I)

Da durch Metall-Halogen-Austausch ein Großteil von **(1)** bei der Reaktion mit Cyclopentadienylkupfer(I)-Dimethylsulfid Nebenprodukte bildet (Schema 2-10), sollte ein Cyclopentadienylierungsreagenz, das keine Tendenz zum Metallhalogenaustausch aufweist, diese Nebenreaktionen zurückdrängen. Das wasserstabile Cyclopentadienylthallium(I) ist jedoch so unreaktiv, daß auch nach mehrtägigem Erhitzen unter Rückfluß das unveränderte Startmaterial zurückgewonnen wird (Schema 2-15).



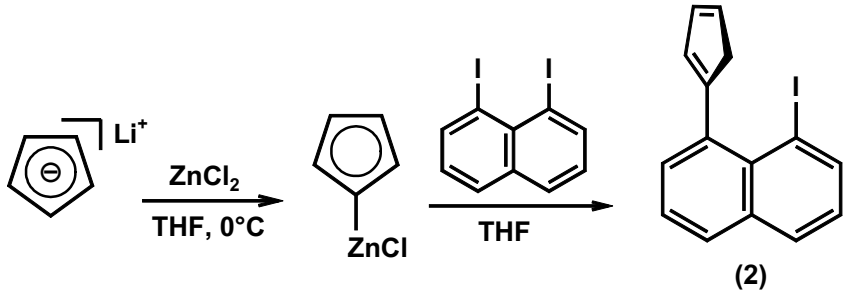
Schema 2-15: Reaktion von **(1)** mit Cyclopentadienylthallium(I)

2.1.2.4 Umsetzung von 1,8-Diiodnaphthalin mit Cyclopentadienylzinkchlorid

Die Verwendung des im Vergleich zum Cyclopentadienylthallium(I) reaktiveren Cyclopentadienylzinkchlorids stellt eine weitere Möglichkeit zur Monocyclopentadienylierung von 1,8-Diiodnaphthalin **(1)** dar. Dazu konnte im Rahmen dieser Arbeit eine Synthese erarbeitet werden, mit der **(2)** in großen Ausbeuten darstellbar ist. Mit leichter zeitlicher Verzögerung erschien über diese Synthese von **(2)** eine Publikation, die allerdings keine präparativen Details nennt und darüber hinaus Kupfer(I)iodid in katalytischen Mengen verwendet[68].
Das in situ aus Cyclopentadienyllithium und wasserfreiem Zinkchlorid erzeugte Cyclopentadienylzinkchlorid wird mit **(1)** versetzt und liefert nach etwa zweitägigem Rühren in THF bei Raumtemperatur 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin **(2)** im Gemisch mit dessen Isomeren 1-(Cyclopentadien-2'-yl)-8-iodnaphthalin **(2a)** und 1-(Cyclopentadien-5'-yl)-8-iodnaphthalin **(2b)** in Ausbeuten von 60 bis 90 %.

---

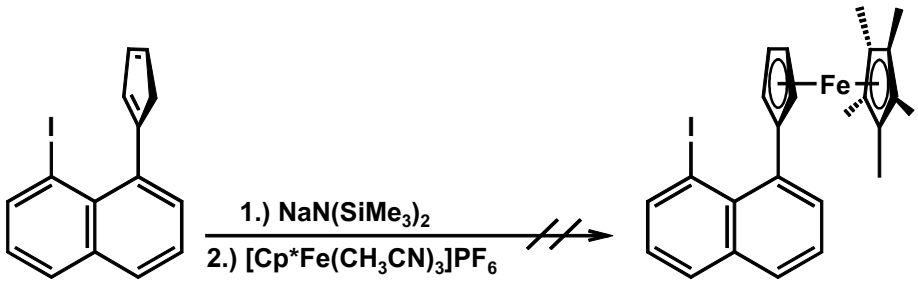
[68] R. D. A. Hudson, B. M. Foxman, M. Rosenblum, *Organometallics* **1999**, *18*, 4098-4106



Schema 2-16: Synthese von 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin **(2)**; die ebenfalls entstandenen Isomere 1-(Cyclopentadien-2'-yl)-8-iodnaphthalin und 1-(Cyclopentadien-5'-yl)-8-iodnaphthalin sind nicht gezeigt

2.1.3 Synthese von 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8''-ferrocen-1''-ylnaphthalin **(3)**

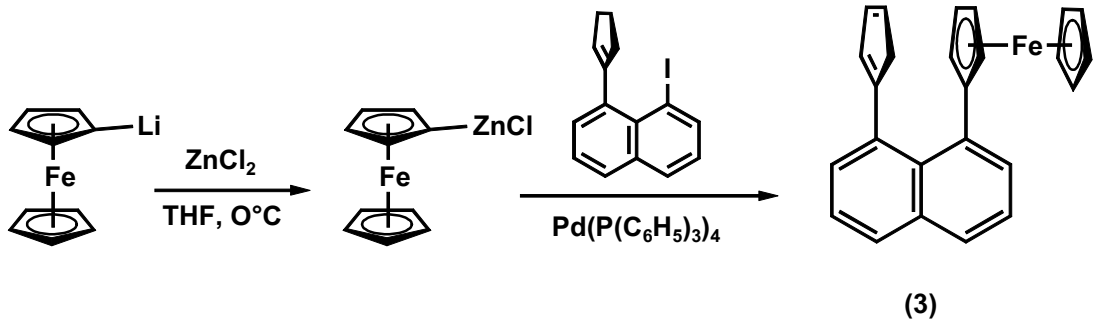
Die Funktionalisierung von **(2)** durch Deprotonierung des Cylopentadienylrestes und anschließende Übertragung eines Halbsandwichfragments liefert nicht das gewünschte Produkt; vielmehr ensteht ein nicht genauer charakterisiertes Produkt (Schema 2-17). Prinzipiell sollte eine Funktionalisierung jedoch möglich sein, wie die Umsetzung mit $[Cp^*Ru(CH_3CN)_3]PF_6$ zeigt (Schema 2-33).



Schema 2-17: Versuch zur Synthese von {η^5-(8`-Iodonaphth-1`-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II)

Die Umsetzung von **(2)** mit Ferrocenylzinkchlorid in einer palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion nach *Negishi*[46] ergibt 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-ferrocen-1''-ylnaphthalin **(3)** im Gemisch mit dessen Isomer 1-(Cyclopentadien-2'-yl)-8-ferrocen-1''-ylnaphthalin **(3a)** in Ausbeuten von 25 bis 63 % (Schema 2-18) mit variablem Isomerenverhältnis. Ferrocenylzinkchlorid wird in situ aus Ferrocenyllithium mit wasserfreiem Zinkchlorid in THF hergestellt. Dabei ist es von entscheidender Bedeutung, Ferrocenyllithium nicht in situ herzustellen, sondern zuvor als Feststoff zu isolieren, da die Monolithierung von Ferrocen nur

schwer reproduzierbar ist, was kontrovers diskutiert wird[69]. Die Synthese erfolgte mit der im Arbeitskreis erprobten Methode nach *Kagan et al.* [38f, 69a].



(3)

Schema 2-18: Synthese von 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-(ferrocen-1"-yl)naphthalin **(3)**; das ebenfalls entstandene Isomer 1-(Cyclopentadien-2'-yl)-8-(ferrocen-1"-yl)naphthalin **(3a)** ist nicht gezeigt

In jüngsten Veröffentlichungen zur Synthese von **(3)** wird Bromoferrocen durch Metallhalogenaustausch zu Ferrocenyllithium und anschließend mit $ZnCl_2$ zu Ferrocenylzinkchlorid umgesetzt[70]. In der Praxis wird aber wegen der aufwendigen Synthese von Bromoferrocen ebenfalls die Methode der Lithierung von Ferrocen benutzt[71]. Die Lithiierung von Ferrocen mit anschließender Umsetzung mit $ZnCl_2$ wurde unter anderem auch zur Synthese von 1,8-Di-, 1,5-Di- und 1,4,5,8-Tetraferrocenyl-1,6-methano[10]anullen, 1,1-Diferrocenylethylenderivaten und Di-, Tri- und Tetraferrocenylarenen eingesetzt sowie zur Synthese von 2,2'-Diferrocenylbiphenyl[72].

Die Reinigung erfolgt nach wäßriger Aufarbeitung durch Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid, wodurch überschüssiges Ferrocen zuerst eluiert wird. Eventuell entstandene Substitutionsprodukte von 1,1'-Dilithioferrocen, das bei der Synthese von Ferrocenyllithium anfallen kann, verbleiben unter den benutzten Chromatographiebedingungen auf der Säule. Durch vorsichtiges Einengen des Eluats lassen sich für Röntgenstrukturanalysen geeignete Kristalle gewinnen. Die Molekülstruktur von **(3)** ist in Abbildung 2-1 dargestellt.

---

[69] a) F. Rebierre, O. Samuel, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3121-3124; U. T. Mueller-Westerhoff, Z. Yang, G. Ingram, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 163-167; c) D. Guillaneux, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2502-2505; d) R. Sanders, U. T. Mueller-Westenhoff, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 219-224

[70] R. D. A. Hudson, B. M. Foxman, M. Rosenblum, *Organometallics* **2000**, *19*, 469-474

[71] persönl. Mitteilung R. D. A. Hudson

[72] a) M. Iyoda, T. Okabe, M. Katada, Y. Kuwatani, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *569*, 225-233; b) M. Iyoda, T. Okabe, T. Kondo, S. Sasaki, H. Matsuyama, Y. Kuwatani, M. Katada, *Chem. Lett.* **1997**, 103-104; c) M. Iyoda, T. Kondo, T. Okabe, H. Matsuyama, S. Sasaki, Y. Kuwatani, *Chem. Lett.* **1997**, 35-36; d) M. E. Huttenloch, J. Diebold, U. Rief, H. H. Brintzinger, *Organometallics* **1992**, *11*, 3600-3607

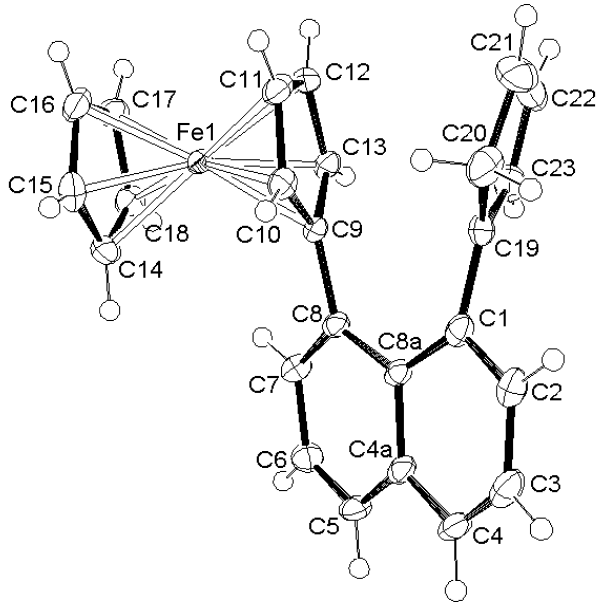


Abbildung 2-1: Molekülstruktur von **(3)** (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Die Bindungsabstände der Fe-C-Bindungen (Tabelle 2.1) sowie die Bindungswinkel zwischen den C-Atomen der Cp-Einheiten (Tabelle 2.2) der Ferroceneinheit von **(3)** stimmen mit den für Ferrocen üblichen Größen von 204 pm und 108° überein[73]. Lediglich die Bindung Fe(1)-C(9) ist mit 207,8 pm deutlich länger, was auf den sterischen Einfluß des Naphthalingerüsts zurückzuführen ist. Dieser führt auch zu einer, wenn auch sehr kleinen, Verringerung des Winkels C(13)-C(9)-C(10) auf 107,3°.

Tabelle 2.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] der Ferroceneinheit in **(3)**

Fe(1)-C(9)	207,8(3)	Fe(1)-C(14)	203,8(4)
Fe(1)-C(10)	204,8(3)	Fe(1)-C(15)	203,9(4)
Fe(1)-C(11)	203,7(4)	Fe(1)-C(16)	205,3(4)
Fe(1)-C(12)	204,0(4)	Fe(1)-C(17)	204,8(3)
Fe(1)-C(13)	204,5(3)	Fe(1)-C(18)	204,7(4)
$Fe(1)\text{-}Cent_{(C(9)\text{-}C(13))}$	164,47(18)	$Fe(1)\text{-}Cent_{(C(14)\text{-}C(18))}$	165,0(2)
Fe(1)-Ring	165,44(4)	Fe(1)-Ring	164,99(4)
Ring-slippage	3,2	Ring-slippage	1,5

[73] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics: A Concise Introduction* **1992**, 2., rev. ed., VCH Weinheim, 322

Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungswinkel [°] der Ferroceneinheit in **(3)**

C(13)-C(9)-C(10)	107,3(3)	C(18)-C(14)-C(15)	108,3(3)
C(9)-C(10)-C(11)	108,3(3)	C(14)-C(15)-C(16)	108,3(3)
C(10)-C(11)-C(12)	108,2(3)	C(15)-C(16)-C(17)	108,1(4)
C(11)-C(12)-C(13)	107,8(3)	C(16)-C(17)-C(18)	108,0(4)
C(12)-C(13)-C(9)	108,4(3)	C(17)-C(18)-C(14)	107,3(4)
$Cent_{(C(9)-C(13))}$-Fe-$Cent_{(C(14)-C(18))}$	179,20(10)		

Die Bindung C(20)-C(21) des Cyclopentadienylfragments in **(3)** kommt mit 148,1 pm der für Cyclopenta-1,3-diene typischen Bindungslänge von 150,2 pm für die Einfachbindung recht nahe[74a]. Die typischen Bindungslängen der Doppelbindungen von 134,1 pm[74b] werden jedoch nicht gefunden, vielmehr liegen alle weiteren Bindungslängen mit 140,7 bis 142 pm zwischen denen von Einfach- bzw. Doppelbindung (Tabelle 2.3). Die Bindung C(19)-C(20) sollte die Bindungslänge einer Einfachbindung aufweisen. Die Zuordnung der sp^3-Hybridisierung zu C(20) erfolgte im Laufe der Strukturverfeinerung mit dem Programm SHELXL-97[193].

Tabelle 2.3: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] des Cyclopentadienylrestes in **(3)**

C(19)-C(20)	141.9(6) pm	C(23)-C(19)-C(20)	108.9(4)°
C(20)-C(21)	148.1(7) pm	C(19)-C(20)-C(21)	106.9(4)°
C(21)-C(22)	142.0(8) pm	C(20)-C(21)-C(22)	106.4(4)°
C(22)-C(23)	141.4(7) pm	C(21)-C(22)-C(23)	108.9(4)°
C(23)-C(19)	140.7(6) pm	C(22)-C(23)-C(19)	108.8(4)°

Die Substituenten beeinflussen die Bindungslängen- und –winkel im Naphthalingerüst nur in geringem Maße. Die Bindungslängen ändern sich nur um 0,5 bis 2,1 pm (Tabelle 2.4), die Bindungswinkel weichen um bis zu 2,4° (Tabelle 2.5) gegenüber unsubstituiertem Naphthalin ab[75].

[74] a) H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Structure correlation* **1994**, VCH Weinheim, Vol 2, 768; b) *ibid*. 771; c) *ibid.* 770

[75] C.P.Brock, J.D.Dunitz, *Acta Crystallogr.,Sect.B* **1982**, *38*, 2218

Tabelle 2.4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] im Naphthalinfragment von **(3)**

C(1)-C(2)	138,9(2)	137,5 [a)]	C(6)-C(7)	141,3(5)	141,5 [a)]
C(2)-C(3)	141,0(7)	141,5 [a)]	C(7)-C(8)	137,2(5)	137,6 [a)]
C(3)-C(4)	135,5(7)	137,6 [a)]	C(8)-C(8a)	145,0(4)	142,5 [a)]
C(4)-C(4a)	142,9(4)	142,5 [a)]	C(8a)-C(1)	144,0(5)	142,2 [a)]
C(4a)-C(5)	141,4(5)	142,2 [a)]	C(4a)-C(8a)	143,5(5)	142,2 [a)]
C(5)-C(6)	136,8(5)	137,5 [a)]			

a) Vergleich mit Naphthalin[75]

Tabelle 2.5: Ausgewählte Bindungswinkel [°] im Naphthalinfragment von **(3)**

C(8a)-C(1)-C(2)	118,8(4)	120,41 [a)]	C(8a)-C(4a)-C(5)	120,6(3)	119,34 [a)]
C(1)-C(2)-C(3)	121,6(4)	120,36 [a)]	C(4a)-C(5)-C(6)	120,5(3)	120,41 [a)]
C(2)-C(3)-C(4)	120,3(3)	120,52 [a)]	C(5)-C(6)-C(7)	119,5(3)	120,36 [a)]
C(3)-C(4)-C(4a)	120,9(4)	120,44 [a)]	C(6)-C(7)-C(8)	122,9(3)	120,52 [a)]
C(4)-C(4a)-C(8a)	119,0(4)	118,93 [a)]	C(7)-C(8)-C(8a)	119,3(3)	120,44 [a)]
C(4a)-C(8a)-C(1)	118,5(3)	119,34 [a)]	C(8)-C(8a)-C(4a)	117,0(3)	118,93 [a)]

a) Vergleich mit Naphthalin[75]

Besonders deutlich wird der Raumanspruch des Ferrocenylrests jedoch in den Torsionswinkeln des Naphthalingerüsts. Während unsubstituiertes Naphthalin nahezu planar ist, betragen die Torsionswinkel in **(3)** bis zu 9,6° (Tabelle 2.6) und sind damit auch deutlich größer als die Torsionswinkel (< 2,2°) des Naphthalingerüsts in 1,8-Diphenylnaphthalin[76].

Tabelle 2.6: Ausgewählte Torsionswinkel [°] im Naphthalinfragment von **(3)**

C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	4,3(5)	0 [a)]	C(4a)-C(5)-C(6)-C(7)	-4,5(5)	-0,2 [a)]
C(2)-C(3)-C(4)-C(4a)	-4,9(5)	-0,4 [a)]	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	3,4(5)	0,0 [a)]
C(3)-C(4)-C(4a)-C(8a)	-1,8(5)	0,5 [a)]	C(6)-C(7)-C(8)-C(8a)	3,8(5)	0,4 [a)]
C(4)-C(4a)-C(8a)-C(1)	9,0(4)	-0,3 [a)]	C(7)-C(8)-C(8a)-C(4a)	-9,6(4)	-0,5 [a)]
C(4a)-C(8a)-C(1)-C(2)	9,6(4)	-0,1 [a)]	C(8)-C(8a)-C(4a)-C(5)	-8,6(4)	0,3 [a)]
C(8a)-C(1)-C(2)-C(3)	3,1(5)	0,2 [a)]	C(8a)-C(4a)-C(5)-C(6)	-1,6(5)	0,1 [a)]

a) Vergleich mit Naphthalin[75]

[76] R.Tsuji, K.Komatsu, K.Takeuchi, M.Shiro, S.Cohen, M.Rabinovitz, *J. Phys. Org. Chem.* **1993**, *6*, 435

Darüber hinaus sind die Interplanarwinkel zwischen den Cyclopentadienylringen und der Naphthalinebene ein Indiz für den großen sterischen Bedarf des Ferrocenylsubstituenten. Während in 1,8-Diphenylnaphthalin die Phenylsubstituenten mit einem Interplanarwinkel von rund 67° um 23° aus der perfekt orthogonalen Konformation herausgedreht sind (Abbildung 2-2), weisen sowohl Ferrocenyl- als auch Cyclopentadienylrest in **(3)** mit Interplanarwinkeln von jeweils etwas mehr als 53° eine Verdrillung von gut 37° aus der senkrechten Anordnung auf (Tabelle 2.7).

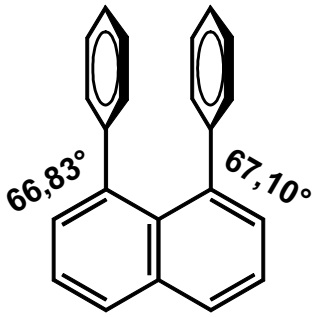


Abbildung 2-2: Interplanarwinkel von 1,8-Diphenylnaphthalin[76]

Tabelle 2.7: Ausgewählte Interplanar- und Torsionswinkel [°] und interatomare Abstände [pm] zwischen Naphthalin- und Metalloceneinheiten in **(3)**

$Cp_{C(9)-C(13)}$ -$Cp_{C(14)-C(18)}$	1,4(2)°	C(1)-C(19)	148,0(5) pm
$Cp_{C(9)-C(13)}$ - $Cp_{C(19)-C(23)}$	22,3(2)°	C(8)-C(9)	148,3(5) pm
$Cp_{C(9)-C(13)}$ – Naphthalin[a)]	53,47(18)°	C(1)-C(8)	255,6 pm
$Cp_{C(19)-C(23)}$ – Naphthalin[a)]	53,01(18)°	C(9)-C(19)	291,4 pm
C(19)-C(1)-C(8)-C(9)	-23,3°	$Cent_{(C(9)-C(13)}$- $Cent_{(C(14)-C(18)}$	330,5(3) pm
		$Cent_{(C(9)-C(13)}$- $Cent_{(C(19)-C(23)}$	330,4(3) pm

a) idealisierte Ebene des Naphthalingerüsts

Die Bindungsabstände C(1)-C(19) und C(8)-C(9) zwischen den ipso-Kohlenstoffatomen der Fünfringe und Naphthalin liegen mit rund 148 pm im Bereich der für Biphenyle typischen Bindungsabstände von 148,7 bis 149,1 pm[74b].

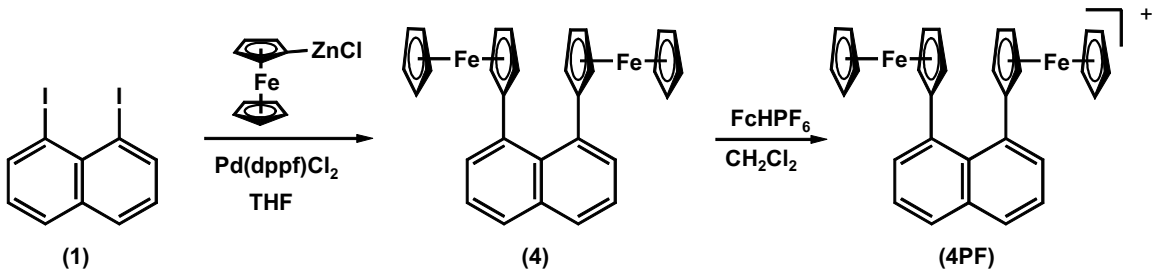
Der Vergleich der nichtbindenden Abstände C(1)-C(8), C(9)-C(19) und $Cent_{(C(9)-C(13)}$-$Cent_{(C(19)-C(23)}$ demonstriert deutlich die zunehmende, v-förmige Aufweitung der *peri*-Substituenten zueinander, die durch die Repulsion zwischen Cyclopentadienylring und Ferrocenylsystem zustandekommt und zusätzlich zu einem Torsionswinkel entlang der Atome C(19)-C(1)-C(8)-C(9) führt.

Weitere Eigenschaften von **(3)** werden zusammen mit denen der synthetisierten potentiellen NLO-Chromophore diskutiert (Kapitel 2.2).

2.1.4 Synthese akzeptorfunktionalisierter Derivate von **(3)**

2.1.4.1 Monokationische Komplexe

Wie in Kapitel 1.3 erläutert, soll das Monokation von 1,8-Diferrocenylnaphthalin NLO-Eigenschaften aufweisen. Zur Synthese wird **(1)** durch eine Kreuzkupplungsreaktion mit Ferrocenylzinkchlorid zu 1,8-Bis(ferrocenyl-1'-yl)-naphthalin **(4)** umgesetzt. Anschließende Oxidation von **(4)** mit einem Äquivalent Ferroceniumhexafluorophosphat ($FcHPF_6$) (Schema 2-19) führt zur Bildung des Monokations {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-cyclopentadienyl)eisen(III)hexafluorophosphat **(4PF)**.



Schema 2-19: Synthese von {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-cyclopentadienyl)eisen(III)hexafluorophosphat **(4PF)**

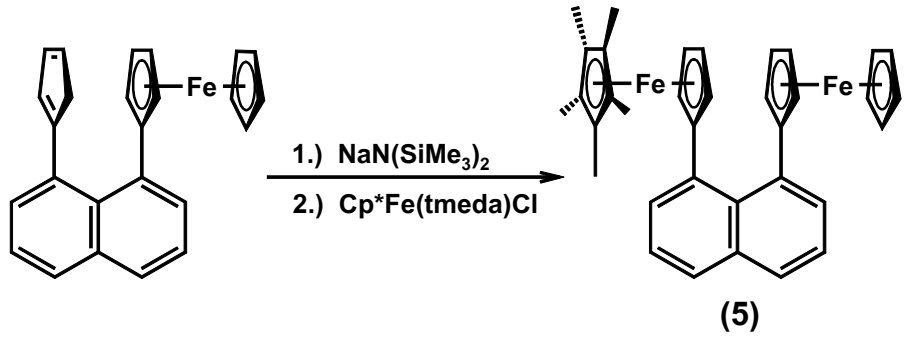
Zum Vergleich der Eigenschaften von **(4PF)** bieten sich Derivate an, in denen die elektronischen Eigenschaften einer Ferroceneinheit durch Substitution verändert sind. Zu diesem Zweck soll auf **(3)** nach Deprotonierung mit $NaN(SiMe_3)_2$ ein geeignetes Fragment übertragen werden. Hier sind insbesondere labile Cp*Fe-Derivate von Nutzen, in denen die labilen Liganden durch den Cyclopentadienylrest des Anions von **(3)** ersetzt werden. Neben den bereits erwähnten Cp*Fe-Transferreagenzien Cp*Fe(PhCOCHCOMe) und $[Cp^*Fe(MeCN)_3]PF_6$ [66, 67] kann hierfür auch Cp*Fe(tmeda)Cl[77] verwendet werden, das erfolgreich zur Synthese von 1,1'-Bis(1",2",3",4",5"-pentamethylferrocen-1'-yl)ethen eingesetzt wurde[78].

---

[77] K. Jonas, P. Klusmann, R. Goddard, *Z. Naturforsch.*, **1995**, *50b*, 394-404

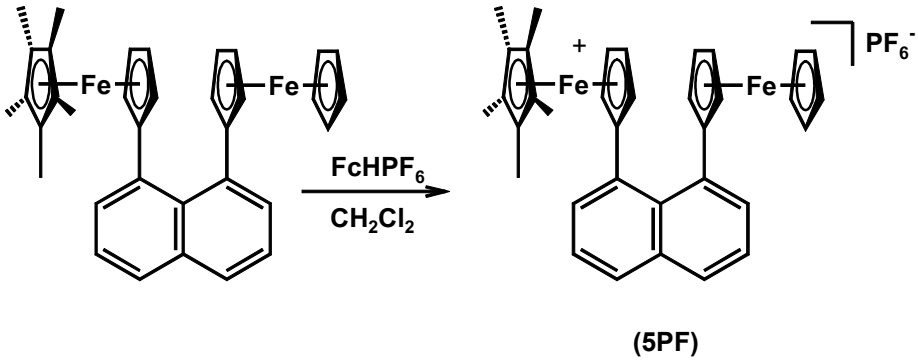
[78] O. M. Heigl, M. A. Herker, W. Hiller, F. H. Köhler, A. Schell, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *574*, 94-98

Deprotonierung von **(3)** mit Natriumbistrimethylsilylamid und Zugabe von Cp*Fe(tmeda)Cl bei –78°C liefert nach Rühren über Nacht und Säulenfiltration über Aluminiumoxid {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II) **(5)** in 65% Ausbeute (Schema 2-20).



Schema 2-20: Synthese von {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II) **(5)**

Die Umsetzung zum Monokation **(5PF)** {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)eisen(III)hexafluorophosphat erfolgt wiederum durch Oxidation mit einem Äquivalent Ferroceniumhexafluorophosphat (Schema 2-21).



Schema 2-21: Synthese von {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)eisen(III)hexafluorophosphat **(5PF)**

Ein Nachteil der Verbindungen **(4PF)** und **(5PF)** hinsichtlich der NLO-Effekte ist ihre Farbigkeit. Absorption bei 532 nm kann bei kleinen NLO-Effekten zu Problemen bei HRS-Messungen mit einer Anregungswellenlänge von 1064 nm führen (Kapitel 3.4).

Um Absorption im sichtbaren Bereich zu vermindern, sollen nicht nur Ferroceniumionen als Akzeptoren eingesetzt werden, sondern auch weniger farbige, kationische Sandwichverbindungen der allgemeinen Form LMCp mit LM = Cp*Rh, Cp*Ir und C_6H_6Ru.

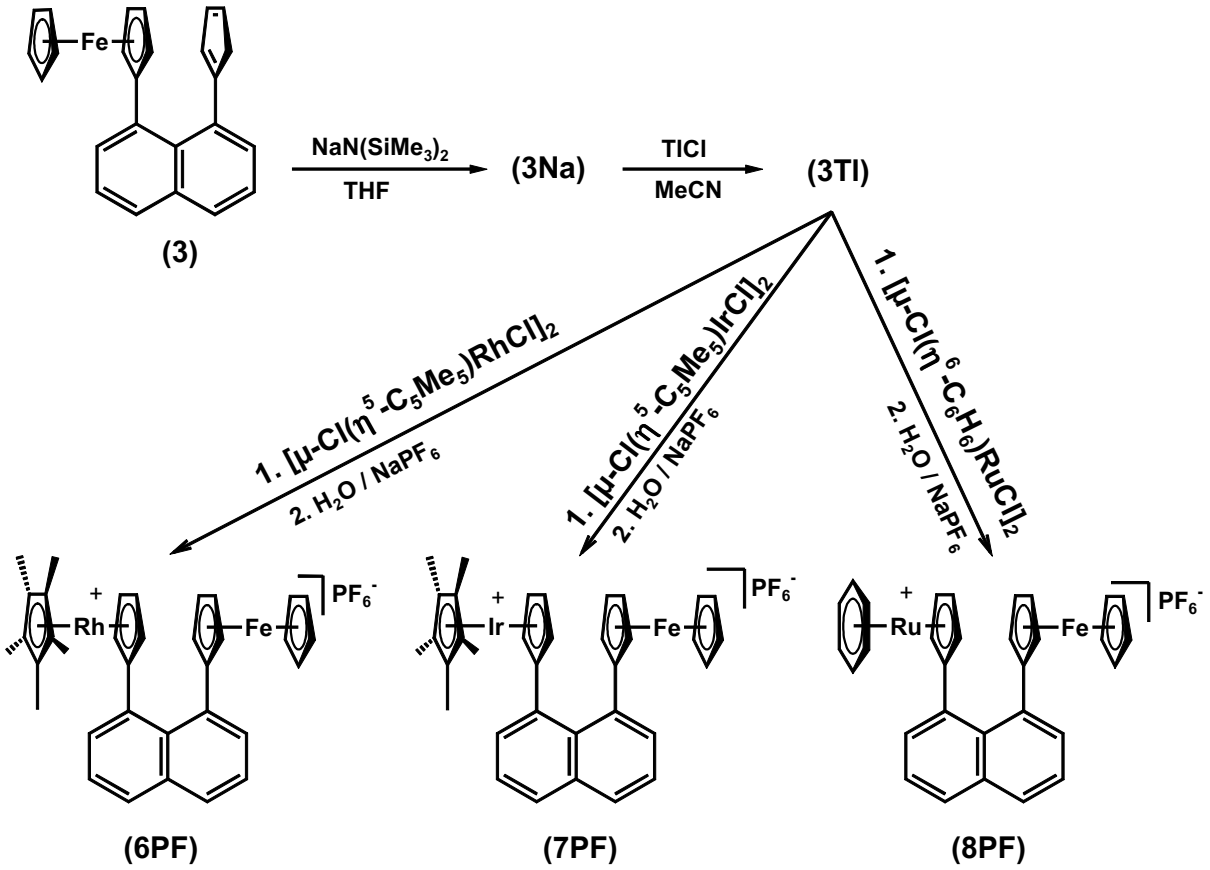
Vor der Reaktion mit den dimeren Organometallverbindungen $[\mu\text{-Cl}(\eta^5\text{-}C_5Me_5)MCl]_2$ (M= Rh, Ir) und $[\mu\text{-Cl}(\eta^6\text{-}C_6H_6)RuCl]_2$ wird **(3)** zunächst in das entsprechende Thalliumsalz **(3Tl)** überführt[79].

Die Reaktion von **(3)** mit Thalliumethanolat[80] zur Bildung des entsprechenden Thalliumsalzes **(3Tl)** führt nicht zum erwünschten Produkt.

Setzt man stattdessen **(3)** zunächst mit $Na[N(SiMe_3)_2]$ zum entsprechenden Natriumcyclopentadienid **(3Na)** um und versetzt dann in Acetonitril mit Thallium(I)chlorid, so erhält man das entsprechende Cyclopentadienylthallium **(3Tl)**. Auf dieses lassen sich dann in Ausbeuten von 37 bis 74% die entsprechenden Halbsandwichfragmente $[Cp^*Rh^+]$, $[Cp^*Ir^+]$ sowie $[C_6H_6Ru^+]$ unter Bildung von {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)chlorid **(6Cl)**, {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)chlorid **(7Cl)** und η^6-Benzol-{η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II)chlorid **(8Cl)** übertragen, die aus wäßriger Lösung mit $NaPF_6$ in Form der entsprechenden Hexafluorophosphate gefällt werden **(6PF)**, **(7PF)** und **(8PF)** (Schema 2-22).

[79] G. E. Herberich, C. Engelke, W. Pahlmann, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 607-624

[80] P. Singh, M. D. Rausch, T. E. Bitterwolf, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 273-282



Schema 2-22: Synthese von {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)hexafluorophosphat **(6PF)**, {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)hexafluorophosphat **(7PF)** und η^6-Benzol-{η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}-ruthenium(II)hexafluorophosphat **(8PF)**

2.1.4.2 Dikationische Komplexe

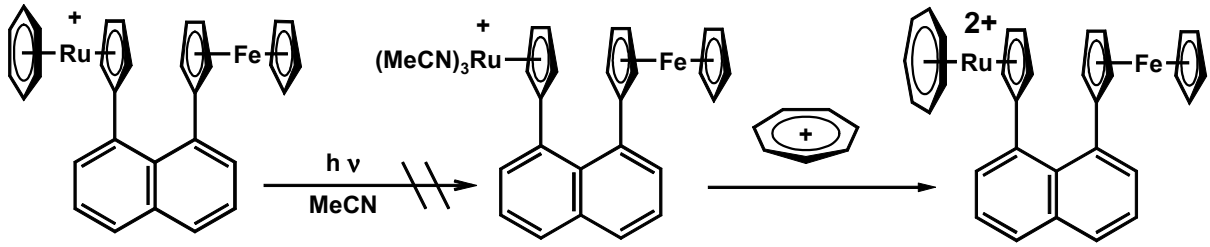
Über die monokationischen Komplexe hinaus soll zur weiteren Variation der Akzeptorstärke ein dikationischer Komplex synthetisiert werden. Dazu bietet sich das bereits erfolgreich benutzte (η^5-Cyclopentadienyl)(η^7-cycloheptatrienylium)ruthenium(II)-Fragment an[37, 38].

Mann et al. haben $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^7\text{-}C_7H_7)Ru](PF_6)_2$ durch direkte Reaktion von Tropyliumhexafluorophosphat mit dem labilen Komplex $[CpRu(MeCN)_3]PF_6$ den dikationischen Komplex $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^7\text{-}C_7H_7)Ru](PF_6)_2$ synthetisiert[81].

Um diesen Weg nutzen zu können, muß zunächst der Benzolligand in **(8PF)** in einer Photolysereaktion durch die labilen Acetonitrilliganden ersetzt werden. Die beim unsubstituierten

[81] A. M. McNair, D. C. Boyd, D. A. Bohling, T. P. Gill, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1182-1185

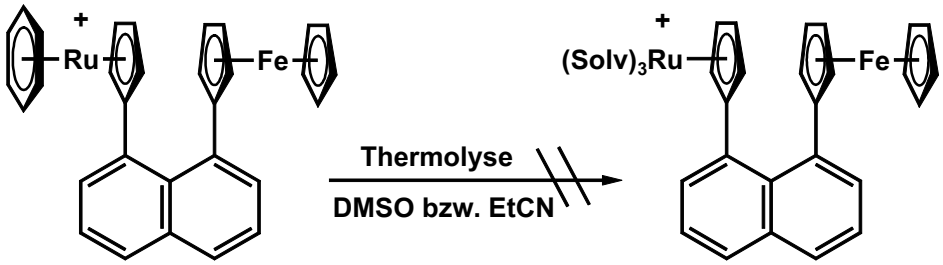
Komplex $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^6\text{-}C_6H_6)Ru]PF_6$ innerhalb von 20 h quantitativ verlaufende Reaktion[82] ergibt jedoch bei der Photolyse von **(8PF)** in Acetonitril selbst nach zweitägiger Reaktionsdauer keinen Umsatz (Schema 2-23). Vermutlich wird die zur photochemischen Abspaltung des Benzolringes nötige Energie von einem anderen Teil des Moleküls absorbiert und steht nicht mehr zur Verfügung.



Schema 2-23: Versuch zur Synthese von (η^7-Cycloheptatrienylium){η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II)bishexafluorophosphat durch Photolyse

Über eine andere Möglichkeit zur Substitution des Benzolliganden durch Solvensliganden wird von *Segal* berichtet[83]. Durch Thermolyse in DMSO bei 160°C konnte $[CpRu(DMSO)_3]^+$ erhalten werden.

Die Thermolyse von **(8PF)** in DMSO führt jedoch ebenso wie die Thermolyse in Propionitril nicht zur Substitution des Benzolliganden durch Solvensmoleküle (Schema 2-24).



Schema 2-24: Versuch zur Synthese von (Trissolvato){η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)-cyclopentadienyl}ruthenium(II)hexafluorophosphat durch Thermolyse

Entsprechend den *Davis-Green-Mingos*-Regeln sollte **(8PF)** durch den Transfer von Elektronendichte vom Benzolliganden zum positiv geladenen Rutheniumzentrum eine erhöhte Reaktivität gegenüber Nukleophilen aufweisen[84]. Durch nukleophile Addition von Hydrid unter Bildung des entsprechenden neutralen η^5-Cyclohexadienylkomplexes und anschließende Um-

---

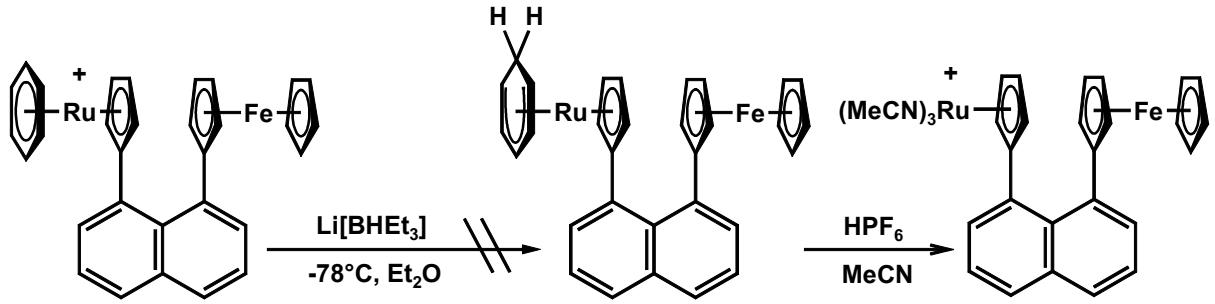
[82] T. P. Gill, K. R. Mann, *Organometallics* **1982**, *1*, 485-488

[83] J. A. Segal, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1338-1339

[84] S. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 3047

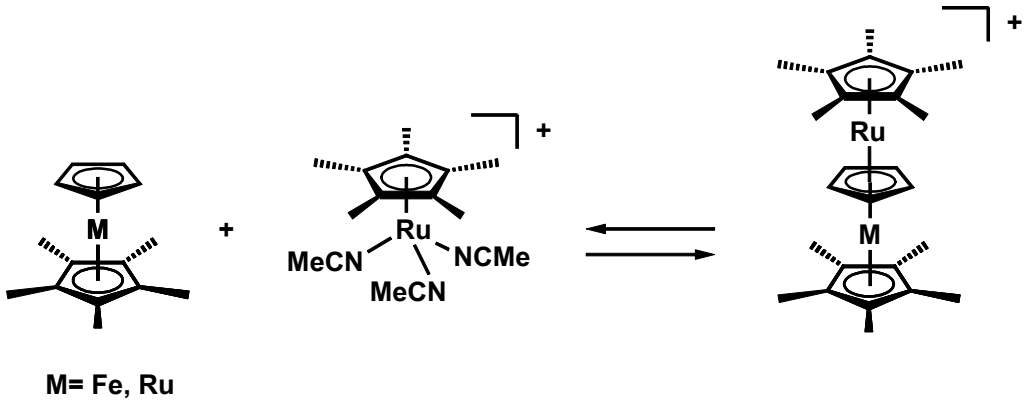
setzung mit Hexafluorophosphorsäure in Acetonitril sollte Benzol durch Acetonitril substituiert werden (Schema 2-25).

Tatsächlich findet bei Umsetzung von **(8PF)** mit Lithiumtriethylborhydrid ($LiBEt_3H$) jedoch keine Reaktion statt. **(8PF)** wird unverändert zurückgewonnen.



Schema 2-25: Versuch zur Synthese von (Trisacetonitril){η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)-cyclopentadienyl}ruthenium(II)hexafluorophosphat durch nukleophile Addition

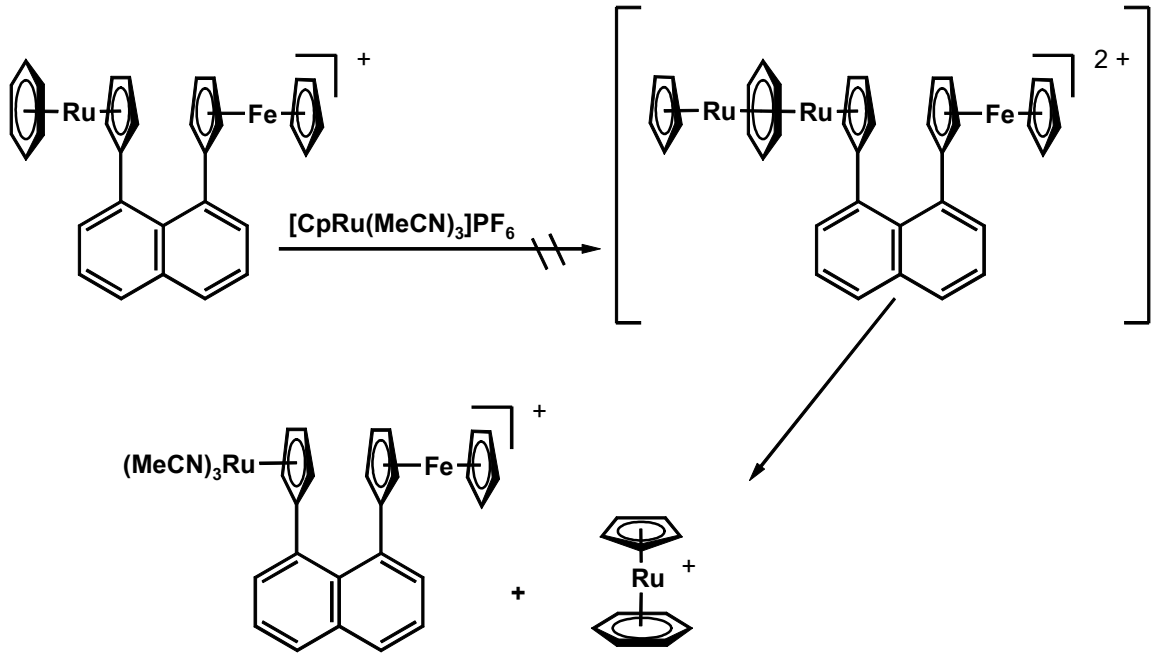
Herberich et al. berichten über die Synthese von Tripeldeckerkomplexen durch Reaktion von Pentamethylruthenocen und –ferrocen mit $[Cp^*Ru(MeCN)_3]PF_6$[66]. Diese Tripeldeckerkomplexe sind jedoch bei Anwesenheit koordinierender Lösungsmittel labil und zerfallen leicht unter Cyclopentadienyltransferreaktionen.



Schema 2-26: Synthese von Tripeldeckerkomplexen nach Herberich[66]

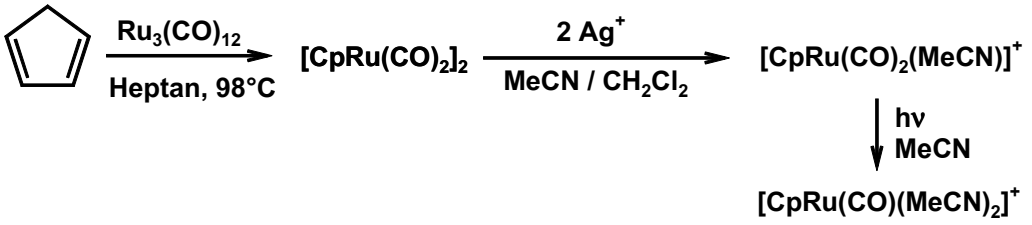
Die Übertragung eines Cyclopentadienylrutheniumfragment auf **(8PF)** unter intermediärer Bildung eines {(η^6: η^6-Benzol)bis(η^5-cyclopentadienylruthenium)}-Komplexes, der sich unter Transfer des Benzolliganden zum (η^6-Benzol)(η^5-cyclopentadienyl)ruthenium(II)kation und (Trisacetonitril){η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II)hexafluorophosphat umsetzt, findet nicht statt (Schema 2-27). Das ^{1}H-NMR-Spektrum des aufgearbeiteten Produkts zeigt lediglich die Anwesenheit des Edukts **(8PF).** Der Tripeldeckerkom-

plex wird demnach nicht gebildet, da sonst Signale des (η^6-Benzol)(η^5-cyclopentadienyl)-ruthenium(II)kations vorhanden sein müßten.



Schema 2-27: Versuch zur Synthese von (Trisacetonitril){η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II)hexafluorophosphat über Tripeldeckerintermediat

Monocyclopentadien läßt sich mit Rutheniumdodecacarbonyl zu Tetracarbonylbis(η^5-cyclopentadienyl)diruthenium umsetzen[85], das oxidativ mit $AgNO_3$ in Acetonitril / Dichlormethan zum entsprechenden Monomer reagiert. Durch UV-Lichtbestrahlung in Acetonitril läßt sich ein Carbonylligand durch einen Acetonitrilliganden ersetzen (Schema 2-28)[86]. Dieser wiederum kann zur Übertragung eines CpRu(CO)-Fragments auf Cyclooctatetraen (COT) unter Bildung von $[CpRu(\eta^4\text{-}C_8H_8)CO]^+$ verwendet werden[82].



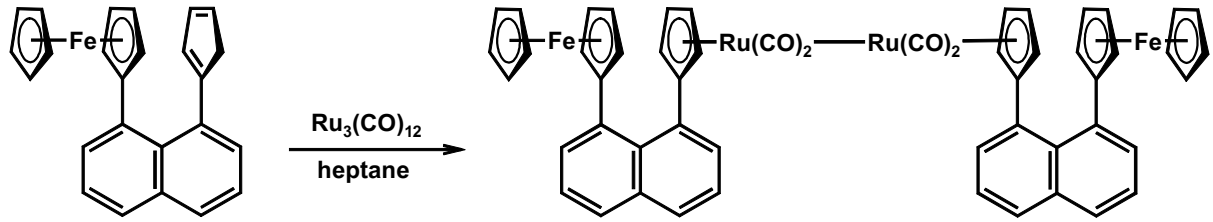
Schema 2-28: Synthese und oxidative Spaltung von Tetracarbonylbis(η^5-cyclopentadienyl)diruthenium mit nachfolgender photochemischer Abspaltung von CO

---

[85] N. M. Doherty, S. A. R. Knox, M. J. Morris, C. P. Casey, G. T. Whiteker, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 189-191

[86] M. Crocker, M. Green, C. E. Morton, K. R. Nagle, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2145-2153

Die Reaktion von **(3)** mit $Ru_3(CO)_{12}$ verläuft glatt und gibt Bis[dicarbonyl{η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium] **(9)** in guten Ausbeuten (IR-Spektrum von **(9)** siehe Abbildung 6-19).



Schema 2-29: Synthese von Bis[dicarbonyl{η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium] **(9)**

Die nachfolgende Oxidation von **(9)** mit $AgPF_6$ zur Spaltung der Ru-Ru-Bindung zum entsprechenden Monomer liefert jedoch ein Produkt, dessen ^{1}H-NMR-Spektrum auf einen großen Anteil paramagnetischer Substanzen schließen läßt. Das Cyclovoltammogramm von **(9)** zeigt die reversible Oxidation der Ferroceneinheiten bei 9 mV sowie die irreversible Oxidation der Ru-Ru-Bindung mit einem Peakpotential E_p = 375 mV (Abbildung 2-3). Die Oxidation mit zwei Äquivalenten $AgPF_6$ wird demnach nicht wie erwartet zunächst an der Ru-Ru-Bindung, sondern an den Ferroceneinheiten unter Bildung paramagnetischer Ferroceniumkationen erfolgen (Schema 2-30).

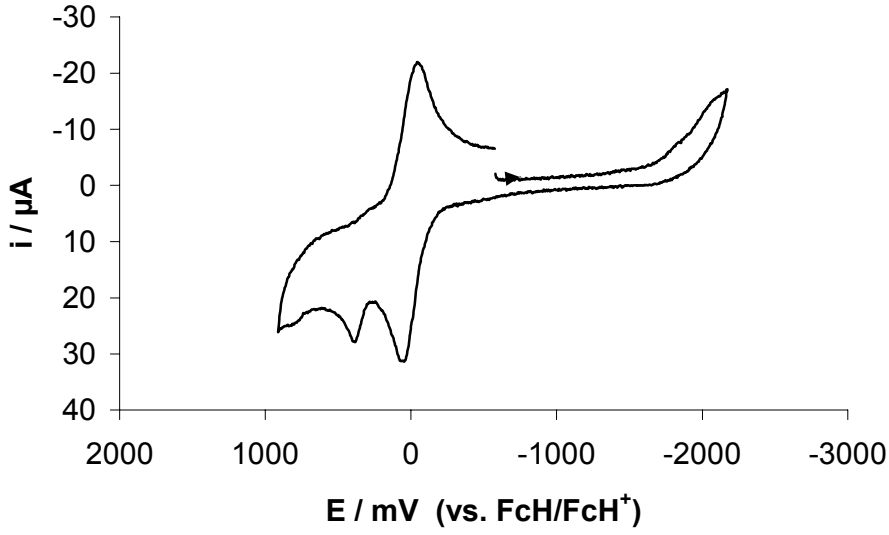
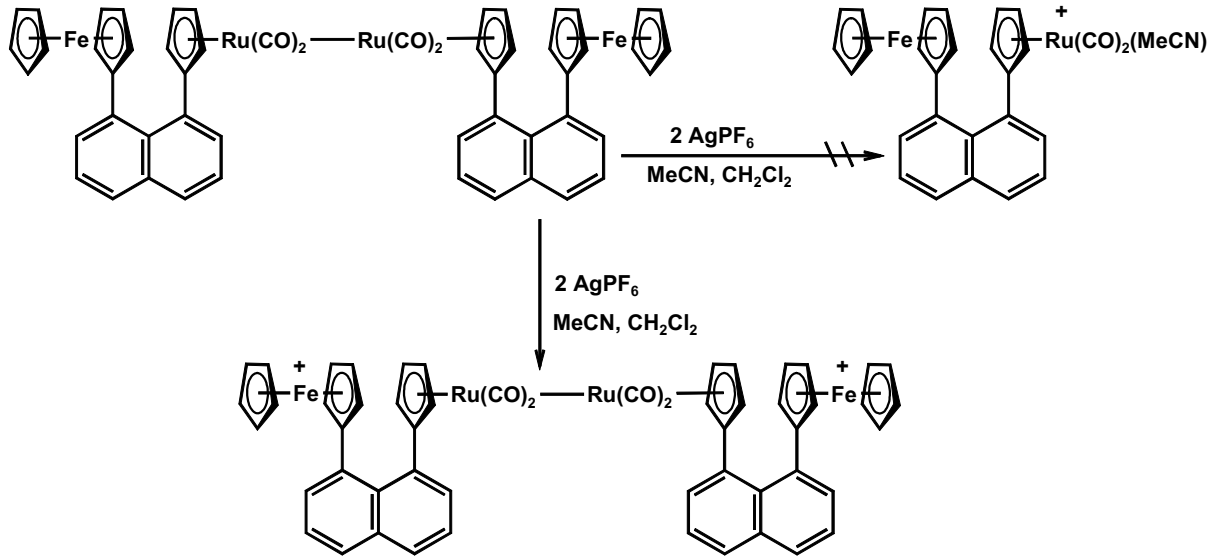


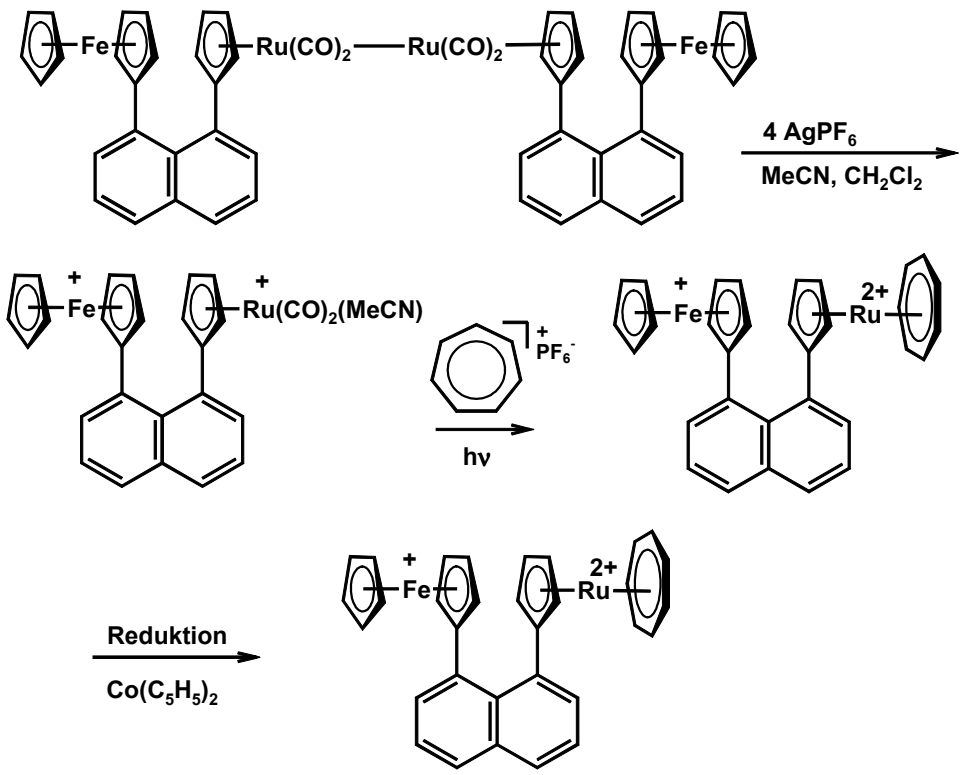
Abbildung 2-3: Cyclovoltammogramm von Bis[dicarbonyl{η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium] **(9)**



Schema 2-30: Oxidation von **(9)** mit $AgPF_6$

Die Synthese von (Monoacetonitril)(dicarbonyl){η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II)hexafluorophosphat, das sich durch Photolyse in Anwesenheit von Tropyliumhexaflurophosphat eventuell weiter zu (η^7-Cycloheptatrienylium){η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II)bishexafluorophosphat umsetzen ließe, ist auf diesem Weg nicht möglich.

Ein bislang nicht untersuchter Syntheseweg könnte in der vollständigen Oxidation von **(9)** zum dikationischen Komplex [1-{$(CO)_2(MeCN)Ru^+Cp$}-8-Fc^+-$C_{10}H_6$]$(PF_6)_2$ unter Oxidation der Ferrocenfragmente und Spaltung der Ru-Ru-Bindung und anschließender Reduktion auf naßchemischem oder auch elektrochemischem Weg zu (Monoacetonitril)(dicarbonyl){η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)-cyclopentadienyl}ruthenium(II)hexafluorophosphat bestehen (Schema 2-31).

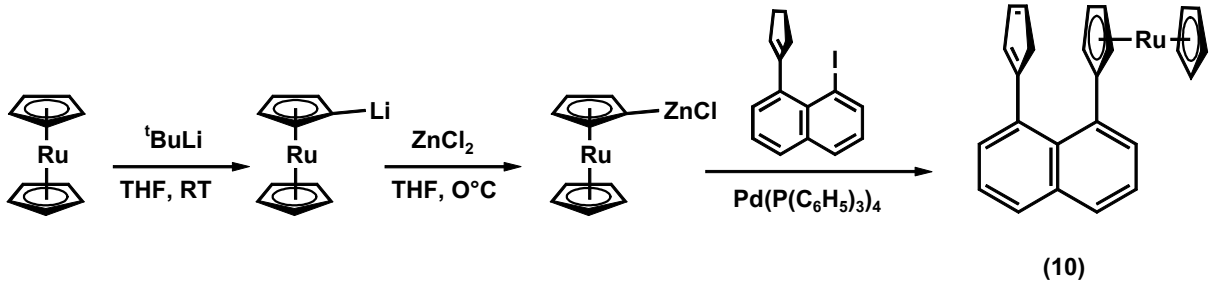


Schema 2-31: Postulierter Weg zur Synthese von (η^7-Cycloheptatrienylium){η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II)bishexafluorophosphat

2.1.5 Variation des Donorfragments

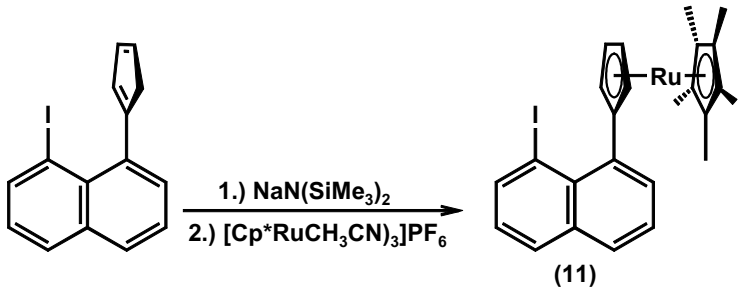
Zur Erweiterung der strukturellen Diversität sollen als elektronenreiche Donoren statt des Ferrocenylrestes auch Ruthenocenyl- sowie Pentamethylruthenocenylfragmente eingeführt werden. Dazu wurden Vorversuche unternommen, um den synthetischen Zugang zu Ruthe-niumanalogen von **(3)** zu finden.

Zur Funktionalisierung mit Ruthenocen wird **(2)** durch eine palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion mit Ruthenocenylzinkchlorid zu 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-ruthe-nocen-1"-yl-naphthalin **(10)** und Isomeren umgesetzt (Schema 2-32; vergl. Synthese von **(3)**, Schema 2-18). Ruthenocenylzinkchlorid wird in situ durch Lithiierung von Ruthenocen und anschließende Umsetzung mit wasserfreiem Zinkchlorid hergestellt. Die Ausbeute beträgt 33% bezogen auf **(2)** und sollte durch Verwendung eines Überschusses an Ruthenocen stei-gerbar sein.



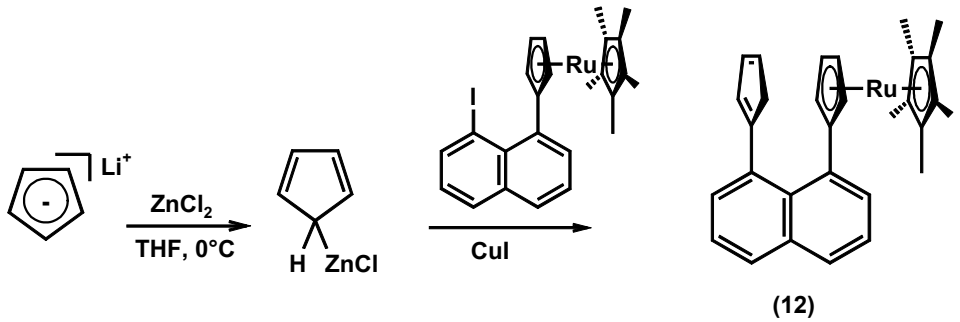
Schema 2-32: Synthese von 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-ruthenocen-1''-yl-naphthalin **(10)** (das ebenfalls entstandenen Isomer 1-(Cyclopentadien-2'-yl)-8-ruthenocen-1''-yl-naphthalin **(10a)** ist nicht gezeigt

Eine Vergrößerung der Donorstärke kann durch Methylierung des Ruthenocenfragments erreicht werden. Dazu wird **(2)** bei 0°C mit $Na[N(SiMe_3)_2]$ deprotoniert und bei –78°C mit $[Cp^*Ru(CH_3CN)_3]PF_6$ versetzt. Im Gegensatz zum analogen Syntheseversuch mit $[Cp^*Fe(CH_3CN)_3]PF_6$ (Schema 2-17) verläuft die Übertragung des labilen Cp*Ru-Fragments erfolgreich unter Bildung von {η^5-(8-Iodonaphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) **(11)** (Schema 2-33).



Schema 2-33: Synthese von {η^5-(8-Iodonaphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) **(11)**

(11) läßt durch Reaktion mit Cyclopentadienylzinkchlorid in Anwesenheit von Kupfer(I)iodid zu {η^5-(8-Cyclopentadien-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) **(12)** sowie dessen Isomeren {η^5-(8-Cyclopentadien-2'-yl-naphth-1-yl)-cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) **(12a)** und {η^5-(8-Cyclopentadien-5'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) **(12b)** umsetzen (Schema 2-34).



Schema 2-34: Synthese von (η^5-(8-(Cyclopentadien-1'-yl)naphth-1-yl)cyclopentadienyl)(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) **(12)** (die ebenfalls entstandenen Isomere (η^5-(8-(Cyclopentadien-2'-yl)naphth-1-yl)cyclopentadienyl)(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)-ruthenium(II) **(12a)** und (η^5-(8-(Cyclopentadien-5'-yl)naphth-1-yl)cyclopentadienyl)(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) **(12b)** sind nicht gezeigt

Damit ist ein präparativer Weg zu Ruthenocenyl- und Pentamethylruthenocenyl-Analogen von **(3)** möglich. Die konstitutionell unsymmetrischen Verbindungen **(11)** und **(12)** sollten sich prinzipiell mit den zuvor in Kapitel 2.1.4.1 für **(3)** beschriebenen Methoden zur Funktionalisierung mit Akzeptorfragmenten zu Verbindungen des in Abbildung 1-11 gezeigten Strukturtyps umsetzen lassen, was im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht wurde.

2.2 Eigenschaften

2.2.1 Strukturelle Eigenschaften

Von den Verbindungen **(5PF)**, **(6PF)** und **(7PF)** konnten für Einkristallstrukturuntersuchungen geeignete Kristalle gewonnen werden. Dazu wurden die Verbindungen in Dichlormethan gelöst, die Lösungen auf –10 bis –30°C abgekühlt und vorsichtig mit Diethylether überschichtet und zur Kristallisation auf –30°C gekühlt.

Die Genauigkeit der Strukturbestimmung ist nur mäßig (vergl. Röntgenographische Tabellen, Kapitel 6.1, S. 166), was an den relativ großen Schwingungsellipsoiden (Abbildung 2-4, Abbildung 2-5 und Abbildung 2-6) zu erkennen ist und sich in den Standardabweichungen von Bindungslängen und –winkeln widerspiegelt. Im Falle von **(5PF)** ist die Anpassung durch ein diffuses Lösungsmittel (Et_2O) verschlechtert.

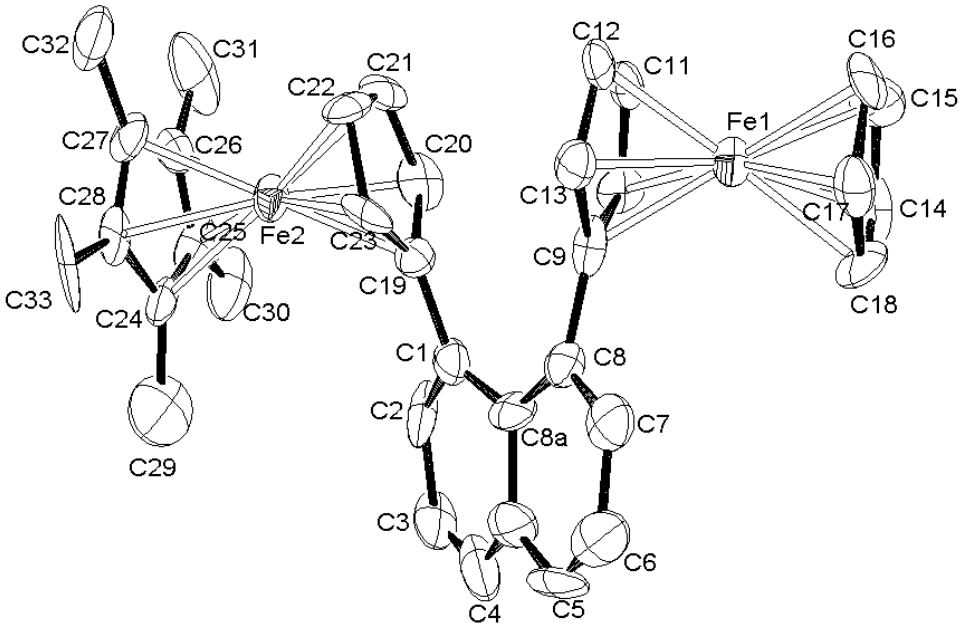


Abbildung 2-4: Molekülstruktur von {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)eisen(III)hexafluorophosphat **(5PF)** (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Anion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen

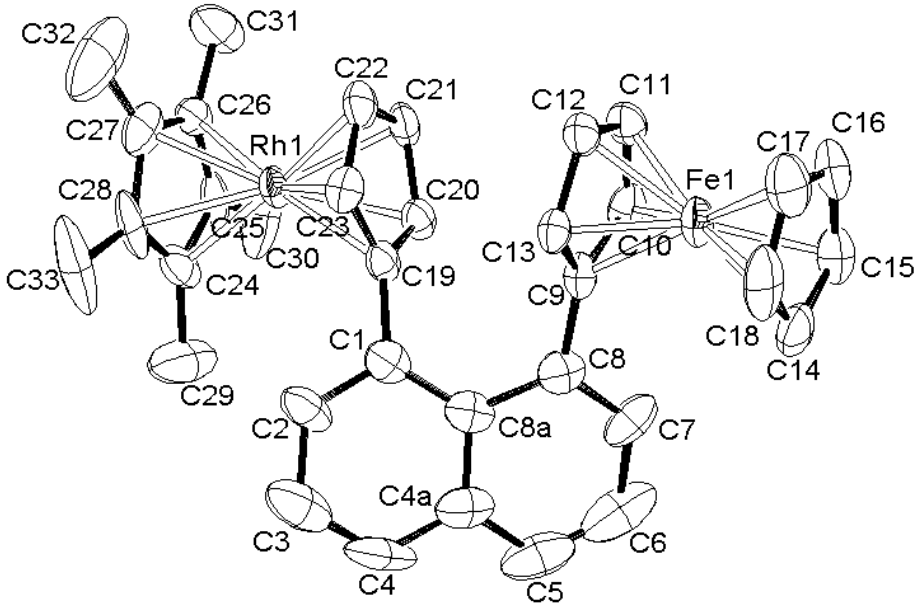


Abbildung 2-5: Molekülstruktur von {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)hexafluorophosphat **(6PF)** (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Anion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen

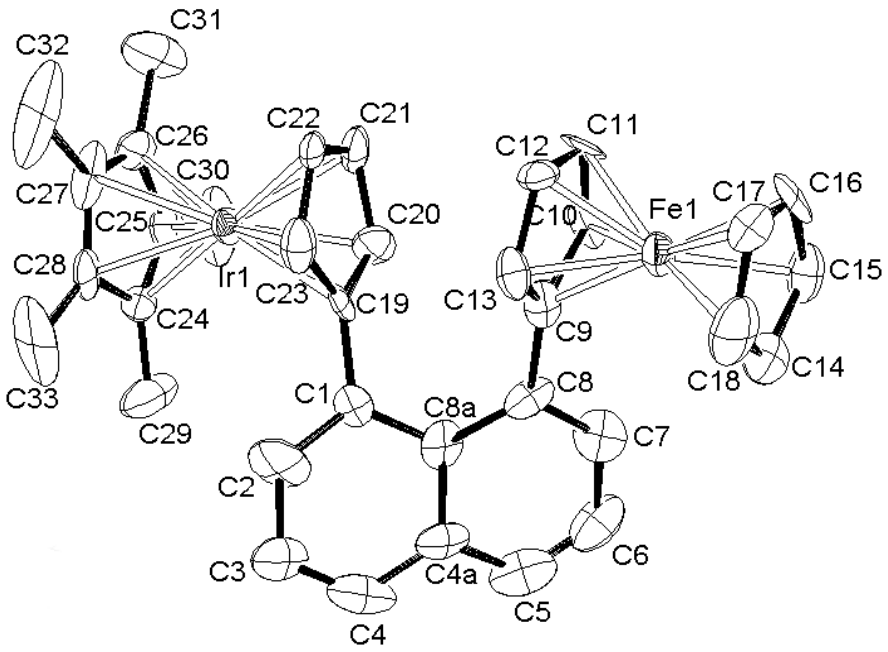


Abbildung 2-6: Molekülstruktur von {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)hexafluorophosphat **(7PF)** (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Anion sind zur Übersichtlichkeit weggelassen

Die Fe-C-Bindungslängen des Ferrocenyldonorfragments liegen in dem für Ferrocenverbindungen typischen Bereich, wobei der Abstand zwischen dem Eisen- und dem ipso-Kohlenstoffatom C(9) aufgrund des sterischen Anspruchs erwartungsgemäß am größten ist. Dies zeigt sich auch in der Ringverschiebung ("ring slippage"), die als Abstand zwischen der senkrechten Projektion des Metallatoms auf die beste Cyclopentadienylebene und des tatsächlichen Ringcentroids definiert ist (Abbildung 2-7).

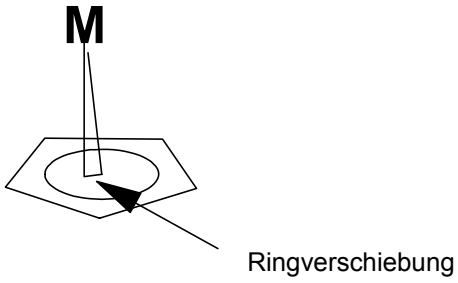


Abbildung 2-7: Ringverschiebung

Dieser Abstand ist im naphthalingebundenen Cp-Ring$_{C(9)-C(13)}$ mit 2 bis 4 pm größer als im frei drehbaren Cp-Ring$_{C(14)-C(18)}$ (0 bis 2 pm) (Tabelle 2.8).

Für die kationischen Metalloceniumfragmente gilt dies nicht. Hier ist das Ausmaß der Ringverschiebung sowohl im naphthalingebundenen Cyclopentadienylring als auch im permethylierten Cp-Ring etwa gleich groß, was durch die leicht abstoßende Wirkung zwischen den Methylgruppen und dem Naphthalingerüst erklärt werden kann.

Die Metall-Kohlenstoff-Bindungslängen sind für **(5PF)** im Akzeptorteil trotz großer Schwankungen mit durchschnittlich 208 pm genau in dem Bereich, der auch für Decamethylferrocenium gefunden wurde[87].

Auch für die Rhodium-Kohlenstoff-Bindungen in **(6PF)** werden mit durchschnittlich etwa 218 pm die Literaturwerte von (μ_2-1,1'-Bicyclopentadienyl)bis{η^5-pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)}bishexafluorophosphat gefunden[88].

Die in (η^5-Cyclopentadienyl)(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)tetrafluoroborat bestimmten Iridium-Kohlenstoff-Abstände von gemittelt 218 pm finden sich auch in **(7PF)** wieder[89].

Wie in **(5PF)** sind auch in **(6PF)** und **(7PF)** die Abstände zwischen dem Metallkern und dem ipso-Kohlenstoffatom C(19) durch den Raumbedarf des Naphthylgerüsts etwas verlängert.

In Tabelle 2.8 sind die Bindungslängen der Metallocenfragmente aufgelistet.

Tabelle 2.8: Ausgewählte Bindungslängen der Metallocenfragmente in [pm]

	(5PF) [c)]	**(6PF)** [c)]	**(7PF)** [c)]
Fe(1)-C(9)	206(1)	208(1)	208(2)
Fe(1)-C(10)	205(1)	206(1)	204(3)
Fe(1)-C(11)	203(1)	205(1)	201(3)
Fe(1)-C(12)	204(1)	204(1)	201(2)
Fe(1)-C(13)	206(1)	203(1)	204(2)
Fe(1)-Cent$_{(C(9)-C(13))}$	165(1)	166(1)	165(1)
Fe(1)-Ring	165(1)	166(1)	165(1)
Ringverschiebung [a)]	2	4	3
Fe(1)-C(14)	204(2)	206(1)	206(3)

[87] J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. Chittipeddi, J. H. Zhang, W. M. Reiff, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 769

[88] S. Rittinger, D. Buchholz, M.-H. Delville-Desbois, J. Linares, F. Varret, R. Boese, L. Zsolnai, G. Huttner, D. Astruc, *Organometallics* **1992**, *11*, 1454

[89] P. L. Holland, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *Organometallics* **1998**, *17*, 433

Fe(1)-C(15)	202(2)	204(1)	210(2)
Fe(1)-C(16)	205(2)	204(1)	203(3)
Fe(1)-C(17)	204(1)	205(2)	208(2)
Fe(1)-C(18)	205(1)	204(1)	203(3)
Fe(1)-$Cent_{(C(14)-C(18))}$	166(1)	165(1)	168(1)
Fe(1)-Ring	166(2)	165(1)	168(1)
Ringverschiebung [a)]	0	2	2
M-C(19)	215(1)	224(1)	219(2)
M-C(20)	207(2)	221(1)	217(3)
M-C(21)	206(2)	215(1)	219(2)
M-C(22)	205(1)	214(1)	217(2)
M-C(23)	210(1)	218(1)	220(2)
M-$Cent_{(C(19)-C(23))}$	171(1)	181(1)	183(1)
M-Ring	171(1)	181(1)	183(1)
Ringverschiebung [a)]	6	8	4
M-C(24)	210(2)	219(1)	215(3)
M-C(25)	210(2)	217(1)	224(3)
M-C(26)	202(2)	215(1)	220(3)
M-C(27)	207(2)	217(1)	218(2)
M-C(28)	217(2)	221(1)	220(3)
M-$Cent_{(C(24)-C(28))}$	170(1)	181(1)	182(1)
M-Ring	170(1)	181(1)	182(1)
Ringverschiebung [a)]	7	4	3
C(9)-C(10)	146(2)	145(1)	144(3)
C(10)-C(11)	138(2)	140(2)	143(4)
C(11)-C(12)	144(2)	143(2)	135(3)
C(12)-C(13)	139(2)	142(2)	140(3)
C(13)-C(9)	145(2)	143(1)	141(3)
$\varnothing(C_{Cp}\text{-}C_{Cp})$ [b)]	142(1)	143(1)	140(1)
C(14)-C(15)	138(2)	143(2)	142(4)
C(15)-C(16)	142(2)	140(2)	140(3)
C(16)-C(17)	140(2)	142(2)	137(3)
C(17)-C(18)	139(2)	137(2)	139(4)
C(18)-C(14)	140(2)	148(2)	144(4)

$\varnothing(C_{Cp}\text{-}C_{Cp})$ [b]	140(1)	141(1)	140(2)
C(19)-C(20)	144(2)	144(1)	139(3)
C(20)-C(21)	139(2)	143(2)	146(4)
C(21)-C(22)	140(2)	140(2)	133(3)
C(22)-C(23)	142(2)	140(2)	145(3)
C(23)-C(19)	137(2)	144(2)	143(3)
$\varnothing(C_{Cp}\text{-}C_{Cp})$ [b]	140(1)	142(1)	141(1)
C(24)-C(25)	147(3)	143(2)	148(4)
C(25)-C(26)	137(2)	143(2)	146(5)
C(26)-C(27)	139(2)	141(2)	139(4)
C(27)-C(28)	145(2)	144(2)	144(4)
C(28)-C(24)	143(2)	143(2)	141(5)
$\varnothing(C_{Cp}\text{-}C_{Cp})$ [b]	142(1)	143(1)	144(2)
C(24)-C(29)	147(3)	148(3)	150(5)
C(25)-C(30)	146(2)	151(2)	148(5)
C(26)-C(31)	154(2)	155(2)	154(4)
C(27)-C(32)	150(2)	149(2)	149(3)
C(28)-C(33)	144(3)	146(2)	149(4)

a) Ringverschiebung (ring slippage): Abstand zwischen der senkrechten Projektion des Eisenatoms auf die beste Cyclopentadienylebene und des tatsächlichen Ringcentroids (Abbildung 2-7)

b) gewichtete durchschnittliche Ringbindungslänge

c) **(5PF)**: M=Fe(2), **(6PF)**: M=Rh(1), **(7PF)**: M=Ir(1)

In Tabelle 2.9 sind die Bindungswinkel der Metalloceneinheiten aufgeführt. Alle sind mit Centroid-Metall-Centroid-Winkeln (Cg-M-Cg)[90] von 174,8 bis 177,1 annähernd gestreckt, was sich auch in den kleinen Interplanarwinkeln zwischen den entsprechenden Cyclopentadienylringen zeigt. Wie in **(3)** zeigt sich sich auch in **(5PF)**, **(6PF)** und **(7PF)** der Einfluß der Naphthalinbrücke in leicht verkleinerten Bindungswinkeln C(13)-C(9)-C(10) (106°) und C(23)-C(19)-C(20) (107°) an den ipso-Kohlenstoffatomen C(9) und C(19). Allerdings weisen auch die freidrehbaren Cyclopentadienylringe C(14)-C(18) und C(24)-C(28) deutliche Abweichungen vom idealen Fünfeckinnenwinkel mit 108° auf (Tabelle 2.9).

[90] Cg = Centroid ist definiert als der geometrische Mittelpunkt des Cyclopentadienylrings.

Tabelle 2.9: Ausgewählte Bindungswinkel der Metalloceneinheiten in [°]

	(5PF)	**(6PF)**	**(7PF)**
$Cent_{(C(9)-C(13))}$-Fe-$Cent_{(C(14)-C(18))}$	177.1(4)	176.6(3)	176.0(6)
$Cent_{(C(19)-C(23))}$-M-$Cent_{(C(24)-C(28))}$	174.8(3)	176.4(2)	176.7(5)
C(13)-C(9)-C(10)	106(1)	107(1)	106(2)
C(9)-C(10)-C(11)	108(1)	108(1)	108(2)
C(10)-C(11)-C(12)	109(1)	109(1)	108(2)
C(11)-C(12)-C(13)	109(1)	108(1)	110(2)
C(12)-C(13)-C(9)	108(1)	109(1)	109(2)
C(18)-C(14)-C(15)	106(1)	105(1)	105(2)
C(14)-C(15)-C(16)	110(1)	109(1)	105(2)
C(15)-C(16)-C(17)	106(1)	109(1)	114(2)
C(16)-C(17)-C(18)	108(1)	108(1)	103(2)
C(17)-C(18)-C(14)	110(1)	109(1)	112(3)
C(23)-C(19)-C(20)	107(1)	106(1)	109(2)
C(19)-C(20)-C(21)	109(1)	108(1)	109(3)
C(20)-C(21)-C(22)	108(1)	108.(1)	106(2)
C(21)-C(22)-C(23)	108(1)	109(1)	113(2)
C(22)-C(23)-C(19)	109(1)	109(1)	104(2)
C(28)-C(24)-C(25)	109(1)	106 (1)	109(3)
C(24)-C(25)-C(26)	104(1)	109(1)	104(3)
C(25)-C(26)-(27)	113(1)	108(1)	111(2)
C(26)-C(27)-C(28)	108(1)	108(1)	108(2)
C(27)-C(28)-C(24)	105(4)	108(1)	108(2)

Die Bindungslängen (Tabelle 2.10) und –winkel (Tabelle 2.11) im Naphthalinfragment stimmen nur in wenigen Fällen mit denen des unsubstituierten Naphthalins überein. Die Abweichungen betragen bis zu 6 pm bzw. 9°. Eine Systematik in den Abweichungen läßt sich nicht erkennen.

Tabelle 2.10: Ausgewählte Bindungslängen im Naphthalinfragment in [pm]

	(5PF)	**(6PF)**	**(7PF)**	a)
C(1)-C(2)	139(2)	139(2)	135(3)	137.5
C(2)-C(3)	147(2)	141(2)	140(4)	141.5
C(3)-C(4)	131(3)	146(2)	140(5)	137.6
C(4)-C(4a)	138(3)	142(2)	142(4)	142.5
C(4a)-C(5)	140(3)	139(2)	145(4)	142.2
C(5)-C(6)	137(3)	141(2)	133(5)	137.5
C(6)-C(7)	140(2)	141(2)	141(4)	141.5
C(7)-C(8)	136(2)	137(2)	134(4)	137.6
C(8)-C(8a)	138(2)	146(2)	144(3)	142.5
C(8a)-C(1)	145(2)	143(2)	144(3)	142.2
C(4a)-C(8a)	146(2)	142(2)	146(4)	142.2

a) Vergleich mit Naphthalin Ref. [75]; keine Angaben zur Standardabweichung vorhanden

Tabelle 2.11: Ausgewählte Bindungswinkel im Naphthalinfragment in [°]

	(5PF)	**(6PF)**	**(7PF)**	a)
C(8a)-C(1)-C(2)	120(1)	120(1)	120(2)	120.4
C(1)-C(2)-C(3)	122(2)	124(1)	126(3)	120.4
C(2)-C(3)-C(4)	116(2)	115(1)	116(3)	120.5
C(3)-C(4)-C(4a)	126(2)	122(1)	123(2)	120.4
C(4)-C(4a)-C(8a)	120(2)	118(1)	119(2)	118.9
C(4a)-C(8a)-C(1)	114(1)	120(1)	117(2)	119.3
C(8a)-C(4a)-C(5)	115(1)	122(1)	117(2)	119.3
C(4a)-C(5)-C(6)	125(2)	121(1)	124(3)	120.4
C(5)-C(6)-C(7)	117(2)	119(1)	117(3)	120.4
C(6)-C(7)-C(8)	120(1)	120(1)	123(3)	120.5
C(7)-C(8)-C(8a)	123(1)	122(1)	122(2)	120.4
C(8)-C(8a)-C(4a)	128(1)	115(1)	116(2)	118.9

a) Vergleich mit Naphthalin Ref. [75]; keine Angaben zur Standardabweichung vorhanden

Wie schon für **(3)** beschrieben (Tabelle 2.6), stellen die Torsionswinkel im Naphthalinfragment eine empfindliche Sonde für den sterischen Anspruch der Substituenten dar (Tabelle

2.12). Während unsubstituiertes Naphthalin planar ist und die Torsionswinkel im Naphthalinfragment mit maximal 0,5° vernachlässigbar klein sind, werden in **(5PF)**, **(6PF)** und **(7PF)** Torsionswinkel innerhalb des Naphthalinfragments von bis zu 13° (**(6PF)**, **(7PF)**) bzw. 16° (**(5PF)**) beobachtet. Im Vergleich weist das Tetrafluoroboratsalz des 1,8-Diferrocenylnaphthalinmonokations Torsionswinkel innerhalb des Naphthalinfragments von maximal 9,4° auf (Tabelle 2.12)[91], was sich auf den geringeren Raumbedarf des Cyclopentadienylliganden im Vergleich zum Pentamethylcyclopentadienylliganden in **(5PF)**, **(6PF)** und **(7PF)** zurückführen läßt.

Generell ist der Einfluß voluminöser Substituenten in *peri*-Position auf die Torsion des Naphthalins deutlich ausgeprägter als beispielsweise im 1,8-Diphenylnaphthalin mit maximalem Torsionswinkel von 2° [76].

Tabelle 2.12: Ausgewählte Torsionswinkel im Naphthalinfragment in [°]

Winkel	**(5PF)**	**(6PF)**	**(7PF)**	a)	b)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-2(3)	-8(2)	-5(5)	0	-1.4(11)
C(2)-C(3)-C(4)-C(4a)	2(3)	10(2)	7(4)	-0.4	4.4(11)
C(3)-C(4)-C(4a)-C(8a)	-10(3)	-2(2)	0(4)	0.5	-0.8(10)
C(4)-C(4a)-C(8a)-C(1)	16(2)	-8(2)	-10(3)	-0.3	-5.8(9)
C(4a)-C(8a)-C(1)-C(2)	-15(2)	10(2)	13(4)	-0.1	-8.6(9)
C(8a)-C(1)-C(2)-C(3)	9(2)	2(2)	-6(5)	0.2	-5.2(10)
C(4a)-C(5)-C(6)-C(7)	-9(3)	7(2)	4(5)	-0.2	4.7(13)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	9(2)	-4(2)	-5(5)	0.0	-2.4(19)
C(6)-C(7)-C(8)-C(8a)	-1(2)	-6(2)	-2(4)	0.4	-4.8(19)
C(7)-C(8)-C(8a)-C(4a)	-7(2)	13(2)	10(4)	-0.5	9.4(12)
C(8)-C(8a)-C(4a)-C(5)	7(2)	-10(2)	-11(3)	0.3	-7.2(9)
C(8a)-C(4a)-C(5)-C(6)	1(3)	0(2)	4(4)	0.1	0.3(10)

a) Vergleich mit Naphthalin Ref. [75]; keine Angaben zur Standardabweichung vorhanden
b) Vergleich mit {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}-(η^5-cyclopentadienyl)eisen(III)tetrafluoroborat [91]

Besonders stark macht sich der Raumbedarf der Metallocenylsubstituenten bei den Interplanarwinkeln zwischen Naphthalinebene und den Cyclopentadienylringen bemerkbar (Abbildung 2-8).

[91] R. Arnold, B. M. Foxman, M. Rosenblum, W. B. Euler, *Organometallics* **1988**, *7*, 1253-1259

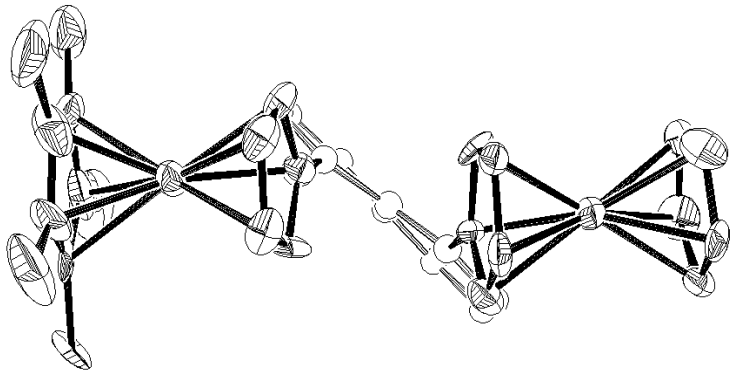


Abbildung 2-8: Interplanarwinkel zwischen Naphthalinebene und Metallocenen in **(5PF)** (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Anion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Interplanarwinkel zwischen Naphthalinebene und den naphthalingebundenen Cyclopentadienylringen betragen bei **(5PF)** und **(7PF)** jeweils 46° bzw. 49°, während sie in **(6PF)** mit 61° bzw. 78° (gemittelt 70°) deutlich näher an einer perfekt orthogonalen Konformation von 90° liegen (Tabelle 2.13). Tatsächlich sind die Ferrocenylsubstituenten in {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-cyclopentadienyl)eisen(III)tetrafluoroborat[91] **(4BF)** mit gemittelten Interplanarwinkel von 59° etwa 11° stärker aus der senkrechten Anordnung herausgedreht als die Metallocenylreste in **(6PF)**, dessen Interplanarwinkel mit denen des 1,8-Diphenylnaphthalins[76] vergleichbar sind. Demzufolge scheint sich der höhere Raumbedarf der Metallocenylsubstituenten im Vergleich zu den Phenylresten im 1,8-Diphenylnaphthalin stärker auf die Torsion des Naphthalingerüsts (Tabelle 2.12) als auf die Interplanarwinkel (Tabelle 2.13) zwischen Naphthalinebene und Metallocenylfragmenten auszuwirken. Dies könnte allerdings auch auf Packungseffekte zurückzuführen sein. Diese sind wahrscheinlich auch für die Unterschiede der Interplanarwinkel zwischen **(6PF)** und **(7PF)** verantwortlich, da aufgrund der nahezu gleichen Rh-C- bzw. Ir-C-Abstände auch eine entsprechende kongruente Molekülstruktur zu erwarten wäre.

Wie auch in **(3)** entsprechen die Bindungsabstände C(1)-C(19) und C(8)-C(9) zwischen den ipso-Kohlenstoffatomen der Fünfringe und Naphthalin mit 147 bis 149 pm den typischen Biphenylbindungsabständen[74b].

Die annähernd cofaciale Anordnung der Metallocenfragmente verdeutlicht Abbildung 2-9. Der Blick senkrecht zur Naphthalinebene zeigt die cofaciale Orientierung der Metalloceneinheiten zueinander, die sich auch in der säulenartigen Anordnung der Metalloceneinheiten bei Blick entlang der Metallocenachsen äußert.

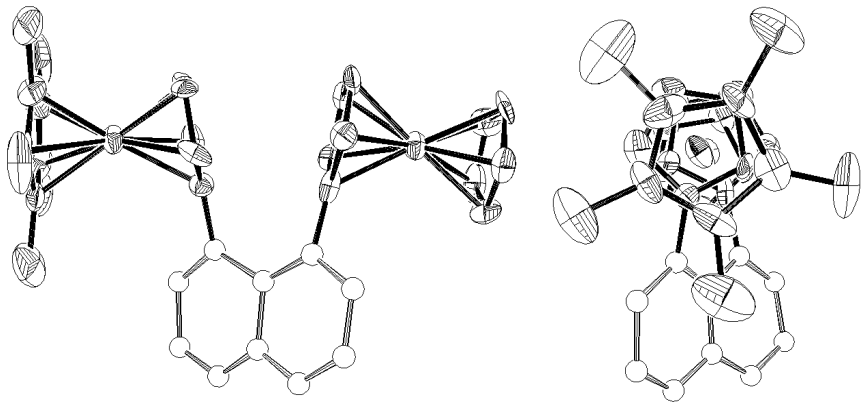


Abbildung 2-9: Cofaciale Anordnung der Metallocenfragmente in **(5PF)**; links: Blick senkrecht zur Naphthalinebene; rechts: Blick entlang der Metallocenachsen

Die Abstoßung zwischen den annähernd cofacialen Metallocenfragmenten zeigt sich wie in **(3)** auch in **(5PF)**, **(6PF)** und **(7PF)** durch deren v-förmige Aufweitung (Abbildung 2-9 links), die sich durch die zunehmenden Abstände C(1)-C(8), C(9)-C(19) und $Cent_{(C(9)-C(13)}$-$Cent_{(C(19)-C(23)}$ sowie einen großen Diederwinkel entlang der Atome C(19)-C(1)-C(8)-C(9) äußert (Tabelle 2.13). Der Diederwinkel C(19)-C(1)-C(8)-C(9) ist exemplarisch für **(5PF)** in Abbildung 2-10 gezeigt und beträgt in **(5PF)**, **(6PF)** und **(7PF)** im Mittel rund 30° und ist damit rund 5° größer als in {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-cyclopentadienyl)eisen(III)tetrafluoroborat[91]. In 1,8-Diiodnaphthalin, dessen Kristallstruktur sich aus sechs kristallographisch unabhängigen Molekülen zusammensetzt, beträgt der Diederwinkel I-C(1)-C(8)-I in den jeweiligen Molekülen zwischen 2° und 17°[92].

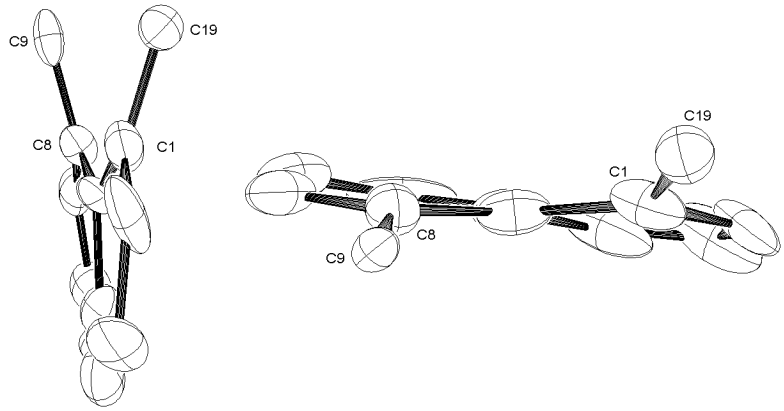


Abbildung 2-10: Diederwinkel C(19)-C(1)-C(8)-C(9) in **(5PF)** (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind lediglich die Atome C(1) - C(9), C(4a), C(8a), C(19) gezeigt.

[92] H. Bock, M. Sievert, Z. Havlas, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 677-685

Tabelle 2.13: Ausgewählte Interplanar- und Torsionswinkel in [°], Bindungslängen und Abstände in [pm] zwischen Naphthalin- und Metalloceneinheiten

	(5PF)	**(6PF)**	**(7PF)**	a)
$Cp_{C(9)-C(13)}$ -$Cp_{C(14)-C(18)}$ b)	4.2(8)	4.3(7)	5.1(15)	9.1
$Cp_{C(19)-C(23)}$ -$Cp_{C(24)-C(28)}$ b)	9.0(9)	7.1(7)	2.4(16)	3.2
$Cp_{C(9)-C(13)}$ - $Cp_{C(19)-C(23)}$ b)	20.5(8)	19.7(6)	19.1(15)	17.5
$Cp_{C(9)-C(13)}$ – Napthalin[*] b)	45.6(6)	77.9(8)	45.6(12)	58.0
$Cp_{C(19)-C(23)}$ – Napthalin[*] b)	48.4(7)	60.5(8)	48.6(12)	60.8
C(19)-C(1)-C(8)-C(9) b)	31.3	28.9	29.4	25.2
C(1)-C(19) c)	147(2)	148(2)	149(3)	148.4
C(8)-C(9) c)	151(2)	150(2)	153(3)	148.9
C(1)-C(8) c)	254.2	256.6	258.4	254.1
C(9)-C(19) c)	291(2)	288(1)	290.2	286.9
Fe(1)-M c)	651.9	658.6	657.9	651.3
$Cent_{(C(9)-C(13)}$- $Cent_{(C(14)-C(18)}$ c)	331.0(9)	330.8(8)	332(2)	329.6
$Cent_{(C(19)-C(23)}$- $Cent_{(C(24)-C(28)}$ c)	341(1)	362.5(8)	365(2)	343.5
$Cent_{(C(9)-C(13)}$- $Cent_{(C(19)-C(23)}$ c)	323.1(9)	318.6(7)	319(2)	317.9

a) Vergleich mit {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-cyclopentadienyl)-eisen(III)tetrafluoroborat[91]; b) in [°]; c) in [pm]; [*]: beste Ebene der Naphthalineinheit

Alle drei Röntgenstrukturen zeichnet deren gemeinsame Raumgruppe $C222_1$ aus, die als chirale Raumgruppe naturgemäß keine Zentrosymmetrie aufweist, so daß auch im festen Zustand nichtlinear optische Effekte prinzipiell möglich sein sollten.

2.2.2 NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Die Zuordnung der Signale erfolgt aufgrund von ^{1}H-, ^{13}C-, Korrelations- (^{1}H,^{1}H-COSY, ^{1}H,^{13}C-HMQC) sowie teilweise APT(Attached-Proton-Test)-Spektren. Von der Verbindung **(5)** wurde darüber hinaus ein NOESY-Spektrum aufgenommen.
Gegenüber Ferrocen mit einer chemischen Verschiebung von 4,15 ppm zeigen sich bei bei den Signalen der Ferrocenylprotonen der Verbindungen **(3)**, **(4)**, **(5)**, **(6PF)**, **(7PF)** und **(8PF)** geringfügige Unterschiede (

Tabelle 2.14). Für den frei drehbaren Cyclopentadienylring (Fc-$H_{1'-5'}$) ist das Signal etwas hochfeldverschoben, die Verschiebung fällt bei den neutralen Verbindungen **(4)** und **(5)** um

0,1 ppm stärker aus und läßt sich mit der höheren Elektronendichte des cofacial angeordneten, gegenüberliegenden neutralen Ferrocen- bzw. Pentamethylferrocensubstituenten im Vergleich zu den kationischen Substituenten in **(6PF)**, **(7PF)** und **(8PF)** erklären.

Dies gilt auch für die α- und β-Protonen (Fc-$H_{2,5}$ bzw. Fc-$H_{3,4}$) von **(4)** und **(5)**. Die NMR-Spektren der paramagnetischen Verbindungen **(4PF)** und **(5PF)** werden gesondert diskutiert (Kapitel 2.2.5, S. 73).

Die α-Protonen (Fc-$H_{2,5}$) des naphthalingebundenen Cyclopentadienylrings in den kationischen Verbindungen sind um 0,2 ppm gegenüber Ferrocen tieffeldverschoben. Dies kann auf den elektronischen Einfluß der Akzeptorfragmente zurückgeführt werden. In

Tabelle 2.14 und Abbildung 2-11 sind die ^{1}H-NMR-Daten zusammengefaßt.

Tabelle 2.14: ^{1}H-NMR-Verschiebungen der Ferrocenylprotonen [ppm]

	M'L' [a]	**Fc-$H_{1'-5'}$**	**Fc-$H_{2,5}$**	**Fc-$H_{3,4}$**
(3)	-	3,96	4,3	4,03
(4)	[FeCp]	3,86	4,11	3,84
(5)	[FeCp*]	3,83	4,12	3,86
(6PF)	$[RhCp^*]^+$	3,98	4,31	4,1
(7PF)	$[IrCp^*]^+$	3,99	4,35	4,14
(8PF)	$[RuBz]^+$	3,98	4,32	4,11

[a] an **(3^-)** koordinierte Fragmente

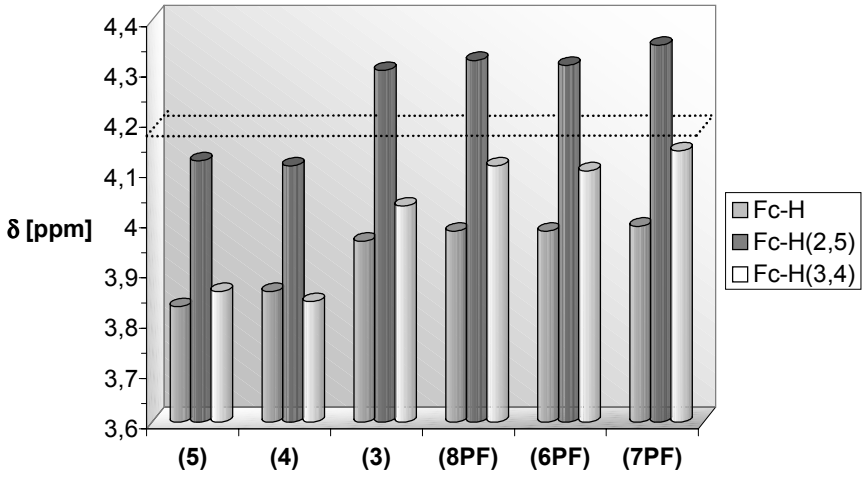


Abbildung 2-11: Graphische Darstellung der ^{1}H-NMR-Verschiebungen der Ferrocenylprotonen; Lage des Signals von Ferrocen ist als gestrichelter Kasten dargestellt

Der Vergleich von **(3)** mit **(4)**, **(5)**, **(6PF)**, **(7PF)** und **(8PF)** zeigt, daß der elektronische Einfluß der verschiedenen Cyclopentadienylfragmente auf den cofacial angeordneten Ferrocendonor recht gering ist. Im Vergleich dazu weisen die α- und β-Protonen des Akzeptor-funktionalisierten Cp-Rings in $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe\{(\eta^5\text{-}C_5H_4)(C_7H_7)\}]^+$ eine chemische Verschiebung von rund 5,5 ppm auf und damit eine Tieffeldverschiebung Δδ von 1,3 ppm gegenüber Ferrocen[38f].

Dies zeigt sich auch in den ^{13}C-NMR-Spektren, in denen Anisotropieeffekte gegenüber elektronischen Effekten nur eine untergeordnete Rolle spielen (Tabelle 2.15 und Abbildung 2-12). Gegenüber Ferrocen mit einer Verschiebung von δ = 68 ppm weisen alle Ferrocenylkohlenstoffatome nur geringfügige Verschiebungsunterschiede auf. In $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe\{(\eta^5\text{-}C_5H_4)(C_7H_7)\}]^+$ hingegen sind die Signale für die Kohlenstoffatome des akzeptor-funktionalisierten Cp-Rings mit 82 ppm deutlich stärker tieffeldverschoben[38f].

Dennoch weist die zunehmende Tieffeldverschiebung von **(8PF)** über **(6PF)** nach **(7PF)** auf einen Trend hin, aus dem sich unter Vernachlässigung anderer Effekte eine zunehmende Akzeptorstärke postulieren läßt.

Tabelle 2.15: ^{13}C-NMR-Verschiebungen der Ferrocenylprotonen [ppm]

	M'L' [a)]	**Fc-C$_{1'-5'}$**	**Fc-C$_\alpha$ (C-2,5)**	**Fc-C$_\beta$ (C-3,4)**	**Fc-C$_1$**
(3)	-	69,91	72,11/70,69	67,17/66,74	n.d.
(4)	[FeCp]	69,48	70,85	66,47	91,31
(5)	[FeCp*]	69,44	70,46	66,40	87,46
(6PF)	$[RhCp^*]^+$	70,53	72,16	68,29	92,50
(7PF)	$[IrCp^*]^+$	70,96	72,72	68,65	92,82
(8PF)	$[RuBz]^+$	69,89	71,77	67,59	n.d.

[a)] an **(3$^-$)** koordinierte Fragmente; n.d.: nicht detektierbar

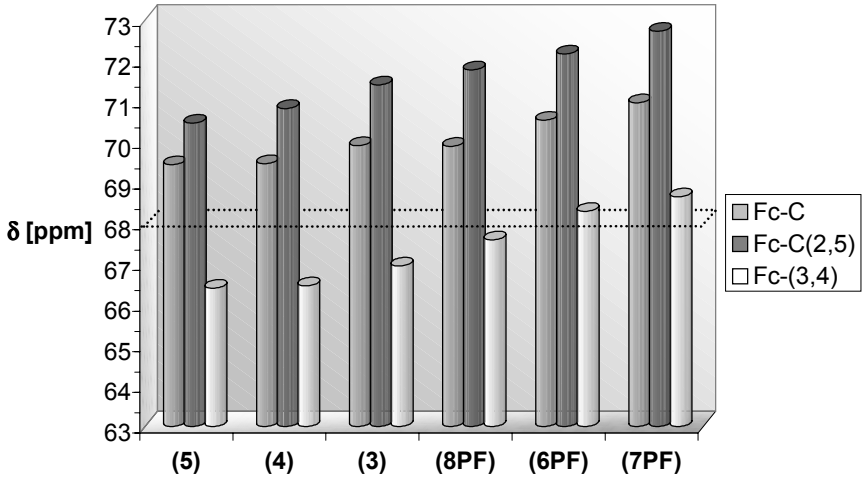


Abbildung 2-12: Graphische Darstellung der ^{13}C-NMR-Verschiebungen der Ferrocenylprotonen; Lage des Signals von Ferrocen ist als gestrichelter Kasten dargestellt

2.2.3 Cyclovoltammetrie

Die aus den Cyclovoltammogrammen (Abbildung 2-13 bis Abbildung 2-15) erhaltenen Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ für die Oxidation des Ferrocendonorfragments sind in Abbildung 2-16 graphisch in Abhängigkeit des koordinierten Akzeptorfragments aufgetragen. Ein positiveres Halbstufenpotential zeigt eine schlechtere Oxidierbarkeit der Ferroceneinheit an, was sich über eine größere Akzeptorstärke der koordinierten Halbsandwichfragmente erklären läßt.

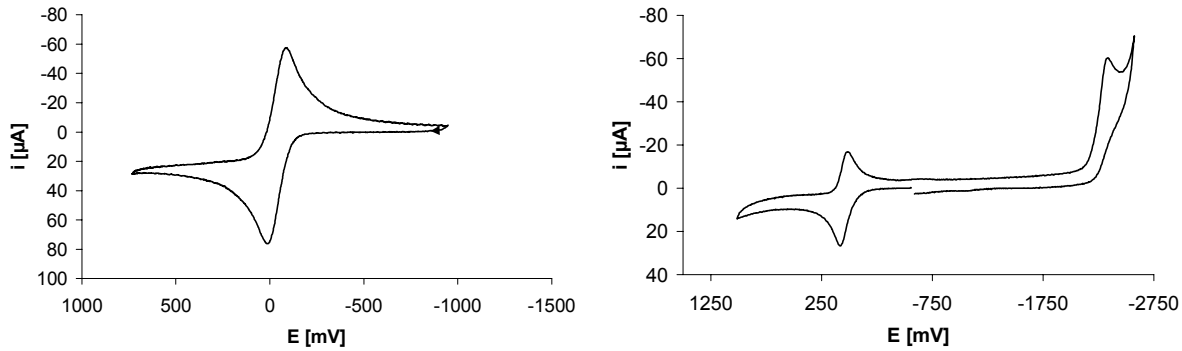


Abbildung 2-13: Cyclovoltammogramm von **(3)** (links) und **(8PF)** (rechts) [93]

[93] Die gezeigten Cyclovoltammogramme wurden bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s in in CH_2Cl_2 bei RT mit (n-Bu_4N)PF_6 (0,4M) als Leitsalz, einer (Ag/$AgPF_6$)-Elektrode als Referenzelektrode und [FcH/FcH^+] als Standard aufgenommen.

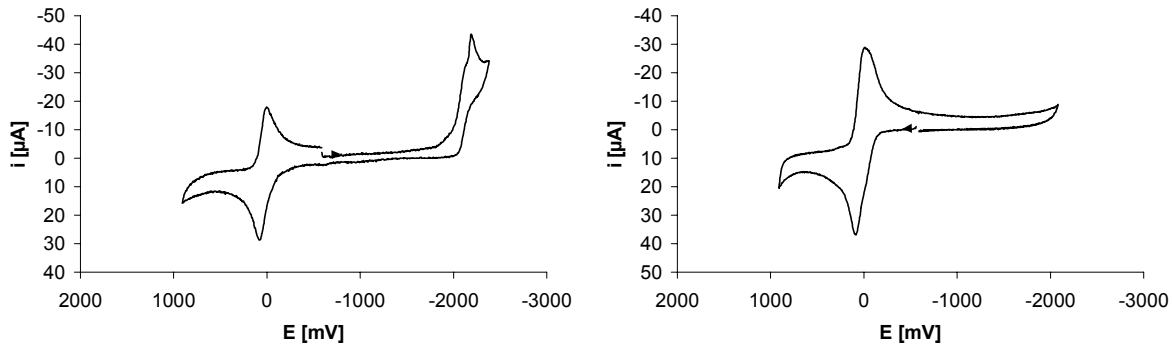


Abbildung 2-14: Cyclovoltammogramm von **(6PF)** (links) und **(7PF)** (rechts) [93]

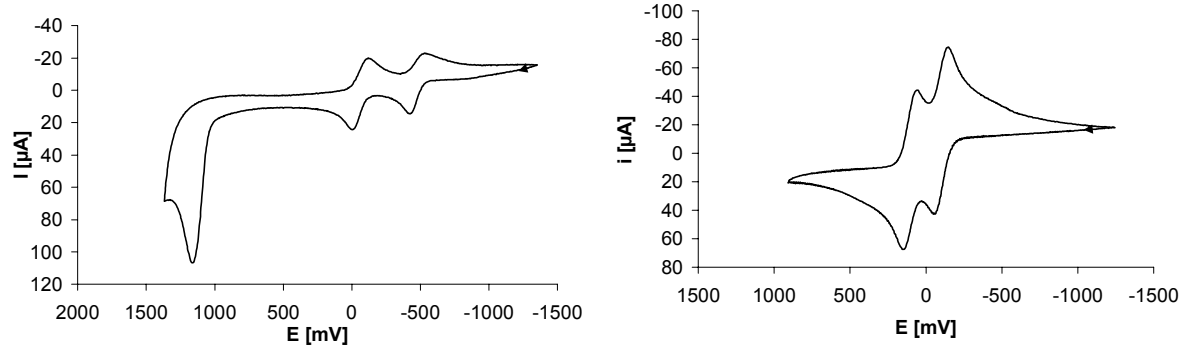


Abbildung 2-15: Cyclovoltammogramm von **(5PF)** (links) und **(4PF)** (rechts) [93]

Der durch NMR-Spektroskopie gefundene Trend einer zunehmenden Akzeptorstärke von **(8PF)** über **(6PF)** nach **(7PF)** kann durch Cyclovoltammetrie nicht bestätigt werden. Vielmehr scheint hier der Trend in umgekehrter Richtung zu verlaufen. Allerdings sind sowohl die aus NMR- als auch aus Cyclovoltammetrie abgeleiteten Trends aufgrund der sehr geringen Differenzen in den chemischen Verschiebungen bzw. den Halbstufenpotentialen nur von geringer Aussagekraft. Insbesondere die cyclovoltammetrisch bestimmte Reihenfolge ist aufgrund der Fehler der Messung von +/- 5 mV nicht diskutierbar.

Die von *Meyer-Friedrichsen* untersuchten Sesquifulvalene zeigen zum Vergleich akzeptorabhängige Halbstufenpotentiale des Ferrocenylfragments, die sich um bis zu 120 mV unterscheiden im Gegensatz zu 17 mV zwischen **(7PF)** und **(8PF)**[38f].

Die Reduktionspotentiale für das jeweilige Akzeptorfragment variieren in einem Bereich von rund -0,1 V für **(4PF)** bis -2,3 V für **(8PF)**. Für den Ir-Komplex **(7PF)** konnte innerhalb des zugänglichen Meßbereichs keine Reduktion gemessen werden. Die Potentialdifferenz ΔE sollte also für **(7PF)** größer als 2,4 V sein. In Tabelle 2.16 sind die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Messungen zusammengefaßt.

Tabelle 2.16: Redoxpotentiale in CH_2Cl_2 in [V]

	M'L' [a]	$E_{1/2}$ (1) [b, c, d]	ΔE_p (1) [e]	$E_{1/2}$ (2) [b, d, f]	ΔE_p (2) [e]	E_{pc} [b, d, g]	ΔE [d, h]
(3)	-	-0,036	0,102	-	-	-	-
(4PF)	$[FeCp]^+$	0,106	0,069	-0,098	0,84	-	0,204
(5PF)	$[FeCp^*]^+$	-0,042	0,097	-0,532	0,107	-	0,490
(6PF)	$[RhCp^*]^+$	0,041	0,073	-	-	-2,157[d]	2,198 [i]
(7PF)	$[IrCp^*]^+$	0,036	0,084	-	-	-	-
(8PF)	$[RuBz]^+$	0,053	0,070	-	-	-2,345[d]	2,398 [i]

a) an **(3^-)** koordionierte Fragmente; b) in CH_2Cl_2 bei RT mit $(n\text{-}Bu_4N)PF_6$ (0,4M) als Leitsalz; $(Ag/AgPF_6)$-Elektrode als Referenzelektrode; vs. $[Fe(C_5H_5)_2]/ [Fe(C_5H_5)_2]^+$; Vorschubgeschwindigkeit 100 mV/s; c) Halbstufenpotential der reversiblen Ferrocenoxidation; d) Genauigkeit: +/- 0,005 V; e) Differenz der Peakpotentiale $\Delta E_p = |Ep_c\text{-}Ep_a|$; ($\Delta E_p$ (FcH/FcH^+)= 0,157 V); f) Halbstufenpotential der reversiblen Reduktion; g) Peakpotential E_{pc} der irreversiblen Reduktion; h) $\Delta E=|E_{1/2}(1) - E_{1/2}(2)|$; i) $\Delta E=| E_{1/2}(1) - E_{pc}|$

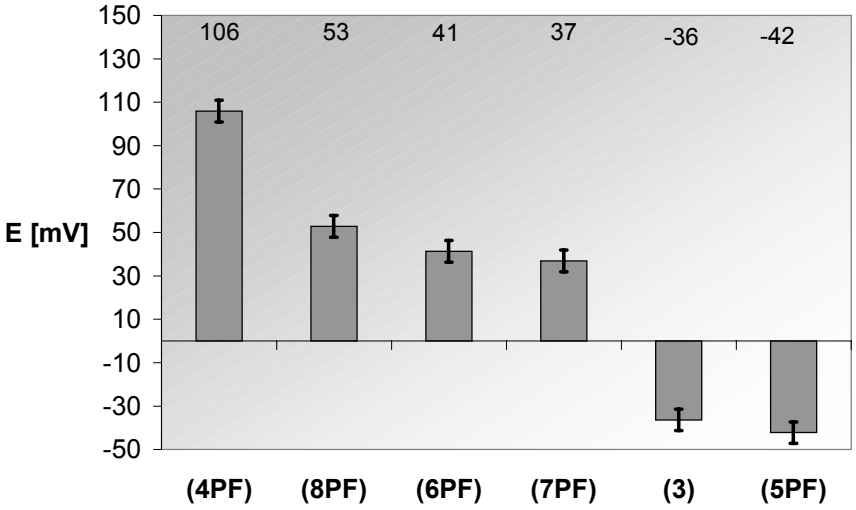


Abbildung 2-16: Auftragung der Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ der Ferroceneinheit gegen den Akzeptor

2.2.4 UV-vis-Spektroskopie

Die UV-vis-Spektroskopie stellt ein einfaches und schnelles Mittel zur ersten Abschätzung nichtlinear optischen Verhaltens dar und gewährt qualitativ Einsicht in die elektronische Struktur einer Verbindung. Sind die Dipolmomente eines Moleküls im Grund- bzw. Anregungszustand voneinander verschieden ($\mu_g \neq \mu_e$), so wird die Energiedifferenz zwischen den

beiden Zuständen durch die Polariät des Lösungsmittels beeinflußt[94]. Die Messung von Absorptionsspektren in unterschiedlichen Lösungsmitteln erlaubt über solvatochromes Verhalten Aussagen über Dipolmomente im Grund- und angeregten Zustand.

Wird die Absorptionsbande mit wachsender Lösungsmittelpolarität hypsochrom, also zu kleineren Wellenlängen, verschoben, spricht man von negativer Solvatochromie. Für ein Molekül mit polarem Grund- und unpolarerem angeregten Zustand wird der Grundzustand energetisch stärker abgesenkt als der Anregungszustand mit der Konsequenz einer größen Energiedifferenz zwischen den Zuständen. Umgekehrt wird eine bathochrome Verschiebung (oder Rotverschiebung) positive Solvatochromie genannt.

Eine Veränderung der elektronischen Eigenschaften einer potentiell nichtlinear optischen Substanz durch Modulation von Donor-, Akzeptor- oder Brückeneigenschaften macht sich im UV-vis-Spektrum bemerkbar.

NLO-Chromphore mit Metallocenyldonoren sind unter diesem Gesichtspunkt ausgiebig untersucht und theoretisch behandelt worden. Während *Marks* und *Ratner* das NLO-Verhalten hauptsächlich dem MLCT-Übergang zuschreiben[95], wurde von *Marder et al.* neben dem MLCT-Übergäng auch der LACT-Übergang als wesentlich für das NLO-Verhalten beschrieben[96].

Lösungen von unsubstituiertem Ferrocen weisen in einem Gemisch aus Diethylether, Isopentan und Ethanol im Volumenverhältnis von 5:5:2 zwei schwache Banden bei 325 und 440 nm auf, die d-d-Übergängen zugeschrieben werden[97]. Es handelt sich dabei um Übergänge aus den metallzentrierten Molekülorbitalen $1e_{2g}$ ($d(x^2\text{-}y^2)$, d(xy)) und $1a_{1g}$ ($d(z^2)$) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital ($2e_{1g}$, LUMO), das ebenfalls metallzentriert ist (d(xz), d(yz))[98].

Für **(3)** ist in MeOH lediglich eine Absorptionsbande bei 458 nm auflösbar. Der für Ferrocen bei 325 nm beobachtete Übergang ist von einem π-π^*-Übergang mit einem Maximum bei 295 nm überlagert. In CH_2Cl_2 erfolgten die Messungen wegen der Lösungsmittelabsorption nur bis 350 nm (Abbildung 2-17). Auch hier läßt sich nur eine Bande bei 456 nm auflösen. Die höherenergetischen Absorptionen um 380 nm sind als Schulter nur zu erahnen.

---

[94] C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in organic Chemistry* **1990**, 1st reprint of the 2nd ed., VCH Weinheim

[95] a) D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10338-10357; b) D. R. Kanis, P. G. Lacroix, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10089-10102; c) Ref. 10

[96] a) Ref 22; b) S. Barlow, H. E. Bunting, C. Ringham, J. C. Green, G. U. Bublitz, S. G. Boxer, J. Perry, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3715-3723

[97] M. Rosenblum, *Chemistry of the iron group metallocenes* **1965**, Wiley Interscience New York, Kap. 2

[98] Y. S. Sohn, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3603-3612

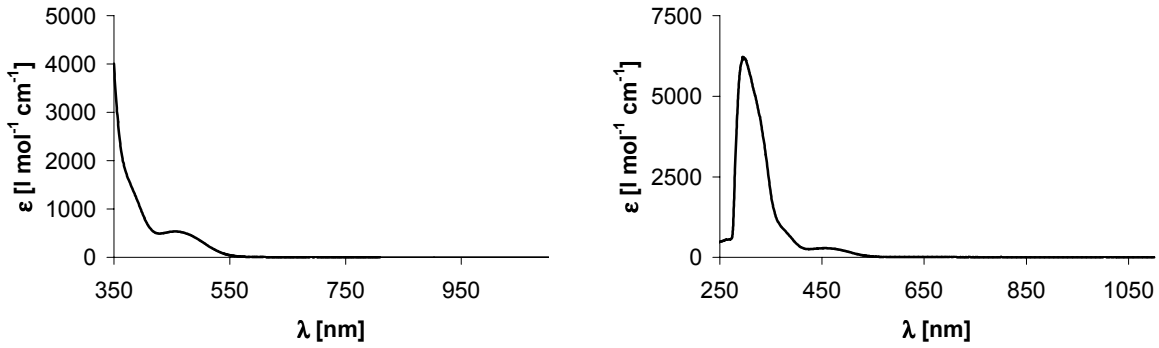


Abbildung 2-17: UV-vis-Spektrum von **(3)** in CH_2Cl_2 (links) und MeOH (rechts)

Die Koordination von Akzeptorfragmenten verändert das Aussehen der Spektren im wesentlichen nicht (Abbildung 2-18). Der π-π*-Übergang (der in der NLO-Literatur auch als LA-CT bezeichnet wird, da der Übergang von einem ligandenzentrierten Metallocenorbital in das akzeptorzentrierte Molekülorbital erfolgt) liegt im Prinzip unabhängig vom Akzeptor bei etwa 286 bis 304 nm (34.965 cm^{-1} bzw. 32.894 cm^{-1}). Da aufgrund apparativer Beschränkungen durch Absorption vieler Lösungsmittel unterhalb von 350 nm nur Messungen in MeOH möglich waren, erfolgten keine Untersuchungen solvatochromer Effekte für diesen Übergang.
Für den ML-CT-Übergang hingegen, der zwischen 433 und 463 nm beobachtet wird, werden etwas größere Unterschiede in Abhängigkeit zum Akzeptorfragment gefunden, allerdings läßt sich kein Trend erkennen. Auffällig ist die hypsochrome Verschiebung der ML-CT-Bande von 481 nm zu 433 nm bei der Oxidation von **(5)** zu **(5PF)** (Abbildung 2-19), die durch die energetische Absenkung der metallzentrierten Orbitale (e_{2g}, a_{1g}) erklärt werden kann.
Die ML-CT-Banden zeigen eine nur moderate Solvatochromie $\Delta\tilde{\nu}$ beim Übergang von CH_2Cl_2 (Dielektrizitätskonstante ε 9,1) zu MeOH (ε 32,6). Aufgrund des experimentellen Fehlers von +/- 1 nm sind diese jedoch zu klein, um Aussagen darüber zu treffen. In Tabelle 2.17 sind die UV-vis-Daten mit den entsprechenden Fehlern zusammengefaßt.

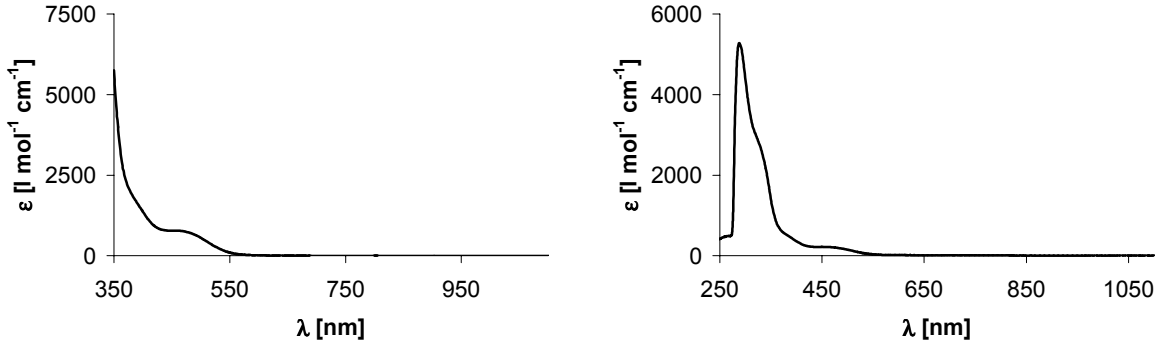


Abbildung 2-18: UV-vis-Spektrum von **(7PF)** in CH_2Cl_2 (links) und MeOH (rechts)

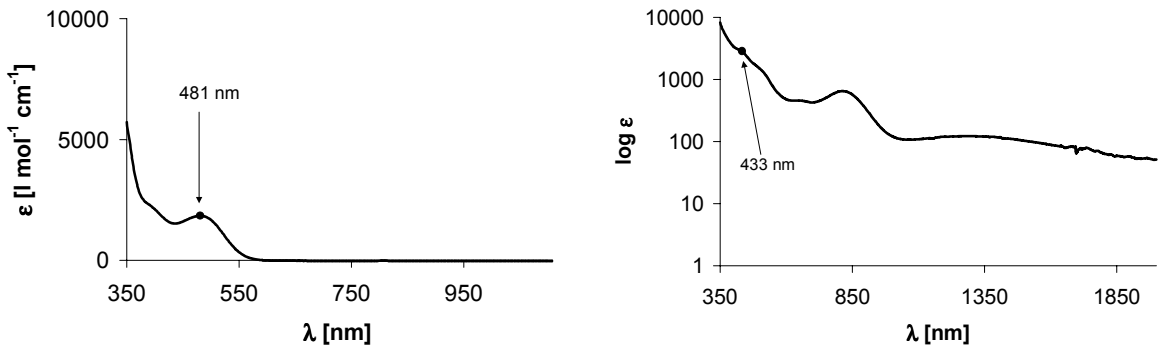


Abbildung 2-19: UV-vis-NIR-Spektrum von **(5)** (links) und **(5PF)** (rechts) in CH_2Cl_2

Tabelle 2.17: UV-vis-Daten

		π-π*-CT (LA-CT) λ_{max} [a] (ε) [b] $\tilde{\nu}_{max}$ [c]		ML-CT λ_{max} [a] (ε) [b] $\tilde{\nu}_{max}$ [c]	
	M'L' [d]	MeOH	CH_2Cl_2	MeOH	CH_2Cl_2
(3)	-	296 (6.000)	[e]	458 (290)	456 (540)
		33.784 +/- 115		21.834 +/- 48	21.930 +/- 49
(5)	[FeCp*]	296 (13.000)	[e]	477 (1355)	481 (1930)
		33.794 +/- 115		20.964 +/- 44	20.790 +/- 43
(5PF)	$[FeCp^*]^+$	304 (24.780)	[e]	428 [f] (3712, sh)	433 [f] (2850, sh)
		32.895 +/- 108		23.364 +/- 270	23.095 +/- 270
(6PF)	$[RhCp^*]^+$	293 (19.170)	[e]	[g]	[g]
		34.130 +/- 116			
(7PF)	$[IrCp^*]^+$	289 (5.271)	[e]	450 (220)	454 (780)
		34.602 +/- 120		22.222 +/- 49	22.026 +/- 48
(8PF)	$[RuBz]^+$	286 (3.758)	[e]	461 (190)	463 (960)
		34.965 +/- 122		21.602 +/- 47	21.598 +/- 42

a) in [nm]; experimenteller Fehler: +/- 1 nm; b) in [l mol^{-1} cm^{-1}]; c) in [cm^{-1}]; d) an **(3^-)** koordionierte Fragmente; e) außerhalb des Meßbereichs; f) experimenteller Fehler +/- 5 nm (Schulter); g) Absorptionsseitenbande (Schulter) nicht auflösbar.

Darüberhinaus weist das UV-Vis-Spektrum von **(5PF)** (Abbildung 2-19) einen Übergang bei 801 nm (ε 953) in CH_2Cl_2 bzw. 813 nm (ε 649) in MeOH auf. Dieser Übergang wird einem Übergang zwischen dem Ferroceniumzentrum und dem Naphthalingerüst zugeschrieben und

findet sich auch in α-Naphthylferroceniumion[39]. Schließlich läßt sich in **(5PF)** eine breite Absorption im NIR beobachten, die im folgenden Kapitel diskutiert wird.

2.2.5 Untersuchungen zur Ladungslokalisation in den Mixed-Valence-Komplexen auf unterschiedlichen Zeitskalen

2.2.5.1 Grundlagen[99]

Unter gemischtvalenten Komplexen (engl. mixed valence) versteht man mehrkernige Verbindungen, die ein Element in mehr als einer Oxidationsstufe enthalten. Das bekannteste Beispiel für einen gemischtvalenten Komplex ist *Berliner Blau*[100], das sich aus farblosen, wäßrigen Lösungen von Fe^{2+} und $Fe(CN)_6^{3-}$ herstellen läßt. Die tiefblaue Farbe geht auf einen lichtinduzierten Elektronentransfer von Fe^{II} auf Fe^{III} zurück. Dieser Metall-Metall-Übergang wird auch **I**nter**v**alence **C**harge **T**ransfer (IVCT) genannt. Die systematische Untersuchung von gemischtvalenten Systemen begann 1967-1970 durch *Hush*[101] sowie *Robin* und *Day*[102], die die physikalischen Eigenschaften der bis dahin bekannten gemischtvalenten Systeme sichteten und ein theoretisches Fundament zur Beschreibung der physikalischen Eigenschaften im Zusammenhang mit Elektronentransferreaktionen erarbeiteten. Von besonderem Interesse im Hinblick auf Elektronentransfermechanismen an dieser theoretischen Beschreibung war die Verknüpfung der optischen Anregungsenergie E_{op} mit der energetischen Barriere für thermischen Elektronentransfer ΔG_{th}^{*} im gleichen Material.

Unter der Annahme, daß ein Metallzentrum gekennzeichnet ist, kann zwischen den beiden Seiten eines Komplexes unterschieden werden. Die Energie eines Elektrons bzw. Lochs ist an beiden Stellen identisch, da die Konstitution auf beiden Seiten gleich ist. Die Gleichgewichtskonstante ist somit gleich eins ($\Delta G^{0} = 0$) und die beiden Spezies sind energetisch entartete elektronische Isomere, die in einer Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung ineinander übergehen können (Schema 2-35, Gl. 2-1).

---

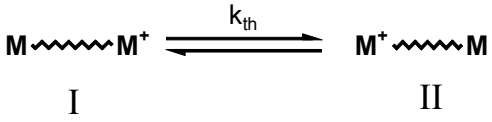
[99] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.,* **1983**, *30*, 1-73

[100] J. Woodward, *Philos. Trans. Roy. Soc. London,* **1724**, *33*, 15

[101] N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391-444

[102] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem*., **1967**, *10*, 247-422

$$k_{th} = \kappa \nu_n e^{\left(\frac{-\Delta G^*_{th}}{RT}\right)} \qquad \textbf{(Gl. 2-1)}$$



Schema 2-35

κ ist der sogenannte Adiabazitätsfaktor oder Transferkoeffizient und ν_n der Kernfrequenzfaktor ((0,5 - 10)·$10^{12}$$s^{-1}$) bei 25°C. Obwohl keine Änderung der freien Energie beim Elektronentransfer auftritt, so ist doch eine Aktivierungsbarriere ΔG^*_{th} zu überwinden. Dies verdeutlicht die in Abbildung 2-20 gezeigte Auftragung der potentiellen Energie gegen die Kernkonfiguration.

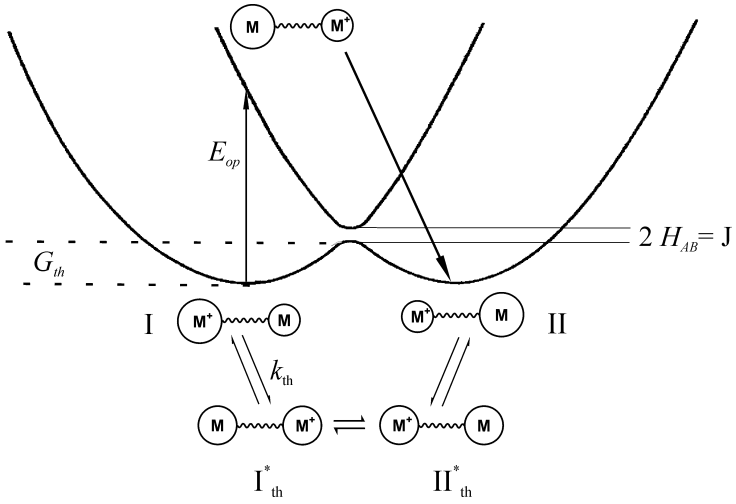


Abbildung 2-20: Thermischer und optischer Elektronentransfer in symmetrischen binuklearen gemischtvalenten Komplexen; Auftragung der potentiellen Energie gegen die Kernkonfiguration; M: neutrales Metallzentrum; M^+: kationisches Metallzentrum; I, II: elektronische Isomere, die unter Annahme einer Kennzeichnung der Metallzentren unterscheidbar sind; I^*_{th}, II^*_{th}: thermisch angeregte Zustände der elektronischen Isomere;

Als Konsequenz unterschiedlicher innerer (Metall-Ligand-Bindungslängen, Kraftkonstanten) und äußerer (Solvatationssphäre) Umgebungen für M und M^+ ist ein Elektronentransfer mit Veränderungen der Kernpositionen relativ zur Umgebung verbunden, die auf einer Zeitskala von 10^{-13} s erfolgen. Die Zeitskala des Elektronentransfer liegt im Gegensatz dazu bei 10^{-15} s (*Franck-Condon*-Prinzip). Dies führt zur erwähnten Aktivierungsenergie ΔG^*_{th}. Dabei geht dem thermischen Elektronentransferschritt im Gegensatz zum optischen Transfer eine Umorientierung der Liganden und Solvensmoleküle voraus. Die Energiedifferenz zwischen den

beiden Potentialhyperflächen der elektronischen Isomere I und II beträgt am Überschneidungspunkt 2 H_{AB}. Die elektronische Kopplung 2 H_{AB} wird auch als Kopplungsparameter J bezeichnet[103].

Der Adiabazitätsfaktor oder Transferkoeffizient κ stellt die Wahrscheinlichkeit für Elektronentransfer am Überschneidungspunkt zweier Energieprofilflächen dar, d.h., ob das Elektronen auf der einen Potentialfläche bleibt oder in die andere überwechselt (Abbildung 2-21).

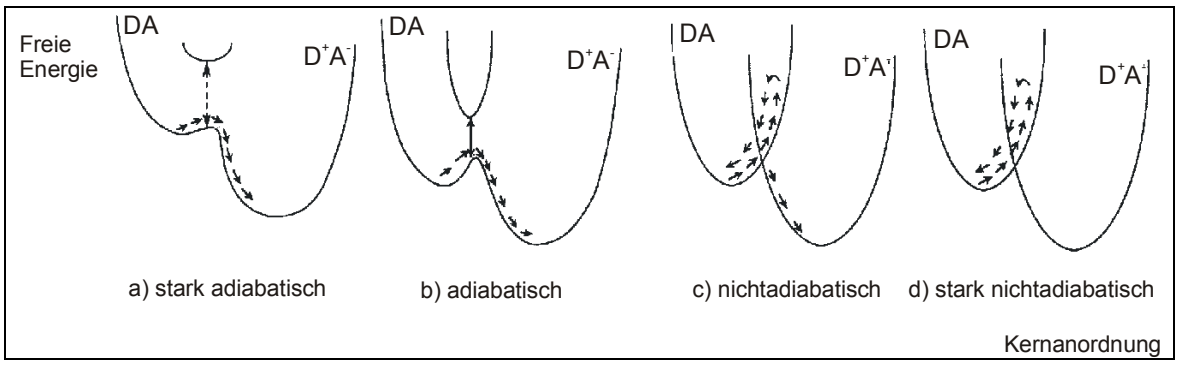


Abbildung 2-21: ET-Potentialflächen als Funktion der Adiabazität am Beispiel eines D-A-Komplexes[104]

Ist $\kappa = 1$, kann der Elektronentransfer zwischen den Spezies I^*_{th} und II^*_{th} entlang des in Abbildung 2-21a,b skizzierten Potentialverlaufs erfolgen, der Prozeß wird nach *Marcus*[105] als adiabatischer Prozeß bezeichnet. Ist $\kappa < 1$ (Abbildung 2-21 c,d) verläuft der Elektronentransfer nicht adiabatisch, d.h., der thermische Elektronentransfer verläuft nicht nach diesem Mechanismus. Der Transfer erfolgt stattdessen horizontal durch einen Tunnel-Prozeß zwischen den Potentialwänden durch überlappende Schwingungsniveaus und kann selbst bei sehr tiefen Temperaturen (4,2 K) sehr schnell ($10^{12}s^{-1}$) erfolgen[104].

Der optische Elektronentransfer (Abbildung 2-20, E_{op}) erfolgt ohne vorherige Umorientierung und ist durch Absorption von Licht der entsprechenden Wellenlänge ν mit $E_{op} = h\nu$ möglich. Dieser Übergang ist der bereits erwähnte IVCT.

Nach *Robin* und *Day*[102] lassen sich drei Klassen von gemischtvalenten Verbindungen unterscheiden.

---

[103] M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev*., **1995**, 121-134

[104] D. Astruc, *Electron transfer and radical processes in transition metal chemistry*, **1995**, VCH Publishers, Inc. New York, 14

[105] a) R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1964**, *15*, 155; b) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **1956**, *24*, 966 und 979

- Klasse I: die Wechselwirkung zwischen M und M^+ ist so schwach, daß nur die Eigenschaften der isolierten mononuklearen M und M^+-Komplexe beobachet werden, die Ladung ist lokalisiert (Abbildung 2-22a). H_{AB} ist null.
- Klasse III: die Wechselwirkung zwischen M und M^+ ist so stark, daß die Ladung über beide Metallzentren delokalisiert ist und nur die neuen Eigenschaften der $(M\text{-}M)^+$-Einheit beobachtet werden. H_{AB} entspricht in etwa der optischen Anregungsenergie. (Abbildung 2-22c).
- Klasse II stellt den Zwischenfall dar. Die Komplexe zeigen sowohl Charakteristika der isolierten mononuklearen M und M^+-Fragmente als auch Delokalisierungscharakteristika abhängig von der Zeitdomäne der Untersuchungsmethode (Abbildung 2-22b).

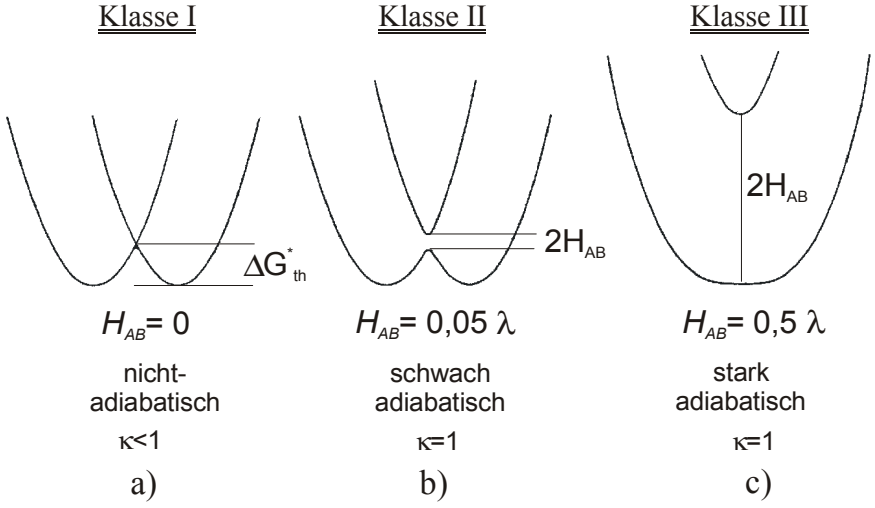


Abbildung 2-22: Klassifizierung nach Robin und Day;
Potentielle Energie vs. Kernanordnung für einen symmetrischen, gemischtvalenten Komplex als Funktion von λ (Reorganisationsenergie)und H_{AB}[99]

Unter der Voraussetzung, daß die thermische Anregungsenergie ΔG^*_{th} und die elektronische Kopplung H_{AB} sehr klein sind, sind die themische und die optische Elektronentransferenergie für symmetrische Spezies durch den Faktor vier miteinander verknüpft. Dies ist der Fall bei Verbindungen der Klasse I oder schwach gekoppelten Klasse II-Systemen. Die Größe λ ist die Reorganisationsenergie.

$$E_{op} = \lambda = 4E_{th} \qquad \textbf{(Gl. 2-2)}$$

Mit wachsender elektronischer Kopplung H_{AB} sinkt die thermische Anregungsenergie.

$$E_{th} = (\lambda / 4) - H_{AB} \qquad \textbf{(Gl. 2-3)}$$

Bei sehr großer Kopplung H_{AB} weist die untere Potentialfläche keine zwei Minima mehr auf, das einzelne Minimum entspricht der delokalisierten Spezies $(M\sim\sim\sim M)^+$ (Abbildung 2-22c).

2.2.5.2 Analyse von Intervalenzspektren

Die optische Intervalenz-Charge-Transfer-Bande stellt ein einfaches und nützliches Mittel zur Unterscheidung zwischen Klasse II- und III-Systemen auf der NIR-Zeitskala (10^{-13}s) dar[104]. Die Halbwertsbreite der IVCT-Bande dient dabei als Unterscheidungsmerkmal. Ist die gemessene Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}(obs)$ größer oder gleich der nach Gl. 2-4 aus dem Bandenmaximum $\tilde{\nu}_{\max}$ berechneten Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}(calc)$, so gehört der gemischtvalente Komplex zur Klasse II. Komplexe der Klasse III zeigen deutlich schmalere Banden[99].

$$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}(calc) = [2310 \cdot \tilde{\nu}_{\max}]^{1/2}\, cm^{-1} \qquad \textbf{(Gl. 2-4)}$$

Bei nicht vollständig delokalisierten Systemen läßt sich aus dem Intervalenz-Spektrum die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers ermitteln. Generell sind Elektronentransferraten wegen ihrer hohen Geschwindigkeit sehr schwierig experimentell zu erfassen. Ferner erschweren die präexponentiellen Faktoren κ und ν_n die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k_{th} nach Gl. 2-1. Gemäß der *Hush*-Theorie, die für hohe Temperaturen (RT) gültig ist und sowohl *inner-sphere*- als auch Solvensbeiträge berücksichtigt, läßt sich ΔG^*_{th} in Gl. 2-1 durch die optische Transferenergie E_{op} ersetzen (Gl. 2-5).

$$k_{th} = \kappa\nu_n e^{\left(\frac{-E_{op}}{4RT}\right)} \qquad \textbf{(Gl. 2-5)}$$

In asymmetrischen Systemen muß zusätzlich eine thermodynamische Barriere ΔG^0 überwunden werden (Abbildung 2-23; die Abbildung zeigt die Potentialkurven für die drei Klassen nach *Robin* und *Day* für asymmetrische gemischtvalente Komplexe). Die freie Energie ΔG^0 ist somit ungleich null und muß berücksichtigt werden[106].

$$E_{op} = \lambda + \Delta G^0 \qquad \textbf{(Gl. 2-6)}$$

ΔG^0 läßt sich aus der Differenz der Halbstufenpotentialdifferenzen $\Delta(\Delta E_{1/2})$ zwischen den beiden Reduktionspotentialen der jeweiligen symmetrischen Spezies, aus denen das gemischte Dimer zusammengesetzt ist, erhalten[99]. Im Falle von **(5PF)** gilt also:

---

[106] Ref. 104, S. 34

$$\Delta(\Delta E_{1/2}) = \Delta E_{1/2}(1,8-\{Fe(C_5H_5)_2\}C_{10}H_6) - \Delta E_{1/2}(1,8-\{Fe(C_5Me_5)_2\}C_{10}H_6) = \Delta G^0 \quad \textbf{(Gl. 2-7)}$$

Da die Verbindung [1,8-{$Fe(C_5Me_5)_2$}$C_{10}H_6$] nicht bekannt ist, wird ΔG^0 näherungsweise aus den Halbstufenpotentialdifferenzen $\Delta(\Delta E_{1/2})$ von **(4PF)** und **(5PF)** bestimmt.

$$\Delta G^0 = \Delta(\Delta E_{1/2}) = \Delta E_{1/2}(\textbf{(5PF)}) - \Delta E_{1/2}(\textbf{(4PF)}) = \Delta G^0_{asymm} - \Delta G^0_{symm} \quad \textbf{(Gl. 2-8)}$$

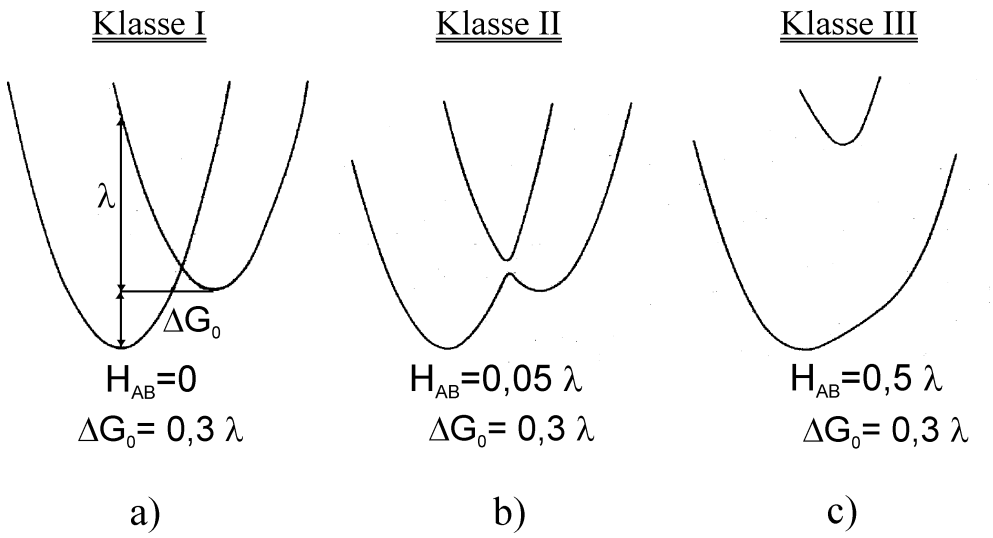


Abbildung 2-23: Potentielle Energie vs. Kernanordnung für einen dissymmetrischen gemischtvalenten Komplex als Funktion von λ und H_{AB}[99];

Damit ergibt sich als modifizierte *Hush*-Gleichung[104]:

$$\Delta G^*_{th} = E_{th} = \frac{E^2_{op}}{4(E_{op} - (\Delta G^0_{asymm} - \Delta G^0_{symm}))} \quad \textbf{(Gl. 2-9)}$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_{th} kann dann abgeschätzt werden.

$$k_{th} = \kappa\nu_n e^{\left(\frac{-\Delta G^*_{th}}{RT}\right)} = \kappa\nu_n \exp\left(\frac{E^2_{op}}{4(E_{op} - (\Delta G^0_{asymm} - \Delta G^0_{symm}))}\right) \quad \textbf{(Gl. 2-10)}$$

Darüber hinaus kann durch Ermittlung von Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$, Absorptionsmaximum $\tilde{\nu}_{max}$ (jeweils in cm^{-1}) sowie Extinktionskoeffizient ε_{max} der Intervalenzbande der elektronische Delokalisierungsgrads α bestimmt werden (Gl. 2-9), der durch Multiplikation mit $\tilde{\nu}_{max}$ (in cm^{-1}) die Größe der elektronischen Kopplung H_{AB} (Gl.2-10) zwischen den Metallzen-

tren ergibt, die in Einheiten von cm^{-1} angegeben wird. Zur Berechnung ist der Metall-Metall-Abstand in Å aus Röntgendaten oder aus Geometrieberechnungen nötig.

$$\alpha^2 = 4{,}2 \cdot 10^{-4} \frac{\varepsilon_{max} \Delta\tilde{\nu}_{1/2}}{\tilde{\nu}_{max} r^2} \qquad \textbf{(Gl. 2-11)}$$

$$H_{AB} = 2{,}05 \cdot 10^{-2} \left[\frac{\varepsilon_{max} \Delta\tilde{\nu}_{1/2}}{\tilde{\nu}_{max} r^2} \right]^{1/2} \tilde{\nu}_{max} \qquad \textbf{(Gl. 2-12)}$$

Wenn die Beziehung Gl. 2-13 erfüllt ist, verläuft die Reaktion adiabatisch und $\kappa = 1$. Ist dies nicht der Fall, verläuft die Reaktion nicht adiabatisch und κ ist gegeben durch Gl. 2-14.

$$4{,}6 \cdot 10^{-3} H_{AB}^2 \sqrt{\tilde{\nu}_{max}} > 1 \qquad \textbf{(Gl. 2-13)}$$

$$\kappa = \frac{2\left\{1 - \exp\left(-2{,}3 \cdot 10^{-3} H_{AB}^2 \sqrt{\tilde{\nu}_{max}}\right)\right\}}{2 - \exp\left(-2{,}3 \cdot 10^{-3} H_{AB}^2 \sqrt{\tilde{\nu}_{max}}\right)} \qquad \textbf{(Gl. 2-14)}$$

In Tabelle 2.18 sind die optischen Parameter aus den Intervalenzspektren von **(4PF)** und **(5PF)** zusammengefaßt.

Der Vergleich der beiden Intervalenzspektren zeigt, daß sowohl der unsymmetrische **(5PF)** als auch der symmetrische **(4PF)** gemischtvalente Komplex entsprechend Gl. 2-4 zur Klasse II nach *Robin* und *Day* gezählt werden können. Die elektronische Kopplung ist für **(5PF)** mit 209,3 cm^{-1} (α: 0,027) verhältnismäßig klein und für den symmetrischen Fall **(4PF)** mit 238,3 cm^{-1} (α: 0,036) nur unwesentlich größer. Im Vergleich dazu werden für die Monokationen von Biferrocen, 1,2-Diferrocenylethen[107] und 1,4-Diferrocenylbenzol[108] für H_{AB} Werte von 500, 514 bzw. 510 cm^{-1} angegeben.

In monooxidierten Ferrocenderivaten, die wie $[Fc_2CH_2]^+$ durch gesättigte Kohlenwasserstoffbrücken verbrückt sind, werden keine NIR-Banden beobachtet. Dennoch weist $[Fc_3CH]^+$ eine Absorption im NIR auf, da durch die gespannte Konformation die Ferroceneinheiten deutlich näher zueinander stehen als in$[Fc_2CH_2]^+$. Die elektronische Kopplung H_{AB} ist mit 33 cm^{-1} jedoch sehr klein[107].

Die elektronische Kopplung ist somit bei konjugativer Wechselwirkung in Biferrocenen größer als bei der Wechselwirkung durch den Raum (*through space*), wenngleich die elektroni-

---

[107] F. Delgado-Pena, D. R. Talham, D. O. Cowan, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *253*, C43-C46

[108] C. Patoux, C. Coudret, J.-P. Launey, C. Joachim, A. Gourdon, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5037-5049

sche Kopplung im Creutz-Taube-Ion (Abbildung 2-24) mit 3300 cm^{-1} wesentlich größer ist[109].

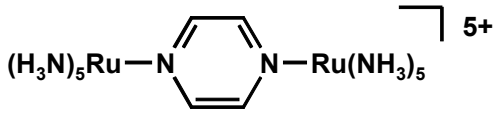


Abbildung 2-24: Creutz-Taube-Ion

Tabelle 2.18: Optische Parameter aus den Intervalenzspektren von **(4PF)** und **(5PF)**

	(4PF) [39]	**(5PF)**
$\tilde{\nu}_{max}$ [cm^{-1}]	6667	7788
$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}(obs)$ [cm^{-1}]	4300	4658
$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}(calc)$ [cm^{-1}]	3924	4241
r [Å]	6,513	6,519
H_{AB} [cm^{-1}]	238,3	209,3
α	0,036	0,027
$4{,}6\cdot10^{-3} H_{AB}^2 \sqrt{\tilde{\nu}_{max}}$	21334	17784
κ	1	1
ν_n [s^{-1}] (bei 25°C)	$6\cdot10^{11}$ a)	$6\cdot10^{11}$ a)
$E_{op} = \tilde{\nu}_{max}$ [kJ mol^{-1}]	79764	93180
ΔE^0	204,0 mV	436,7 mV
	19,68 kJ/mol	42,13 kJ/mol
$\Delta G^0_{asym} - \Delta G^0_{symm}$ [kJ mol^{-1}]	-	22,49
$\Delta G^*_{th} = E_{th} = \frac{E_{op}^2}{4(E_{op} - \Delta G^0)}$ [kJ mol^{-1}]	19,94	30,69
k_{th} [s^{-1}]	**$1{,}9\cdot10^8$**	**$2{,}5\cdot10^6$**

a) Ref. [104]; $5\cdot10^{12}$ s^{-1} in Ref. [99]

Wie erwartet ist das Maximum der IVCT-Bande im asymmetrischen Komplex **(5PF)** zu höheren Energien verschoben, was sowohl für Biferrocene mit unterschiedlichem Alkylierungsgrad als auch für gemischtvalente Komplexe mit unterschiedlichen Metallen des Typs $[(2,2'\text{-Bipyridyl})_2ClRu(4,4'\text{-bipyridyl})OsCl(2,2'\text{-Bipyridyl})_2]^{3+}$ beobachtet wurde und auf die ther-

[109] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1086

modynamische Barriere zurückzuführen ist[110]. Die Geschwindigkeitskonstante k_{th} des Elektronentransfers läßt sich nur grob nach Gl. 2-1 bzw. Gl. 2-8 abschätzen, da es insbesondere für den Kernfrequenzfaktor ν_n unterschiedliche Werte in der Literatur gibt und die Bestimmung dieses Faktors auf der Kenntnis der relativen Beiträge der inneren und äußeren Koordinationssphäre zur Aktivierungsbarriere ΔG_{th}^{*} beruht. Dennoch sind die beiden Gleichungen Gl. 2-1 bzw. Gl. 1-8 von Nutzen, da sich mit ihnen zumindest die relativen Elektronentransfergeschwindigkeitskonstanten vergleichen lassen. Der Elektronentransfer im symmetrischen Komplex **(4PF)** ist somit um rund zwei Größenordnungen schneller als im unsymmetrischen Pentamethylcyclopentadienyl-Komplex **(5PF)**. Durch Anwendung verschiedener physikalischer Meßmethoden, die mit unterschiedlicher zeitlicher Auflösung arbeiten, ist es möglich, die Größenordnungen der Elektronentransfergeschwindigkeitskonstanten k_{th} zu bestätigen[111].

2.2.5.3 Stabilität der gemischtvalenten Komplexe

Das gemischtvalente System [Fe(II)Fe(III)] in **(4PF)** und **(5PF)** kann in [Fe(II)Fe(II)] und [Fe(III)Fe(III)] disproportionieren.

$$[\text{Fe(II)-Fe(II)}] + [\text{Fe(III)-Fe(III)}]^{2+} \underset{}{\overset{K_c}{\rightleftharpoons}} 2\ [\text{Fe(II)-Fe(III)}]^{+} \qquad \textbf{(Gl. 2-15)}$$

Das Gleichgewicht der Reaktion liegt dabei deutlich auf der rechten Seite und die Stabilität des gemischtvalenten Zustands läßt sich durch die Komproportionierungskonstante K_c der Reaktion ausdrücken. Sie läßt sich aus der Differenz der beiden Halbstufenpotentiale $E_{1/2}(II,II)\rightarrow(II,III)$ und $E_{1/2}(II,III)\rightarrow(III,III)$ berechnen[112].

$$K_c = 10^{\Delta E / 59mV} \qquad \textbf{(Gl. 2-16)}$$

Für den unsymmetrischen Komplex **(5PF)** ergibt sich aus Gl. 2-14 mit ΔE^0 = 437 mV eine Komproportionierungskonstante K_c von $2{,}5\cdot10^7$, für den symmetrischen Komplex **(4PF)** ist K_c mit $2{,}9\cdot10^3$ (ΔE^0 = 204 mV) vier Größenordnungen kleiner. **(4PF)** liegt im Gleichgewicht zu

---

[110] a) C. Levanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, M. J. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2964; b) K. A. Goldsby, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3002

[111] S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 637-669

[112] W. Kaim, A. Klein, M. Glöckle, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 755-763

etwa 2,9 ‰ in disproportionierter Form vor und hat damit einen etwa 10^4fach höheren Anteil an disproportionierter Form als **(5PF)**.

2.2.5.4 IR-Spektroskopie von (4PF) und (5PF)

Die Infrarotspektroskopie mit ihrer Zeitdomäne von 10^{-11} bis 10^{-12}s stellt eine sehr schnelle Methode zur Untersuchung der Ladungsdelokalisation dar. Gemischtvalente Verbindungen mit Elektronentransfergeschwindigkeiten in dieser Größenordnung werden als IR-delokalisiert oder synonym als komplett delokalisiert bezeichnet. In vollständig delokalisierten Komplexen werden nicht mehr die jeweiligen charakteristischen Banden der separaten Metallocen$^{[0]}$- und Metallocenium$^{[1+]}$-einheiten beobachtet wie bei IR-lokalisierten Komplexen, sondern es tauchen vielmehr neue Banden auf, die einem gemittelten Oxidationszustand (Metallocen)$^{[0,5+]}$ entsprechen.

Indikativ ist in Ferrocen die senkrechte C-H-Biegeschwingung (δ(C-H$\perp$)) bei 815 cm^{-1}, bei Ferrocenium ist diese Bande zu 850 cm^{-1} verschoben. Treten beide Banden gemeinsam im IR-Spektrum eines gemischtvalenten Ferrocenkomplexes auf, so ist dies ein Indiz für Lokalisation der Ladung. Für das literaturbekannte Tetrafluoroboratsalz **(4BF)** von **(4PF)** ist das der Fall (Abbildung 2-25)[39]. In delokalisierten Systemen hingegen findet man für die senkrechte C-H-Biegeschwingung (δ(C-H$\perp$)) nur noch eine neue Bande bei etwa 830 cm^{-1} wie in [2.2]Ferrocenophan-1,13-diin-triiodid[113].

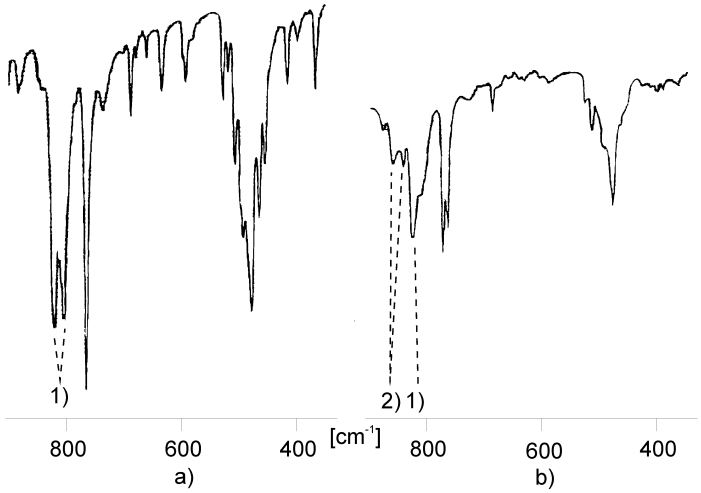


Abbildung 2-25: IR-Spektrum von **(4)** (a) und **(4BF)** (b)[39];
1) δ(C-H$\perp$) von FcH bei 810 cm^{-1}, 2) δ(C-H$\perp$) von FcH$^+$ bei 850 cm^{-1}

[113] J. A. Kramer, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 3330-3337

Im IR-Spektrum von **(5PF)** (Abbildung 2-26) ist der charakteristische Bereich der senkrechten C-H-Biegeschwingung um 800 bis 850 cm^{-1} durch die starke Absorption der P-F-Valenzschwingung überdeckt. Charakteristisch ist jedoch das Auftreten einer Bande der C-CH_3-Biegeschwingung bei 1389 cm^{-1} zusätzlich zur Bande bei 1381 cm^{-1}. In der neutralen Verbindung **(5)** wird nur eine Bande bei 1377 cm^{-1} beobachtet. In Cp*FeCp wird die CH_3-Biegeschwingung bei 1376 cm^{-1} beobachtet[114]. Das Auftreten zweier Banden spricht deshalb für eine Lokalisation der Ladung auf der IR-Zeitskala, was aufgrund der Ergebnisse aus dem NIR-IVCT-Spektrum auch zu erwarten ist.

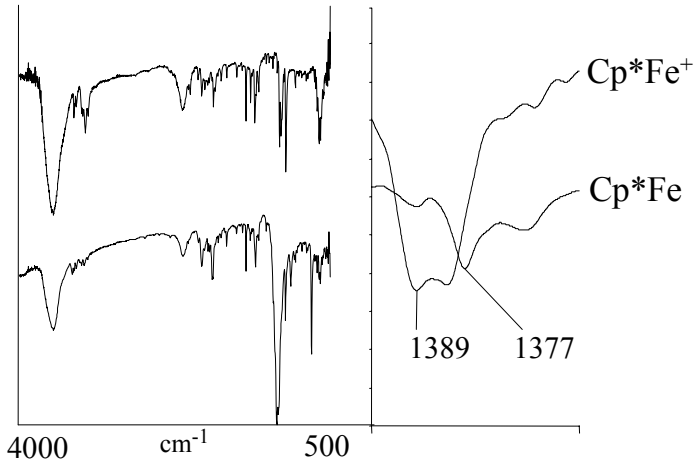


Abbildung 2-26: IR Spektrum von **(5)** (oben) und **(5PF)** (unten)

2.2.5.5 ESR-Spektroskopie

Idealerweise sollten für die Messung von Elektron-Spin-Resonanz-Spektren (ESR) die paramagnetischen Spezies einen nichtentarteten elektronischen Grundzustand sowie Kerne, zu denen Hyperfeinkopplung beobachtet werden kann, besitzen.
Ferrocenium zeigt ein breites anisotropes Spektrum, das durch den Spin von I=0 des Eisenkerns keine Hyperfeinkopplung aufweist[115]. Darüberhinaus führt die elektronisch degenerierte Konfiguration des elektronischen Grundzustands $^2E_{2g}$ $[(e_{2g})^3(a_{1g})^2]$ zu einem Orbitalbeitrag zum magnetischen Moment, was sich in einer schnellen Spin-Gitter-Relaxation und somit

[114] L. Philips, A. R. Lacey, M. K. Cooper, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1383

[115] F. E. Mabbs, D. Collison, *Electron paramagnetic resonance of d transition metal complexes* **1992**, Elsevier Amsterdam (Studies in Inorganic Chemistry 16), 229

in sehr breiten ESR-Signalen äußert[116]. Ein direkter Beweis der schnellen Relaxation bei Raumtemperatur ist die Möglichkeit der Messung von ^{1}H-NMR-Spektren von Ferrocenium in Lösung (Kapitel 2.2.5.7)[117]. Dennoch lassen sich von ferroceniumhaltigen Systemen ESR-Spektren in Lösung aufnehmen, wenn durch genügend tiefe Temperaturen die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 hinreichend groß wird[116, 118].

Von **(4PF)** und **(5PF)** lassen sich bei 100 K ESR-Spektren in Aceton-d_6 aufnehmen, die das für Ferroceniumsysteme typische Muster aus zwei Signalen zeigen (Abbildung 2-27). In einem Gemisch aus DMF/$CHCl_3$ hingegen läßt sich selbst das größere Signal nur unzulänglich auflösen.

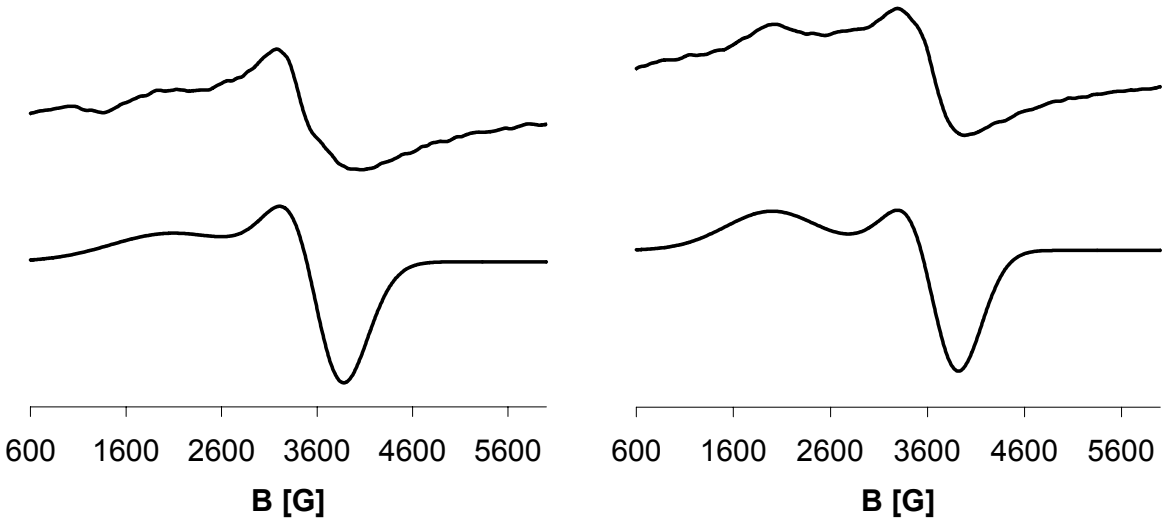


Abbildung 2-27: ESR-Spektren von **(4PF)** und **(5PF)** in Aceton-d_6
(oben: experimentelles Spektrum, unten: simuliertes Spektrum)

Durch Simulation[119] lassen sich aus den ESR-Spektren die anisotropen g-Werte (g_{II}, $g_{\perp}$) ermitteln. Delokalisation auf der ESR-Zeitskala ($10^9 - 10^{10}$ s^{-1}) äußert sich in einer sehr kleinen g-Anisotropie ($\Delta g = g_{II} - g_{\perp}$)[111]. Sie beträgt im Biferrocenyleniumpentaiodid $[Fv_2Fe_2]I_5$ (Pulver) lediglich $\Delta g = 0{,}34$, während sie im Mößbauer-lokalisierten Biferroceniumtriodid $[Fv(FeCp)_2]I_3$ eine Differenz von $\Delta g = 1{,}86$ aufweist[120].

---

116 R. Prins, *Mol. Physics*, **1970**, *19*, 603-620

117 a) H. P. Fritz, H. J. Keller, K. E. Schwarzhans, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, *7*, 105-111; b) ibid **1966**, *6*, 652-659

118 R. Prins, A.R. Korswagen, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *25*, C74-C76

119 WIN EPR Simfonia V 1.25, Bruker Analytische Meßtechnik GmbH

120 W. H. Morrison, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2331-2346

Für **(4PF)** und **(5PF)** zeigt die g-Anisotropie von $\Delta g = 1{,}45$ bzw. $\Delta g = 1{,}55$ die Lokalisation der Ladung auf der ESR-Zeitskala an (Tabelle 2.19).

Tabelle 2.19: g-Werte aus ESR-Experiment

	(4PF)	**(5PF)**
g_{II}	3,30	3,35
$g_{\perp}$	1,85	1,80
Δg	1,45	1,55

2.2.5.6 *Mößbauer-Spektroskopie*[121]

Die ^{57}Fe-Mößbauerspektroskopie hat sich als Untersuchungsmethode fester, eisenhaltiger Systeme etabliert. Es handelt sich dabei um Resonanzabsorption von γ-Strahlen durch Atomkerne. Die γ-Quanten werden beim Übergang eines angeregten Kernzustands (Quelle) in den Grundzustand emittiert und können von einem gleichen Kern im Grundzustand (Absorber) absorbiert werden (Abbildung 2-28).

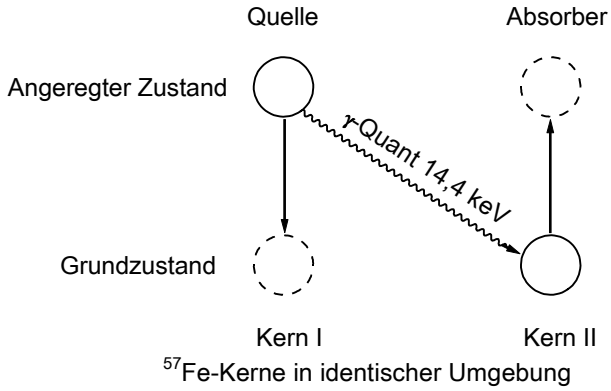


Abbildung 2-28: Kernresonanz von ^{57}Fe

Allerdings läßt sich die Resonanz nur beobachten, wenn diese rückstoßfrei erfolgt. D. h. der bei der Emission auf die Quelle übertragene Rückstoßimpuls und ebenso der bei Absorption des γ-Quants übertragene Impuls sind energetisch mit $2 \cdot 10^{-3}$ eV um Größenordnungen größer als die Linienbreite des Resonanzübergangs mit $7 \cdot 10^{-9}$ eV[122]. R. Mößbauer erkannte 1958, daß die Resonanzabsorption dann beobachtet werden kann, wenn die beteiligten emittieren-

[121] A. Riedel, *Anorganische Chemie* **1990**, 2., verb. Aufl., 592-595

[122] H. H. Perkampus, *Lexikon Spektroskopie* **1990**, VCH Weinheim, 442

den und absorbierenden Atome in einen Festkörper eingebaut werden und der Rückstoßimpuls auf den gesamten Festkörper übertragen wird. Auch an gefrorenen Lösungen wurden bereits Mößbauer-Untersuchungen erfolgreich durchgeführt[123].

Ist die Energiedifferenz zwischen angeregtem Zustand der Quelle und Grundzustand des Absorbers nicht genau gleich, erfolgt keine Resonanz. Durch Zuführung von Dopplerenergie zum γ-Quant kann jedoch die Resonanzbedingung hergestellt werden. Dazu wird die Quelle mit einer Geschwindigkeit zwischen –10 und +10 mm/s bewegt, was einer zusätzlichen Energie des γ-Quants von $5{,}8 \cdot 10^{-8}$eV entspricht. Die Auftragung der Transmission gegen die Vorschubgeschwindigkeit ergibt dann das Mößbauer-Spektrum, das für ^{57}Fe typischerweise aus einem Dublett besteht. Die Energie, um die das Zentrum des Dubletts relativ zum Standard (^{57}Fe-Folie) verschoben ist, heißt Isomerieverschiebung δ, die Aufspaltung zwischen den Peaks wird Quadrupolaufspaltung ΔE_q genannt.

Das Mößbauerspektrum von **(5PF)** besteht aus zwei sich überlagernden Dubletts (Abbildung 2-29), δ und ΔE_q entsprechen nahezu denen von **(4BF)** (Tabelle 2.20)[59]. Wenngleich der Einfluß des Anions auf den Elektronentransfer im festen Zustand einen nicht unerheblichen Einfluß haben kann wie beim Übergang vom 1,1'-Diethylbiferroceniumtriiodid zum entsprechenden Pikrat[124], so ist aufgrund der Ähnlichkeit von BF_4^- und PF_6^- davon auszugehen, daß kein wesentlicher Unterschied zwischen dem literaturbekannten **(4BF)** und dem im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten **(4PF)** besteht.

[123] A. Vértes, D. L. Nagy (Hrsg.), *Mößbauer spectroscopy of frozen solutions* **1990**, Akadémiai Kiadó Budapest

[124] T. Y. Dong, C. C. Schei, T. L. Hsu, S. L. Lee, S. J. Li, *Inorg. Chem* **1991**, *30*, 2457-2462

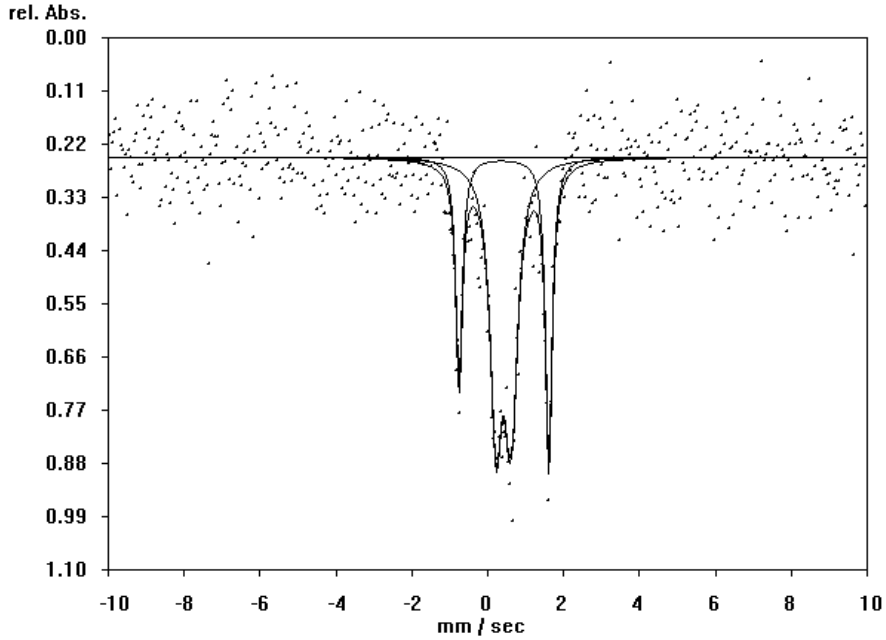


Abbildung 2-29: Mößbauerspektrum von **(5PF)**

Die Überlagerung zweier Dubletts spricht für die gleichzeitige Anwesenheit von Fe(II) und Fe(III)-Kernen in **(5PF)** und zeugt somit von einer Lokalisation auf der Mößbauerzeitskala (10^7 bis 10^8 s^{-1})[111]. Die Elektronentransferrate ist kleiner als 10^{-7} bis 10^{-8} s^{-1}. Ferrocene und Ferroceniumionen weisen zwar nahezu identische Isomerverschiebungen von etwa 0,45 mm/s auf, die Quadrupolaufspaltungen unterscheiden sich jedoch mit etwa 2,42 mm/s für Ferrocene und 0-0,1 mm/s für Ferroceniumionen deutlich voneinander. Liegt auf der Mößbauerzeitskala eine Delokalisation vor, so wird nur ein einzelnes Dublett beobachtet mit gemittelten Parametern wie beispielsweise im 1,1'-Diiodobiferroceniumoctaiodid (δ: 0,51 mm/s, ΔE_q: 1,44 mm/s)[125].

Tabelle 2.20: Daten aus Mößbauer-Untersuchungen

	(5PF)		**(4BF)**[59]		**$Fe(C_5H_5)_2$**[126]	**$Fe(C_5H_5)_2^+$**
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)
δ [mm/s]	0,43	0,47	0,45	0,42	0,44	0,56 [126]
ΔE_q [mm/s]	2,34	0,39	2,37	0,42	2,34	0-0,1[111]

[125] T. Y. Dong, D. N. Hendrickson, C. G. Pierpoint, M. F. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 963

[126] *Gmelin, Handbuch der Anorg. Chem.* **1974**, Ergänzungswerk z. 8. Aufl., Band 14, Eisenorganische Verbdg. Teil A, Ferrocen 1, S.49, 202

Die Lokalisation der Ladung in **(5PF)** steht im Einklang mit Biferroceniumderivaten, die in 1- und 1'-Position unterschiedliche Substituenten tragen, was zu einer Asymmetrie und einer thermodynamischen Lücke ΔE^0 führt. Diese wird als Ursache dafür gesehen, daß für unsymmetrische Biferroceniumkationen bislang keine delokalisierte elektronische Struktur beobachtet wurde[127].

2.2.5.7 *Paramagnetische ^{1}H-NMR-Spektroskopie*[128]

Ebenso wie in der IR-Spektroskopie ist bei ^{1}H-NMR-Spektroskopie das einfachste Indiz zur Unterscheidung zwischen lokalisiertem und delokalisiertem Zustand die Anzahl der Signale. Die NMR-Spektroskopie mit ihrem Zeitfenster von 10^{-3} bis 10^{-5} s ist eine vergleichsweise langsame Methode, so daß selbst gemischtvalente Systeme mit moderaten Elektronentransferraten auf der NMR-Zeitskala Eigenschaften delokalisierter Spezies zeigen. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **(4PF)** weist nur sechs Linien auf und ist somit delokalisiert (Abbildung 2-30), im lokalisierten Fall wäre die doppelte Anzahl an Linien zu erwarten. Im NMR-Spektrum von **(5PF)** ist trotz der thermodynamischen Barriere ebenfalls Delokalisation zu beobachten (Abbildung 2-31). Das steht im Einklang mit der zuvor bestimmten Elektronentransferrate von $2{,}5 \cdot 10^6$ s^{-1}.

Die sichere Zuordnung der Signale stellt jedoch ein Problem dar. Die Anwesenheit ungepaarter Elektronen in paramagnetischen Molekülen wie **(4PF)** oder **(5PF)** hat sehr großen Einfluß auf deren NMR-Parameter wie chemische Verschiebung, longitudinale Kernrelaxationszeit T_1 und transversale Kernrelaxationszeit T_2.

Da das magnetische Moment des Elektrons sehr viel größer ist als das kernmagnetische Moment, erzeugt die Anwesenheit ungepaarter Elektronen in einem Molekül ein großes internes magnetisches Feld, das das externe angelegte magnetische Feld des NMR-Experiments modi-

---

[127] a) Ref. 124; b) T. Y. Dong, S. H. Lee, C. K. Chang, H. M. Lin, K. J. Lin, *Organometallics* **1997**, *16*, 2773-2786; c) T. Y. Dong, W. Y. Lee, P. T. Su, L. S. Chang, K. J. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 3323-3330

[128] a) T. J. Swift, G. N. LaMar in *NMR of paramagnetic molecules*, Hrsg.: G. N. LaMar, W. D. Horrocks Jr., R. H. Holm, **1973**, Academic Press New York, Kapitel 1 und 2; b) W. D. Horrocks Jr. in: *ESR and NMR of paramagnetic species in biological and related systems*; Proceedings of the NATO Advanced Study Institute 1979 (Hrsg.: I. Bertini, R. S. Drago), **1980**, D.Reidel Dordrecht, 55; c) I. Bertini, C. Luchinat, *NMR of paramagnetic molecules in biological systems*, **1986**, Benjamin Cummings, Menlo Park, 1; d) I. Bertini, C. Luchinat, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *150*, 1-293

fiziert. Die Kopplung des Kernspins mit dem Elektronenspin führt zu einem Beitrag zur chemischen Verschiebung, dessen Größenordnung vom Ausmaß der Kopplung und der Orientierung der Moleküle relativ zum externen magnetischen Feld abhängt. In Lösung erzeugt die schnelle Rotation der Moleküle eine Mittelung der Verschiebungsanisotropie. Dieser Beitrag zur chemischen Verschiebung wird deshalb isotrope Verschiebung oder isotrope Hyperfeinverschiebung δ_{iso} genannt.

Die isotrope Verschiebung stellt keine direkte experimentelle Größe dar, sondern ist vielmehr definiert als Differenz der chemischen Verschiebung einer paramagnetischen Verbindung $\delta_{\exp}^{para}$ und der Verschiebung der gleichen Verbindung $\delta_{\exp}^{dia}$ im (hypothetischen) diamagnetischen Zustand (Gl.2-17).

$$\delta_{iso} = \delta_{\exp}^{para} - \delta_{\exp}^{dia} \qquad \textbf{(Gl. 2-17)}$$

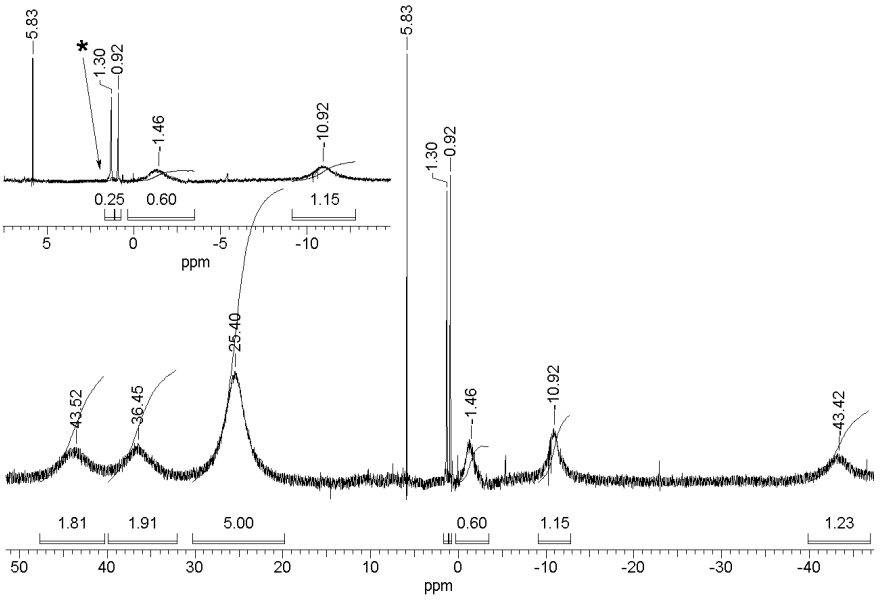


Abbildung 2-30: ^{1}H-NMR-Spektrum von **(4PF)** in Aceton-d_6 bei 293 K

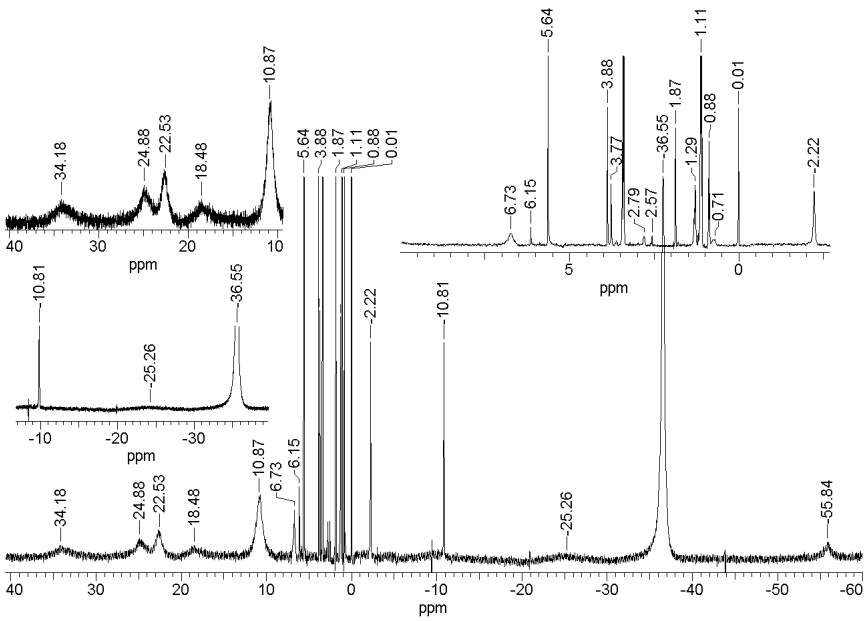


Abbildung 2-31: ^{1}H-NMR-Spektrum von **(5PF)** in Aceton-d_6 bei 293 K

Zur Zuordnung der beobachteten Signale zu den entsprechenden Protonen ist der Vergleich mit literaturbekannten Ferroceniumionen, die ebenfalls mit paramagnetischer ^{1}H-NMR-Spektroskopie untersucht wurden, hilfreich. Die beobachteten Verschiebungen $\delta_{\mathrm{exp}}^{para}$ der in Abbildung 2-32 gezeigten Verbindungen sind in Tabelle 2.21 aufgelistet.

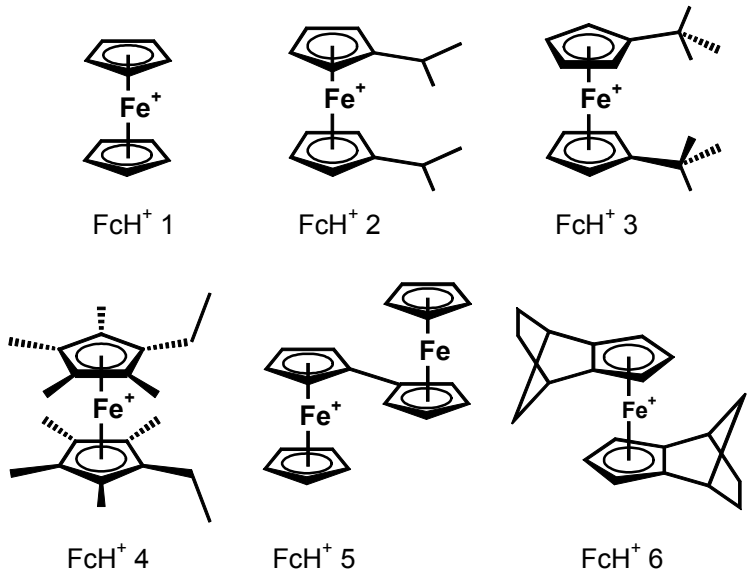


Abbildung 2-32: NMR-spektroskopisch untersuchte paramagnetische Ferroceniumionen

Tabelle 2.21: Beobachtete Verschiebungen $\delta_{\exp}^{para}$ bei paramagnetischer ^{1}H-NMR-Spektroskopie von Ferroceniumionen [ppm]

	Cp-$H_{1\text{-}5}$	Cp-$H_{2',5'}$	Cp-$H_{3',4'}$	Cp-$CH(R)_2$
FcH^+ 1 BF_4 [a, b]	36,8	-	-	-
FcH^+ 2 PF_6 [c, d]	-	30,4	25,5	-23,1
FcH^+ 3 PF_6 [c, d]	-	31,7	24,7	-
FcH^+ 4 PF_6 [b, c]	-	-	-	-38,7
FcH^+ 5 PF_6 [a, b]	22,1	26	24	-
FcH^+ 6 PF_6 [b, e]		28,1 [f]	29,7 [g]	-61,6 [h]

a) [129]; b) in Aceton-d_6; c) [130]; d) in Nitromethan-d_3; e) [131]; f) Cp-$H_{3,5}$; g) Cp-H_4; h) H-10_{syn}

Darüber hinaus kann man zur Zuordnung von Signalen zu spezifischen Protonen die Tatsache zu Hilfe nehmen, daß in einer Lösung aus diamagnetischer und entsprechender paramagnetischer Verbindung ein rascher Austausch zwischen beiden Spezies erfolgt[132].

$$\delta_{obs}(i) = X_{diamagn}\delta_{diamagn}(i) + X_{paramagn}\delta_{paramagn}(i) \qquad \textbf{(Gl. 2-18)}$$

Durch Variation der relativen Konzentrationen $X_{diamagn}$ und $X_{paramagn}$ lassen sich so die Signale (i) zuordnen. Dies ist exemplarisch für einige Protonensorten von **(5PF)** in Abbildung 2-33 gezeigt. Allerdings ist die Zuordnung für die Naphthalinprotonen sehr schwierig, da die Signale nur geringe Intensität aufweisen und deren Verschiebungen in **(4)** und **(5)** in einem sehr engen Bereich liegen.

[129] A. Masuda, Y. Masuda, Y. Fukuda, *J. Phys. Chem A*, **1997**, *101*, 2245-2253

[130] J. Blümel, N. Hebendanz, P. Hudeczek, F. H. Köhler, W. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 4223-4230

[131] I. Gattinger, M. A. Herker, W. Hiller, F. H. Köhler, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2359-2368

[132] W. D. Horrocks Jr. in *NMR of paramagnetic molecules*, Hrsg.: G. N. LaMar, W. D. Horrocks Jr., R. H. Holm, **1973**, Academic Press New York, Kapitel 4;

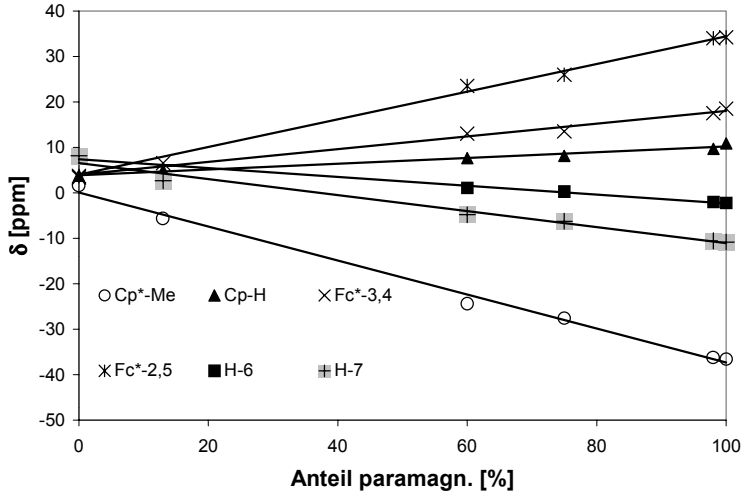


Abbildung 2-33: Zuordnung von Protonen in **(5PF)** durch Variation des Mischungsverhältnisses mit **(5)** in Aceton-d_6

In Tabelle 2.22 sind die Zuordnungen der Protonen zu den beobachteten Verschiebungen aufgelistet.

Tabelle 2.22: Beobachtete ^{1}H-NMR-Verschiebungen $\delta_{\exp}^{para}$ der paramagnetischen Verbindungen **(4PF)** und **(5PF)** bei RT in Aceton-d_6 [ppm]

	Fc-H_{1-5}	Fc-$H_{2',5'}$	Fc-$H_{3',4'}$	H_{Naphth}-2	H_{Naphth}-3	H_{Naphth}-4
(4PF)	21,81	35,69	30,00	-31,32	-5,29	0,36
(5PF)	10,87	24,88	22,53	-55,84	-25,26	1,87
	Fc*-H	Fc*-$H_{2',5'}$	Fc*-$H_{3',4'}$	H_{Naphth}-5	H_{Naphth}-6	H_{Naphth}-7
(4PF)	-	-	-	0,36	-5,29	-31,32
(5PF)	-36,55	34,19	18,5	1,87	-2,22	-10,81

Für die Bestimmung von δ_{iso} aus den paramagnetischen ^{1}H-NMR-Spektren von **(4PF)** und **(5PF)** muß berücksichtigt werden, daß die jeweiligen beobachteten Signale für die Protonen Mittelungen aus den in Schema 2-35 gezeigten Isomeren I und II sind. Diese tragen entsprechend ihres Molenbruchs *x* zur Verschiebung bei. Dieser läßt sich für **(5PF)** näherungsweise aus der bereits erwähnten thermodynamischen Barriere ΔG^0 (Gl. 2-8) ermitteln. Mit der bekannten thermodynamischen Beziehung Gl. 2-19

$$K = e^{-\Delta G^0 / RT} \qquad \textbf{(Gl. 2-19)}$$

und der Voraussetzung, daß ΔG^0 = 22,49 kJ/mol temperaturunabhängig ist, ergibt sich die Gleichgewichtskonstante für die in Schema 2-35 gezeigte Reaktion mit $K \approx 9{,}6 \cdot 10^3$. Daraus folgt, daß das Isomer mit lokalisierter Ladung im Pentamethylcyclopentadienyleisenfragment (Cp*Fe(III)) in Lösung mit einem Faktor von rund 10.000 überwiegt und damit die Verschiebungen dominiert. δ_{iso} kann dann wie in mononuklearen paramagnetischen Verbindungen nach Gl. 2-17 berechnet werden.

In **(4PF)** sind die Isomere I und II nicht unterscheidbar. Unter der Annahme, daß die diamagnetische Verschiebung δ_{dia} der Protonen im kationischen Teil des Moleküls ähnlich ist zu der im neutralen Teil und die Verschiebung δ_{iso} im Neutralteil vernachlässigbar klein ist, kann die isotrope Verschiebung δ_{iso} im kationischen Fragment durch das zweifache der Verschiebungsdifferenz zwischen dem paramagnetischen Molekül $\delta_{\exp}^{para}$ und dem Neutralmolekül $\delta_{\exp}^{dia}$, also zwischen **(4)** und **(4PF)** bzw. **(5)** und **(5PF)**, angenähert werden (Gl. 2-20)[129].

$$\delta_{iso} = 2 \cdot \left(\delta_{\exp}^{para} - \delta_{\exp}^{dia}\right) \qquad \textbf{(Gl. 2-20)}$$

$\delta_{\exp}^{para}$, $\delta_{\exp}^{dia}$ und δ_{iso} sind für **(4PF)** und **(5PF)** bei Raumtemperatur in Aceton-d_6 in Tabelle 2.23 aufgelistet.

Die isotrope Verschiebung δ_{iso} setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen, denen unterschiedliche Wechselwirkungsmechanismen zwischen den magnetischen Kernen und dem ungepaarten Elektron zugrundeliegen.

Die direkte Wechselwirkung zwischen resonantem Kern und Spindichte an diesem bewirkt die sogenannte *Kontaktverschiebung* $\delta_{kontakt}$ und hängt von der Elektron-Kern-Kopplung ab, die durch die Hyperfeinkopplungskonstante $a(^1H)$ beschrieben wird (Gl. 2-20[133]).

$$\delta_{kontakt} = a\left(^1H\right)\frac{\gamma_e}{\gamma_H}\frac{\bar{g}\beta S(S+1)}{6SkT} \qquad \textbf{(Gl. 2-21)}$$

Die g-Anisotropie wird durch die schnelle Rotation der Moleküle in Lösung gemittelt und kann nach Gl. 2-22 berechnet werden mit $g_{xx} = g_{yy} = g_{\parallel}$ und $g_{zz} = g_{\perp}$ [115, 128d].

$$\bar{g} = \tfrac{1}{3}\left(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}\right) \qquad \textbf{(Gl. 2-22)}$$

---

[133] J. Heck, G. Rist, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, *342*, 45-65

Setzt man in Gl. 2-21 die entsprechenden Fundamentalgrößen ein, so resultiert für die Kontaktverschiebung $\delta_{kontakt}$ eine lineare Abhängigkeit zur reziproken Temperatur.

$$\delta_{kontakt} = a\left({}^1H\right)\cdot \bar{g} \cdot 1{,}1053 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} \qquad \textbf{(Gl. 2-23)}$$

Mit Hilfe dieser Beziehung läßt sich dann $a({}^1H)$ für die jeweilige Resonanz entweder direkt für eine gegebene Temperatur berechnen oder aus der Geradensteigung der Auftragung von Kontaktverschiebung gegen reziproke Temperatur ermitteln.

Interagieren die magnetischen Kerne darüber hinaus mit Spindichte in anderen Teilen des Moleküls, spricht man von *dipolarer Kopplung* $\delta_{dipolar}$ (Gl. 2-24[128c]). Diese erfolgt ausschließlich durch den Raum und hängt vom Geometriefaktor $G(\Theta, r)$ ab, der den Abstand r_{is} zwischen Kern und Elektronenspin, den Winkel θ zwischen der Molekülhauptachse und dem Vektor $\vec{r}_{is}$ und die Anisotropie des g-Faktors berücksichtigt (Gl. 2-25).

$$\delta_{dipolar} = \frac{\mu_0 \beta^2 S(S+1)}{36\pi kT} \cdot G(\Theta, r) \qquad \textbf{(Gl. 2-24)}$$

$$G(\Theta, r) = \frac{\left(3\cos^2\theta - 1\right)\left(g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2\right)}{r_{is}^3} \qquad \textbf{(Gl. 2-25)}$$

Die Größen γ_e und γ_H sind die magnetogryrischen Verhältnisse des Elektrons bzw. Protons, $\bar{g}$ ist der isotrope *g*-Faktor, $g_{\parallel}$ und $g_{\perp}$ sind die anisotropen *g*-Werte, *S* ist der Gesamtspin des Systems, β das Bohrsche Magneton und μ_0 schließlich die magnetische Permeabilität des Vakuums.

Dipolare und Kontaktverschiebung ergeben gemeinsam die isotrope Verschiebung (Gl. 2-26).

$$\delta_{iso} = \delta_{dipolar} + \delta_{kontakt} \qquad \textbf{(Gl. 2-26)}$$

Die aus den experimentellen Größen ermittelten Verschiebungen $\delta_{dipolar}$ und $\delta_{kontakt}$ sind in Tabelle 2.23 aufgeführt.

Der Anteil der dipolaren Komponente an der isotropen Verschiebung liegt in der gleichen Größenordnung wie der Beitrag der Kontaktwechselwirkung. Allerdings gibt es in der Literatur entgegengesetzte Meinungen über den Ursprung der isotropen Verschiebung δ_{iso} in Ferroceniumverbindungen. Während *Fritz*, *Keller* und *Schwarzhans* die isotrope Verschiebung

der Kontaktwechselwirkung zuschreiben[117], schließt *Prins* aufgrund der Anisotropie der *g*-Werte des Ferroceniums im ESR-Experiment auf die dipolare Wechselwirkung als alleinige Ursache der isotropen Verschiebung[116]. Wegen dieser Diskrepanzen wird das Ferrocenium-system von *Rettig* in Bezug auf die Spin-Verteilung gar nicht erst diskutiert[134]. *Masuda et al.* haben für die dipolare Verschiebung des Monokations von Biferrocen (Abbildung 2-32, **FcH$^+$ 5**, Tabelle 2.24) einen Wert von 1,76 ppm ermittelt[129], der somit etwa fünfmal kleiner ist als der Wert der für **(4PF)** entsprechenden Protonen (Cp-H, Tabelle 2.23). *Köhler et al.* ermittelten für Bis(isodicyclopentadienyl)eisen(III) (Abbildung 2-32, **FcH$^+$ 6**) sowohl für die Protonen im aromatischen π-System des Cyclopentadienylringes als auch für die Protonen im annelierten, ungesättigten Ringsystem dipolare Verschiebungen $\delta_{dipolar}$ (Tabelle 2.24), die denen der Protonen in **(4PF)** und **(5PF)** recht ähnlich sind. Insbesondere die besonders große Verschiebungen aufweisenden Naphthalinprotonen H-2 und H-7 in **(4PF)** und **(5PF)** sowie das Methylenproton H-10$_{syn}$ in **FcH$^+$ 6** erfahren durch das Hineinragen in den Anisotropiekegel des Ferrocensystems eine starke Hochfeldverschiebung, die zum größten Teil durch die dipolare Kopplung verursacht wird.

Abbildung 2-34 zeigt die ^{1}H-NMR-Spektren von **(4PF)** und **(5PF)** bei vier verschiedenden Temperaturen, darüber hinaus wurden noch Messungen bei 280, 260, 240 und 200 K durchgeführt.
Die Auftragung von $\delta_{kontakt}$ gegen T^{-1} nach Gl. 2-23 liefert für **(4PF)** und **(5PF)** für die verschiedenen Protonen Geraden mit unterschiedlichen Steigungen (Abbildung 2-35 und Abbildung 2-36), aus denen sich die Hyperfeinkopplungskonstante $a(^1H)$ errechnen läßt.
Diese betragen für **(5PF)** (**(4PF)**) zwischen 0,027 und 1,028 MHz (0,058 und 0,437 MHz) (Tabelle 2.23) und sind damit der von *Masuda et al*. für **FcH$^+$ 5** (Abbildung 2-32) ermittelten Hyperfeinkopplungskonstante sehr ähnlich (Tabelle 2.24)[129].

Die Hyperfeinkopplungskonstante $a(^1H)$ ist von besonderem Interesse, da sie über Gl. 2-27 mit der Spindichte ρ an entsprechenden Proton verknüpft ist[128c]. K ist die Hyperfeinaufspaltungskonstante, die für das Wasserstoffatom $1{,}42 \cdot 10^9$ Hz beträgt. $\rho / 2S$ ist dabei die auf ein Elektron normalisierte Spindichte.

---

[134] M. F. Rettig in *NMR of paramagnetic molecules*, Hrsg.: G. N. LaMar, W. D. Horrocks Jr., R. H. Holm, **1973**, Academic Press New York, Kapitel 6

$$a\left({}^{1}H\right)=\frac{K\rho}{2S} \qquad \textbf{Gl. 2-27}$$

Die aus Gl. 2-27 ermittelten Spindichten erlauben jedoch nur Aussagen über die Spinverteilung innerhalb der Protonen. Eine Bestimmung der Spindichte in den Kohlenstoff-π-Orbitalen nach der McConnell-Gleichung[135] ist nicht möglich, da der zu *K* analoge Kopplungsparameter *Q*, der die Effizienz der σ-π-Polarisation beschreibt, für Ferrocensysteme unbekannt ist. Es zeigt sich, daß trotz Delokalisation auf der NMR-Zeitskala in **(5PF)** die Methylprotonen des permethylierten Cyclopentadienylrings die höchste Spindichte aufweisen. Das Isomer mit Lokalisation der Ladung im Cp*Fe-Fragment überwiegt demnach im zeitlichen Mittel und dominiert die NMR-Eigenschaften.

Auffällig ist, daß nicht wie erwartet nur die Cyclopentadienylliganden Ladungsträger sind, sondern auch im Naphthalingerüst Spindichten auftreten. Dies ist als Indiz für eine partielle Delokalisation der Ladung in das Naphthalinsystem zu werten, die insbesondere in **(4PF)** zum Tragen kommt. Dies ist vermutlich jedoch nicht auf einen anderen Wechselwirkungsmechanismus zurückzuführen, sondern durch eine stärkere elektronische Kopplung bedingt, die sich auch im geringfügig größeren elektronischen Delokalisierungsgrad α (Tabelle 2.18) zeigt. Die erhöhte Spindichte an den Naphthalinprotonen in **(4PF)** im Vergleich zu **(5PF)** ist daher als Indiz zu werten, daß die elektronische Wechselwirkung zwischen den Eisenzentren trotz annähernd orthogonaler Orientierung der Ferroceneinheiten relativ zur Naphthalinebene zu einem gewissen Teil über das Naphthalingerüst vermittelt wird.

In Tabelle 2.23 sind die Daten der paramagnetischen 1H-NMR-Spektroskopie zusammengefaßt.

[135] H. M. McConnel, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **1972**, *69*, 335

Tabelle 2.23: Daten der paramagnetischen ^{1}H-NMR-Spektroskopie von **(4PF)** und **(5PF)** bei RT in Aceton-d_6 [a)]

	(5PF)									**(4PF)**				
	Fc*-2,5	Fc-2,5	Fc-3,4	Fc*-3,4	Cp-H	H-4,H-5	H-6	H-7	Cp*-Me	H-2	Fc-2,5	Fc-3,4	Cp-H	H-4,H-5	H-3,H-6	H-2,H-7
$\delta_{\exp}^{para}$	34,19	24,7	22,54	18,5	10,74	1,87	-2,22	-10,82	-36,56	-55,84	35,69	30	21,81	0,36	-5,29	-31,32
$\delta_{\exp}^{dia}$	3,68	4,12	3,86	3,4	3,81	7,77	7,55	8,14	1,57	7,98	4,12	3,86	3,85	8,11	7,45	7,74
δ_{iso}	30,51	20,58	18,68	15,1	6,93	-5,9	-9,77	-18,96	-38,13	-63,82	63,14	52,28	35,92	-15,5	-25,48	-78,12
$G(\Theta,r)$	0,065	0,046	0,040	0,047	0,055	-0,023	-0,048	-0,223	-0,048	-0,203	0,043	0,037	0,052	-0,022	-0,044	-0,199
$\delta_{dipolar}$	11,5	8,1	7,0	8,3	9,8	-4,1	-8,4	-39,5	-8,6	-35,9	7,6	6,6	9,2	-3,8	-7,9	-35,2
$\delta_{kontakt}$	18,99	12,51	11,66	6,76	-2,88	-1,81	-1,35	20,50	-29,57	-27,87	55,59	45,71	26,74	-11,67	-17,60	-42,88
$a(^1\text{H})$ [MHz] [b)]	0,280	0,104	0,198	-0,027	-0,120	-0,079	-0,032	0,342	-0,653	-1,028	0,437	0,354	0,095	-0,058	-0,286	-0,185
Spindichte ρ [c)]	-0,06	-0,02	-0,04	0,01	0,06	0,02	0,00	-0,03	0,96	0,10	0,44	0,35	0,10	-0,06	-0,29	-0,18

a) Referenz: Aceton-d_6; b) bestimmt aus Geradensteigung der Auftragung $\delta_{kontakt}$ gegen die reziproke Temperatur; c) Spindichte jeweils summiert über alle äquivalenten Kerne; Gesamtspindichte bezogen auf alle Protonen im Molekül: $\sum_i \rho(H^i)=1$

Tabelle 2.24: Vergleichsdaten der paramagnetischen ^{1}H-NMR-Spektroskopie von **FcH^+ 6 PF_6** und **FcH^+ 5 PF_6** bei RT in Aceton-d_6

	FcH^+ 6 PF_6 [a]							**FcH^+ 5 PF_6^-** [b]		
	Fc-3,5	Fc-4	H-1, H-7	H-8_{syn}, H-9_{syn}	H-8_{anti}, H-9_{anti}	H-10_{syn}	H-10_{anti}	Cp-H	Fc-2,5	Fc-3,4
δ_{exp}^{para}	28,1	29,7	-11,5	24,6	8,6	-61,6	-15,7	22,1	26	24
δ_{exp}^{dia}	5,5	5,6	-26,3	1,1	1,9	2,3	1,8	3,99	4,35	4,17
δ_{iso}	22,6	24,1	14,8	23,5	6,7	-63,9	-17,5	36,3	[c]	[c]
$G(\Theta, r)$	0,0034	0,0056	-0,0010	0,0123	0,0005	-0,0392	-0,0066	[a]	[c]	[c]
$\delta_{dipolar}$	6,7	10,9	-1,9	23,9	5,8	-76,2	-12,9	1,75	[c]	[c]
$\delta_{kontakt}$	16,3	15,7	-13,1	-0,5	0,9	12,6	-4,7	34,75	[c]	[c]
$a(^1H)$ [MHz]				[c]				0,91	[c]	[c]

a) [131]; b) [129]; c) keine Werte angegeben

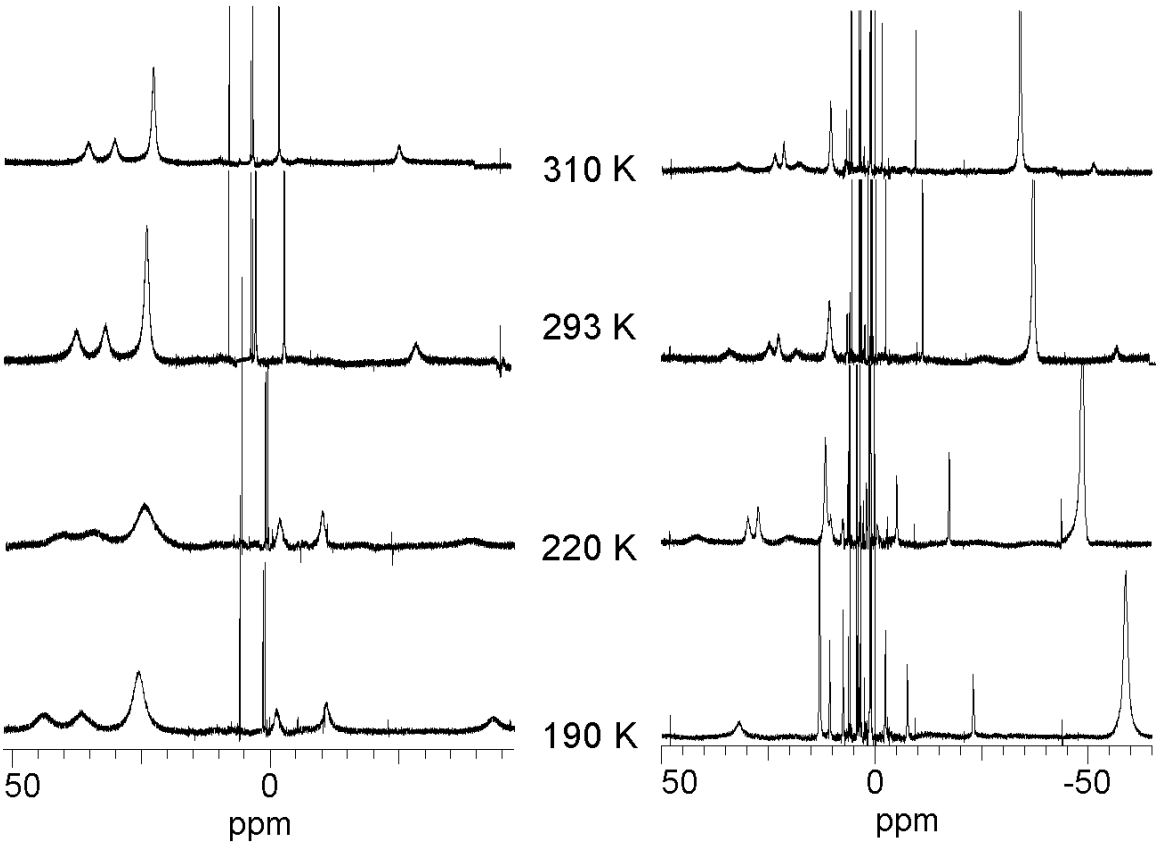


Abbildung 2-34: ^{1}H-NMR-Spektren von **(4PF)** (links) und **(5PF)** (rechts) in Aceton-d6 bei unterschiedlichen Temperaturen

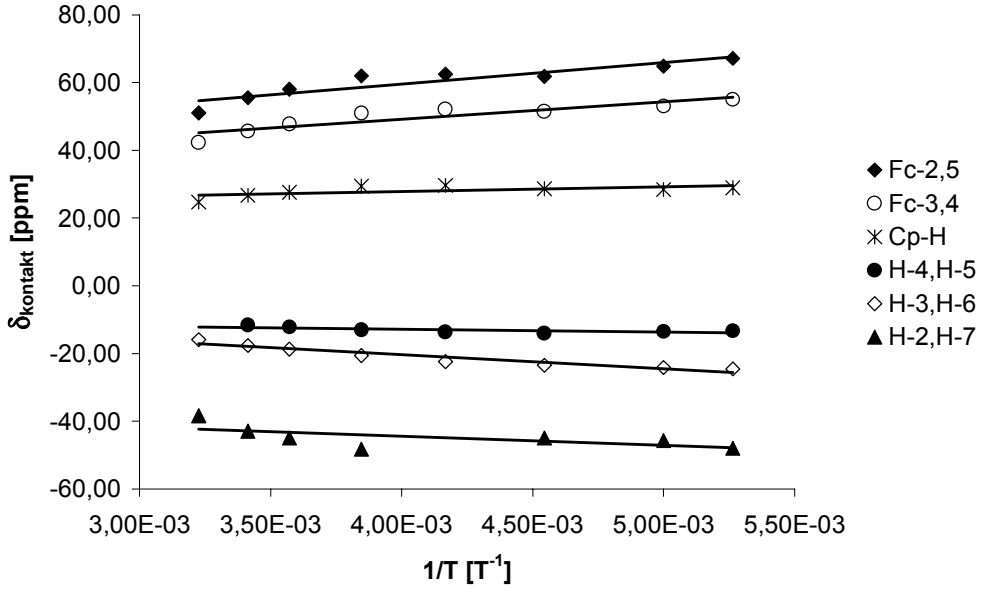


Abbildung 2-35: Auftragung der Kontaktverschiebungen für die jeweiligen Protonen von **(4PF)** gegen die reziproke Temperatur

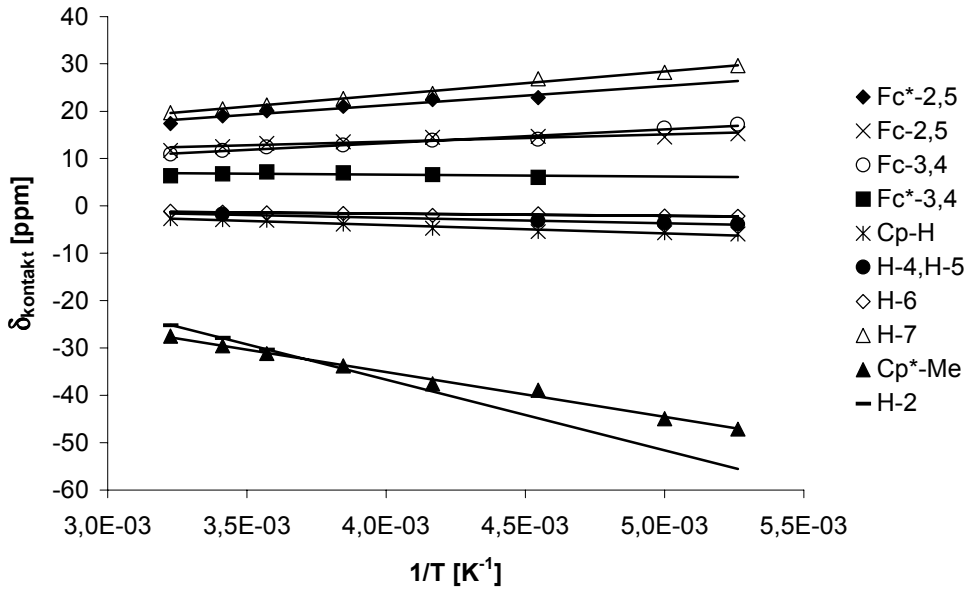


Abbildung 2-36: Auftragung der Kontaktverschiebungen für die jeweiligen Protonen von **(5PF)** gegen die reziproke Temperatur

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die aus den NIR-Spektren ermittelten Elektronentransferraten (Kapitel 2.2.5.2) durch die angewendeten spektroskopischen Methoden bestätigt werden.

2.2.6 Nichtlinear optische Eigenschaften

2.2.6.1 Untersuchung der nichtlinear optischen Eigenschaften in Lösung

Die nichtlinear optischen Eigenschaften der Verbindungen **(4PF)** – **(8PF)** wurden in Lösung mit der Hyper-Rayleigh-Streuungsmethode untersucht (HRS) (Methodenbeschreibung siehe Kapitel 3). Dabei wird die erste molekulare Hyperpolarisierbarkeit β bestimmt.
Solvatochromes Verhalten, das als erstes Indiz für nichtlinear optisches Verhalten zu werten ist, wird für **(4PF)** – **(8PF)** nicht gefunden. Ebenso läßt sich mit der HRS-Methode sowohl bei Anregung mit 1064 nm als auch mit 1500 nm kein nichtlinear optisches Verhalten in Dichlormethan ($\varepsilon = 9{,}1$) feststellen. Eine mögliche Erkärung könnte die Bildung von antiparallel orientierten Chromphor-Aggregaten sein[136]. Diese könnten sich durch intermolekulare elektrostatische Kräfte zwischen den Dipolen bilden und ein deutlich vermindertes nichtlinear optischen Verhalten aufweisen. Zur Vermeidung der Dimer-Bildung sind Untersuchungen in polareren Lösungsmitteln nötig, in denen die externen elektrostatischen Kräfte zwischen Lösungsmittel und Chromophor die Chromphor-Chromophor-Wechselwirkungen übersteigen. Bei HRS-Messungen in Acetonitril ($\varepsilon = 37{,}5$), bei denen Dimerbildung ausgeschlossen werden kann, konnte jedoch ebenfalls keine NLO-Aktivität festgestellt werden.

2.2.6.2 Untersuchung der nichtlinear optischen Eigenschaften im Festkörper

Die Untersuchung der nichtlinear optischen Eigenschaften im Festkörper erfordert ebenso wie ihre Untersuchung in Lösung die Abwesenheit von Zentrosymmetrie im zu untersuchenden Material (Kapitel 1.1). Die in nichtzentrosymmetrischen, chiralen Raumgruppen kristallisierenden Verbindungen **(5PF)**, **(6PF)** und **(7PF)** stellen somit ideale Kandidaten für Messungen mit der Kurtz-Pulver-Methode dar[137].
Die pulverförmige Probe wird mit Laserlicht der Wellenlänge 1064 nm bestrahlt. Die dabei generierte frequenzverdoppelte Strahlung wird radial abgestrahlt und über einen Hohlspiegel auf eine Linse reflektiert, die das Licht auf die Eintrittsöffnung eines Photomultipliers fokus-

---

[136] a) F. Würthner, S. Yao, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2054-2057; b) O. K. Song, C. H. Wang, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 8230-8236

[137] S. K. Kurtz, T. T. Perry, *J. Appl. Phys.* **1968**, *39*, 37983813

siert. Durch eine Kombination unterschiedlicher Filter wird die Fundamentalstrahlung ausgeblendet. Der Interferenzfilter ist nur im Bereich von 532 nm mit einer Bandbreite von wenigen nm durchlässig (Abbildung 2-37).

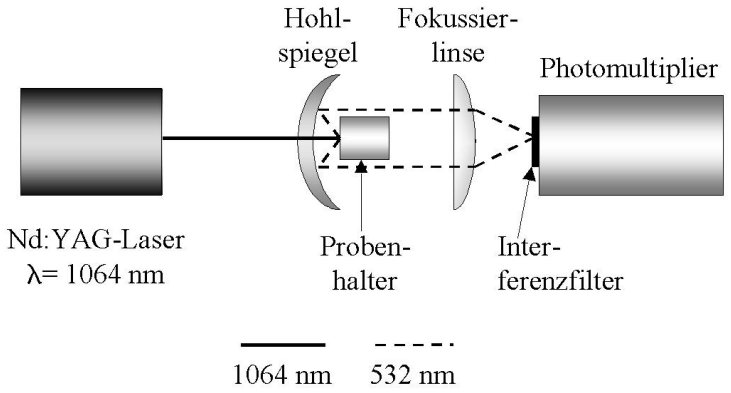


Abbildung 2-37: Prinzip der Kurtz-Pulver-Methode

Die Farbigkeit der gemischtvalenten Verbindungen **(4PF)** und **(5PF)**[138] stellt jedoch insbesondere für Festkörpermessungen ein großes Problem dar, da aufgrund der hohen Dichte an Chromophoren das frequenzverdoppelte Licht stark absorbiert wird. Die Messungen wurden deshalb nur für **(6PF)** und **(7PF)**, die in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $C222_1$ kristallisieren, sowie **(8PF)**, dessen Kristallstruktur unbekannt ist, durchgeführt. NLO-Aktivität konnte dabei nicht festgestellt werden.

Ein möglicher Erklärungsansatz ergibt sich aus der detaillierten Betrachtung der Elementarzellen entlang der drei Hauptachsen. Die Projektion der Verbindungsvektoren Fe1-Rh1 in **(6PF)** bzw. Fe1-Ir1 in **(7PF)**, die näherungsweise dem Dipolmoment entsprechen, auf die zu den jeweiligen Hauptachsen orthogonalen Hauptebenen zeigt deutlich, daß durch Addition der projizierten Vektoren das Dipolmoment innerhalb der Ebenen verschwindet (Abbildung 2-38 und Abbildung 2-39). Da nach den theoretischen Vorstellungen die Haupttensorkomponente der molekularen Hyperpolarisierbarkeit β für eindimensionale Chromophore in Richtung des Dipolmomentvektors liegt (Kapitel 1.2), verschwindet mit dem Gesamtdipolmoment ebenfalls die Suszeptibilität.

[138] **(4PF)** und **(5PF)** sind in kristalliner Form fast schwarz

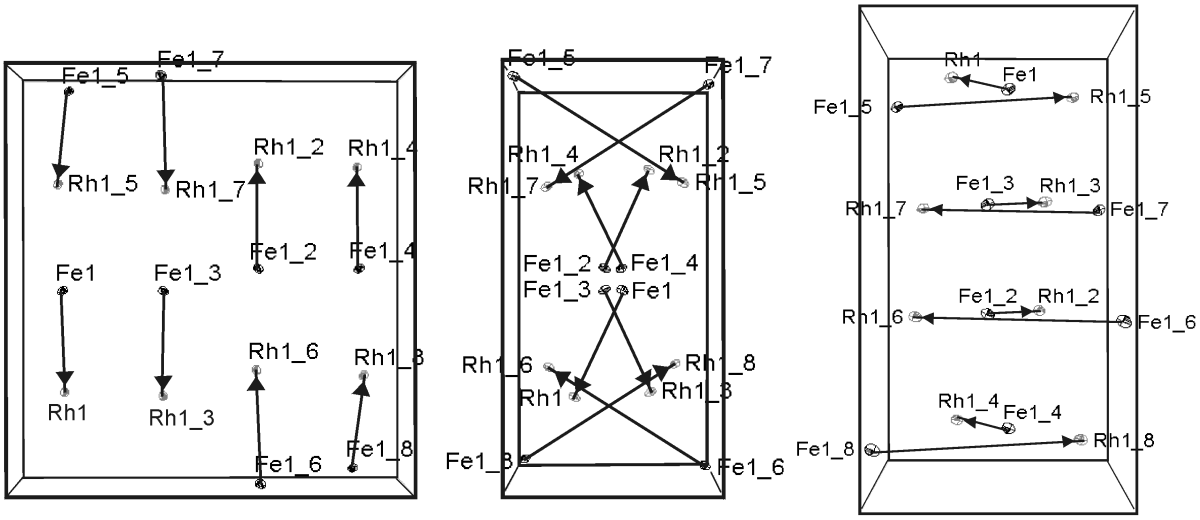


Abbildung 2-38: Zellzeichnung der Kristallstruktur von **(6PF);** Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sowie Anionen sind zur Übersichtlichkeit weggelassen; Projektion der Verbindungsvektoren Fe1-Rh1 auf die drei Hauptebenen

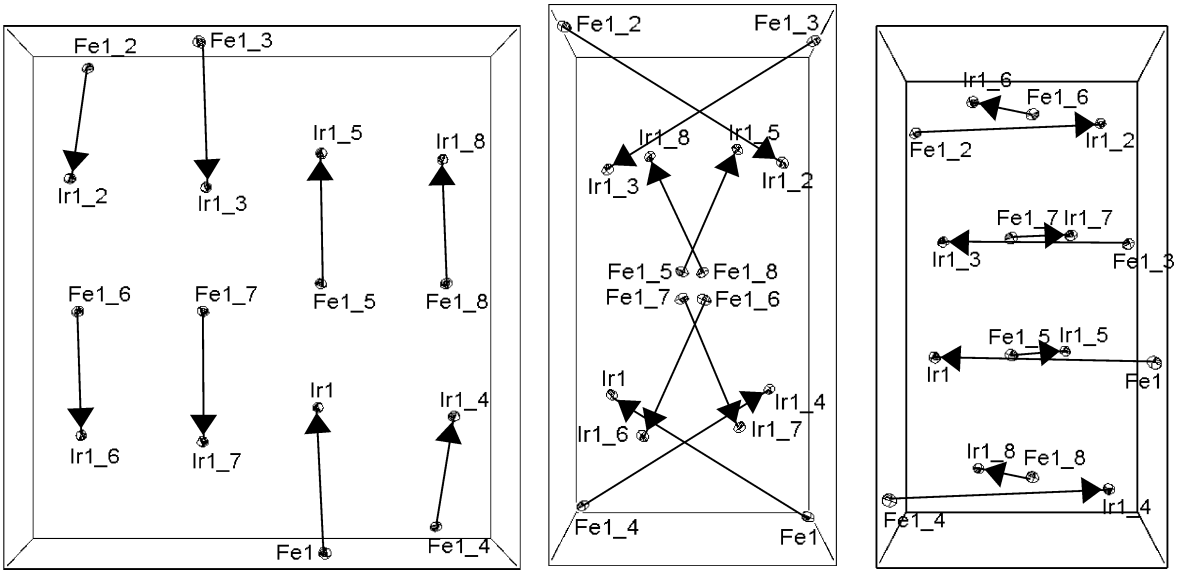


Abbildung 2-39: Zellzeichnung der Kristallstruktur von **(7PF);** Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sowie Anionen sind zur Übersichtlichkeit weggelassen; Projektion der Verbindungsvektoren Fe1-Ir1 auf die drei Hauptebenen

Die Zellzeichnungen von **(6PF)** und **(7PF)** weisen große Ähnlichkeiten untereinander und zu dem nicht vermessenen **(5PF)** (Abbildung 2-40) auf.

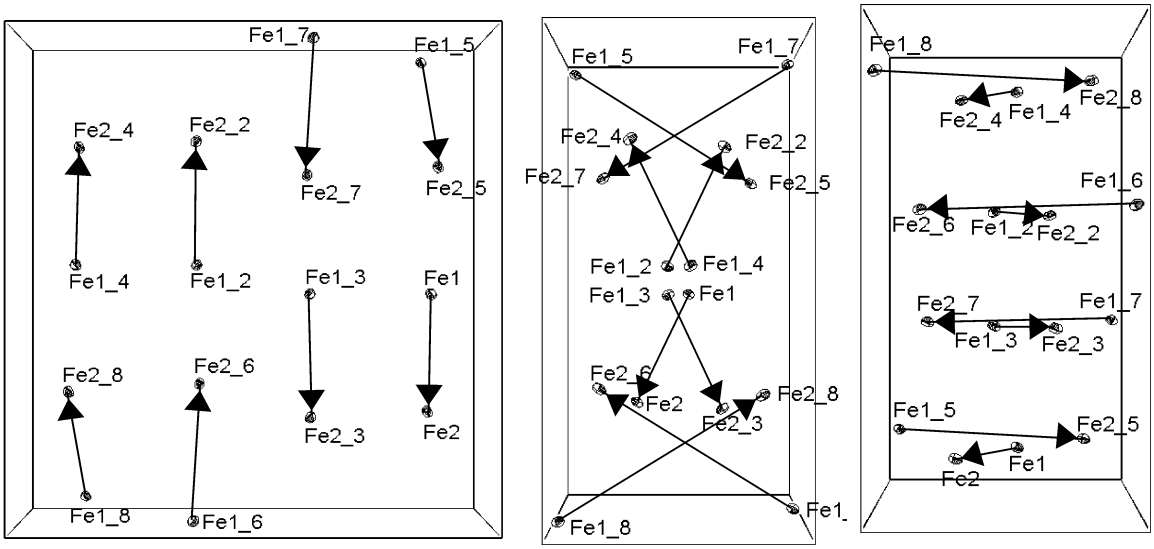


Abbildung 2-40: Zellzeichnung der Kristallstruktur von **(5PF);** Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sowie Anionen sind zur Übersichtlichkeit weggelassen; Projektion der Verbindungsvektoren Fe1-Fe2 auf die drei Hauptebenen

2.2.6.3 Untersuchung der nichtlinear optischen Eigenschaften in Wirt-Gast-Systemen

Da kristallines Material für NLO-Anwendungen schwierig und nur selten in nichtzentrosymmetrischen Raumgruppen zu erhalten ist, werden verstärkt Anstrengungen unternommen, die NLO-Chromphore in Wirtsysteme einzubetten. Dazu bieten sich neben Polymeren[139], flüssigkristallinen Phasen[140], dünnen Filmen[141] und organischen Matrizes[142] auch poröse Materialien an. Für Wirt-Gast-Syteme aus *p*NA in dem azentrischen Molekularsieb ALPO-5 wurden bis zu 630fach höhere SHG-Effizienzen im Vergleich zum Standard Quartz gemes-

---

[139] a) T. J. Marks, M. A. Ratner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 167-187; b) S. Van Elshocht, T. Verbiest, M. Kauranen, L. Ma, H. Cheng, K. Y. Musick, L. Pu, A. Persoons, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *309*, 315-320

[140] a) S. Yitzchaik, G. Berkovic, V. Krongauz, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 33-36; b) A. Omenat, J. Barberá, J. L. Serrano, S. Houbrechts, A. Persoons, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1292-1295

[141] a) B. Tieke, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 223-231; b) T. Verbiest, M. Kauranen, A. Persoons, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2005-2012

[142] a) S: Tomaru, S. Zembutsu, M. Kawachi, M. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1984**, 1207 (*p*NA in β-Cyclodextrin); b) J. Hullinger, O. König, R. Hoss, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 719-721 (Inklusionsverbindung von N-(4-Nitrophenyl)piperazin und 4'-N,N'-Dimethylamino-4-nitrostilben in Perhydrotriphenylen)

sen[143]. Die Einlagerung von *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenol in das gleiche Wirtsmaterial ergab deutlich kleinere SHG-Effizienzen (bis zu 10% der Effizienz von Harnstoff)[144].

Das Hauptproblem der Einbettung in Wirtsysteme besteht in der Ausrichtung der Chromophore. Diese sollten im Wirtsystem eine parallele Anordnung einnehmen, um Auslöschungen von frequenzverdoppelter Strahlung durch zentrosymmetrische Chromphoranordnungen zu verhindern. Darüberhinaus sollte die Dichte der Chromophore im Wirtsystem möglichst hoch sein.

Zu diesem Zweck werden die Verbindungen **(4PF)** bis **(8PF)** sowie die bekannten Chromophore *p*-Nitroanilin, Dispersionsrot 1 (DR1) und N,N-Dimethylaminozimtaldehyd in Dichlormethan gelöst und zusammen mit der mesoporösen Silka-Phase MCM-41[145] in verschlossenen Schraubdeckelgefäßen eine Woche lang kräftig geschüttelt.

Die innere Oberfläche der Wirt-Gast-Systeme wird durch BET-Messungen bestimmt und mit der der chromophorfreien Phase verglichen (Tabelle 2.25).

Tabelle 2.25: Innere Oberflächen der MCM 41-Wirt-Gast-Systeme

	Gew.-%[a)]	A_{MCM} [m^2/g][b)]	A_{Chromo} [m^2/g][c)]	$\frac{A_{Chromo}}{A_{MCM}}$
(4PF)	25	877	655	0,75
(5PF)	44	1104	780	0,71
(6PF)	29	1104	783	0,71
(7PF)	41	1104	758	0,69
(8PF)	29	1104	750	0,68
***p*NA**	52	1104	951	0,86
DMZA	57	1104	786	0,71
DR1	54	1104	721	0,65

[a)] Gewichts-% des Chromophors an Ausgangsmischung aus MCM 41 und Chromophor, [b)] innere Oberfläche der chromophorfreien Phase; [c)] innere Oberfläche der chromophorhaltigen Phase

[143] S. D. Cox, T. E. Gier, G. D. Stucky, J. Bierlein, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2987-2988

[144] M. Miyake, M. Yoshino, M. Matsuda, M. Kiguchi, Y. Taniguchi, H. Uehara, M. Sato, *J. Mater. Sci.* **1999**, *34*, 5509-5512

[145] C. T. Kresge, M. E. Leonowics, W. J. Roth, J. C. Vartuli, *Nature* **1992**, *359*, 710

Es zeigt sich, daß in allen Fällen die innere Oberfläche um annähernd den gleichen Betrag abgenommen hat. Lediglich im Fall von *p*NA ist die Oberflächenverringerung deutlich kleiner.

Die erhaltenen Einlagerungsverbindungen werden mit der Kurtz-Pulver-Methode (Abbildung 2-37) untersucht. Die zur Überprüfung ebenfalls vermessene chromophorfreie Silikaphase zeigt keine SHG-Aktivität. Die Einlagerungsverbindungen zeigen bis auf das MCM-41/*p*NA-System (0,01fache Effizienz von Harnstoff) keine SHG-Effizienz. Dies kann zum einen auf zu geringe Belegungsgrade zurückgeführt werden, zum anderen fehlt eine dirigierende Wirkung auf die parallele Ausrichtung der Chromophore. Eine hohe Konzentration von Chromophoren kann darüberhinaus auch zu einer partiellen Blockierung der Poreneingänge führen, woraus eine verkleinerte, innere Oberfläche resultiert. Detaillierte Aussagen über den Einfluß der Chromophorkonzentration auf die Belegung lassen sich aufgrund der wenigen Daten nicht treffen.

Der experimentelle Nachweis von nichtlinear optischen Eigenschaften ist bislang erfolglos geblieben. Die Klärung der Ursachen für das Fehlen nichtlinear optischer Eigenschaften kann auf theoretischem Weg mit Hilfe von *ab initio* Rechungen erfolgen[146]. Aufgrund der Komplexität dieser Rechnungen und der daraus resultierenden Ergebnisse lassen sich jedoch keine eindeutigen Aussagen über eventuell zu erwartende NLO-Aktivitäten machen. Die Evaluation der Ergebnisse stellt gerade in Hinblick auf Symmetriebetrachtungen und Relationen von Tensorkomponenten untereinander ein eigenständiges Projekt dar, das im Rahmen dieser Arbeit nicht bearbeitet werden kann.

---

[146] *Gaussian94, Revision B.1*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Reploge, R. Gomberts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Carnegie-Mello University Pittsburgh, PA, **1995**

3 Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β durch Hyper-Rayleigh-Streuung

Ein etabliertes Verfahren zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β ist die sogenannte **E**lectric **F**ield **I**nduced **S**econd **H**armonic **G**eneration Methode (EFISHG), die von *Levine et al.* entwickelt wurde[147]. Dabei wird durch Anlegen eines externen elektrischen Feldes an die Lösung eines NLO-Chromophors die statistische Zentrosymmetrie der Lösung aufgehoben, da die dipolaren Moleküle sich im elektrischen Feld ausrichten. Dies schließt die Untersuchung von ionischen oder dipolmomentfreien Chromophoren aus. Die Lösung wird mit intensiven Laserpulsen bestrahlt und das kohärente, frequenzverdoppelte Licht mit einem Photomultiplier detektiert.

Bei EFISHG handelt es sich um einen Prozeß dritter Ordnung, da neben den beiden optischen Feldern das zusätzliche statische elektrische Feld mit ihnen wechselwirkt. Die gemessene zweite Hyperpolarisierbarkeit γ setzt sich aus dem temperaturunabhängigen elektronischen Beitrag dritter Ordnung (γ^0) sowie dem temperaturabhängigen dipolaren Rotationsterm, der den Vektorpart des Dipolmoments (μ_Z) sowie die Projektion des Hyperpolarisierbarkeitstensors auf die Dipolachse z (β_Z) enthält, zusammen (Gl. 3-1).

$$\gamma = \gamma^0 + \frac{\mu_Z \beta_Z}{5kT} \qquad \textbf{(Gl. 3-1)}$$

Zur Bestimmung von β muß die zweite Hyperpolarisierbarkeit γ^0 und das Dipolmoment entlang der Dipolachse bekannt sein. Da μ_Z schwierig zu bestimmen ist, wird häufig das Skalarprodukt $\mu_Z\beta_Z$ angegeben.

3.1 Theorie der Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS)

Alternativ zur EFISHG-Methode hat die Hyper-Rayleigh-Streuungs-Methode (HRS) mit Beginn der neunziger Jahre einen festen Platz unter den Experimenten zur nichtlinearen Optik eingenommen. Es handelt sich bei HRS um elastische Lichtstreuung an Molekülen, die erstmals von *Terhune et al.* beschrieben wurde[148]. *Clays* und *Persoons* haben das Verfahren zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit eingeführt[43]. Im Gegensatz zu EFISHG wird

147 B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 2666

148 R. W. Terhune, P. D. Maker, C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14*, 681

die statistische Zentrosymmetrie nicht gebrochen und Frequenzverdopplung in isotropen Flüssigkeiten sollte aus Symmetriegründen nicht auftreten. Tatsächlich wurde Lichtstreuung zweiter Ordnung jedoch auch in isotropen Proben beobachtet[148]. Die Ursache dafür wird in instantanen, lokalen Abweichungen der Orientierungsverteilung vom isotropen Durchschnitt (Fluktuationen) gesehen[149]. Da es sich anders als bei EFISHG um einen inkohärenenten Prozeß handelt, ist die SHG-Effizienz sehr gering. Sie beträgt für eine 0,1 M Lösung von *p*-Nitro-N-methylanilin etwa 10 Photonen für einen Pumppuls von $2 \cdot 10^{15}$ Photonen[150].

Für ein einzelnes Molekül mit einer Anisotropieachse und der Rotationssymmetrie $C_{\infty v}$ entlang dieser Achse ergeben sich für einen in z-Richtung polarisierten Lichtstrahl der Intensität I_Z mit Ausbreitung in Y-Richtung die Intensitäten der SHG-Strahlung in X- bzw. Z-Richtung durch Gl. 3-2 bzw. 3-3[149] mit den Tensorkomponenten β_{333} und β_{113}[149, 151].

$$\langle I_{2\omega} \rangle_X = \frac{1}{105}\left(6\beta_{333}^2 - 8\beta_{113}\beta_{333} + 40\beta_{113}^2\right)G(r)I_Z^2 \qquad \textbf{(Gl. 3-2)}$$

$$\langle I_{2\omega} \rangle_Z = \frac{1}{105}\left(18\beta_{333}^2 + 28\beta_{113}\beta_{333} + 104\beta_{113}^2\right)G(r)I_Z^2 \qquad \textbf{(Gl. 3-3)}$$

Für Moleküle anderer Symmetriegruppen müssen entsprechend andere Tensorkomponenten als die obigen berücksichtigt werden. Der Faktor *G(r)* hängt vom Energiefluß des oszillierenden Dipols im Anregungsfeld ab und enthält die Wellenlänge des anregenden Laserlichts.

Im makroskopischen Fall ergibt sich dann für die Intensität der in *J*-Richtung (*J*=*X* oder *Z*) polarisierten, frequenzverdoppelten Strahlung folgender Zusammenhang:

$$I_J(2\omega) = gB_{JZZ}^2 I_Z^2 \qquad \textbf{(Gl. 3-4)}$$

Die Streugeometrie (Streuwinkel und fester Winkel der Detektionseinheit) wird durch den Faktor *g* beschrieben. Der Faktor B_{JZZ}^2 faßt die in Gl. 3-2 bzw. 3-3 gegebenen molekularen Größen zusammen. Gl. 3-4 vereinfacht sich für Moleküle mit einer Haupttensorkomponente entlang der Charge-Transfer-Achse (β_{333}) zu Gl. 3-5, die als HRS-Signal gemessen wird.

$$I(2\omega) = G_J B^2 I_Z^2 = G_J \sum_s N_s \beta_{333,s}^2 I_Z^2 \qquad \textbf{(Gl. 3-5)}$$

---

[149] K. Clays, A. Persoons, L. De Meyer, *Adv. Chem. Phys., Modern Nonlinear Optics, Part 3,* **1993**, John Wiley & Sons, Inc. 455-498

[150] I. D. Morrison, R. G. Denning, W. M. Laidlaw, M. A. Stammers, *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, *67*, 1445-1453

[151] Die Indizierung von β identifiziert die jeweilige Tensorkomponente und kann mit zusätzlichen Faktoren auch durch x,y oder z ausgedrückt werden (R. Bersohn, Y. H. Pao, H. L. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 3184-3198).

N_s ist die Teilchendichte der Spezies s (mit der Symmetrie $C_{\infty v}$) mit der ersten Hyperpolarisierbarkeit β_{333}. G_J enthält den Faktor g, alle instrumentellen Faktoren und die entsprechenden Mittelungen der Richtungskosinusse (1/7 für $J=Z$ und 1/35 für $J=X$).
Für ein Zweikomponentensystem ergibt sich mit N_L als Teilchendichte des Lösungsmittels und N_S als Teilchendichte der gelösten NLO-aktiven Verbindung:

$$I(2\omega) = G_J B^2 I_Z^2 = G_J \left(N_L \beta_{333,L}^2 + N_S \beta_{333,S}^2 \right) \cdot I_Z^2 \qquad \textbf{(Gl. 3-6)}$$

Messungen des frequenzverdoppelten Streulichts $I(2\omega)$ zeigen demnach eine quadratische Abhängigkeit von der Intensität I_Z des anregenden Lichts (Abbildung 3-1).

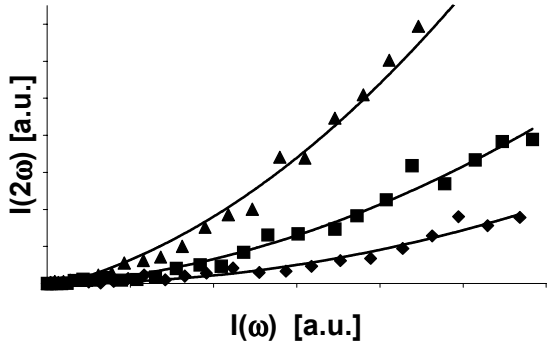


Abbildung 3-1: Quadratische Abhängigkeit von $I(2\omega)$ zu $I(\omega)$

Für niedrige Konzentrationen gelöster NLO-Verbindungen ist die Teilchendichte des Lösungsmittels N_L annähernd konstant. Messungen bei unterschiedlichen Teilchendichten N_S der gelösten Substanz zeigen eine lineare Abhängigkeit des quadratischen Koeffizienten $G_J B^2$ von N_S (Abbildung 3-2).

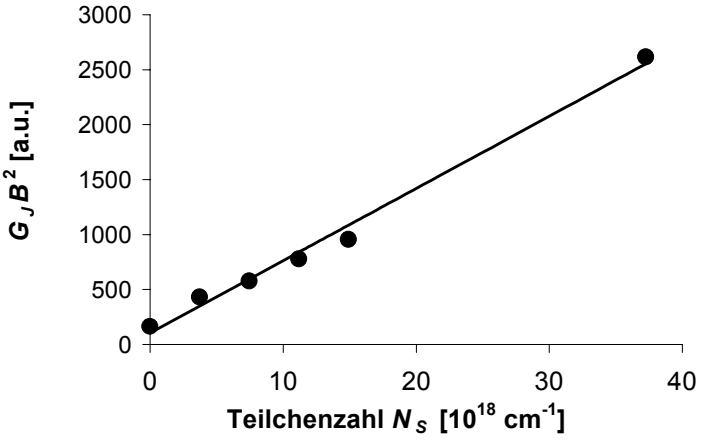


Abbildung 3-2: Lineare Abhängigkeit des quadratischen Koeffizienten $G_J B^2$ zur Teilchendichte N_S

Die Größe $G_J B^2$ wird aus der Auftragung $I(2\omega)$ gegen $I_Z(\omega)$ der erhaltenen Meßpunkte durch Anpassung einer quadratischen Kurve an die Meßpunkte ermittelt. Dies geschieht durch ein Computerprogramm, das auch zur Steuerung der HRS-Anlage dient (Kapitel 3.2)[155].
Die Auftragung von $G_J B^2$ gegen N_S ergibt:

$$G_J B^2 = G_J N_L \beta^2_{333,L} + G_J N_S \beta^2_{333,S} = a + mN_S \qquad \textbf{(Gl. 3-7)}$$

mit dem Achsenabschnitt a und der Steigung m:

$$a = G_J N_L \beta^2_{333,L} \quad m = G_J \beta^2_{333,S}$$

Daraus läßt sich $\beta_{333,S}$ bei bekanntem $\beta_{333,L}$ berechnen bzw. umgekehrt. Genaueres zur Auswertung siehe Kapitel 3.3.

3.2 Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit mit HRS

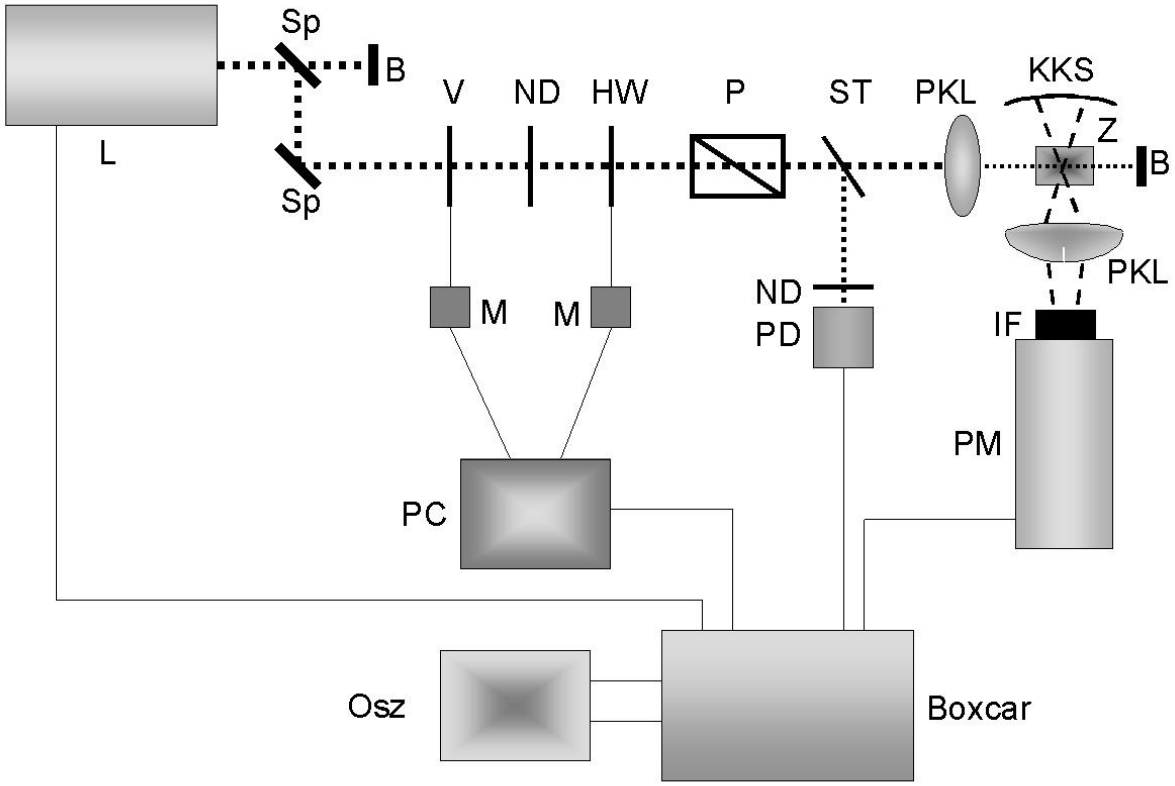
Der Aufbau des HRS-Experiments zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit (Abbildung 3-3) entspricht im wesentlichen dem von *Clays* und *Persoons* vorgestellten Aufbau[152].
Als Anregungsquelle dient ein Nd:YAG-Laser Infinity 40-100 der Firma Coherent. Dieser wird für die Standardmessungen bei 1064 nm mit einer Pulsenergie von 100 mJ (14 MW Peakleistung)[153] betrieben, da so eine hohe Puls-zu-Puls-Stabilität gewährleistet ist. Überschüssige Pulsenergie wird über einen Spiegel mit einem Transmissionsgrad von etwa 90% auf einen Beamstop gelenkt, so daß über den zweiten Spiegel nur etwa 10 mJ in den Versuchsaufbau geleitet werden. Der Laser hat eine Pulsdauer von ca. 7 ns und kann mit Pulsraten zwischen 10 und 100 Hz betrieben werden.
Zur Vermeidung von Hintergrundstrahlung befindet sich der gesamte HRS-Aufbau unter einer Kunststoffabdeckung. Der Strahlengang des Streulichts wird darüber hinaus mit einem schwarzen Tuch abgedeckt, um innerhalb des Kunststoffgehäuses Reflexionen in den Strahlengang zu vermeiden.
Zur Nullpunktbestimmung wird durch einen motorgetriebenen Verschluß der Strahlengang des Laserlichts unterbrochen und so die Hintergrundstrahlung bestimmt.

---

[152] K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 3285-3289

[153] Pulsenergie [J]= Peakleistung [W] · Pulsweite [s]

Die Intensität der anregenden, vertikal polarisierten Strahlung läßt sich stufenlos über eine Kombination von *Halfwave-Plate* (HW) und Polarisator (P) regeln. Das motorgetriebene Drehen der *Halfwave-Plate* bewirkt eine Drehung der Polarisationsebene der Fundamentalstrahlung[154]. Der nur für vertikal polarisiertes Licht durchlässige Polarisator (P) läßt entsprechend nur den vertikal polarisierten Anteil des Lichts durch, der durch Drehen der *Halfwave-Plate* veränderbar ist.



B: Beamstop; Boxcar: Boxcar-Averager (gated integrator); HW: Halfwave-Plate; IF: Interferenzfilter; KKS: Konkavspiegel; L: Laser; M: Motor; ND: Neutraldichtefilter; Osz: Oszilloskop; P: Polarisator; PC: Personalcomputer; PD: Germaniumphotodiode; PKL: Plankonvexlinse; PM: Photomultiplier; Sp: Spiegel; ST: Strahlteiler; V: Verschluß; Z: Zelle

Abbildung 3-3: Schematischer Aufbau des HRS-Experiments

Ein konstanter Anteil dieser Strahlung wird über einen Strahlteiler (ST) auf eine Germanium-Photodiode (PD) gelenkt, um eine relative Messung der Fundamentalstrahlung zu ermöglichen. Über eine Plankonvexlinse (PKL) wird der Hauptanteil des Strahls in die Zelle (Z) fokussiert. Das radial austretende Streulicht wird mit einem Konkavkonkavspiegel gesammelt

[154] Eine Drehung der *Halfwave-Plate* um 45° bewirkt eine Drehung der Polarisationsebene um 90°.

und mit einer zweiten Plankonvexlinse (PKL) auf die Aktivschicht des Photomultiplier (PM) fokussiert. Der austauschbare Interferenzfilter (IF) vor dem Photomultiplier hat eine Transmission von 532 nm mit einer Halbwertsbandbreite von 2 nm.
Mit Hilfe eines Oszilloskops wird sowohl das an der Photodiode gemessene Signal der Fundamentalstrahlung als auch das vom Photomultiplier detektierte SHG-Signal in das vom Boxcar-Averager generierte Meßfenster von etwa 10 ns Breite gelegt.
Ein Steuerprogramm[155] erfaßt die Meßwerte von Photodiode und Photomultiplier, integriert über eine festzulegende Anzahl von Pulsen gleicher Intensität (i.d.R. 150, max. 1500) und steuert die Motoren für Verschluß und *Halfwave-Plate*. Die Intensitäten des frequenzverdoppelten Lichts werden gegen die Intensitäten der Fundamentalstrahlung aufgetragen und eine ideale Kurve quadratischer Abhängigkeit berechnet:

$$I(2\omega) = b \cdot I_Z^2 = G_J B^2 I_Z^2 \qquad \textbf{(Gl. 3-8)}$$

Der Koeffizient *b* wird von Programm ermittelt und dient zur weiteren Berechung der ersten Hyperpolarisierbarkeit.

3.3 Methoden zur Auswertung von HRS-Meßdaten

Wie bereits in Kapitel 3.1 gezeigt besitzt der Koeffizient *b* eine lineare Abhängigkeit zur Teilchendichte N_S (Abbildung 3-2). Aus der Steigung *m* und dem Achsenabschnitt *a* läßt sich die erste Hyperpolarisierbarkeit β_S durch unterschiedliche Methoden ermitteln.
Die früher gebräuchliche *interne Referenzmethode*, bei der das Lösungsmittel als Referenz dient, zeigt jedoch durch die sehr kleinen Hyperpolarisierbarkeiten der Lösungsmittel große Fehleranfälligkeit[27]. Darüberhinaus wird in der linearen Anpassung der Intensitäts-Konzentrations-Daten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate der Wert des Lösungsmittel insbesondere bei Substanzen mit hohen Meßwerten zu schwach gewichtet.
Bräuchle et al. schlagen deshalb die *normalisierte interne Referenzmethode* vor[156]. Hier wird die Intensität der frequenzverdoppelten Strahlung einer Konzentrationsreihe $I(2\omega)_S$ gegen die des reinen Lösungsmittels $I(2\omega)_L$ normalisiert. Aus Gl. 3-8 ergibt sich dann:

$$\frac{I(2\omega)_{S+L}}{I(2\omega)_S} = 1 + \frac{N_S \beta_S^2}{N_L \beta_L^2} \qquad \textbf{(Gl. 3-9)}$$

---

[155] A. Scheelen **1989**, KU Leuven, update **1990** durch K. Clays KU Leuven

Die gebräuchlichste und auch im Rahmen dieser Arbeit benutzte Variante ist die *externe Referenzmethode*. Diese wurde erstmals von *Wang et al.* benutzt[157]. Dabei wird $I(2\omega)$ für die Konzentrationsreihe einer Substanz mit bekannter Hyperpolarisierbarkeit gemessen mit anschließender Wiederholung der Messungen unter identischen Bedingungen für die Konzentrationsreihe der zu bestimmenden Substanz. Da der Gerätefaktor während des Experiments *GJ* unverändert bleibt, folgt nach Gl. 3-7

mit $m_{(SUBSTANZ)} = G_J \beta^2_{333,S(SUBSTANZ)}$ und $m_{(REFERENZ)} = G_J \beta^2_{333,S(REFERENZ)}$:

$$G_J = \frac{\beta^2_{333,S(SUBSTANZ)}}{m_{(SUBSTANZ)}} = \frac{\beta^2_{333,S(REFERENZ)}}{m_{(REFERENZ)}}$$

$$\Rightarrow \beta^2_{333,S(SUBSTANZ)} = \sqrt{\frac{m_{(SUBSTANZ)}}{m_{(REFERENZ)}}} \cdot \beta^2_{333,S(REFERENZ)} \qquad \textbf{(Gl. 3-10)}$$

Die Hyperpolarisierbarkeit $\beta_{(SUBSTANZ)}$ ergibt sich dann aus den Steigungen $m_{(SUBSTANZ)}$ und $m_{(REFERENZ)}$ von Substanz und Referenz und der bekannten Hyperpolarisierbarkeit $\beta_{(REFERENZ)}$ (Abbildung 3-4, Gl. 3-10).

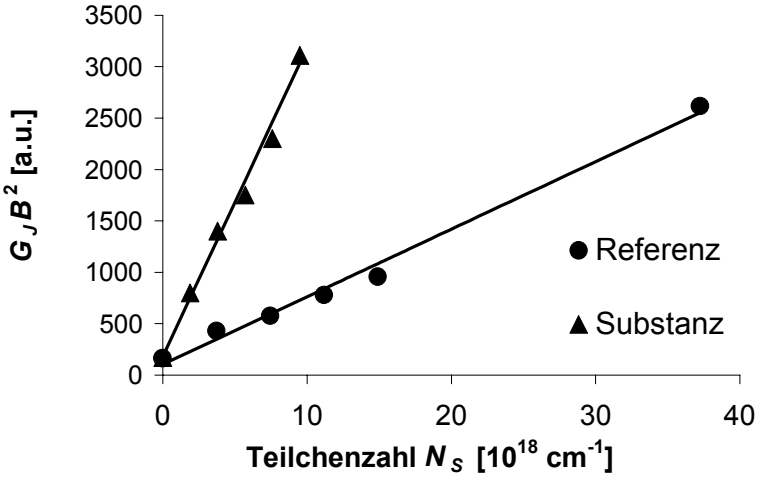


Abbildung 3-4: Ermittlung von $\beta_{(SUBSTANZ)}$ durch Vergleich der Geradensteigungen

Als Referenzsubstanz wird bei Experimenten mit einer Anregungswellenlänge von 1064 nm meist *p*NA benutzt. Dieses weist im sichtbaren Bereich des Spektrums eine hohe optische Transparenz auf und zeigt bei 532 nm keine Absorption. Darüberhinaus sind die Hyperpolarisierbarkeiten für *p*NA in diversen Lösungsmitteln bekannt (Tabelle 3.1).

---

[156] S. Stadler, G. Bourhill, C. Bräuchle, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6927-6934

[157] M. A. Pauley, H. W. Guan, C. H. Wang, A. K. Y. Jen, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 7821-7829

Tabelle 3.1: Erste Hyperpolarisierbarkeiten β von *p*NA in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt durch HRS und EFISHG

	ε[158]	λ_{max} [nm]	β_{HRS} [a] [10^{-30} esu]	β_{EFISHG} [b] [10^{-30} esu]
1,4-Dioxan	2,2	352	16,9[c] / 16,8[e]	16,3[h]
$CHCl_3$	4,8	347	23[d] / 34[i] / 32[j]	16,8[h] / 23[d]
Ethylacetat	6,0	356	20,5[e]	22,9[h]
THF	7,4	363	19,9[e]	21,4[h]
CH_2Cl_2	9,1	350	21,6[c]	16,9[h]
Aceton	20,7	368	25,9[c]	25,9[h]
MeOH	32,6	356	22,4[e]	32,0[h] / 34,5[k]
$MeNO_2$	35,9	370	34,6[f]	
DMF	36,7	381	26,6[e]	30,0[h]
MeCN	37,5	364	29,2[c] / 23,3[e]	29,2[h]
DMSO	48,9	388	24,7[e] / 28,8[g]	

[a] bestimmt durch HRS-Messungen; [b] bestimmt durch EFISHG-Messungen; [c] Ref [159]; [d] Ref [43a]; [e] Ref [160]; [f] Ref [161]; [g] Ref [162]; [h] Ref [163]; [i] Ref [164]; [j] Ref [165]; [k] Ref. [11a]

Die für *p*NA mit HRS bzw. EFISHG ermittelten Werte für β (Tabelle 3.1) zeigen, daß eine direkte Vergleichbarkeit von Meßergebnissen zwischen diesen Methoden nur bedingt gegeben ist. Während im EFISHG-Experiment nur die Tensorkomponente entlang der Dipolachse bestimmt wird, wird bei der HRS-Methode die Summe mehrerer Tensorkomponenten bestimmt. Für einfache Moleküle wie *p*NA, die nur eine Haupttensorkomponente aufweisen

---

158 *ChemDat - Die Merck Chemie Datenbank*, V. 2.2.5, Edition **2001**'1 D

159 C. Dehu, F. Meyers, E. Hendrickx, K. Clays, A. Persoons, S. R. Marder, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10127-10128

160 T. Kodaira, A. Watanabe, O. Ito, M. Matsuda, K. Clays, A. Persoons, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3039-3044

161 T. Verbiest, K. Clays, C. Samyn, J. Wolff, D. Reinhoudt, A. Persoons, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9320-9323

162 J. N. Woodford, M. A. Pauley, C. H. Wang, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1989

163 M. Stähelin, D. M. Burland, J. E. Rice, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 245-250

164 M. C. Flipse, R. de Jonge, R. H. Woudenberg, A. W. Marsman, C. A. van Walree, L. W. Jenneskens, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 297-303

165 G. J. T. Heesink, A. G. T. Ruiter, N. F. van Hulst, B. Boelger, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 999

(vergl. Kapitel 1.2), sind die auftretenden Unterschiede relativ klein. Bei komplizierteren Substanzen, die mehr als einen das NLO-Verhalten beeinflussenden CT-Übergang aufweisen, können die Unterschiede zwischen HRS und EFISHG erheblich sein.

3.4 Absorptionskorrektur

Nach dem Zweiniveaumodell (Gl. 1-8) bewirkt eine Absorption in der Nähe der frequenzverdoppelten Strahlung eine Resonanzverstärkung, die zu großen Hyperpolarisierbarkeiten führt. Trägt der zur Absorption gehörige Übergang jedoch nicht zum nichtlinear optischen Verhalten bei, erfolgt eine Schwächung des SHG-Signals, da dieses durch durch umgebende Moleküle im Grundzustand absorbiert wird. Daraus resultiert bei höheren Teilchendichten N_S eine nichtlineare Abhängigkeit des quadratischen Koeffizienten $G_J B^2$ (Abbildung 3-5). Nach *Persoons et al.* läßt sich die Absorption durch Erweiterung von Gl. 3-6 um einen exponentiellen Term berücksichtigen[43b, 149].

$$I(2\omega) = G_J \left(N_L \beta_{333,L}^2 + N_S \beta_{333,S}^2 \right) \cdot e^{-\varepsilon(2\omega) N_S \cdot l} \cdot I_Z^2 \qquad \textbf{(Gl. 3-11)}$$

Die erhaltenen Datenpunkte lassen sich durch Gl. 3-12 beschreiben, die durch nichtlineare Regression der Parameter $a = G_J N_L \beta_{333,L}^2$, $m_S = G_J \beta_{333,S}^2$ und $c = 2{,}303 \cdot \varepsilon(2\omega) \cdot l$ mit $x = N_S$ angepaßt wird[166].

$$f = (a + m_S x) \cdot 10^{-c \cdot x} \qquad \textbf{(Gl. 3-12)}$$

Die ermittelte Größe m_S ist die Steigung für den absorptionsfreien Fall und kann direkt zur Berechnung der Hyperpolarisierbarkeit β_S nach Gl. 3-10 benutzt werden.

[166] Anpassung durch das Programm SigmaPlot© Vers. 3.06 der Firma Jandel Corporation

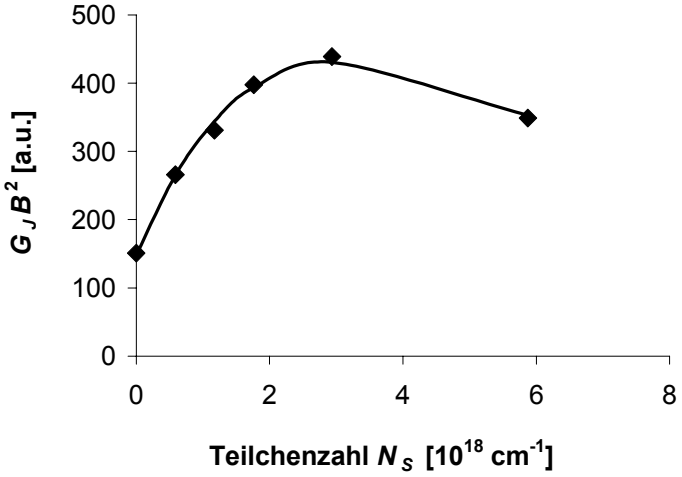


Abbildung 3-5: Abhängigkeit des quadratischen Koeffizienten $G_J B^2$ von der Teilchendichte N_S bei einem NLO-Chromophor mit Absorption bei 532 nm; Die durchgezogene Linie repräsentiert die Anpassung nach Gl 3-12

Durch die Wahl geringerer Teilchendichten wird die Absorption zurückgedrängt. Dies kann aber insbesondere bei Verbindungen mit kleinen NLO-Effekten dazu führen, daß gar kein SHG-Signal mehr beobachtet wird.

3.5 Mehrphotonenabsorptions-Induzierte Fluoreszenz (MPF)

Ein zentrales Problem in der Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit mit der Hyper-Rayleigh-Streuungsmethode besteht in einem möglichen Fluoreszenzbeitrag zum gemessenen Signal, der zu einer Überschätzung von β führt.

Bei HRS handelt es sich um einen instantan ablaufenden Streuprozeß. Die gleichzeitige Aufnahme zweier Photonen ω führt zur sofortigen Abgabe eines Photons mit der Frequenz 2ω (Abbildung 3-6 links). Kann hingegen durch die gleichzeitige Aufnahme zweier Photonen ω ein angeregter Zustand E_{CT} populiert werden, erfolgt aufgrund der endlichen Lebensdauer des angeregten Zustands die Relaxation in unterschiedliche Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands, was mit der Emission von Photonen unterschiedlichster Wellenlängen verbunden ist (Abbildung 3-6, rechts). Dies wird als Zweiphotonenabsorption-induzierte Fluoreszenz (TPF, two photon excited fluorescence) bezeichnet. Entsprechend wird bei Aufnahme von drei Photonen von Dreiphotonenabsorptions-induzierter Fluoreszenz oder allgemeiner von Mehrphotonenabsorptions-Induzierter Fluoreszenz (MPF) gesprochen.

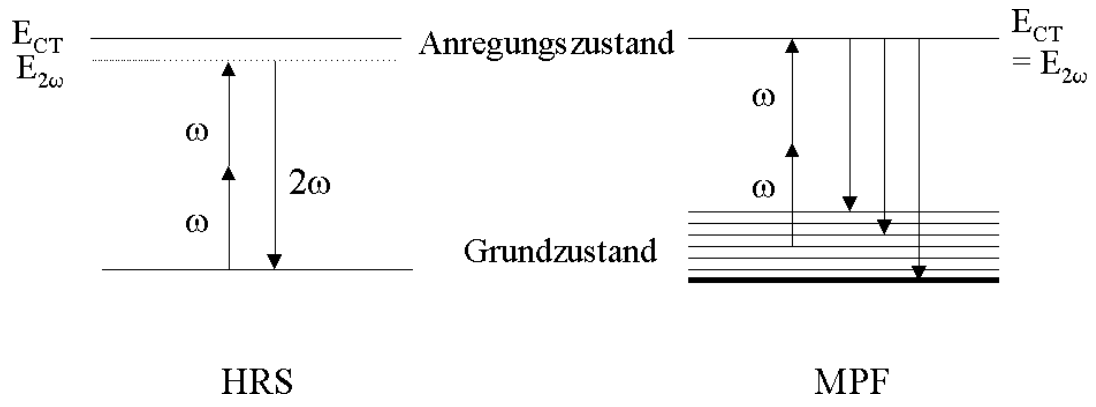


Abbildung 3-6: Entstehung der zweiten harmonischen Frequenz (HRS) und Mehr-Photonen-Absorptions-Induzierte Fluoreszenz (MPF)

Bis 1995/96 wurden Fluoreszenzerscheinungen bei HRS-Messungen nicht berücksichtigt. Während bei EFISHG-Messungen keine MPF auftritt, kann im HRS-Experiment das SHG-Signal von Fluoreszenzsignalen überlagert werden. Diese durch Zwei- und Dreiphotonenabsorption induzierten Fluoreszenzemissionen zeigen eine quadratische bzw. kubische Abhängigkeit zur Intensität der anregenden Strahlung $I(\omega)$ und lassen sich nicht bzw. nur sehr schwer vom SHG-Signal unterscheiden. Zur eindeutigen Unterscheidung von Frequenzverdopplung und Fluoreszenz muß der spektrale Inhalt des HRS-Streulichts untersucht werden. Das SHG-Signal hat eine enge spektrale Verteilung, während die Fluoreszenzemission eine breite Bande aufweist.

Nachträgliche Untersuchungen von Verbindungen mit außergewöhnlich hohen β-Werten zeigten dann auch einen teilweise deutlich überwiegenden Fluoreszenzanteil[150, 156].

3.5.1 Fluoreszenzdetektion

Die einfachste Methode zur Detektion von Fluoreszenz wurde von *Bräuchle et al.* vorgeschlagen[156]. Dazu wird im HRS-Experiment bei einer Anregungswellenlänge von 1064 nm nicht nur der Interferenzfilter mit einer Transmission bei 532 nm vor dem Photomultiplier eingesetzt (vergl. Abbildung 3-3), sondern darüber hinaus auch Interferenzfilter unterschiedlicher Transmissionen.

Im Rahmen dieser Arbeit stehen Interferenzfilter mit Transmissionen bei 400, 450, 500, 560, 600, 650, 700 und 750 nm zur Verfügung. Als Ergebnis wird ein Emissionspektrum mit einer sehr geringen Auflösung erhalten. Die nicht fluoreszierende Referenzverbindung *p*NA zeigt

wie erwartet nur bei 532 nm Intensität (Abbildung 3-7), während für N,N'-Dimethylamino-zimtaldehyd (DMZA) auch unterhalb von 532 nm Intensität gefunden wird (Abbildung 3-8, links). Die hypsochrome Verschiebung gegenüber dem HRS-Signal spricht für eine spektrale Kontamination der SHG-Signals durch einen dreiphotonenabsorptionsinduzierten Fluoreszenz-Prozeß. Für **TF 3** hingegen ist die Fluoreszenzbande bathochrom verschoben und deutet so auf einen Zweiphotonenprozeß (TPF) hin (Abbildung 3-8, rechts). Dies wird verifiziert durch die Auftragung der bei Verwendung eines Interferenzfilters der Transmission 600 nm gemessenen Intensitäten I(600 nm) gegen die Intensität der Anregungsstrahlung I(ω), die durch eine quadratische Funktion wesentlich besser beschrieben wird als durch eine kubische Funktion und somit die Fluoreszenz von **TF 3** als Zweiphotonenprozeß identifiziert (Abbildung 3-9). Die mit der Interferenzmethode durchgeführten Fluoreszenzüberprüfungen sind in Tabelle 3.5 zusammengefaßt.

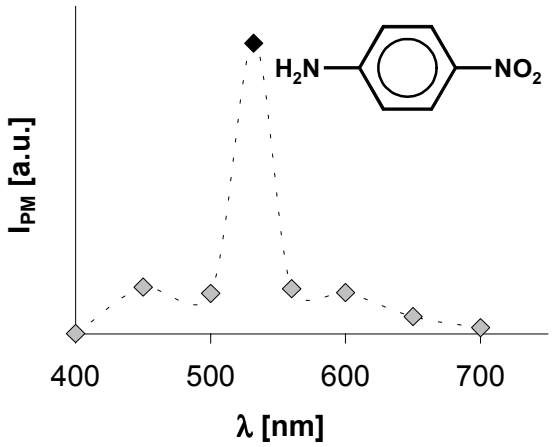


Abbildung 3-7: Emissionspektrum von *p*NA

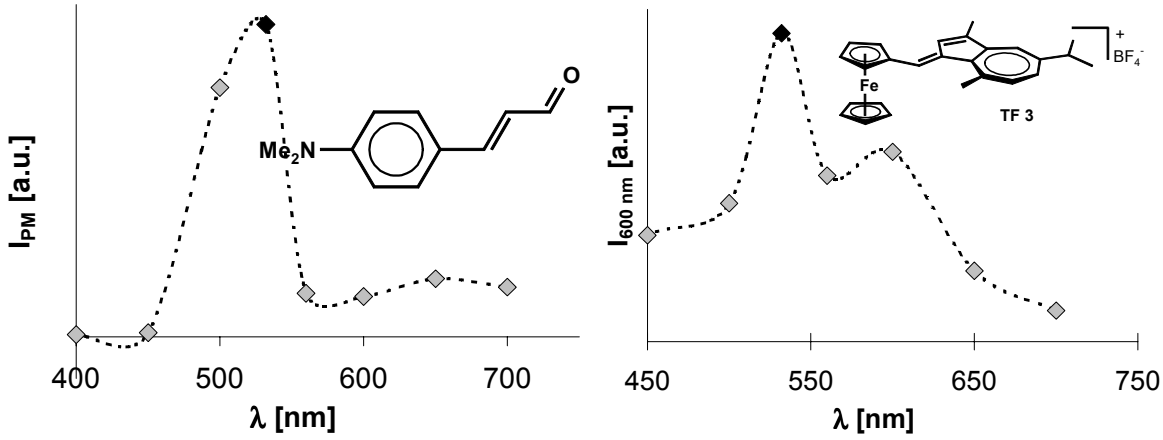


Abbildung 3-8: Emissionspektrum von DMZA (links) und **TF 3** (rechts)

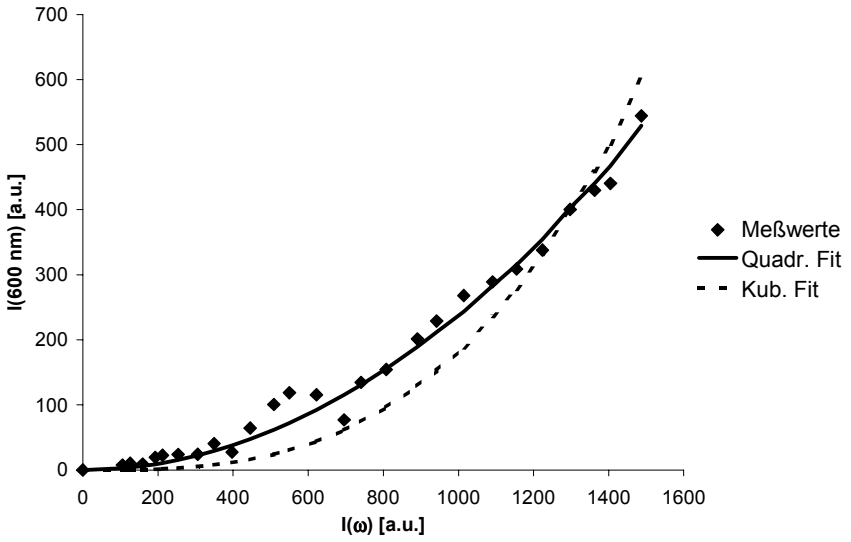


Abbildung 3-9: Auftragung des Antwortsignals I(600 nm) mit Anpassung durch quadratische Funktion (durchgezogene Linie) und kubische Funktion (gestrichelte Linie)

Eine genauere Auflösung im Bereich der frequenzverdoppelten Strahlung 2ω konnte von *Morrison et al.* durch Befestigen des Interferenzfilters auf einem Galvanometer erreicht werden[150]. Durch Variieren der an das Galvanometer angelegten Spannung wird der Interferenzfilter in bezug auf den Einstrahlwinkel θ verdreht, wodurch sich nach Gl. 3-13 das Zentrum der Transmission λ verschiebt. n_{IF} ist der Brechungsindex des Filters.

$$\lambda(\theta) = \lambda(0)\sqrt{1 - (\sin\theta / n_{IF})^2} \qquad \textbf{(Gl. 3-13)}$$

Eine hohe Auflösung in der Größenordnung von 1 cm^{-1} über den gesamten sichtbaren Bereich läßt sich durch Verwendung eines Monochromators erzielen[164,167].
Im Rahmen dieser Arbeit sind die Bemühungen *Meyer-Friedrichsens*[168] fortgeführt worden, einen Monochromator zur spektralen Auflösung des HRS-Antwortsignals in die HRS-Anlage zu integrieren. Es handelt sich dabei um den Monochromator SpectraPro 300i der Firma

---

[167] a) E. Hendrickx, C. Dehu, K. Clays, J. L. Brédas, A. Persoons, *Polymers for Second-Order Nonlinear Optics* **1995**, 82-94, ACS Symposium Series, American Chemical Society, (Hrsg.: G. A. Lindsay, K. D. Singer,)Washington D.C.; b) P. Kaatz, D. P. Shelton, *J. Chem Phys.* **1996**, *105*, 3918-2929; c) P. Kaatz, D. P. Shelton, *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, *67*, 1438-1444; d) N. W. Song, T. I. Kang, S. C. Jeoung, S. J. Jeon, B. R. Cho, D. Kim, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261*, 307-312; e) S. F. Hubbard, R. G. Petschek, K. D. Singer, *Opt. Lett.* **1996**, *21*, 1774-1776; f) O. K. Song, J. N. Woodford, C. H. Wang, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3222-3226

[168] T. Meyer-Friedrichsen, DFG-Projektbericht **2000**

Acton Research Corporation, der in die Detektionseinheit zwischen dem optischen Sammelsystem und dem Photomultiplier integriert wird (Abbildung 3-10).

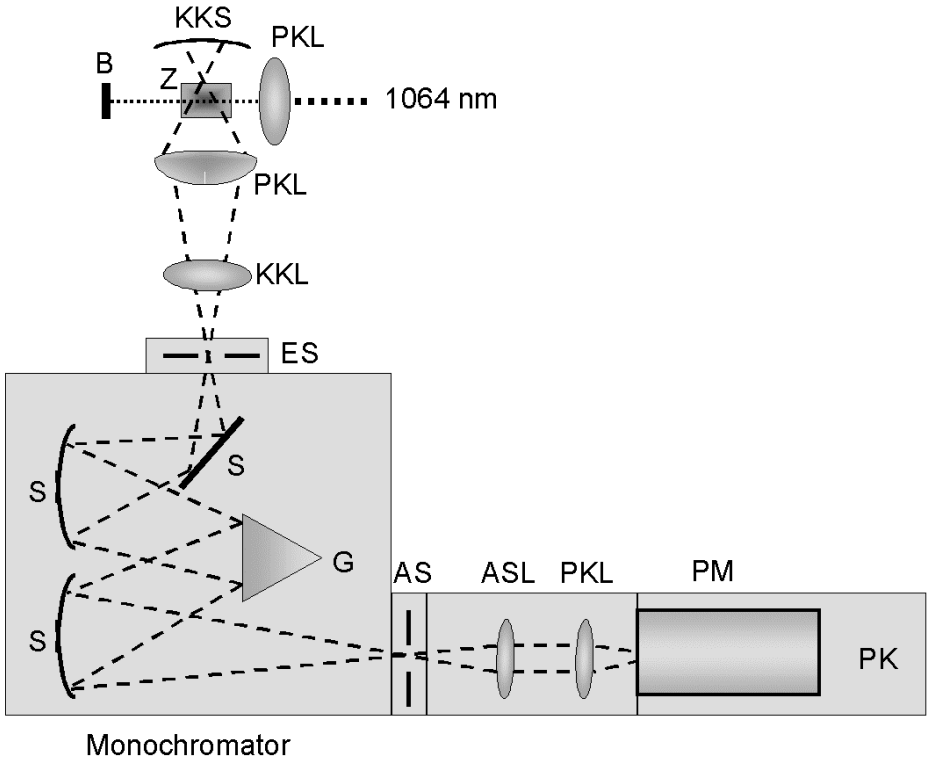


Abbildung 3-10: Detektionseinheit mit Monochromator zur spektralen Auflösung des HRS-Signals; AS: Austrittsspalt; ASL: Aspherische Linse; B: Beamstop; ES: Eintrittsspalt; G: Gitter; KKL: Konvexkonvexlinse; KKS: Konkavkonkavspiegel; PK: Peltierkühlung; PKL: Plankonvexlinse; PM: Photomultiplier; S: Spiegel; Z: Zelle

Das emittierte Streulicht wird über eine Plankonvex- (PKL) und eine Konvexkonvexlinse (KKL) auf den Eintrittsspalt (ES) fokussiert. Über die Spiegel (S) und das Gitter (G) wird der Fokus auf den Austrittsspalt (AS) projiziert. Durch eine aspherische (ASL) und eine Plankonvexlinse (PKL) wird der Strahl kollimiert und auf die aktive Schicht des mit einem Peltierelement (PK) gekühlten Photomultipliers fokussiert. Das Gehäuse der Peltierkühlung ist zum Schutz vor Kondensation durch einen Plexiglaskörper abgeschlossen, die Photokathode befindet sich 8,23 cm hinter dessen äußerer Wand.

Die Spaltbreiten des Ein- und Ausgangs lassen sich in einem Bereich von 0 – 3,0 mm variieren. Für die Messungen wird eine Spaltbreite von jeweils 2,75 mm benutzt.

Die spektrale Auflösung kann auch durch die Verwendung unterschiedlicher Gitter variiert werden. Es stehen zwei Gitter mit 1200 bzw. 300 Linien/cm zur Verfügung. Hier wird das höherauflösende Gitter mit 1200 Linien/cm benutzt. Es weist den geringsten Intensitätsverlust im sichtbaren Bereich des Spektrums auf.

Zur gleichzeitigen Ansteuerung von Monochromator, Aufnahme und Verarbeitung der gemessenen Signale dient ein auf dem HRS-Steuerungsprogramm[155] basierendes, modifiziertes Programm[169].

Ein Problem stellt der durch die zusätzlichen optischen Komponenten bewirkte Intensitätsverlust dar. Das penible Ausrichten des Monochromators ist deshalb zwingend erforderlich. Dennoch sind die Intensitätsverluste[170] so hoch, daß nicht in allen Fällen aussagekräftige Spektren erhalten werden können. Insbesondere Verbindungen, deren Antwortsignal durch Absorption verkleinert wird, lassen sich nur unzureichend untersuchen. In diesen Fällen ist die Interferenzfiltermethode trotz der geringen spektralen Auflösung dem Monochromatortest durch die wesentlich geringeren Intensitätsverluste überlegen.

Trotz der experimentellen Schwierigkeiten lassen sich bei Anregung mit 1064 nm von zahlreichen Verbindungen Emissionspektren mit dem Monochromator auflösen. Für die Referenzsubstanz *p*NA wird, wie schon mit der Interferenzfiltermethode gezeigt (Abbildung 3-7 links), nur Intensität bei 532 nm gefunden (Abbildung 3-11). Es handelt sich dabei um das SHG-Signal, das eine sehr enge spektrale Verteilung aufweist.

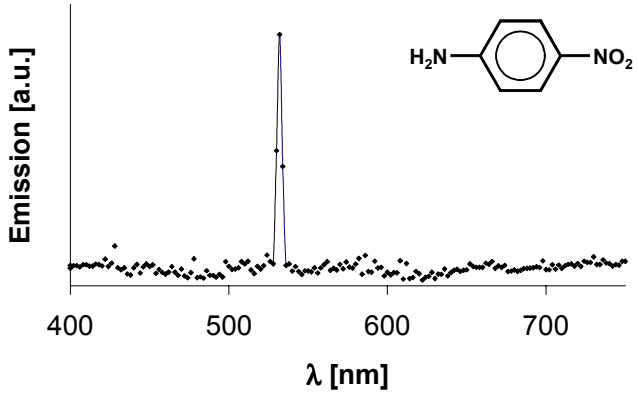


Abbildung 3-11: Emissionsspektrum von *p*NA in CH_2Cl_2

Im Gegensatz dazu weist N,N-Dimethylaminozimtaldehyd zusätzlich zum SHG-Peak bei 532 nm eine breite Bande mit einem Maximum bei 486 nm auf (Abbildung 3-12). Aufgrund der hypsochromen Verschiebung des Signals gegenüber dem SHG-Signal ist davon auszugehen, daß es sich hierbei um Dreiphotonenabsorptions-induzierte Fluoreszenz handelt.

---

[169] Software *Spek1*, T. Meyer-Friedrichsen **2000** Universität Hamburg

[170] Die am Ausgang des Monochromators gemessene Intensität beträgt etwa 10-25%. Eine quantitative Bestimmung des Intensitätsverlust wurde nicht durchgeführt.

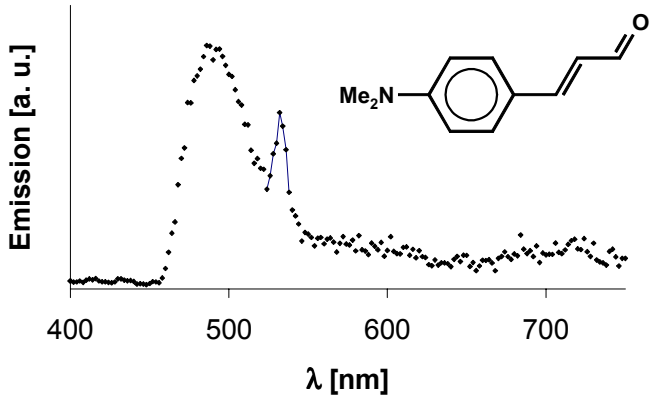


Abbildung 3-12: Emissionsspektrum von N,N-Dimethylaminozimtaldehyd in CH_2Cl_2

Zweiphotonenabsorptions-induzierte Fluoreszenz (TPF) ist hingegen durch eine relativ zum SHG-Peak bathochrom verschobene Bande charakterisiert. Als Beispiele sind die Emissionsspektren verschiedener 1,1-Bis(phenylsulfon)ethenderivate gezeigt, die in 2-Position mit unterschiedlichen Donorfragmenten funktionalisiert sind (Abbildung 3-13)[171].

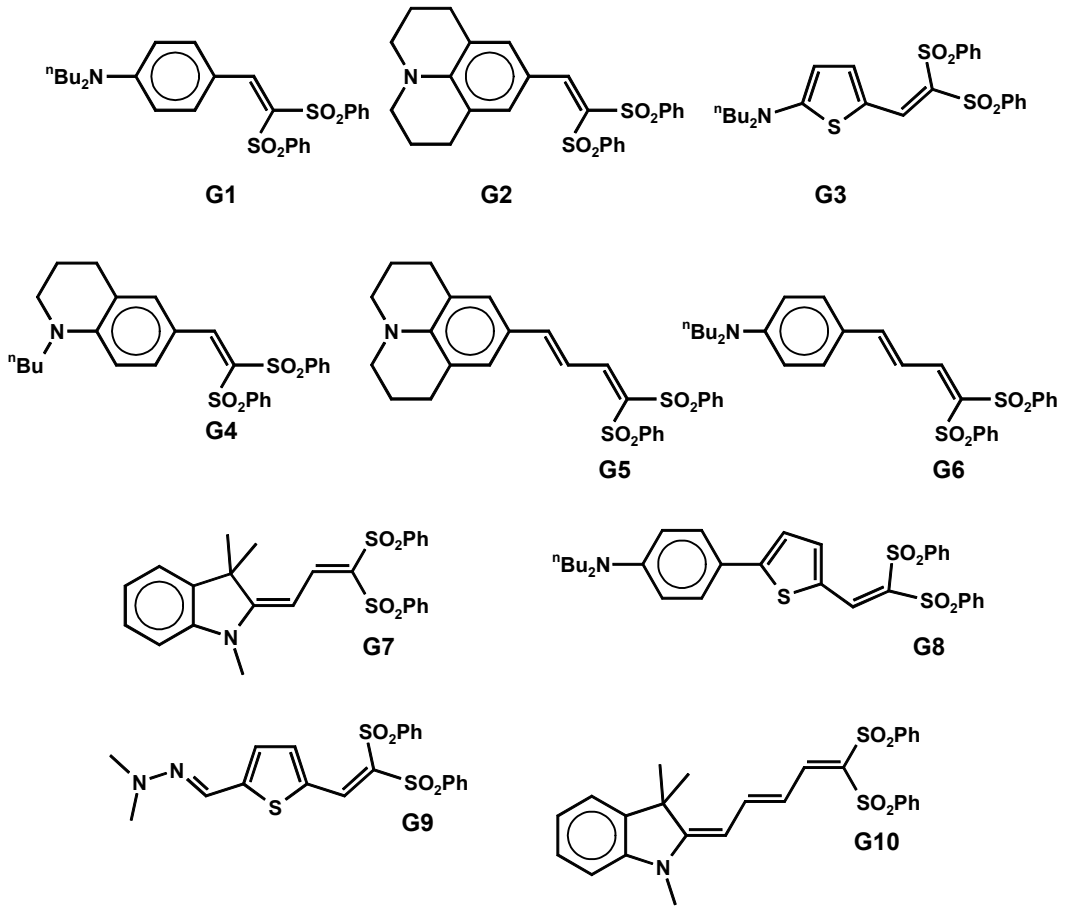


Abbildung 3-13: TPF-aufweisende 1,1-Bis(phenylsulfon)ethenderivate

[171] Die Substanzen wurden in der Arbeitsgruppe Prof. Grahn, Technische Universität Braunschweig, hergestellt.

Bei den Derivaten, die keine zusätzliche Doppelbindung aufweisen, wird neben der breiten Fluoreszenzbande auch ein scharfes SHG-Signal beobachtet (Abbildung 3-14 (**G1**, **G2**)), das jedoch für **G3** deutlich kleiner und im Fall von **G4** nur als schwache Schulter zu erkennen ist (Abbildung 3-15). Zum Vergleich sind zum Teil sowohl die Absorptionsspektren als auch die mit der Interferenzfiltermethode erhaltenen Emissionsspektren mit abgebildet.

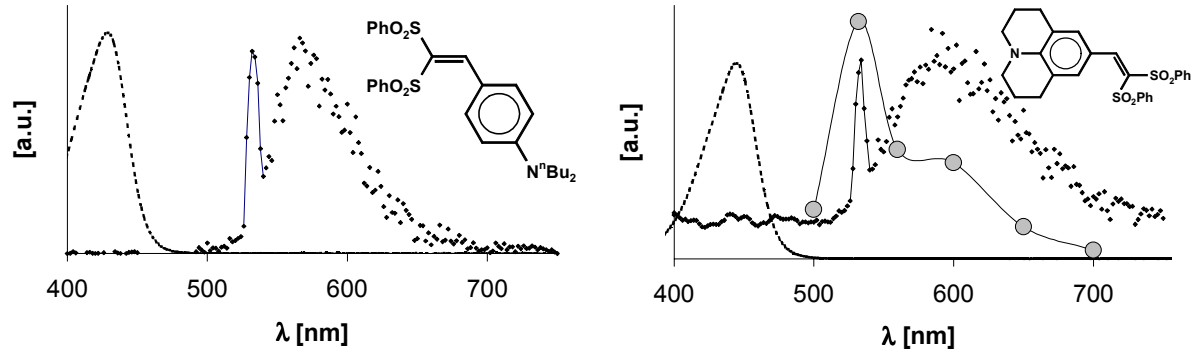


Abbildung 3-14: Emissionsspektren von **G1** (links) und **G2** (rechts) in CH_2Cl_2; Absorptionsspektrum (gestrichelte Linie) und Emissionspektrum mit Interferenzfiltermethode (graue Kreise)[172]

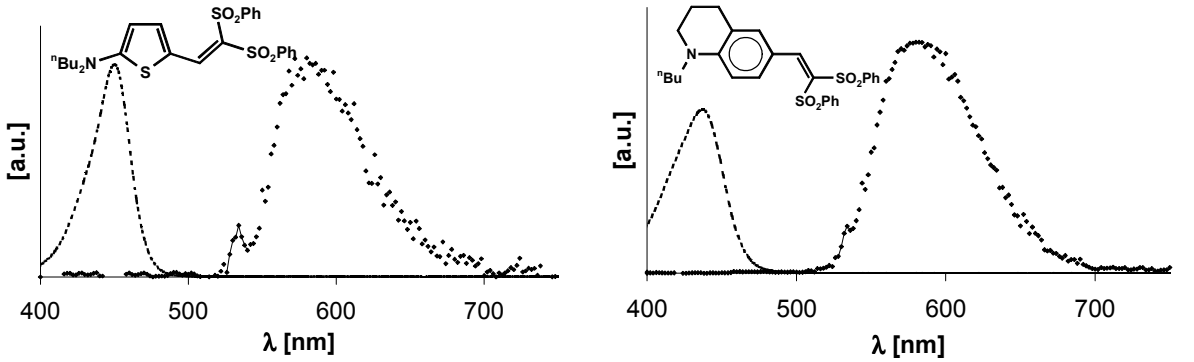


Abbildung 3-15 Emissionsspektren von **G3** und **G4** in CH_2Cl_2; Absorptionsspektrum (gestrichelte Linie)[172]

Für die 1,1-Bis(phenylsulfon)buta-1,3-dienderivate **G5** bis **G10** mit Donorfunktionalisierung an C-4 wird hingegen gar kein SHG-Signal beobachtet (Abbildung 3-16 bis Abbildung 3-18). Stattdessen weisen die Emissionsspektren nur eine breite Zweiphotonenabsorptions-induzierte

[172] Die abgebildeten Emissions- und Absorptionspektren sind für die qualitative Darstellung der Emissions- und Absorptionscharakteristika übereinandergelegt und stellen keinen quantitativen Zusammenhang zwischen Emissions- und Absorptionsspektren dar. Dies gilt ebenso für die beiden Methoden der Fluoreszenzdetektion. Die Interferenzfiltermeßdaten wurden freundlicherweise von Dr. T. Meyer-Friedrichsen zur Verfügung gestellt.

Fluoreszenzbande mit Maxima zwischen 570 und 650 nm auf und ähneln damit stark dem Emissionspektrum von Dispersionsrot 1 (DR1) (Abbildung 3-19). Die einfachste Erklärung dafür liegt in einer sehr viel höheren Intensität der Fluoreszenzemission gegenüber der HRS-Emisssion. Ein separates Scannen der Region um 2ω mit einer höheren Empfindlichkeit am Boxcar-Averager zeigt jedoch keine SHG-Aktivität. Auffällig für **G5** und **G6** ist gegenüber **G1** bis **G4** die bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande sowie die Detektion von Fluoreszenz bei Wellenlängen, bei denen keine Absorption mehr auftritt.

In diesem Zusammenhang sind die per Interferenzfiltermethode bestimmten Emissionsspektren interessant, die für **G2** (Abbildung 3-14) und auch **G7** eine akzeptable Übereinstimmung mit dem per Monochromator aufgenommenen MPF-Spektren aufweisen, für **G5**, **G6** und **G8** jedoch deutliche Unterschiede zeigen (Abbildung 3-16, Abbildung 3-17). Dabei fällt auf, daß mit der Interferenzfiltermethode auch in dem Bereich, in dem Absorption erfolgt, Intensität gefunden wird. Dies kann auf Konzentrationseffekte zurückgeführt werden, da sowohl SHG als auch Fluoreszenz linear von der Konzentration abhängen (Gl. 3-14), während die Absorption eine exponentielle Abhängigkeit zeigt (Gl. 3-11). Durch die Wahl geringerer Konzentrationen kann die Absorption zurückgedrängt werden, führt dann unter Umständen aber dazu, daß bei kleinen Effekten keine Intensität mehr gemessen wird. Darüber hinaus muß auch der Verlust an Intensität durch den Einbau des Monochromator berücksichtigt werden, so daß die Bestimmung von MPF-Spektren einen hohen experimentellen Aufwand erfordert. Durch Vermessung unterschiedlicher Konzentrationen sollten sich Konzentrationseinflüsse ermitteln und eliminieren lassen, so daß unter günstigen Umständen die Bestimmung absorptionsbereinigter MPF-Spektren ermöglicht wird.

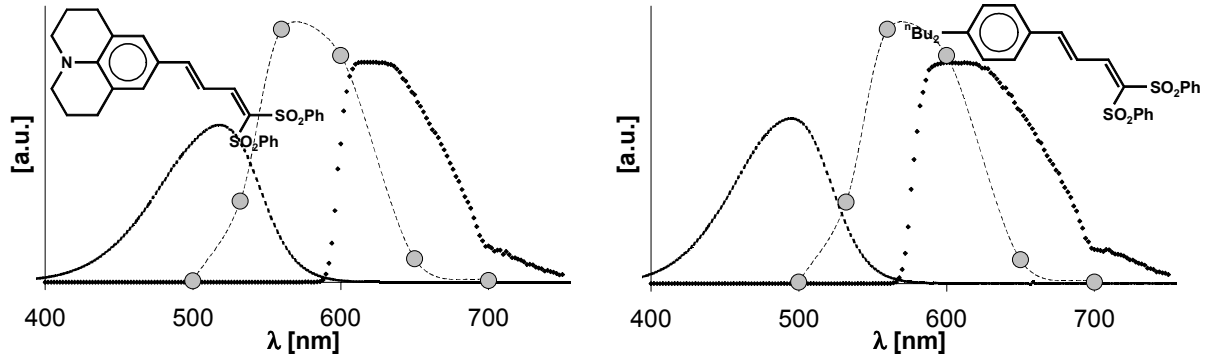


Abbildung 3-16: Emissionsspektren von **G5** und **G6** in CH_2Cl_2;
Absorptionsspektrum (gestrichelte Linie) und
Emissionspektrum mit Interferenzfiltermethode (graue Kreise)[172]

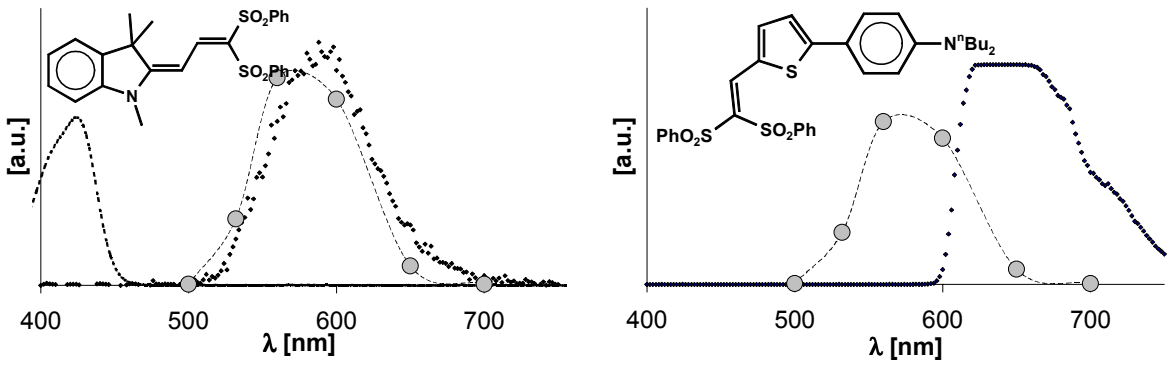


Abbildung 3-17: Emissionsspektren von **G7** und **G8** in CH_2Cl_2;
Absorptionsspektrum (gestrichelte Linie) und
Emissionspektrum mit Interferenzfiltermethode (graue Kreise)[172]

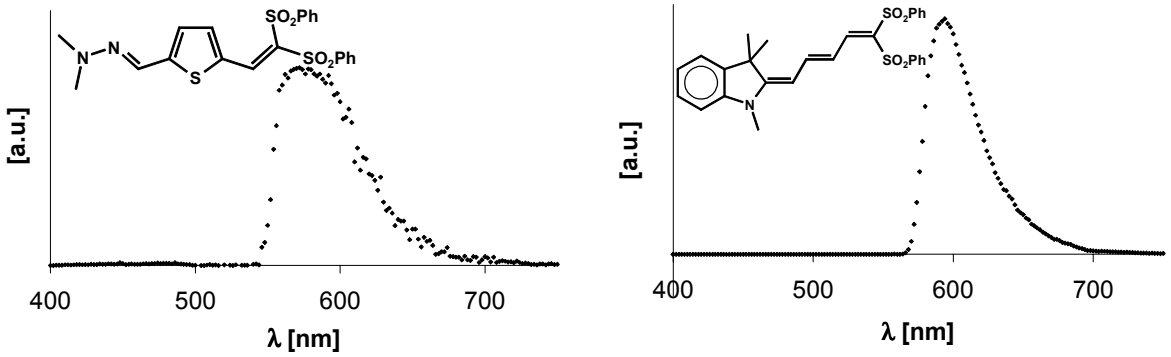


Abbildung 3-18: Emissionsspektren von **G9** und **G10** in CH_2Cl_2

Eine mögliche Erklärung für das Fehlen eines HRS-Signals wird von *Hubbard, Petschek* und *Singer* geliefert[167e]. Sie konnten für Dispersionsrot 1 zeigen, daß beim Verschieben der Anregungswellenlänge von 1316 nm über 1295 und 1285 nm zu 1250 nm das Verhältnis von Fluoreszenz und SHG soweit zur Fluoreszenz verschoben wird, daß bei Anregung mit 1250 nm gar kein SHG-Signal mehr beobachtet wird. Die resultierende hypsochrome Verschiebung der zweiten harmonischen Frequenz in den Bereich der linearen Absorption bewirkt ein "Dephasing" des virtuell angeregten Zustands, wenn sich die zweite harmonischen Frequenz der Resonanzfrequenz annähert. D. h., eine Phasenverschiebung zwischen Anregung und Relaxation tritt auf, wenn die effektive Lebensdauer des virtuell angeregten Zustands in der

Größenordnung thermisch angeregter Kernbewegung ist (~10^{-12} s)[173]. Dies führt zu einer abnehmenden SHG- und einer zunehmenden Fluoreszenzintensität. Diese Erklärung ist auch für die roten Substanzen **G5** bis **G10** plausibel, da deren Farbigkeit der von DR 1 stark ähnelt. Für die gelb- bis orangefarbenen Verbindungen **G1** bis **G4**, die im Bereich von 2ω keine Absorption aufweisen, wird SHG beobachtet.

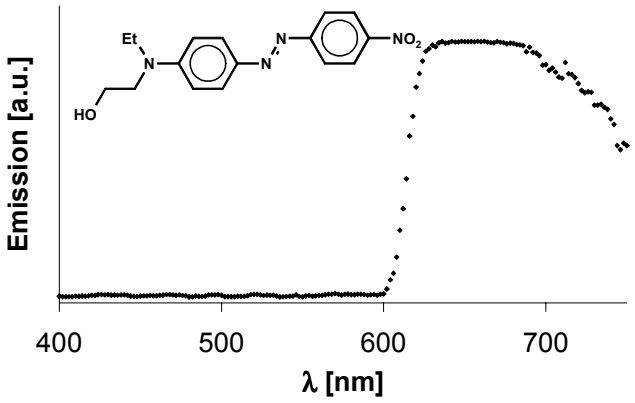


Abbildung 3-19 Emissionsspektren von Dispersionsrot 1 (DR1) in CH_2Cl_2

Im Gegensatz zu *Hubbard et al.*[167e] konnten *Kaatz* und *Shelton* für DR 1 bei Anregung mit 1064 nm ein HRS-Signal beobachten, das 33mal größer war als das von *p*NA[167b] und somit im Widerspruch zu den Ausführungen von *Hubbard et al.* steht. Eine Erklärung für diese Diskrepanz ist in der Literatur bislang nicht zu finden.

3.5.2 Bestimmung von β bei fluoreszierenden Verbindungen

Da sowohl HRS als auch Fluoreszenzsignal linear von der Konzentration an NLO-Chromophor abhängen, ist das relative Intensitätsverhältnis von HRS zu Fluoreszenz eine Konstante. Damit ergibt sich für das Antwortsignal des Streulichts bei 532 nm:

$$I(2\omega) = G_J \left(N_L \beta^2_{333,L} + N_S \beta^2_{333,S} + \Phi_F N_S \right) \cdot I_Z^2 \qquad \textbf{(Gl. 3-14)}$$

[173] Die effektive Lebensdauer des virtuell angeregten Zustands errechnet sich aus der Differenz $(\omega - \omega_{eg})^{-1}$, wobei die Energie des virtuell angeregten Zustands relativ zum Grundzustand durch $\hbar\omega$ und die Energie des untersten elektronisch angeregten Zustands relativ zum Grundzustand durch $\hbar\omega_{eg}$ gegeben ist.

Unter der Voraussetzung einer entsprechenden Kalibrierung der Detektionseinheit kann somit der Anteil der Fluoreszenzemission am HRS-Signal bei 532 nm durch Dekonvolution bestimmt und vom HRS-Signal subtrahiert werden[167d,f].

Einen anderen Weg schlagen *Bräuchle et al.* vor[174]. Sie konnten durch Zugabe von *trans*-Azobenzol zu einer Lösung eines fluoreszierenden NLO-Chromophors die Mehrphotonenabsorption-induzierte Fluoreszenz zurückdrängen. *trans*-Azobenzol diente dabei als Fluoreszenzquencher und hat sich in dem untersuchten Fall als effizient erwiesen.

Die kostenträchtigere Eliminerung von Fluoreszenz nutzt die unterschiedliche Lebensdauer der Prozesse aus. Durch die Verwendung von Femtosekundenlasern mit Pulslängen von etwa 80 fs kann zwischen dem instantanen HRS-Signal und dem verzögert auftretenden Fluoreszenzsignal zeitlich aufgelöst werden[175].

Die Relaxation durch Fluoreszenz ist in der Zeitdomäne durch die Fluoreszenzlebensdauer charakterisiert. In der Frequenzdomäne bewirkt sie eine Phasenverschiebung zwischen Anregung und Emission und eine Demodulation $M=M_F/M_R$ des Verhältnisses zwischen Emissionsamplitude M_F und Anregungsamplitude M_R bei einer bestimmten Amplitudenmodulationsfrequenz (Abbildung 3-20). Diese Abhängigkeiten nutzen *Persoons et al.* in einem Versuchsaufbau mit einem Ti:Saphir-Laser im fs-Bereich und Modulation von einigen Hundert MHz aus[176].

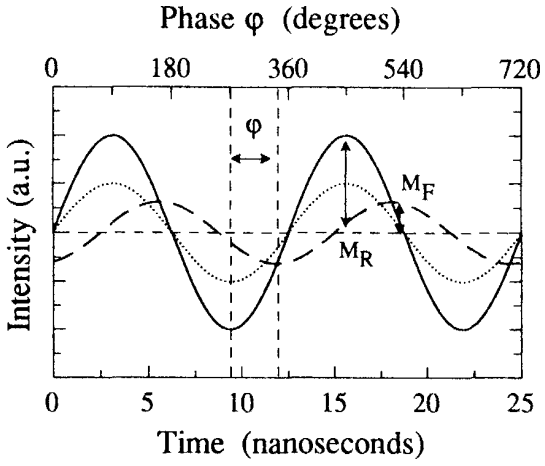


Abbildung 3-20: Phasenverschiebung φ zwischen Fluoreszenz (gestrichelte Linie) und HRS-Signal (gepunktete Linie) bei einer Hochfrequenzmodulation von 80 MHz (volle Linie)[176b]

---

[174] E. Schmälzlin, U. Bitterer, H. Langhals, C. Bräuchle, K. Meerholz, *Chem. Phys.* **1999**, *245*, 73-78

[175] O. F. J. Nordmann, N. F. van Hulst, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *253*, 145-150

[176] a) K. Clays, G. Olbrechts, T. Munters, A. Persoons, *Polym. Prepr.* **1998**, *39*, 1131; b) G. Olbrechts, R. Strobbe, K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, *69*, 2233-2241; c) G. Olbrechts, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, *Opt. Lett.* **1999**, *24*, 403-405; d) G. Olbrechts, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, S. H. Kang, K. Kim *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *308*, 173-175

Die hohe Modulationsfrequenz bewirkt eine vollständige Verschiebung der Phase der Fluoreszenzemission aus der Phase der HRS-Emission (Abbildung 3-21). Bei frequenzaufgelöster Messung wird dann nur noch das HRS-Signal erfaßt.

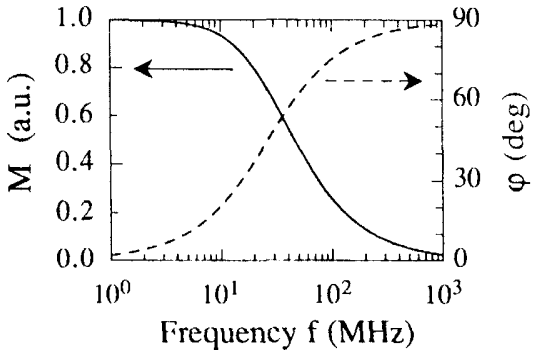


Abbildung 3-21: Phasenshift φ und Demodulation M als Funktion der Modulationsfrequenz f[176b]

Der von *Persoons et al.* benutzte Ti:Saphir-Laser wird mit einer Pulsrate von 80 MHz betrieben und weist nach der Heisenbergschen Unschärferelation aufgrund der extrem kleinen Pulsdauer eine große Anzahl höher harmonischer Frequenzen auf, die bis in den GHz-Bereich hineinreichen.

Die Messungen lassen sich so durchführen, daß jeweils eine diskrete Frequenz eingestellt wird. Die ermittelten Werte für β werden dann gegen die Meßfrequenz aufgetragen und auf einen vollständig demodulierten Wert extrapoliert (Abbildung 3-22).

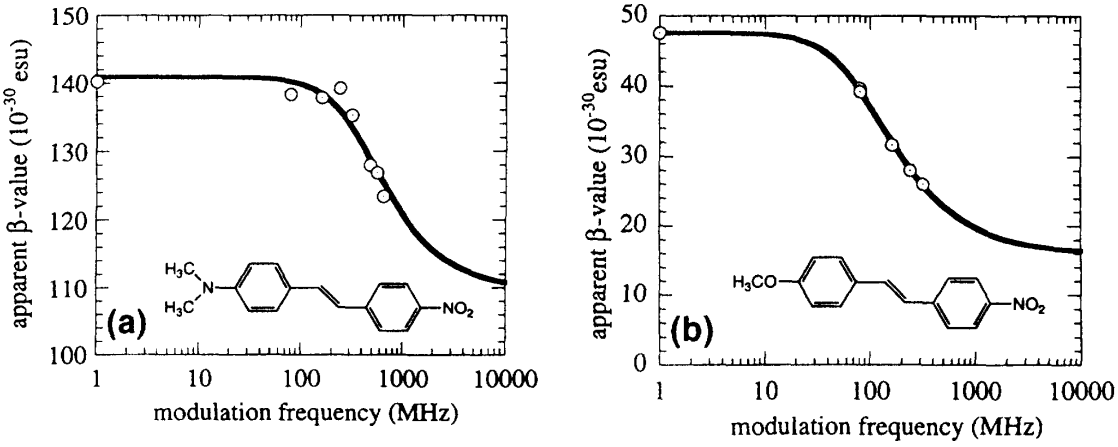


Abbildung 3-22: Demodulation der gemessenen Hyperpolarisierbarkeit als Funktion der Modulationsfrequenz f. Die Linie zeigt die fluoreszenzfreie Hyperpolarisierbarkeit von $110 \cdot 10^{-30}$esu (a) und $16 \cdot 10^{-30}$esu (b)[176c]

Ein weiterer Vorteil bei Benutzung von fs-Lasern ist, daß trotz hoher Peakleistung P_P die Pulsenergie E_P durch die kurze Pulsdauer T so klein bleibt (Gl. 3-15), daß es nicht zu dielektrischen Zusammenbrüchen kommt[177], der bei HRS im ns-Bereich unter anderem Ursache für überhöhte Signale von $I(2\omega)$ ist und damit Fehler bei der Bestimmung von β bis zu einem Faktor von drei verursacht[156].

$$E_P = P_P \cdot T \qquad \textbf{(Gl. 3-15)}$$

3.5.3 Anwendungen für Mehrphotonenabsorptions-Induzierte Fluoreszenz

Die für die experimentelle Bestimmung von β mit HRS störende MPF stellt aus materialwissenschaftlicher Sicht eine besondere Eigenschaft dar und kann als Basis für vielfältige Anwendungen dienen.

Theoretisch vorhergesagt wurde die gleichzeitige Aufnahme zweier Photonen bereits 1931 von *Maria Göppert-Mayer*[178]. Der experimentelle Beweis erfolgte jedoch erst mit Entwicklung der Laser Anfang der 1960er Jahre.

Eine potentielle Anwendung liegt in der dreidimensionalen optischen Datenspeicherung[179]. Dabei wird im Schreibprozeß das geschlossene Spiropyran (A) durch Anregung mit zwei 532 nm Photonen bzw. einem 532 und einem 1064 nm Photon in die offenkettige zwitterionische Betainform (B) überführt (Abbildung 3-23). Aufgrund vielfältigster Probleme wurde diese Anwendung technisch bislang nicht realisiert.

---

[177] Die Peakleistung P_P eines Nd:YAG-Lasers ist typischerweise auf 1 MW limitiert, da darüber dielektrischer Zusammenbruch der Lösung erfolgt. Die Peakleistung eines Ti:Saphir-Lasers liegt in der Größenordnung von 100 kW [175]. Daraus ergibt sich bei einer Pulsbreite von 7 ns für den Nd:YAG-Laser bei 1 MW Leistung eine Pulsenergie E_P von 7 mJ und für den Ti:Saphir-Laser mit einer Pulsbreite von 80 fs bei 100 kW Leistung eine um den Faktor 10^6 kleinere Pulsenergie E_P von 8 nJ.

[178] M. Göppert-Mayer, *Ann. Phys.* **1931**, *9*, 273

[179] D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis, *Science* **1989**, *245*, 843-845

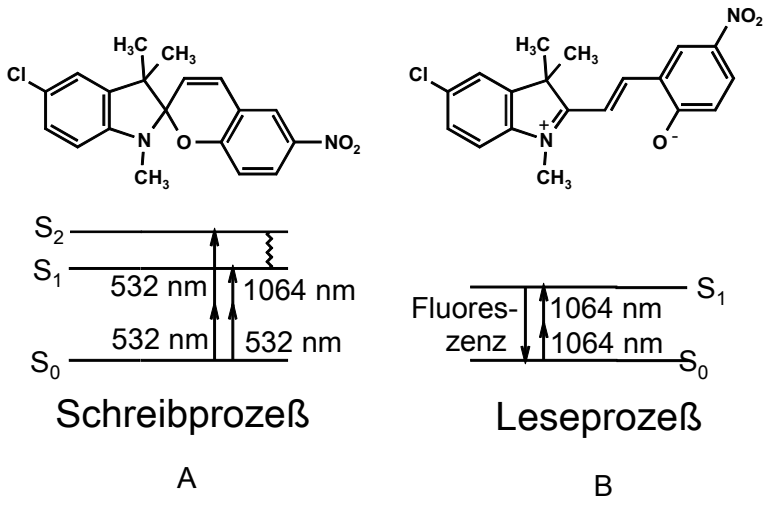


Abbildung 3-23: Schreib- und Leseprozeß bei dreidimensionaler Datenspeicherung

Eine erfolgreiche Anwendung besteht in der Markierung biologisch relevanter Substanzen wie Proteinen oder DNA mit Chromophoren, die zweiphotonenabsorption-induzierte Fluoreszenz aufweisen. Durch Kombination von zweiphotoneninduzierter Fluoreszenz mit Laser-Scanning-Mikroskopie konnte beispielsweise ein zweiphotoneninduziertes Fluoreszenzbild von lebenden Schweinenierenzellen in verschiedenen Phasen der Mitose aufgenommen werden[180]. Ferner konnte der Austausch von Proteinen zwischen den bis dahin als diskrete, autonome Zellbestandteile geltenden Plastide durch die gleiche Technik gezeigt werden[181].
Eine materialwissenschaftliche Anwendung liegt in der zweiphotoneninitiierten Polymerisation. Damit läßt sich durch die hohe Auflösung der Methode innerhalb definierter Bereiche die Polymerisation von Monomeren initiieren, die durch die entprechende Zusammensetzung der Reaktionsmischung aus Lösungsmittel, Photoinitiator, Monomer, formstabilisierender Polymermatrix und Radikalinhibitor auch lokal begrenzt bleibt. Damit lassen sich dreidimensionale Strukturen für photonische Kristalle, Lichtwellenleiter oder Mikrostrukturen herstellen[182].

---

[180] W. Denk, J. H. Strickler, W. W. Webb, *Science* **1990**, *248*, 73-76

[181] R. H. Köhler, J. Cao, W. R. Zipfel, W. W. Webb, M. R. Hanson, *Science* **1999**, *276*, 2039-2042

[182] a) B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel, S. Barlow, D. L. Dyer, J. E. Ehrlich, L. L. Erskine, A. A. Heikal, S. M. Kuebler, I. Y. S. Lee, D. McCord-Maughon, J. Qin, H. Röckel, M Rumi, X. L. Wu, S. R. Marder, J. W. Perry, *Nature* **1999**, *398*, 51-54; b) M. P. Joshi, H. E. Pudavar, J. Swiatkiewicz, P. N. Prasad, B. A. Reianhardt, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 170-172; c) H. B. Sun, S. Matsuo, H. Misawa, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 786-788; d) H. B. Sun, T. Kawakami, Y. Xu, J. Y. Ye, S. Matuso, H. Misawa, M. Miwa, R. Kaneko, *Opt. Lett.* **2000**, *25*, 1110-1112; e) H. B. Sun, Y. Xu, S. Juodkazis, K. Sun, M. Watanabe, S. Matsuo, H. Misawa, J. Nishii, *Opt. Lett.* **2001**, *26*, 325-327

Wegen der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten werden Substanzen mit großen Zweiphotonenabsorptionsquerschnitten σ_{2PF} (Two-Photon Absorption Cross Section) gesucht. Als effizient haben sich Verbindungen mit D-π-D-Motiv herausgestellt, die einen symmetrischen Ladungstransfer vom elektronenreichen Ende zur π-Brücke aufweisen. Durch Vergrößern der Konjugationslänge, Intensivierung des Charge Transfer (D-π-A-π-D-Motiv) und auch Umkehr der CT-Richtung (A-π-D-π-A-Motiv) lassen sich große Zweiphotonenabsorptionsquerschnitte σ_{2PF} erzielen[183].

Im Prinzip ist es möglich, mit der im Rahmen dieser Arbeit benutzten HRS-Anlage, unter Erweiterung der Detektionseinheit um einen Soleil-Babinet Kompensator zur Kontrolle der Polarisationsgeometrie des Streulichts[167b,c], den Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt σ_{2PF} zu bestimmen[184]. Als einzige Messung zur Bestimmung von σ_{2PF} wird die relative integrierte Intensität der Zweiphotonenfluoreszenz und der HRS-Komponente des Streulichtspektrums (korrigiert für die relativen spektralen Antworten des Detektors und die Absorption des gestreuten Lichts durch die Probe) bei einer bestimmten Polarisationsgeometrie benötigt.

3.6 HRS-Messungen bei 1500 nm

Von *Bräuchle et al.* wurde die Verwendung von Laserstrahlung mit größeren Wellenlängen als 1064 nm vorgeschlagen, da dies zahlreiche Vorteile bietet[156]. Zum einen wird durch die Verschiebung des SHG-Signals in den langwelligeren Bereich i.d.R. die Selbstabsorption kleiner (Kapitel 3.4), zum anderen wird die Resonanzverstärkung nach dem Zweiniveaumodell (Gl. 1-8) durch den größeren, energetischen Abstand zwischen 2ω und dem für das NLO-Verhalten verantwortlichen Übergang verringert und erlaubt so eine zuverlässigere Berechnung der statischen Hyperpolarisierbarkeit. Darüberhinaus wird die Wahrscheinlichkeit für Mehrphotonenabsorptions-induzierte Fluoreszenz deutlich gesenkt.

---

[183] a) M. Albota, D. Beljonne, J. L. Brédas, J. E. Ehrlich, J. Y. Fu, A. A. Heikal, S. E. Hess, T. Kogej, M. D. Levin, S. R. Marder, D. McCord-Maughon, J. W. Perry, H. Röckel, M. Rumi, G. Subramaniam, W. W. Webb, X. L. Wu, C. Xu, *Science* **1998**, *281*, 1653-1656; b) S. Barlow, D. Beljonne, J. L. Brédas, B. H. Cumpstun, J. Y. Fu, J. E. Ehrlich, A. A. Heikal, T. Kogej, M. D. Levin, S. R. Marder, D. McCord-Maughon, J. W. Perry, H. Röckel, M. Rumi, G. Subramaniam, S. Thayumanvan, X. L. Wu, *Polym. Prepr.* **1998**, *39*, 1116; c) K. D. Belfield, K. J. Schafer, W. Mourad, B. A. Reinhardt, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4475-4481

[184] P. Kaatz, D. P. Shelton, *J. Opt. Soc. Am. B* **1999**, *16*, 998-1006

3.6.1 Erzeugung langwelliger Strahlung und Versuchsaufbau

1995 wurde von *Bräuchle et al.* erstmals über langwellige HRS-Messungen berichtet[185]. Die Erzeugung langwelliger Strahlung erfolgte dabei nicht über ein Farbstofflasersystem sondern in einem Umkehrprozeß der Summenfrequenzbildung (SFG, sum frequency generation), dem sogenannten optischen parametrischen Oszillator (OPO). Während bei der SHG-Erzeugung aus zwei Photonen der Wellenlänge 1064 nm ein Photon der Wellenlänge 532 nm generiert wird, zerfällt im OPO ein Photon induziert durch das NLO-aktive Material zu zwei Photonen längerer Wellenlängen. *Bräuchle et al.* benutzen zum Pumpen des OPO-Geräts die zweite Oberschwingung (355 nm) eines Nd:YAG-Lasers (1064 nm).
Im Rahmen dieser Arbeit wurde die erste Oberschwingung (532 nm) des Nd:YAG-Lasers (1064 nm) zum Pumpen des OPO-Geräts benutzt. Das Prinzip eines OPO-Geräts ist schematisch in Abbildung 3-24 gezeigt, den Versuchsaufbau zeigt Abbildung 3-25. Ein NLO-Kristall ($LiNbO_3$, KH_2PO_4, β-BaB_2O_7, $KTiOPO_4$, $Li_2B_4O_7$) befindet sich zwischen zwei Spiegeln, um einen effizienten Zerfall der Pumpwelle zu erzielen. Das anregende Photon (532 nm) zerfällt in Abhängigkeit zur Stellung der Kristallachse bezüglich der Strahlrichtung in ein kürzerwelliges (Signal) und ein längerwelliges Photon (Idler) nach Gl. 3-16.

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{Signal}} + \frac{1}{\lambda_{Idler}} \qquad \textbf{(Gl. 3-16)}$$

Die generierten Photonen werden vom Einkoppelspiegel vollständig und vom Auskoppelspiegel zu 80% reflektiert, wodurch laut Hersteller eine Effizienz von 20-40% bezogen auf Idler- und Signalintensität erlangt wird.

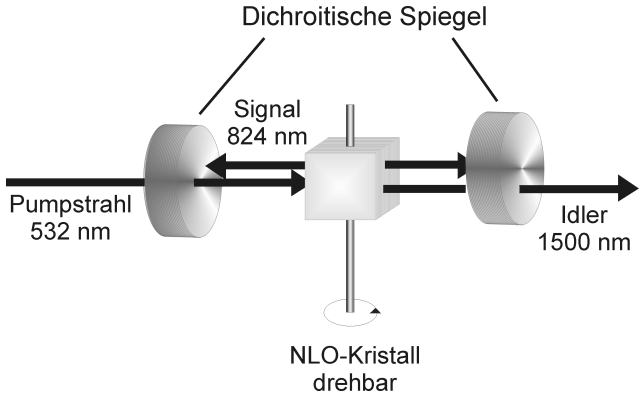


Abbildung 3-24: Erzeugung zweier Photonen durch optische parametrische Oszillation

[185] S. Stadler, R. Dietrich, G. Bourhill, C. Bräuchle, A. Pawlik, W. Grahn, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *247*, 271-276

Die Pulsenergie des Lasers wird so eingestellt, daß die Energie bei 532 nm maximal 200 mJ/Puls beträgt, da die Pumpleistung der OPO-Optiken begrenzt ist. Der NLO-Kristall im Resonator (R) wird so eingestellt, daß nach Gl 3-16 das Signal eine Wellenlänge von 824 nm aufweist. Daraus ergibt sich dann für den Idler eine Wellenlänge von 1500 nm. Ein dichroitischer Spiegel S1 trennt die Pumpwelle mit 532 nm ab, die Spiegel S2 dienen zur Abtrennung des Signals (832 nm). Restliche Signal- und Pumpintensitäten werden durch einen Grünfilter (GF) und einen Siliciumfilter (Si) abgetrennt. Die Fokussierlinse (F) der Brennweite f= 200 mm gleicht die leichte Divergenz des Idlerstrahls aus, die Lochblende (LB) sorgt darüberhinaus für ein konzentrisches Strahlprofil. Ein Glan-Taylor-Polarisator (P) sorgt schließlich für die vertikale Polarisation der Fundamentalstrahlung.

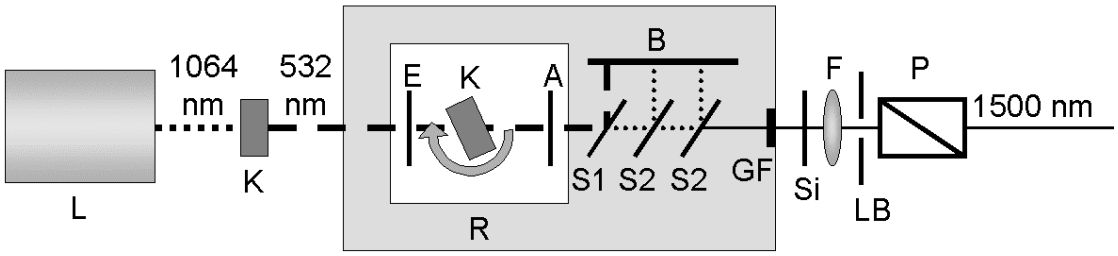


Abbildung 3-25: Schematischer Aufbau der OPO-Enheit zur Erzeugung einer Anregungswellenlänge von 1500 nm für das HRS-Experiment; A: Auskoppelspiegel; B: Beamstop; E: Einkoppelspiegel; F: Fokussierlinse; GF:Grünfilter; K: NLO-Kristall; L: Laser; LB: Lochblende; P: Polarisator; R: Resonator; S: Spiegel; Si: Siliciumfilter

Von der ursprünglichen Ausgangsenergie von 200 mJ bei 532 nm werden bedingt durch Absorptions- und Reflexionsverluste lediglich 4-5 mJ bei 1500 nm in die Zelle fokussiert.
Ein Nachteil langwelliger Messungen ist die stark abnehmende Streuintensität. Diese ist proportional zu $1/\lambda^4$ und beträgt bei 1500 nm nur etwa 25% der Streuintensität von 1064 nm. Ferner nimmt die Sensitivität der aktiven Photomultiplierschicht mit größerer Wellenlänge stark ab und ist bei 750 nm etwa drei Dekaden kleiner als bei 532 nm. Die Quantenausbeute (QE) nimmt dabei von über 10 % auf etwa 2,5 % ab (Abbildung 3-26).

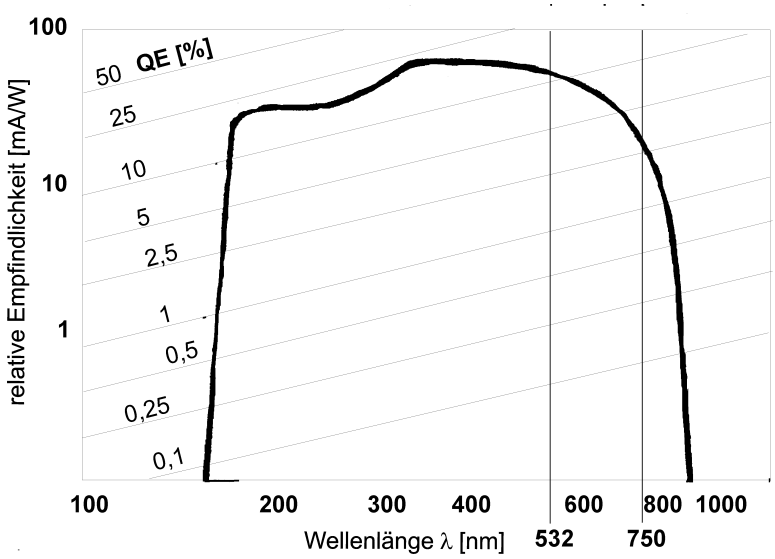


Abbildung 3-26: Abhängigkeit der Empfindlichkeit und Quantenausbeute der aktiven Photomultiplierschicht (Modell 9863B/350) von der Wellenlänge[186]

Zur Verminderung des Hintergrundrauschen wird der Photomultiplier wie schon bei den Messungen mit dem Monochromator durch ein Peltier-Element gekühlt (Abbildung 3-10).
Trotz ihrer Probleme wurde diese Technik erfolgreich zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit eingesetzt[187]. Neuerdings wird auch über Messungen bei der für Telekommunikationsanwendungen wichtigen Wellenlänge von 1560 nm berichtet[188].
Schließlich wurden sogar HRS-Experimente bei einer Anregung von 1907 nm durchgeführt, die eine direkte Vergleichbarkeit mit dieser für EFISHG-Messungen typischen Wellenlänge

---

[186] Elektron Tubes Ltd. **1996**

[187] a) S. Stadler, R. Dietrich, G. Bourhill, C. Bräuchle, *Opt. Lett.* **1996**, *21*, 251-253; b) E. Schmälzlin, K. Meerholz, S. Stadler, C. Bräuchle, H. Patzelt, D. Oesterhelt, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *280*, 551-555; c) C. Lambert, G. Nöll, E. Schmälzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2129-2135; d) T. J. J. Müller, A. Netz, M. Ansorge, E. Schmälzlin, C. Bräuchle, K. Meerholz, *Organometallics* **1999**, *18*, 5066-5074; e) O. Briel, K. Sünkel, I. Krossing, H. Nöth, E. Schmälzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle, W. Beck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 483-490; f) C. Lambert, W. Gaschler, E. Schmälzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 577-587; g) T. J. J. Müller, J. P. Robert, E. Schmälzlin, C. Bräuchle, K. Meerholz, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2419-2422

[188] a) I. Y. Wu, J. T. Lin, J. Luo, C. S. Li, C. Tsai, Y. S. Wen, C. C. Hsu, F. F. Yeh, S. Liou, *Organometallics* **1998**, *17*, 2188-2198; b) B. R. Cho, S. K. Lee, K. A. Kim, K. N. Son, T. I. Kang, S. J. Jeon, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9205-9208

möglich machen sollen[189]. Die Streuintensität bei 1907 nm beträgt nur noch etwa 10% von der bei 1064 nm, darüberhinaus ist die Antwort des verwendeten S-1 Photomultiplier für das 1907 nm Experiment etwa 200 mal schwächer als die des S-4 Photomultipliers bei 1064 nm. Die Generierung von 1907 nm durch stimulierte Raman-Streuung (SRS) von gasförmigem Wasserstoff bei 51 atm zeigt durch die Instabiliät des Ramanprozesses große Schwankungen der Strahlqualität und muß, ebenso wie das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis von S-1 Photomultipliern, durch Integration über mindestens 2000 Datenpunkte ausgeglichen werden. Ergebnisse aus HRS-Messungen bei 1907 nm sind demzufolge stark fehleranfällig und nur bedingt aussagekräftig.

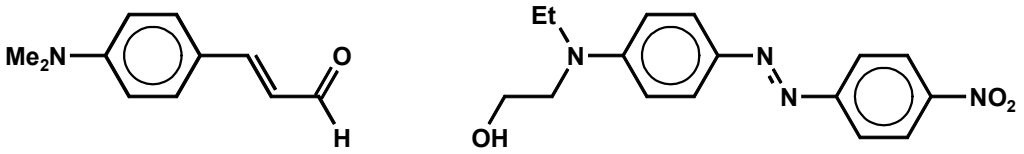
3.6.2 Ergebnisse aus HRS-Messungen bei 1500 nm

Als Referenzsubstanz bei langwelligen HRS-Messungen wurden sowohl Dispersionsrot 1 (DR 1) als auch N,N-Dimethylaminozimtaldehyd (DMAZ) verwendet (Abbildung 3-27).
Die verschiedenen Referenzwerte sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt.

Tabelle 3.2: Erste Hyperpolarisierbarkeit β_{1500} von DR 1

		β [a)] [10^{-30} esu]	Methode	Lit.
DR 1	$CHCl_3$	74	extrapoliert aus Mittelung von β_{EFISHG}(1907 nm) = $49 \cdot 10^{-30}$ esu und $60 \cdot 10^{-30}$ esu	[185]
DR 1	$CHCl_3$	66	extrapoliert aus β_{EFISHG}(1907 nm) = $49 \cdot 10^{-30}$ esu	[187a]
DR 1	$CHCl_3$	80	bestimmt mit HRS_{1500}	[187c]
DMAZ	MeCN	58	extrapoliert aus β_{HRS}(1064 nm) = $93 \cdot 10^{-30}$ esu	[187b]
DMAZ	$CHCl_3$	35	extrapoliert aus β_{HRS}(1064 nm) = $58 \cdot 10^{-30}$ esu	[187b,c]

[189] a) C. H. Wang, M. A. Pauley, J. N. Woodford, A. K. Y. Jen, *Polym. Prepr.* **1998**, *39*, 1132; b) M. A. Pauley, C. H. Wang, *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, *70*, 1277-1284; c) J. N. Woodford, C. H. Wang, A. E. Asato, R. S. H. Liu, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 4621-4628



DMAZ **DR 1**

Abbildung 3-27: N,N-Dimethylaminozimtaldehyd (DMZA) und Dispersionsrot 1 als Referenzsubstanz für langwellige Messungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Dispersionsrot 1 als Referenzsubstanz benutzt, das eine größere Hyperpolariserbarkeit aufweist. Zur Durchführung der HRS-Messungen in anderen Lösungsmitteln muß zunächst die Hyperpolarisierbarkeit von DR 1 in diesen Lösungsmitteln bestimmt werden. Dazu wird wie in Kapitel 3.1 bis 3.3 beschrieben das Antwortsignal $I(2\omega)$ verschiedener Konzentrationen von DR 1 in $CHCl_3$, CH_2Cl_2, MeCN und $MeNO_2$ gegen die Intensität der anregenden Strahlung $I(\omega)$ gemessen und wie in Abbildung 3-4 gezeigt durch Auftragung der ermittelten Koeffizienten gegen die Teilchendichte die Hyperpolarisierbarkeit nach Gl. 3-10 berechnet. Der Effekt der unterschiedlichen Brechungindizes wird durch Anwendung des einfachen Lorentz Lokalfeld korrigiert (Gl. 3-17)[149].

$$f(\omega) = \frac{\left(n_\omega^2 + 2\right)}{3} \qquad \textbf{(Gl. 3-17)}$$

Durch Multiplikation der nach Gl. 3-10 aus den Steigungen ermittelten, unkorrigierten Hyperpolarisierbarkeit mit dem Korrekturfaktor f_{korr} (Gl. 3-18) wird β_{korr} erhalten. Die korrigierten Hyperpolarisierbarkeiten bei Anregung mit 1500 nm β_{1500} sind in Tabelle 3.3 aufgelistet.

$$f_{korr} = \frac{f_w(\text{CHCl}_3)}{f_w(Solvent)} \qquad \textbf{(Gl. 3-18)}$$

Tabelle 3.3: Hyperpolarisierbarkeiten β_{1500} von DR 1 in verschiedenen Lösungsmitteln

	β_{unkorr} [10^{-30} esu]	$n_{589\text{ nm}}$ [a)]	$f(\omega)$	f_{korr}	$\beta_{\text{korr.}}$ [10^{-30} esu]
$CHCl_3$	-	1,4460	1,3636	1	80[187c]
CH_2Cl_2	69	1,4240	1,3426	1,0156	70
MeCN[b)]	104	1,3442	1,2690	1,058	110
$MeNO_2$[b)]	108	1,3818	1,3031	1,0303	111

[a)] Da n_ω des Lösungsmittels nur geringe Dispersion aufweist, wird hier n_D benutzt (589 nm, 20°C);

[b)] referenziert gegen β_{1500} (CH_2Cl_2)

Eine Messung der in Abbildung 3-28 gezeigten Dicyanovinylverbindungen in CH_2Cl_2 und MeCN zeigt verglichen mit DR 1 höhere Werte (Tabelle 3.4). Die Hyperpolarisierbarkeiten von **TF 2** sind dabei mit $256 \cdot 10^{-30}$ esu in MeCN wesentlich größer als für **TF 1** ($134 \cdot 10^{-30}$ esu), was mit der leichteren elektronischen Wechselwirkung über die Thiophenbrücke erklärt werden kann (siehe auch Kapitel 1.2.1).

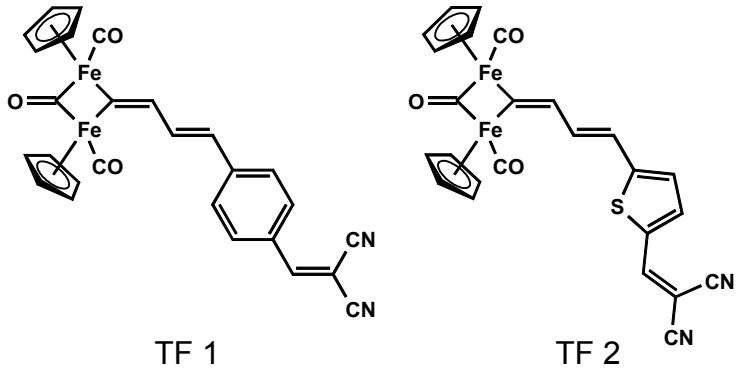


Abbildung 3-28: Dicyanovinylverbindungen

Im Vergleich mit Literaturwerten vermessener Organometall-Chromophore, die β_{1500}-Werte von 9 bis $52 \cdot 10^{-30}$ esu bzw. $104 \cdot 10^{-30}$ esu (Abbildung 3-29 links bzw. rechts) aufweisen[187d,e], haben **TF 1** und **TF 2** deutlich größere Hyperpolarisierbarkeiten.

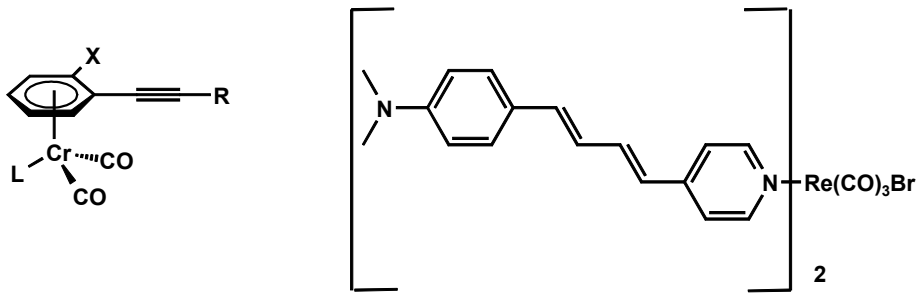


Abbildung 3-29:

Für die bereits in Kapitel 3.5.1 gezeigten 1,1-Bis(phenylsulfon)ethenderivate können keine Hyperpolarisierbarkeiten bestimmt werden. Allerdings läßt sich für die Derivate **G5** und **G6** bei Anregung mit 1500 nm am Photomultiplier ein recht großes Signal detektieren.
Eine Überprüfung des spektralen Verhaltens durch Verwendung von Interferenzfiltern unterschiedlicher Transmissionsbereiche zeigt, daß die Emission bei 750 nm nicht eindeutig als HRS-Signal zu identifizieren ist. Vielmehr scheint es sich dabei um den Ausläufer einer Fluoreszenzbande mit einem Maximum um 600 nm zu handeln, das jedoch nicht mit höherer

spektraler Auflösung gemessen werden kann (Abbildung 3-30). Das Emissionsverhalten von **G4, G7** und **G8** wird auf die gleiche Art überprüft und zeigt ebenfalls Fluoreszenz an.

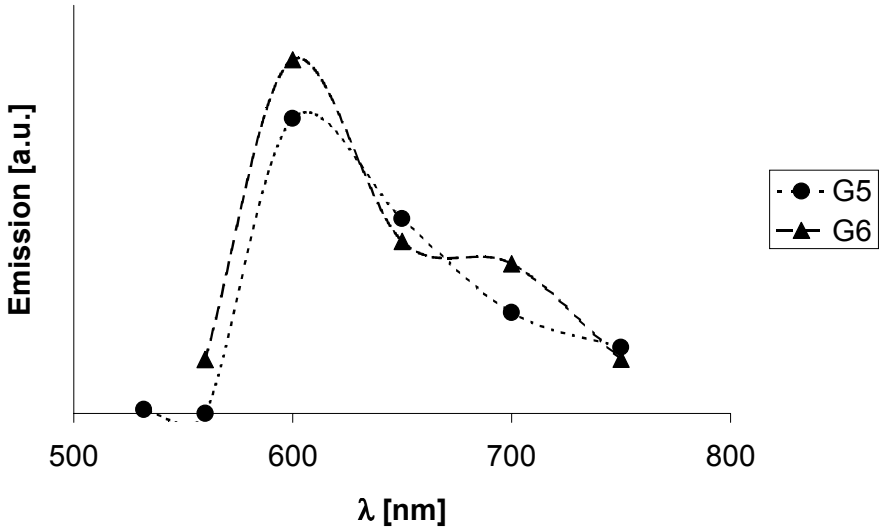


Abbildung 3-30: Emissionsspektrum von **G5** und **G6** in $CHCl_3$ bei Anregung mit 1500 nm

Die Auftragung der bei Verwendung eines Interferenzfilters der Transmission 700 nm gemessenen Intensitäten $I(700\text{nm})$ gegen die Intensität der Anregungsstrahlung $I(\omega)$ ist in Abbildung 3-31 gezeigt. Die Qualität der Anpassung an die gemessenen Datenpunkte durch eine kubische Funktion ist wesentlich besser als durch eine quadratische Funktion, so daß davon auszugehen ist, daß es sich bei der gemessenen Emission um Dreiphotonenabsorptionsinduzierte Fluoreszenz handelt. Der Vergleich mit den bei 1064 nm Anregung mit dem Monochromator aufgenommenen Emissionsspektren zeigt eine starke Ähnlichkeit der Fluoreszenzbanden in Bezug auf ihre energetische Lage (Abbildung 3-16). Demzufolge relaxieren die angeregten Moleküle unabhängig von der insgesamt zugeführten Anregungsenergie von einem niedrigsten elektronischen Anregungszustand in angeregte Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands unter Emission von Fluoreszenz.

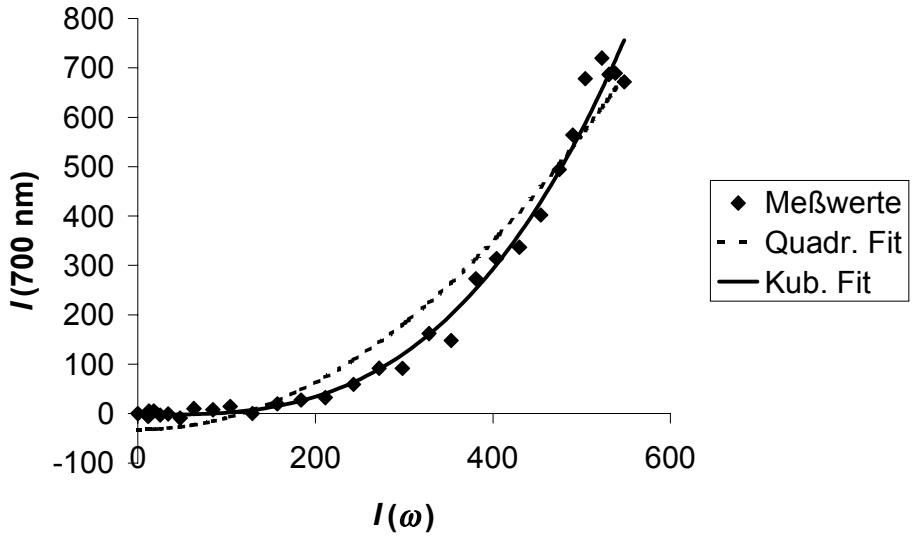


Abbildung 3-31: Auftragung des Antwortsignals I(700nm) bei Anregung mit 1500 nm mit Anpassung durch quadratische Funktion (gestrichelte Linie) und kubische Funktion (durchgezogene Linie)

In Tabelle 3.4 sind die nichtlinear optischen Eigenschaften von **TF 1, TF 2** und **G4** bis **G8** bei Anregung mit 1500 nm zusammengefaßt.

Tabelle 3.4: Nichtlinear optische Eigenschaften von **TF 1**, **TF 2** und **G4** bis **G8** bei Anregung mit 1500 nm

		λ_{max} [nm]	$\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	β_{1500} [10^{-30} esu]	β_0 [10^{-30} esu]
TF 1	CH_2Cl_2	532		156	67
	MeCN	506	-876[a)]	133	64
TF 2	CH_2Cl_2	565		227	84
	MeCN	556	-287[a)]	256	99
G4	$CHCl_3$	-	-	f[b)]	
G5	$CHCl_3$	-	-	f[b)]	
G6	$CHCl_3$	-	-	f[b)]	
G7	$CHCl_3$	-	-	f[b)]	
G8	$CHCl_3$	-	-	f[b)]	

a) $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{max}(CH_2Cl_2) - \tilde{\nu}_{max}(MeCN)$ b) Mehrphotonenabsorption-induzierte Fluoreszenz

Weitere Hyperpolarisierbarkeiten bei einer Wellenlänge von 1500 nm konnten jedoch nicht ermittelt werden, da zum einen die Hyperpolarisierbarkeit β_{1500} meist zu klein zur Detektion ist, zum anderen zeigen viele potentiell interessante Verbindungen Absorption bei 750 nm.

3.7 Ergebnisse aus HRS-Experimenten bei 1064 nm

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch HRS-Messungen an Sesquifulvalenen bei Anregung mit 1064 nm durchgeführt. Als Donor in diesen Verbindungen dient zum einen Ferrocen (Abbildung 3-32), zum anderen (η^5-Cyclopentadienyl)(η^4-tetraphenylcyclobutadienyl)cobalt(I), dessen Donoreigenschaft durch Funktionalisierung in der *p*-Position der Phenylringe moduliert werden kann (Abbildung 3-33).

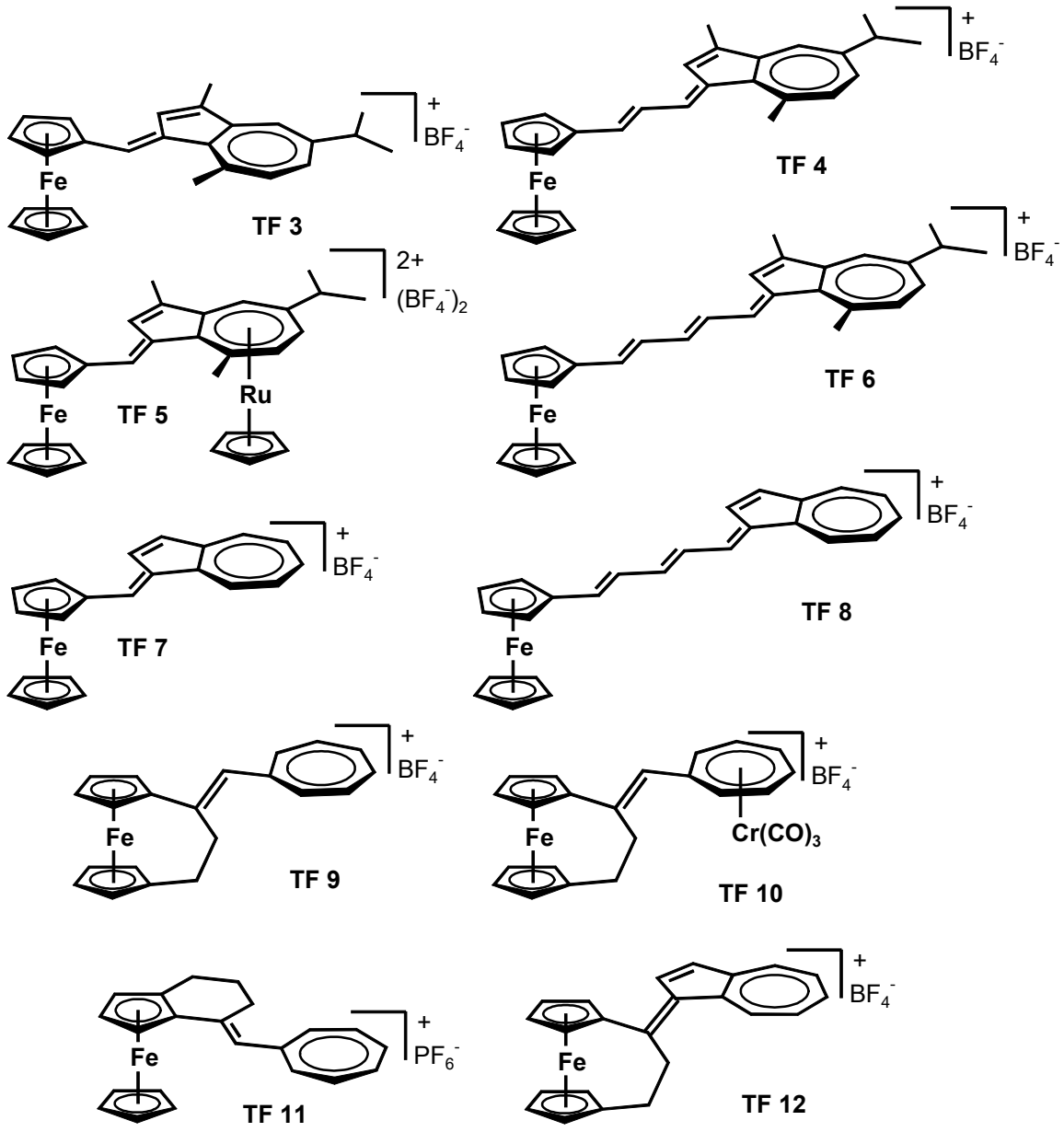


Abbildung 3-32: Ferrocenylhaltige Sesquifulvalenkomplexe

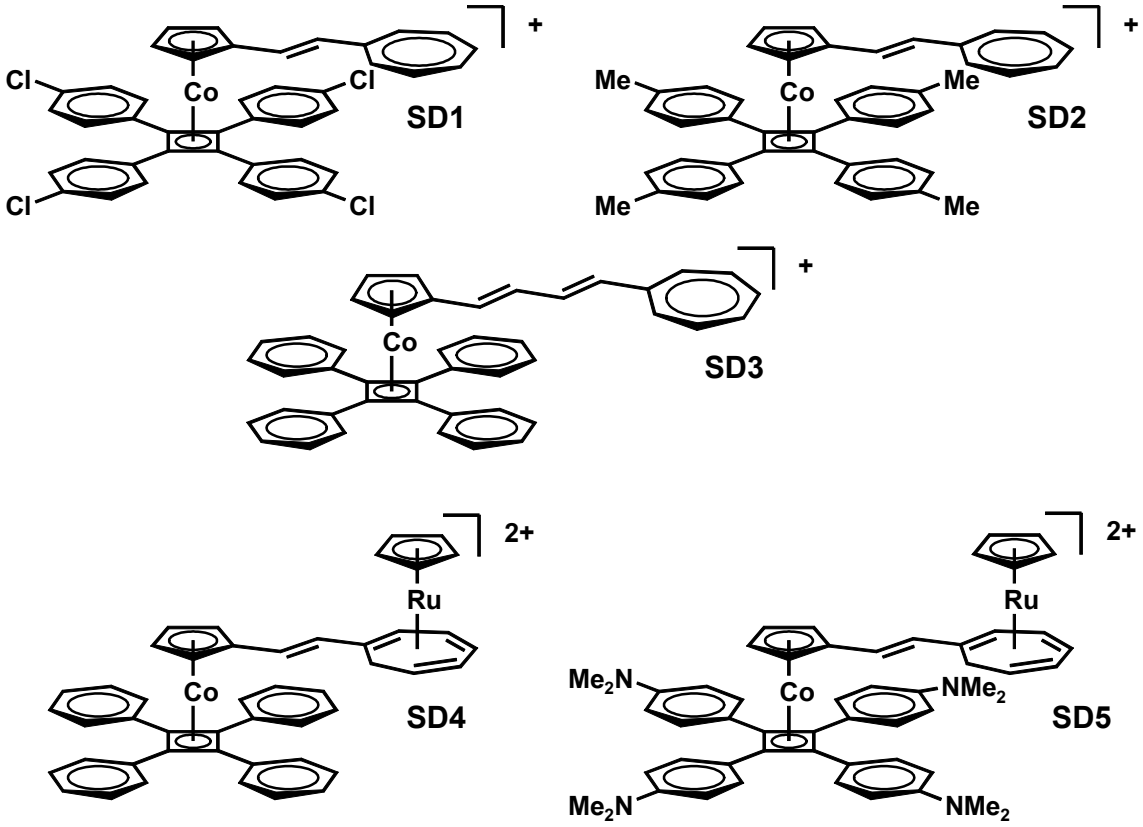


Abbildung 3-33: η^4-Tetraphenylcyclobutadienylcobaltsesquifulvalenkomplexe

In Tabelle 3.5 sind die nichtlinear optischen Eigenschaften der vermessenen Sesquifulvalenkomplexe aufgelistet.

Tabelle 3.5: Nichtlinear optische Eigenschaften von Sesquifulvalenkomplexen bei Anregung mit 1064 nm

	λ_{max} [nm]	β_{1064} [10^{-30} esu][a)]	β_0 [10^{-30} esu]
TF 3	726	220[b)]	101[b)]
TF 4	782	1538[b)]	-821[b)]
TF 5	698	326	-134
TF 6	827	1373[b)]	-770[b)]
TF 7	710	326	-145
TF 8	866	809[b)]	-451[b)]
TF 9	606	95[b)]	-19[b)]
TF 10		n.d. [b,c)]	
TF 11	850	n.d.[c)]	
TF 12		194	
SD1		[b)]	
SD2	756	176	89
SD3		[b)]	
SD4		[b)]	
SD5		[b)]	

[a)] gemessen mit Nd:YAG-Laser (λ= 1064 nm); Referenz *p*NA ($\beta(CH_2Cl_2)$=21,6·10^{-30} esu); [b)] Signal durch Zweiphotonenabsorption-induzierte Fluoreszenz überhöht; Überprüfung auf Fluoreszenz mit Interferenzfiltermethode; [c)] nicht detektierbar

Aufgrund der unterschiedlichen Fluoreszenzbeiträge zum gemessenen Signal ist es schwierig, Aussagen über Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu machen. Dazu wäre eine Separierung von HRS- und Fluoreszenzsignal nötig, um eine Bestimmung des Fluoreszenzanteils am Signal bei 532 nm zu erreichen. Dies könnte im Prinzip unter der Voraussetzung einer entsprechenden Kalibrierung der Detektionseinheit durch Dekonvolution wie in Kapitel 3.5.2 erfolgen, setzt allerdings die Meßbarkeit der Verbindungen im entsprechenden Meßaufbau voraus, was nur selten gegeben ist.

4 Zusammenfassung

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-Diiodnaphthalin **(1)** konnte durch Umsetzung mit Cyclopentadienylzinkchlorid das konstitutionell unsymmetrische **(2)** [1-(C_5H_5)-8-I-$C_{10}H_6$] erhalten werden, aus dem durch palladiumkatalyiserte Kreuzkupplungsreaktion mit Ferrocenylzinkchlorid die Ausgangsverbindung **(3)** [1-(C_5H_5)-8-{(1'-η^5-C_5H_4)Fe(η^5-C_5H_5)}-$C_{10}H_6$] synthetisiert wurde. Nach Deprotonierung von **(3)** konnten durch Transfer von Halbsandwich-Einheiten Verbindungen des Typs [1-{(LM(1'-η^5-C_5H_4)}-8-{1'-(η^5-C_5H_4)Fe(η^5-C_5H_5)}-$C_{10}H_6$] hergestellt werden, in denen das neutrale Ferrocenfragment als Donor und das kationische Fragment {(LM(η^5-C_5H_5)}, (LM= (η^5-$C_5(CH_3)_5Rh^+$) **(6PF)**, (η^5-$C_5(CH_3)_5Ir^+$) **(7PF)**, (η^6-$C_6H_6Ru^+$) **(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 (η^7-C_7H_7)Ru^{2+}(1'-η^5-C_5H_4) 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 Substitutenten 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 Intervalenz-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 identifzierten 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 Fluoreszenzemissionsmaximums, 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.

4.1 Summary

The objective of this work was the synthesis and characterisation of naphthalene derivatives with neutral electronrich and cationic electronpoor sandwich substituents in the *peri*-position. The sterically forced cofacial arrangement strongly diminishes the donor-acceptor-interaction on the conjugative pathway (*through bond*) thereby remaining the *through space* interaction as the essential interaction mechanism. The expected nonlinear optical effects of this kind of compounds should be intensified in mixed valent complexes of class II.

Starting from 1,8-diiodonaphthalene **(1)** reaction with cyclopentadienylzincchloride yielded the constitutionally unsymmetrical **(2)** [1-(C_5H_5)-8-I-$C_{10}H_6$], which was converted by palladium catalysed cross coupling reaction with (chloro)(ferrocenyl)zinc to the starting material **(3)** [1-(C_5H_5)-8-{(1'-η^5-C_5H_4)Fe(η^5-C_5H_5)}-$C_{10}H_6$]. After deprotonation of **(3)** compounds of the type [1-{(LM(1'-η^5-C_5H_4)}-8-{1'-(η^5-C_5H_4)Fe(η^5-C_5H_5)}-$C_{10}H_6$] was synthezised by transfer of halfsandwich units. The neutral ferrocene moiety serves as the donor while the cationic fragment{(LM(η^5-C_5H_5)}, (LM= (η^5-$C_5(CH_3)_5Rh^+$) **(6PF)**, (η^5-$C_5(CH_3)_5Ir^+$) **(7PF)**, (η^6-$C_6H_6Ru^+$) **(8PF)**) works as an acceptor. The oxidation of the 1,8-diferrocenylsubstituted naphthalenederivates **(4)** und **(5)** to the monocationic mixed valent representatives **(4PF)** und **(5PF)** was carried out with ferroceniumhexafluorophosphate. All compounds are airstable as a solid as well in solution. Several methods to introduce the sandwich complex (η^7-C_7H_7)Ru^{2+}(1'-η^5-C_5H_4) as an acceptors remained unsuccessful.

The synthezised compounds were subjected to NMR-, IR- and UV-vis-spectroscopy likewise to mass spectrometry, cyclovoltammetry and for the cases of **(3)**, **(5PF)**, **(6PF)** and **(7PF)** also to crystal structure analysis. The crystal structure analysis exhibits in all cases a torsion of the naphthalene backbone together with a rotation of the sandwich units from a perfect orthogonal conformation relative to the naphthalene backbone (interplanar angle 90°) with interplanar angles between 46° and 78°. The axes (CpMCp) of both substituents are almost collinear with the donor- and acceptorfragments forming a kind of column like two stacked cylinders. The electronic influence of the cationic fragments on the donating ability of the ferrocene moiety is small, which is reflected in very small differences of chemical shifts respectively half wave potentials.

Solvatochromic effects, often reported for the UV-vis-spectra of conjugated donor-acceptor-systems in solvents of different polarity, was not found for the synthesised compounds. They showed no NLO-activity in hyper-Rayleigh-scattering experiments (HRS) in solution and also

Kurtz-powder measurements on the solids revealed no frequency doubling of the incident laser radiation.

The electron transfer rates determined from the intervalence charge transfer band in the NIR for complexes **(4PF)** and **(5PF)** were confirmed by application of physical experimental techniques with different time scales (IR, EPR, Mössbauer, paramagnetic NMR) and identified them as mixed valent complexes of class II.

Within the scope of this work also conventional *through-bond* D-π-A-compounds were investigated with means of HRS. The routine experiments were performed with radiation of 1064 nm. Checking for multi-photon absorption induced fluorescence (MPF) were made by characterising the spectral content of the scattered light with interference filters of different transmission. The use of a monochromator instead of the filters enabled the recording of multi-photon absorption induced fluorescence spectra with high resolution. While in nonfluorescent substances like *p*NA exclusivly a sharp HRS-signal at 2ω is found, two photon absorption induced fluorescence exhibits a bathochromically (relative to the HRS signal) shifted fluorescence emission. A hypsochromic shift of the fluorescence emission maximum, which is indicative für three photon absorption induced fluorescence, was found for N,N-dimethylaminocinnamicaldehyd.

Finally HRS experiments with longer excitation radiation were performed to avoid MPF processes. The incident radiation of 1500 nm was produced by pumping an optical parametric oscillator with the second harmonic emission of the Nd:YAG laser (532 nm). For the determination of the hyperpolarisability at 1500 nm (β_{1500}) the reference value of disperse red 1 in CH_2Cl_2 and MeCN had to be determined, because this was only known in CH_3Cl so far. In some 1,1-bis(phenylsulfon)ethenderivates the use of interference filters with different transmission characteristics in front of the photomultiplier revealed that despite bathochromically shifted incident radiation to 1500 nm multiphoton absorption induced fluorescence still occurs.

5 Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Stickstoffatmosphäre unter Verwendung der Standard-Schlenktechnik durchgeführt. Diethylether (Et_2O), Tetrahydrofuran (THF), Toluol, n-Heptan und n-Hexan wurden mit Na/K-Legierung, K bzw. Na getrocknet. Dichlormethan (CH_2Cl_2) und Acetonitril (MeCN) wurden über Calciumhydrid getrocknet.

NMR-Spektren wurden am VARIAN GEMINI 200 BB sowie am BRUKER AM 360 gemessen. Die Prozessierung der FID's erfolgte mit MESTRE-C 2.3[190], die Visualierung mit ACD CHEMSKETCH 4.55 und dem dazugehörigen SPECVIEW-Modul 4,51[191]. IR-Spektren wurden mit PERKIN-ELMER Modell 325, UV-Vis-Spektren mit PERKIN-ELMER Modell 554 aufgenommen. Für die Massenspektrometrie wurden FINNIGAN MAT 311 A (EI-MS) sowie 70-250S VG ANALYTICAL (Manchester) (FAB-MS) eingesetzt. Elementaranalysen wurden mit dem CHN-O-Rapid der Firma HERAUES bestimmt. Cyclovoltammetrische Untersuchungen wurden in CH_2Cl_2 bei RT mit $(n\text{-}Bu_4N)PF_6$ (0,4M) als Leitsalz, einer $(Ag/AgPF_6)$-Elektrode als Referenzelektrode und $[FcH/FcH^+]$ als Standard durchgeführt. Mößbauer-Messungen wurden im Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. K. Nagorny durchgeführt. ESR-Messungen wurden mit BRUKER ESP 300 durchgeführt, die Auswertung erfolgte durch WINEPR 2.11 und WINEPR SIMFONIA 1.25 der Firma BRUKER.

Die zur Kristallstrukturanalyse benutzen Kristalle wurden direkt aus der Mutterlauge in Paraffinöl überführt und an einer dünn ausgezogenen Kapillare haftend im Stickstoffstrom eingefroren. Die Intensitätsmessungen erfolgten auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer Hilger& Watts. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit dem Programm SHELXS-86[192] und die Verfeinerung mit SHELXL-97[193]. Die gefundenen Atomlagen wurden zunächst isotrop und später anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in einem Abstand von 95 pm auf die fixierten Lagen angerechnet. Die Lösung der Strukturen wurde von Prof. Dr. J. Kopf und Frau A. Giessler durchgeführt.

---

[190] http://qobrue.usc.es/jsgroup/MestRe-C/MestRe-C.html

[191] http://www.acdlabs.com/

[192] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen **1997**

[193] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen **1997**

1,8-Dibromnaphthalin[194], Naphtho[1,8-de]triazol[48], (η^5-Cyclopentadienyl)(η^6-fluoren)eisen(II)hexafluorophosphat[195], Bis(benzoylacetonat)eisen(II)[66], (η^5-Pentamethylcyclopentadienyl)(trisacetonitril)eisen(II)hexafluorophosphat $[Cp^*Fe(MeCN)_3]PF_6$[67], Di-μ-chlorobis[chloro(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)rhodium] $\{[Cp^*RhCl_2]_2\}$[196], Di-μ-chlorobis[chloro(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium] $\{[Cp^*IrCl_2]_2\}$[196], Di-μ-chlorobis-[chloro(η^6-benzol)ruthenium][197], Ferroceniumhexafluorophosphat ($FcHPF_6$)[198], Chloro-(pentamethylcyclopentadienyl)(tetramethylethylendiamin)eisen(II) ($Cp^*Fe(tmeda)Cl$)[77], Ruthenocen ($RuCp_2$)[199], [Di-μ-chloro(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(III)]$_{oligomer}$ $[Cp^*RuCl_2]_n$[200], und (η^5-Pentamethylcyclopentadienyl)(trisacetonitril)ruthenium(II)hexafluorophosphat $[Cp^*Ru(MeCN)_3]PF_6$[201] wurden entsprechend den Literaturvorschriften hergestellt. Zinkchlorid wurde durch mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluß in Thionylchlorid getrocknet. Alle angegenen Ausbeuten sind jeweils auf die im Unterschuß vorliegenden und somit limitierenden Reagentien bezogen.

5.1 Synthese von 1,8-Diiodnaphthalin (1)

1,8-Diaminonaphthalin (20,18 g, 128 mmol) wird in Schwefelsäure (6,9 M, 200 ml) suspendiert. Unter starkem Rühren mit einem KPG-Rührer wird bei –20°C innerhalb von 60 Minuten Natriumnitrit (26,86 g, 389 mmol) in Wasser (100 ml) gelöst zugetropft. Anschließend wird sofort Kaliumiodid (131,4 g, 798 mmol) in Wasser (100 ml) innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die dunkelbraune Mischung wird auf dem Wasserbad erhitzt und für rund zwei Stunden bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf 80 – 90°C gehalten. Der sich bildende stabile anthrazitfarbene Schaum wird durch Zugabe kleiner Mengen Diethylether zersetzt, um ein Austreten aus dem Reaktionskolben zu verhindern.

---

194 D. Seyferth, S. C. Vick, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 173-187

195 J. F. Helling, W. A. Hendrickson, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *41*, 99-105

196 J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 5970-5977

197 a) R. A. Zelonka, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *44* 383-389; b) T. A. Stephenson, D. A. Tocher, *Organomet. Synth.*, **1986**, *3*, 99-103

198 W. A. Hermann, G. Brauer, Synthetic Methods of organometallic and inorganic chemistry 1996, Thieme Verlag Stuttgart, Vol. 1, 12

199 W. A. Hermann, G. Brauer, Synthetic Methods of organometallic and inorganic chemistry 1996, Thieme Verlag Stuttgart, Vol. 1, 140

200 N. Oshima, H. Suzuki, Y. Moro-Oka, *Chem. Lett.* **1984**, 1161-1164

201 B. Steinmetz, W. A. Schenk, *Organometallics* **1999**, *18*, 943-946

Danach wird unter Eiskühlung vorsichtig festes Natriumhydroxid in kleinen Portionen bis zur alkalischen Reaktion zugegeben, wobei sich die Mischung aufhellt. Der schwarze, teerartige Rückstand wird abgesaugt und 24 Stunden in einer Soxhlet-Apparatur mit $CHCl_3$ extrahiert. Der Extrakt wird eingeengt, mit Hexan aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Die leicht violett gefärbte Lösung wird mit $Na_2S_2O_3$-Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und eingeengt. Umkristallisieren aus siedendem Hexan liefert 1,8-Diiodnaphthalin **(1)** (19,123 g, 50,33 mmol, 39,4%) in gelben Plättchen (Literaturausbeute: 63%).

Schmelzpunkt: 105°C, Lit: 108-110°C[54]

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$/TMS, RT), δ [ppm]: 8,41 (dd, 2H, $^3J_{2,3}=^3J_{6,7}$= 7,8 Hz, $^4J_{2,4}=^4J_{5,7}$= 2 Hz, H-2, H-7), 7,85 (dd, 2H, $^3J_{3,4}=^3J_{5,6}$= 7,8 Hz, $^4J_{2,4}=^4J_{5,7}$= 2 Hz, H-4, H-5), 7,07 (dd, $^3J_{3,4}=^3J_{5,6}$= 7,8 Hz, $^3J_{2,3}=^3J_{6,7}$= 7,8 Hz, 2H, H-3, H-6);

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3050 ($\nu_{C\text{-}H(arom)}$); 1595, 1532, 1488 ($\nu_{C=C}$); 1417, 1346, 1317, 1213, 1178; 1131 ($\nu_{C\text{-}I}$); 1090, 1049, 969, 935, 908, 826, 803, 745, 669, 606, 548, 518;

5.2 Versuch zur Synthese von 1-Brom-8-iodnaphthalin durch Metall-halogenaustausch

1,8-Dibromnaphthalin (1,517 g, 5,30 mmol) gelöst in 10 ml Et_2O und 10 ml THF wird bei –60°C innerhalb von 20 min mit n-Butyllithium (3,4 ml, 1,6M, 5,4 mmol) versetzt und eine Stunde bei –60 bis –70°C gerührt. Nach Zugabe von Iod (0,869 g, 3,43 mmol) in 80 ml Et_2O innerhalb von 70 min wird drei Stunden gerührt und langsam auf RT erwärmt. Durch Versetzen mit Eiswasser und wenig 2N HCl zur Hydrolyse wird mit Et_2O extrahiert. Die Etherphase wird mit gesättigter $Na_2S_2O_3$-Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Nach Umkristallisieren der erhaltenen gelbbraunen Kristalle aus etwa 40 ml MeOH werden gelbliche Kristalle isoliert (0,636 g). Analyse des erhaltenen Produktgemisches mit ^{1}H-NMR-Spektroskopie zeigt Anwesenheit von 1,8-Diiodnaphthalin und 1,8-Dibromnaphthalin in etwa gleichem Mengenverhältnis.

5.3 Synthese von 1-Amino-8-iodnaphthalin (Variante I [47])

Naphtho-1,8-triazol (6,042 g, 35,71 mmol) wird in wäßriger HI (57%ig, 25 ml) suspendiert und vorsichtig mit Cu-Pulver versetzt (Fa. Fluka). Nach dem Erhitzen (90-95°C) auf dem Wasserbad für 2½ Stunden wurde mit NaOH in Wasser (3,75 M, 40-50 ml) neutralisiert, der

Niederschlag abgesaugt und 66 Stunden in einer Soxleth-Apparatur mit Et_2O extrahiert. Nach Umkristallisieren aus MeOH wird 1-Amino-8-iodnaphthalin in Form sandfarbener Nadeln erhalten (0,709 g, 2,63 mmol, 7,4%, Lit: 44%[47]).

Schmelzpunkt: 80°C, Lit.: 82°C[50]

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$/TMS, RT), δ [ppm]: 8,08 (dd, 1H, $^3J_{6,7}$= 7,5 Hz, $^4J_{5,7}$= 2 Hz, H-7), 7,78 (dd, 1H, $^3J_{5,6}$= 7,5 Hz, $^4J_{5,7}$= 2 Hz, H-5), 7,24 (m, 2H, H-2, H-4), 7,00 (t, 1H, $^3J_{5,6}$= 7,5 Hz, $^3J_{6,7}$= 7,5 Hz, H-6), 6,90 (m, 1H, H-3), 5,62 (bs, 2H, NH_2);

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3416, 3304 (ν_{N-H}); 3049 (($\nu_{C-H(arom)}$);1629 (δ_{N-H}); 1605, 1558 (($\nu_{C=C}$); 1451, 1431, 1375, 1342, 1333, 1286; 1191, 1170 (Gerüstschw.); 1011, 898, 866; 805, 753 (($\delta_{C-H(arom)}$); 582 (ν_{C-I}); 491

5.4 Synthese von 1-Amino-8-iodnaphthalin (Variante II)

Naphtho-1,8-triazol (0,523 g, 3,09 mmol) wird mit Kaliumiodid (1,139 g, 6,86 mmol) in 14 ml Wasser suspendiert und auf 0°C gekühlt. Nach tropfenweiser Zugabe von 1,8 ml konz. HCl wird für 2½ Stunden auf 95°C erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird mit wäßriger NaOH-Lösung alkalisch gemacht und der hellbraune Niederschlag abgesaugt. Nach Umkristallisieren aus MeOH wird 1-Amino-8-iodnaphthalin in Form sandfarbener Nadeln erhalten (0,116 g, 0,43 mmol, 14%).

5.5 Versuch zur Synthese von 1-Amino-8-iodnaphthalin (Variante III)

Naphtho-1,8-triazol (0,522 g, 3,09 mmol) wird in 30 ml abs. MeCN mit Natriumiodid (1,050 g, 7,01 mmol) versetzt. Zu der kirschroten Lösung wird Trimethylsilylchlorid (0,65 ml, 560 mg, 5,2 mmol) zugetropft und für 3 Tage unter Rückfluß erhitzt. Nach Hydrolyse durch Zugabe von Wasser (50 ml) wird mit Et_2O extrahiert, über $MgSO_4$ getrocknet und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird über Aluminiumoxid (neutral, 5 Gew.-% Wasser) mit Hexan/Et_2O (1:1) filtriert. Das gebildete 1-Amino-8-iodnaphthalin wird wegen der geringen Mengen und der Verunreinigung mit nicht weiter identifizierten Substanzen nicht isoliert.

5.6 Versuch zur Synthese von 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin mit Cyclopentadienylkupfer(I)

Kupfer(I)bromid-Dimethylsulfid (1,482 g, 7,21 mmol) wird in 15 ml THF suspendiert und bei –23°C mit auf –78°C gekühltem Cyclopentadienyllithium (0,511 g, 7,09 mmol) in 15 ml THF

versetzt. Nach einer Stunde Rühren, in der die Farbe der Lösung von milchig-weiß nach klar orange wechselte, wird auf –78°C gekühltes 1,8-Diiodnaphthalin **(1)** (2,160 g, 5,68 mmol) in 11 ml THF zugegeben. Nach 2 Stunden rühren bei –23°C wird mit gesättigter NH_4Cl-Lösung hydrolysiert, mit Et_2O extrahiert, über $MgSO_4$ getrocknet, im Vakuum eingeengt und der ölige Rückstand mit Hexan extrahiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Hexan) wird 1-Iodnaphthalin sowie ein nicht weiter trennbares Gemisch isoliert, dessen Zusammensetzung aus 1,8-Diiodnaphthalin, 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnapthalin, Perylen sowie 1,8-(3a,4,7,7a-Tetrahydro-4,7-methanoinden-7a,8a-diyl)naphthalin mit ^{1}H-NMR-Spektroskopie ermittelt wird.

5.7 Versuch zur Synthese von 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin mit Cyclopentadienylthallium(I)

1,8-Diiodnaphthalin (1,393 g, 3,67 mmol) **(1)** und Cyclopentadienylthallium(I) (0,958 g, 3,55 mmol) werden in 25 ml THF zwei Tage bei RT und zehn Stunden bei 85°C gerührt. Nach Filtrieren über Celite und Einengen des Filtrats wird 1,8-Diiodnaphthalin unverändert zurückgewonnen.

5.8 Umsetzung der (1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin)-haltigen Fraktion mit (η^5-Cyclopentadienyl)(η^5-fluorenyl)eisen(II)

Das aus der Umsetzung von 1,8-Diiodnaphthalin und Cyclopentadienylkupfer (s. 5.6) erhaltene Produktgemisch (0,649 g) wird in 16 ml THF gelöst, bei 0°C mit $Na[N(SiMe_3)_2]$[202] (2,1 ml, 1 M in THF) versetzt und etwa eine Stunde bei 0°C gerührt. Diese Lösung wird zu einer auf 0°C gekühlten, grünen Lösung von CpFe(η^5-Fluoren)[203] gegeben, für eine Stunde bei RT und für 4½ Stunden bei 68°C gerührt. Nach Hydrolyse und Extraktion mit Hexan wird die organische Phase mit $MgSO_4$ getrocknet und im Vakuum eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan, dann CH_2Cl_2) gereinigt. Die letzte erhaltene Fraktion wird mit Hexan über Kieselgel filtriert und in zwei Fraktionen gesammelt. Von diesen enthält die erste Fraktion 1,2-Perinaphthalinferrocen in sehr kleinen Mengen, die anderen Produkte werden nicht weiter identifiziert.

---

[202] Fa. Merck, 1 M Lösung in THF

[203] hergestellt aus [CpFe(η^6-Fluoren)PF_6 (1,789 g, 4,14 mmol) und $Na[N(SiMe_3)_2]$ (9,1 ml, 1 M in THF) in THF, rühren für 10 min bei RT und für 25 min bei°C

5.9 Umsetzung der (1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin)-haltigen Fraktion mit (Benzoylacetonato)(pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II)

Das aus der Umsetzung von 1,8-Diiodnaphthalin und Cyclopentadienylkupfer (s. 5.6) erhaltene Produktgemisch (0,470 g) wird in 12 ml THF gelöst, bei 0°C mit $Na[N(SiMe_3)_2]$ (1,6 ml, 1 M in THF) versetzt und etwa eine Stunde bei 0°C gerührt. Diese Lösung wird bei –78°C zu einer Lösung von (Benzoylacetonato)(pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II) (hergestellt durch Zugabe von LiCp* (0,406 g, 2,086 mmol) zu Bis(benzoylacetonato)eisen(II) (1,093 g, 2,89 mmol) in 20 ml THF bei –78°C und 30minütiges Rühren bei –78°C) gegeben, und innerhalb von 3½ Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Einengen im Vakuum und Filtration über Aluminiumoxid mit Hexan:Toluol (3:1) kann 1-Iodnaphthalin isoliert werden, weitere Produkte können nicht identifiziert werden.

5.10 Umsetzung der (1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin)-haltigen Fraktion mit (Trisacetonitril)(pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II)-hexafluorophosphat

Das aus der Umsetzung von 1,8-Diiodnaphthalin und Cyclopentadienylkupfer (s. 5.6) erhaltene Produktgemisch (0,208 g) wird in 9 ml THF gelöst, bei 0°C mit $Na[N(SiMe_3)_2]$ (1,6 ml, 1 M in THF) versetzt und etwa eine Stunde bei 0°C gerührt. Diese Lösung wird bei 0°C mit $[Cp^*Fe(MeCN)_3]PF_6$ (0,330 g, 0,72 mmol) versetzt, und nach Entfernen der Kühlung 3½ Stunden gerührt. Nach Einengen im Vakuum wird über Aluminimoxid (neutral, 5-Gew.-% Wasser) mit Toloul filtriert. Das erhaltene Produkt kann nicht weiter identifiziert werden.

5.11 Synthese von 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin (2)

Cyclopentadienyllithium (1,819 g, 25,25 mmol) wird in THF (70 ml) gelöst und bei 0°C mit wasserfreiem Zinkchlorid (7,354 g, 53,95 mmol) versetzt. Nach 45 Minuten wird 1,8-Diiodnaphthalin **(1)** (4,969 g, 13,08 mmol) zugegeben. Die Lösung wird langsam auf RT erwärmt und 50 Stunden bei RT gerührt. Die orangerote Lösung wird mit 50 ml Et_2O versetzt, zu 150 ml gesättigter NH_4Cl-Lösung gegeben und kräftig geschüttelt. Nach der Extraktion mit Et_2O (Σ 450 ml) wird über $MgSO_4$ getrocknet und im Vakuum eingeengt. Extrahieren mit Hexan und Einengen und Trocknen im Ölpumpenvakuum liefert 1-(1‘-Cyclopentadienyl)-8-

iodnapthalin **(2)** sowie dessen Isomere 1-(Cyclopentadien-2'-yl)-8-iodnaphthalin und 1-(Cyclopentadien-5'-yl)-8-iodnaphthalin (3,548 g, 11,14 mmol, 85,2%) als gelbes Öl.

Schmelzpunkt: ~ – 10°C

^{1}H-NMR (360 MHz, $CDCl_3$/TMS, RT), δ [ppm]: 8,21 (dd, 1H, $^3J_{6,7}$= 7,2 Hz, $^4J_{5,7}$= 3,6 Hz, H-7), 7,86 (dd, 1H, $^3J_{5,6}$= 7,2 Hz, $^4J_{5,7}$= 3,6 Hz, H-5), 7,75 – 7,79 (m. 1H, H-3), 7,44 (d, 1H, $^3J_{2,3}$= 5 Hz, H-2), 7,42 (d, 1H, $^3J_{3,4}$= 5 Hz, H-4), 7,07 ('t', 1H, $^3J_{6,7}$=$^3J_{5,6}$= 7,2 Hz), 6,62 – 6,70 (m, 3H, Cp-H_{Vinyl}), 3,12 – 3,14 (m, 1H, sp^3-CpH);

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3049 ($\nu_{C\text{-}H(arom)}$), 2960, 2927, 2908, 2846 ($\nu_{C\text{-}H(aliph)}$); 1927, 1802, 1719; 1595, 1571, 1536, 1498 ($\nu_{C=C}$); 1437, 1419 ($\delta_{C\text{-}H}$); 1362, 1352, 1321, 1250, 1221, 1194, 1175, 1139, 1106, 1037, 1001, 950, 928, 890, 860, 826; 815, 764 ($\delta_{C\text{-}H(arom),\ out\ of\ plane}$); 726, 681, 641, 606, 581, 557, 522, 505, 466, 419;

5.12 Umsetzung von 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin (2) mit (Pentamethylcyclopentadienyl)(trisacetonitril)eisen(II)hexafluorophosphat

1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnapthalin **(2)** (0,621 g, 1,95 mmol) in 15 ml THF wird bei 0°C mit $Na[N(SiMe_3)_2]$ (2 ml, 1 M in THF) deprotoniert und nach 40 min Rühren mit $[Cp^*Fe(MeCN)_3]PF_6$ (0,959 g, 2,09 mmol) versetzt. Nach zwei Stunden Rühren bei 0°C und 18 Stunden bei RT wird im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen, über Aluminiumoxid (neutral, 5-Gew.-% Wasser) filtriert und säulenchromatographisch (Aluminiumoxid (neutral, 5-Gew.-% Wasser), Hexan) gereinigt. Die erhaltenen Fraktionen enthalten nicht das gewünschte Produkt sondern nicht weiter identifizierte Produkte.

5.13 Synthese von Monolithioferrocen

Ferrocen (10,0 g, 5,37 mmol) wird in THF (25 ml) gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit tert.-Butyllithium (1,475 M in Pentan, 35 ml, 51,625 mmol) versetzt. Nach 15 Minuten Rühren wird auf – 15°C gekühlt und durch Zugabe von n-Hexan das überwiegend monolithiierte Produkt erhalten (3,50 g, 18,2 mmol, 34 %). Der orangefarbene Feststoff ist äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

5.14 Synthese von 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-ferrocen-1''-yl-naphthalin (3)

Monolithioferrocen (2,317 g, 12,07 mmol) wird in 30 ml THF gelöst und bei 0°C mit wasserfreiem Zinkchlorid (2,21 g, 16,2 mmol) versetzt. Nach 60 Minuten wird die rote Lösung zu einer Lösung aus 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnapthalin **(2)** (2,570 g, 8,08 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (0,551 g, 0,48 mmol, 6 mol-%) in THF (10 ml) gegeben. Die Lösung wird nach vier Stunden Rühren bei RT in 200 ml gesättigte NH_4Cl-Lösung gegossen, kräftig geschüttelt und mit Et_2O extrahiert. Die orangerote, organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet und im Vakuum eingeengt. Nach einer Säulenfiltration (Aluminiumoxid mit 5% Wasser; Hexan/Et_2O 10:1) zur Abtrennung der Hauptmenge an überschüssigem Ferrocen wird säulenchromatographisch gereinigt (Aluminiumoxid basisch mit 5% Wasser; Hexan/Et_2O mit Gradient 1:0 $\rightarrow$ 10:1) und die Trennung mit DC verfolgt (Aluminiumoxid neutral, Hexan). Einengen und Trocknen im Ölpumpenvakuum liefert 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-ferrocen-1"-ylnapthalin **(3)** sowie dessen Isomer 1-(Cyclopentadien-2'-yl)-8-ferrocen-1"-ylnaphthalin **(3a)** (1,90 g, 5,05 mmol, 63%) als orangefarbenen, kristallinen Feststoff.

Schmelzpunkt: 122-125°C, Lit: 134-140°C[70]

^{1}H-NMR: (200 MHz, $CDCl_3$/TMS, RT), δ [ppm]: 8,18 (d, 1H, $^3J_{6,7}$= 8 Hz, H-7), 7,79 (m, 2 H, H-2, H-5), 7,50 (t, 1H, $^3J_{6,7}$= $^3J_{5,6}$= 7,5 Hz, H-6), 7,32 – 7,42 (m, 2 H, H-3, H-4), 5,88 – 6,30 (m, 3 H, Cp-H_{vinyl}), 4,30, 4,26 (bt, 2 H, Fc-$H_{2,5}$, Isomer **(3)** und **(3a)**), 4,03 (bt, Fc-$H_{3,4}$, 1,2 H, Isomer **(3a)**), 3,96 (bs, 5,8 H, Fc-H Isomer **(3)** und **(3a)**, Fc-$H_{3,4}$ (Isomer **(3)**)), 2,89 (bs, 0,6 H, sp^3-CpH, Isomer **(3a)**), 2,68 (bs, 0,4 H, sp^3-CpH, Isomer **(3)**);

^{13}C-NMR: (50 MHz, $CDCl_3$/TMS, RT), δ [ppm]: 137,41, 136,32 (C-1, C-8); 133,2, 132,62, 132,09, 131,94, 129,51 129,46, 129,20, 128,67, 128,24, 127,78, 125,53, 125,10; 72,11, 70,69 (Fc-C_α); 69,91 (Fc-Cp_{1-5}); 67,17, 66,74 ((Fc-C_β); 44,67, 41,67 (sp^3-CpC);

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3076, 3046 ($\nu_{C-H(arom)}$); 2916, 2897, 2871 ($\nu_{C-H(aliph)}$); 1637, 1591, 1570, 1500 ($\nu_{C=C(arom)}$); 1478, 1422 ($\nu_{C=C(Cp)}$); 1365; 1105 (antisymm. Ringatmung); 1052, 1032, 1022, 999, 952, 894, 824, 810, 773, 673, 485;

MS (EI) [m/z (%)]: 376,3 (100) [M^+], 310,3 (59) [$M-C_5H_6]^+$, 254 (23) [$C_{10}H_6(C_5H_4)_2^+$], 189 (16) [$C_{10}H_5(C_5H_4)^+$], 121 (16) [$FeCp^+$]

Anal [%] ber. für $C_{25}H_{20}Fe$ (376,28): C 79,80, H 5,36; gef. C 79,74, H 5,80;

UV-VIS λ_{max} [nm] (ε [M^{-1} cm^{-1}]: CH_2Cl_2 382 (1420, sh), 456 (536); MeOH 295 (~6000), 378 (~800), 458 (~300)

5.15 Synthese von 1,8-Bis(ferrocen-1'-yl)naphthalin (4)

Ferrocen (0,884 g, 4,75 mmol) und Kalium-tert.-butylat (0,084 g, 0,75mmol) werden in THF (40 ml) gelöst und auf -75°C gekühlt. Innerhalb von 50 min wird tert.-Butyllithium in n-Hexan (6 ml, 1,6M, 9,6 mmol) zugetropft. Nach einer Stunde Rühren bei dieser Temperatur wird mit $ZnCl_2 \cdot THF_{1.66}$ (1,415 g, 5,04 mmol) versetzt. Die Kühlung wird nach 30 min entfernt und die Lösung weitere 30 min später über eine Kanüle zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 1,8-Diiodnaphthalin **(1)** (1,670 g, 4,40 mmol) und $Pd(dppf)Cl_2$ **(2c)** (310 mg, 0,42 mmol) in THF (60 ml) gegeben. Die Mischung wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und für eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird mit Salzssäure (27 ml, 10%ig) hydrolysiert und mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit $MgSO_4$ getrocknet und bis zur Trockne eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Aluminiumoxid neutral, 5% Wasser; Eluent: Hexan/Dichlormethan 9:1) und die ersten beiden Fraktionen (Ferrocen, 1,8-Diiodnaphthalin) verworfen. Einengen und Trocknen der letzten Fraktion im Ölpumpenvakuum liefert 1,8-Diferrocenylnaphthalin **(4)** als rotes Pulver (688 mg, 1,39 mmol, 31,6%). Als weitere Produkte mit Ausbeuten von jeweils 5% werden Perylen und Biferrocen erhalten[45].

Schmelzpunkt: 270°C (Zers.); Lit.: 275°C (Zers.)[39]

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$/TMS, RT) δ [ppm]: 8,11 (dd, 2 H, H_{Ar}-4,5), 7,74 (dd, 2 H, $^3J_{Ar\text{-}2,4}$=$^3J_{Ar\text{-}5,7}$=1,2 Hz, H_{Ar}-2,7), 7,45 (t, 2 H, $^3J_{Ar\text{-}2,3}$=$^3J_{Ar\text{-}6,7}$= 7,6 Hz, $^3J_{Ar\text{-}3,4}$=$^3J_{5,6}$=7,6 Hz, H_{Ar}-3,6), 4,11 (t, 4 H, $^3J_{Cp\text{-}2,3}$=$^3J_{Cp\text{-}4,5}$= 2 Hz, H_{Cp}-2,5), 3,86 (s, 10 H, H-Cp), 3,84 (bs, 4 H, H_{Cp}-3,4);

^{13}C-NMR (50 MHz; $CDCl_3$/TMS, RT) δ [ppm]: 136,73 (C_{Ar}-1), 134,66 (C_{Ar}-4a), 131,76 (C_{Ar}-4,5), 126,79 (C_{Ar}-2,7), 124,18 (C_{Ar}-3,6,8a), 91,31 (C_{Cp}-1), 70,85 (C_{Cp}-2,5), 69,48 (Cp), 66,47 (C_{Cp}-3,4),

MS (EI) (m/z, (%)): 496 (26) [M^+], 438 (48) [M^+-(Fe, H_2)], 431 (14) [M^+-Cp], 380 (22) [M^+-(Fe, H_2)$_2$], 370 (22) [$(FeCp_2C_5H_4)_2^+$], 310 (45) [M^+-($FeCpC_5H_4$)], 254 (96) [$C_{10}H_6(C_5H_4)_2^+$], 245 (16) [$C_{10}H_6(FeC_5H_4)^+$], 190 (54) [$C_{10}H_6(C_5H_4)^+$], 189 (86) [$C_{10}H_5(C_5H_4)^+$], 127 (100) [$C_{10}H_7^+$], 126 (58) [$C_{10}H_6^+$], 121 (22) [$FeCp^+$], 101 (4) [$C_8H_5^+$], 75 (10) [$C_6H_3^+$];

Anal [%] ber. für $C_{30}H_{24}Fe_2 \cdot (CH_2Cl_2)_{0,2}$ (376,28): C 70,68, H 4,79 gef. C 70,75, H 4,87;

5.16 Synthese von {η⁵-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η⁵-cyclopentadienyl)eisen(III)hexafluorophosphat (4PF)

1,8-Bis(ferrocen-1'-yl)naphthalin **(4)** (0,300 g, 0,60 mmol) wird in CH_2Cl_2 (30 ml) gelöst und mit $FcHPF_6$ (0,190 mg, 0,57 mmol) versetzt. Nach einer Stunde Rühren bei RT wird mit Hexan (60 ml) überschichtet und zur Kristallisation auf –30°C gekühlt. Nach Filtrieren und Trocknen im Ölpumpenvakuum wird {η⁵-(8'-Ferrocen-1"-yl-naphth-1'-yl)cyclopentadienyl}(η⁵-cyclopentadienyl)eisen(III)hexafluorophosphat **(4PF)** in Form dunkelrotbrauner Kristalle (0,247 g, 0,39 mmol, 64 %) isoliert.

Schmelzpunkt: (Zers.); Lit.: 190-195°C (Zers.)[91]

^{1}H-NMR: (360 MHz, Aceton-d_6, RT), δ [ppm]: 35,69 (bs, 4H, Fc-$H_{2,5}$) 30,00 (bs, 4H, Fc-$H_{3,4}$), 21,81 (bs, 10H, Cp-H), 0,36 (bs, 2H, H-4, H-5), -5,29 (bs, 2H, H-3, H-6), -31,32 (bs, 2H, H-2, H-7);

Anal [%] ber. für $C_{30}H_{24}Fe_2PF_6 \cdot (CH_2Cl_2)_{0,25}$ (662,41):C 54.85, H 3.73; gef. C 54,79, H 3,89;

5.17 Synthese von {η⁵-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II) (5)

1-(Cyclopentadien-1'-yl)-(8-ferrocen-1"-yl)naphthalin **(3)** (0,182 g, 0,48 mmol) in THF (10 ml) wird bei 0°C mit $Na[N(SiMe_3)_2]$-Lösung in THF (1M, 0,5 ml, 0,5 mmol) versetzt und 90 Minuten gerührt. Die rote Lösung wird auf –78°C gekühlt und mit Cp*Fe(tmeda)Cl (0,412 g, 1,2 mmol) versetzt, worauf sofort eine Farbänderung nach rot-violett auftritt. Die Lösung wird über Nacht auf RT erwärmt und dann im Vakuum eingeengt. Nach einer Säulenfiltration (Aluminiumoxid mit 5% Wasser; Toluol) wird säulenchromatographisch gereinigt (Aluminiumoxid mit 5% Wasser; Hexan/Toluol 10:1). Nach Einengen im Vakuum wird {η⁵-(8'-Ferrocen-1"-yl-naphth-1'-yl)cyclopentadienyl}(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II) **(5)** (0,178 g, 0,314 mmol, 65 %) als orangefarbener, kristalliner Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 150°C

^{1}H-NMR: (200 MHz, $CDCl_3$/TMS, RT), δ [ppm]:8,06 (dd, 1H, $^3J_{6,7}$= 7,5 Hz, $^4J_{5,7}$= 2 Hz, H-7), 7,93 ('d', 1H, $^3J_{2,3}$= 6,5 Hz, H-2), 7,74 (dt, 2H, H-4, H-5), 7,48 (t, 1H, $^3J_{6,7}$= $^3J_{5,6}$= 7,5 Hz, H-6), 7,45 (t, 1H, $^3J_{3,4}$= $^3J_{2,3}$= 6,5 Hz, H-3), 4,12 (t, 2H, ^3J= 2Hz, Fc-$H_{2,5}$), 3,86 (t, 2H, ^3J= 2 Hz, Fc-$H_{3,4}$), 3,83 (s, 5H, Fc-H), 3,64 (t, 2H, ^3J= 2 Hz, Fc*-$H_{2,5}$), 3,38 (t, 2H, ^3J= 2 Hz, Fc*-$H_{3,4}$), 1,60 (s, 15H, Fc*-H);

^{13}C-NMR (50 MHz; $CDCl_3$/TMS, RT) δ [ppm]: 136,93 (C_{Napth}-8), 135,33 (C_{Napth}-1), 131,22 (C_{Napth}-7), 130,47 (C_{Napth}-2), 126,60, 126,07 (C_{Napth}-4,5), 124,22 (C_{Napth}-6), 124,01 (C_{Napth}-3), 91,18 (C_{Fc*} -1), 87,46 (C_{Fc}-1), 79,71 (C_{Cp*} -1,2,3,4,5), 72,77 (C_{Fc*} -2,5), 71,48 (C_{Fc*} -3,4), 70,46 (C_{Fc}-2,5), 69,44 (C_{Cp}-1,2,3,4,5), 66,40 (C_{Fc}-3,4), 10,81 (C_{Cp*} -Me);

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3089,3054 ($\nu_{C\text{-}H(arom)}$); 2943, 2900, 2853 ($\nu_{C\text{-}H(aliph)}$); 1636; 1571, 1506 ($\nu_{C=C(Napth)}$); 1476, 1448 ($\delta_{symm(CH3)}$); 1425 ($\nu_{C=C(Cp*)}$); 1414 ($\nu_{C=C(Cp)}$); 1377 ($\delta_{asymm(CH3)}$); 1365, 1314, 1266, 1182, 1137; 1105 (antisymm. Ringatmungschw.); 1066 ($\nu_{C\text{-}CH3}$); 1032 ($\delta_{C\text{-}H\ \text{II}\ (Fc*)}$); 999 ($\delta_{C\text{-}H\ \text{II}\ (Fc)}$); 935, 912; 881 ($\delta_{C\text{-}H\perp(Fc*)}$); 843 ($\delta_{C\text{-}H\perp(Fc)}$); 825 ($\gamma_{C\text{-}H\ out\ of\ plane\ (Naphth)}$); 811 ($\delta_{C\text{-}H\perp(Fc)}$); 788; 772 ($\delta_{C\text{-}H\ out\ of\ plane\ (Naphth)}$); 692, 661, 640, 602, 587, 533, 521; 510 ($\nu_{asymm\ Fe\text{-}Ring\ (Fc*)}$); 494 ($\nu_{asymm\ Fe\text{-}Ring\ (Fc)}$); 483 ($\delta_{asymm\ Fe\text{-}Ring\ (Fc*,\ Fc)}$); 460, 432, 423, 414, 408;

MS (EI) [m/z (%)]: 566 (100) [M^+], 501 (24) [M-Cp]$^+$, 431 (12) [M-Cp*]$^+$, 445 (6) [M-Cp]$^+$, 375 (3) [M-FeCp*]$^+$, 310 (46) [M-CpFeCp*]$^+$, 254 (6) $[C_{10}H_6(C_5H_4)_2]^+$, 189 (6) $[C_{10}H_5(C_5H_4)]^+$, 121 (5) [FeCp]$^+$;

Anal [%] ber. für $C_{35}H_{34}Fe_2$ (566,35): C 74,23, H 6,05; gef. C 73,99, H 6,59;

UV-VIS λ_{max} [nm] (ε) [M^{-1} cm^{-1}]: CH_2Cl_2 298 (18240), 391 (2390, sh), 481 (1932); MeOH 296 (~13000), 398 (~1600, sh), 477 (~1355);

5.18 Synthese von {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)eisen(III)hexafluorophosphat (5PF)

{η^5-(8'-Ferrocen-1"-yl-naphth-1'-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II) **(5)** (0,314 g, 0,55 mmol) wird in CH_2Cl_2 (30 ml) gelöst, mit $FcHPF_6$ (0,166 g, 50,2 mmol) versetzt, wobei sich die orangefarbene Lösung dunkel verfärbte. Nach 80 Minuten Rühren bei RT wird mit Hexan (60 ml) überschichtet und zur Kristallisation auf –30°C gekühlt. Nach Filtrieren und Trocknen im Ölpumpenvakuum wird {η^5-(8'-Ferrocen-1"-yl-naphth-1'-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)eisen(III)hexafluorophosphat **(5PF)** in Form dunkelrotbrauner Kristalle (0,320 g, 0,45 mmol, 82 %) isoliert.

Schmelzpunkt: 189°C

^{1}H-NMR: (360 MHz, Aceton-d_6, RT), δ [ppm]: 34,19 (Fc*-$H_{2',5'}$), 24,88 (Fc-$H_{2',5'}$), 22,53 (Fc-$H_{3',4'}$), 18,5 (Fc*-$H_{3',4'}$), 10,87 (Fc-$H_{1\text{-}5}$), 1,87 (H-4, H-5), -2,22 (H-6), -10,81 (H-7), -25,26 (H-3), -36,55 (Fc*-$H_{1\text{-}5}$), -55,84 (H-2)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3121, 3051 ($\nu_{C\text{-}H(arom)}$); 2963, 2916 ($\nu_{C\text{-}H(aliph)}$); 1631; 1587, 1502 ($\nu_{C=C(Napth)}$); 1474, 1448 ($\delta_{symm(CH3)}$); 1423 ($\nu_{C=C(Cp^*)}$); 1412 ($\nu_{C=C(Cp)}$); 1389 ($\delta_{asymm(CH3)}$); 1314, 1268, 1185, 1133; 1105 (antisymm. Ringatmungschw.); 1070 ($\nu_{C\text{-}CH3}$); 1032 ($\delta_{C\text{-}H\ \parallel\ (Fc^*)}$); 1000 ($\delta_{C\text{-}H\ \parallel\ (Fc)}$); 935, 919; 846 ($\delta_{C\text{-}H\perp(Fc)}$,sh); 837 ($\nu_{symm\ P\text{-}F}$); 775 ($\delta_{C\text{-}H\ out\ of\ plane\ (Naphth)}$); 732, 699, 692, 638, 598, 557 ($\nu_{asymm\ P\text{-}F}$), 533, 521; 510 ($\nu_{asymm\ Fe\text{-}Ring\ (Fc^*)}$); 494 ($\nu_{asymm\ Fe\text{-}Ring\ (Fc)}$); 483 ($\delta_{asymm\ Fe\text{-}Ring\ (Fc^*,\ Fc)}$); 460, 432, 423, 414, 408;

MS (FAB) [m/z (%)]: 566 (100) [M^+], 501 (8) [M-Cp]$^+$, 445 (12) [M-FeCp]$^+$, 431 (20) [M-Cp*]$^+$, 310 (44) [M-CpFeCp*]$^+$;

Anal [%] ber. für $C_{35}H_{34}Fe_2PF_6 \cdot (CH_2Cl_2)_{0,66}$ (767,94): C 55.78, H 4.64; gef. C 55,98, H 4,70;

UV-VIS λ_{max} [nm] (ε) [$M^{-1}\ cm^{-1}$]: CH_2Cl_2 433 (2850, sh), 813 (649), 1284 (122); MeOH 304 (24.780), 428 (3712, sh), 801 (953)

5.19 Synthese von {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)hexafluorophosphat (6PF)

1-(Cyclopentadien-1'-yl)-(8-ferrocen-1"-yl)naphthalin **(3)** (0,290 g, 0,77 mmol) in THF (15 ml) wird bei 0°C mit Na[$N(SiMe_3)_2$]-Lösung in THF (1M, 0,75 ml, 0,75 mmol) versetzt und 80 Minuten gerührt. Nach Einengen im Vakuum wird der Rückstand in MeCN (50 ml) gelöst und mit Thallium(I)chlorid (0,185 g, 0,77 mmol) versetzt. Es wird drei Stunden bei RT und 18 Stunden bei 40°C gerührt. Nach Zugabe von $[Cp^*RhCl_2]_2$ (0,236 g, 0,38 mmol) wird drei Stunden bei 45°C und 20 Stunden bei RT gerührt. Filtrieren über Celite und Einengen des Filtrats im Vakuum liefert einen roten Feststoff, der in Wasser (60 ml) gelöst wird. Nach Filtrieren wird mit NH_4PF_6 (0,150 g, 1,03 mmol) in Wasser (5 ml) versetzt, worauf sich ein orangefarbener, voluminöser Niederschlag bildet, der abfiltriert, mit Wasser und Et_2O gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Das orangefarbene Pulver **(6PF)** (0,425 g, 0,57 mmol, 74 %) wird zur Kristallisation in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit Et_2O überschichtet.

Schmelzpunkt: 172°C (Zersetzung)

^{1}H-NMR: (200 MHz, Aceton-d_6/TMS, RT), δ [ppm]: 8,33 (dd, 1H, $^3J_{2,3}$= 7,5 Hz, $^4J_{2,4}$= 1,5 Hz, H-2), 8,03 (dd, 1H, $^3J_{6,7}$= 8 Hz, $^4J_{5,7}$= 2 Hz, H-7), 7,94 (dd, 1H, $^3J_{3,4}$= 8 Hz, $^4J_{2,4}$= 1,5 Hz, H-4), 7,74 – 7,61 (m, 3H, H-3, H-5, H-6), 5,62 (t, 2H, ^3J= 2 Hz, Cp_{Rh}-$H_{2,5}$), 5,38 (t, 2H, ^3J= 2 Hz, Cp_{Rh}-$H_{3,4}$), 4,31 (t, 2H, ^3J= 2 Hz, Cp_{Fe}-$H_{2,5}$), 4,10 (t, 2H, ^3J= 2 Hz, Cp_{Rh}-$H_{3,4}$), 3,98 (s, 5H, Cp_{Fe}-H), 1,94 (s, 15H, Cp^*_{Rh}-H);

^{13}C-NMR: (50 MHz, Aceton-d_6/TMS, RT), δ [ppm]: 133,72 (C_{Naphth}-2), 130,75 (C_{Naphth}-1), 128,18 (C_{Naphth}-4), 126,26, 125,50 (C_{Naphth}-5,6), 136,41 (C_{Naphth}-1), 135,88 (C_{Naphth}-8), 131,90 (C_{Naphth}-8a), 127,98 (C_{Naphth}-4a), 113,67 (C_{RhCp}-1), 101,69, 101,53 (Cp*-1,2,3,4,5), 92,50 (C_{FeCp}-1), 88,47, 88,35 (C_{RhCp}-2,5), 87,75, 87,60 (C_{RhCp}-3,4), 72,16 (C_{FeCp}-2,5), 70,53 (C_{Cp}-1,2,3,4,5), 68,29 (C_{FeCp}-3,4), 10,10 (Cp*-Me);

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3093 ($\nu_{C\text{-}H(arom)}$); 2919 ($\nu_{C\text{-}H(aliph)}$); 1626; 1500 ($\nu_{C=C(Napth)}$); 1476, 1455 ($\delta_{symm(CH3)}$); 1425 ($\nu_{C=C(Cp^*)}$); 1389 ($\delta_{asymm(CH3)}$); 1314, 1266, 1185, 1133; 1106 (antisymm. Ringatmungschw.); 1068 ($\nu_{C\text{-}CH3}$); 1028 ($\delta_{C\text{-}H\ II\ (Rh)}$); 1001 ($\delta_{C\text{-}H\ II\ (Fe)}$), 841 ($\nu_{symm\ P\text{-}F}$); 773 ($\delta_{C\text{-}H\ out\ of\ plane\ (Naphth)}$); 740, 692; 558 ($\nu_{asymm\ P\text{-}F}$), 481 ($\delta_{asymm\ Fe\text{-}Ring}$);

MS (FAB) [m/z (%)]: 613 (100) [M^+], 548 (10) [M-Cp]$^+$,492 (13) [M-FeCp]$^+$,478 (18) [M-Cp*]$^+$, 375 (22) [M-RhCp*]$^+$, 357 (47) [M-Cp*-FeCp]$^+$;

Anal [%] ber. für $C_{35}H_{34}FeRhPF_6$ (758,37): C 55,43, H 4,52; gef. C 56,48, H 4,87;

UV-VIS λ_{max} [nm] (ε) [M^{-1} cm^{-1}]: MeOH 293 (19.170)

5.20 Synthese von {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)hexafluorophosphat (7PF)

1-(Cyclopentadien-1'-yl)-(8-ferrocen-1"-yl)naphthalin **(3)** (0,270 g, 0,72 mmol) in THF (15 ml) wird bei 0°C mit Na[$N(SiMe_3)_2$]-Lösung in THF (1M, 0,72 ml, 0,72 mmol) versetzt und 60 Minuten gerührt. Nach Einengen im Vakuum wird der Rückstand in MeCN (50 ml) gelöst und mit Thallium(I)chlorid (0,225 g, 0,94 mmol) versetzt. Es wird drei Stunden bei RT und 18 Stunden bei 40°C gerührt. Nach Zugabe von $[Cp^*IrCl_2]_2$ (0,280 g, 0,35 mmol) wird drei Stunden bei 45°C und 22 Stunden bei RT gerührt. Filtrieren über Celite und Einengen des Filtrats im Vakuum liefert einen roten Feststoff, der in Wasser (60 ml) gelöst wird. Nach Filtrieren wird mit NH_4PF_6 (0,180 g, 1,10 mmol) in Wasser (5 ml) versetzt, worauf sich ein orangefarbener, voluminöser Niederschlag bildet, der abfiltriert, mit Wasser, Toluol und n-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Das orangefarbene Pulver **(7PF)** (0,373 g, 0,44 mmol, 61 %) wird zur Kristallisation in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit Et_2O überschichtet.

Schmelzpunkt: 167°C Zers.

^{1}H-NMR: (200 MHz, Aceton-d_6/TMS, RT), δ [ppm]: 8,34 (dd, 1H, $^3J_{2,3}$= 7 Hz, $^4J_{2,4}$= 2 Hz, H-2), 8,00 (dd, 1H, $^3J_{6,7}$= 7 Hz, $^4J_{5,7}$= 2 Hz, H-7), 7,93 (dd, 1H, $^3J_{3,4}$= 7 Hz, $^4J_{2,4}$= 2 Hz, H-4), 7,69 –7,60 (m, 3H, H-3, H-5, H-6), 5,70 (t, 2H, ^3J= 2 Hz, Cp_{Ir}-$H_{2,5}$), 5,37 (t, 2H, ^3J= 2 Hz,

Cp_{Ir}-$H_{3,4}$), 4,35 (t, 2H, ^{3}J= 2 Hz, Cp_{Fe}-$H_{2,5}$), 4,14 (t, 2H, ^{3}J= 2 Hz, Cp_{Fe}-$H_{3,4}$), 3,99 (s, 5H, Cp_{Fe}-H), 2,02 (s, 15H, Cp^*_{Ir}-H);

^{13}C-NMR: (50 MHz, Aceton-d_6/TMS, RT), δ [ppm]: 137,02 (C_{Naphth}-1), 136,55 (C_{Naphth}-8), 134,51 (C_{Naphth}-2), 133,51 (C_{Naphth}-3), 132,63 (C_{Naphth}-8a), 131,52 (C_{Naphth}-7), 128,88 (C_{Naphth}-4), 128,32 (C_{Naphth}-4a), 126,94 (C_{Naphth}-5), 126,21 (C_{Naphth}-6), 107,81(C_{IrCp}-1), 95,63 (Cp*-1,2,3,4,5), 92,82 (C_{FeCp}-1), 82,43 (C_{IrCp}-2,5), 80,94 (C_{IrCp}-3,4), 72,72 (C_{FeCp}-2,5), 70,96 (C_{Cp}-1,2,3,4,5), 68,65 (C_{FeCp}-3,4), 9,95 (Cp*-Me);

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3093 ($\nu_{C\text{-}H(arom)}$); 2917 ($\nu_{C\text{-}H(aliph)}$); 1626; 1475 ($\delta_{symm(CH3)}$); 1389 ($\delta_{asymm(CH3)}$); 1314, 1264, 1184; 1106 (antisymm. Ringatmungschw.);; 1035 ($\delta_{C\text{-}H\ II\ (Ir)}$); 1002 ($\delta_{C\text{-}H\ II\ (Fc)}$), 843 ($\nu_{symm\ P\text{-}F}$); 773 ($\delta_{C\text{-}H\ out\ of\ plane\ (Naphth)}$);692; 558 ($\nu_{asymm\ P\text{-}F}$), 483 ($\delta_{asymm\ Fe\text{-}Ring}$);

MS (EI) [m/z (%)]: 703 (100) [M^+], 581 (14) [M-CpFe]$^+$, 568 (8) [M-Cp*]$^+$, 447 (15) [M-Cp*-FeCp]$^+$, 376 (52) [M-Cp*Ir]$^+$;

Anal [%] ber. für $C_{35}H_{34}FeIrPF_6 \cdot (C_6H_5CH_3)$ (939,83): C 53,68, H 4,50; gef. C 54,11, H 4,58;

UV-VIS λ_{max} [nm] (ε) [M^{-1} cm^{-1}]: CH_2Cl_2 454 (780); MeOH 289 (5.271), 450 (220)

5.21 Synthese von η⁶-Benzol-{η⁵-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II)hexafluorophosphat (8PF)

1-(Cyclopentadien-1'-yl)-(8-ferrocen-1''-yl)naphthalin **(3)** (0,325 g, 0,86 mmol) in THF (20 ml) wird bei 0°C mit Na[$N(SiMe_3)_2$]-Lösung in THF (1M, 0,85 ml, 0,85mmol) versetzt und 60 Minuten gerührt. Nach Einengen im Vakuum wird der Rückstand in MeCN (50 ml) gelöst und mit Thallium(I)chlorid (0,208 g, 0,87 mmol) versetzt. Es wird drei Stunden bei RT und 19 Stunden bei 40°C gerührt. Nach Zugabe von $[C_6H_6RuCl_2]_2$ (0,205 g, 0,41 mmol) wird drei Stunden bei 45°C und 20 Stunden bei RT gerührt. Filtrieren über Celite und Einengen des Filtrats im Vakuum liefert einen roten Feststoff, der in Wasser (60 ml) gelöst wird. Nach Filtrieren wird mit NH_4PF_6 (0,175 g, 1,07 mmol) in Wasser (5 ml) versetzt, worauf sich ein orangefarbener, voluminöser Niederschlag bildet, der abfiltriert, mit Wasser, Toluol und n-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. η⁶-Benzol-{η⁵-(8'-ferrocen-1''-yl-naphth-1'-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II) **(8PF)** wird als orangefarbenes Pulver (0,220 g, 0,31 mmol, 37 %) erhalten.

Schmelzpunkt: 318°C Zers.

^{1}H-NMR: (200 MHz, Aceton-d_6/TMS, RT), δ [ppm]: 8,33 (dd, 1H, $^3J_{2,3}$= 7,5 Hz, $^4J_{2,4}$= 1,5 Hz, H-2), 7,99 – 7,90 (m, 3H, H-4, H-5, H-7), 7,62 (t, 1H, $^3J_{3,4}$= 7,5 Hz, H-3), 7,50 (t, 1H, $^3J_{6,7}$= $^3J_{5,6}$= 7,5 Hz, H-6), 6,13 (s, 6H, Bz_{Ru}-H), 5,49 (t, 2H, ^{3}J= 2 Hz, Cp_{Ru}-$H_{2,5}$), 5,18 (t, 2H,

^{3}J= 2 Hz, Cp_{Ru}-$H_{3,4}$), 4,32 (t, 2H, ^{3}J= 2 Hz, Cp_{Fe}-$H_{2,5}$), 4,11 (t, 2H, ^{3}J= 2 Hz, Cp_{Fe}-$H_{3,4}$), 3,98 (s, 5H, Cp_{Fe}-H);

^{13}C-NMR: (50 MHz, Aceton-d_6/TMS, RT), δ [ppm]: 133,58 (C_{Naphth}-2), 133,52 (C_{Naphth}-7), 130,29 (C_{Naphth}-4), 129,04 (C_{Naphth}-quart), 127,87 (C_{Naphth}-5), 125,76 (C_{Naphth}-3), 125,00 (C_{Naphth}-6), 87,31 (C_{RuBz}-1,2,3,4,5,6), 81,99 (C_{RuCp}-2,5), 78,40 (C_{RuCp}-3,4), 71,77 (C_{FeCp}-2,5), 69,89 (C_{Cp}-1,2,3,4,5), 67,59 (C_{FeCp}-3,4);

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3090 ($\nu_{C\text{-}H(arom)}$); 1629; 1509 ($\nu_{C=C(Napth)}$); 1480, 1441 ($\delta_{symm(CH3)}$); 1395 ($\delta_{asymm(CH3)}$); 1365, 1187, 1146; 1106 (antisymm. Ringatmungschw.); 1067 ($\nu_{C\text{-}CH3}$); 1028; 1002 ($\delta_{C\text{-}H\ II\ (Fc)}$); 879; 841 ($\nu_{symm\ P\text{-}F}$); 775 ($\delta_{C\text{-}H\ out\ of\ plane\ (Naphth)}$); 739, 691; 558 ($\nu_{asymm\ P\text{-}F}$); 510 ($\nu_{asymm\ Fe\text{-}Ring\ (Fc^*)}$); 484 ($\delta_{asymm\ Fe\text{-}Ring\ (Fc^*,\ Fc)}$);

MS (EI) [m/z (%)]: 555 (65) [M^+], 490 (5) [M-Cp]$^+$, 477 (15) [M-Bz]$^+$, 376 (16) [M-BzRu]$^+$, 311 (18) [M-BzRuCp]$^+$;

Anal [%] ber. für $C_{31}H_{25}FeRuPF_6 \cdot (C_6H_5CH_3)_{0,66}$ (760,85): C 56,30, H 4,02; gef. C 57,00, H 4,07;

UV-VIS λ_{max} [nm] (ε) [M^{-1} cm^{-1}]: CH_2Cl_2 463 (960); MeOH 286 (3.758), 461 (190)

5.22 Versuch zur Synthese von (Trisacetonitril){η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II)hexafluorophosphat durch Photolyse

η^6-Benzol-{η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II) **(8PF)** 0,129 g, 0,18 mmol) wird in Acetonitril (120 ml) zwei Tage in einer Bestrahlungsapparatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe (25 Watt) bei Raumtemperatur bestrahlt. Reaktionskontrolle durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie zeigt, daß die Lösung unverändert bleibt.

5.23 Versuch zur Synthese von (Trisdimethylsulfoxid){η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II)hexafluorophosphat durch Thermolyse in DMSO

η^6-Benzol-{η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II) **(8PF)** 0,129 g, 0,18 mmol) wird in Dimethylsulfoxid (50 ml) 20 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen von DMSO im Vakuum wird in Dichlormethan gelöst (50 ml) mit Tropyliumhexafluorophosphat (0,036 g, 0,15 mmol) versetzt. Nach 20 Stunden Rühren bei RT wird die Lösung

filtriert, ohne daß ein Rückstand auf der Fritte verblieb. Das eingeengte Filtrat besteht aus η^6-Benzol-{η^5-(8'-ferrocen-1''-yl-naphth-1'-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II) **(8PF)**.

5.24 Versuch zur Synthese von {η^5-(8-Ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(Trispropionitril)ruthenium(II)hexafluorophosphat durch Thermolyse in Propionitril

η^6-Benzol-{η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II) **(8PF)** (0,077 g, 0,11 mmol) wird in Propionitril (12 ml) 20 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen von Propionitril im Vakuum wird **(8PF)** unverändert zurückgewonnen.

5.25 Versuch zur Synthese von (Trisacetonitril){η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II)hexafluorophosphat durch nukleophile Addition

η^6-Benzol-{η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II) **(8PF)** (0,077 g, 0,11 mmol) wird in Et_2O (10 ml) gelöst, auf –78°C gekühlt und mit Lithiumtriethylborhydrid (0,1 ml, 1 M in Toluol) versetzt. Nach drei Tagen Rühren bei RT wird im Vakuum eingeengt, mit Et_2O nachgespült und bis zur Trockne im Vakuum eingeengt. Es wird **(8PF)** unverändert zurückgewonnen.

5.26 Versuch zur Synthese von (Trisacetonitril){η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II)hexafluorophosphat über Tripeldeckerintermediat

η^6-Benzol-{η^5-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II) **(8PF)** (0,046 g, 0,07 mmol) in Acetonitril (12 ml) wird mit $[CpRu(CH_3CN)_3]PF_6$ (0,030 g, 0,07mmol) versetzt und 20 Stunden bei RT gerührt. Nach Einengen im Vakuum wird **(8PF)** zurückerhalten.

5.27 Synthese von Bis[dicarbonyl{η⁵-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II)] (9)

1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-ferrocen-1"-yl-naphthalin **(3)** (0,242 g, 0,64 mmol) in Heptan (15 ml) wird mit $Ru_3(CO)_{12}$ (0,148 g, 0,23 mmol) versetzt und 90 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im N_2-Strom abdestilliert und durch sauerstoffhaltiges Heptan ersetzt. Nach zwei Stunden Kochen unter Rückfluß wird im Ölpumpenvakum eingeengt. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 gelöst und über Aluminiumoxid (5 % Wasser) filtriert. Einengen des Filtrats liefert Bis[dicarbonyl{η⁵-(8-ferrocen-1'-ylnaphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium] **(9)** als rotbraunes Pulver (0,276 g, 0,26 mmol, 81%).

Schmelzpunkt: 144°C (Zers.)

^{1}H-NMR: (200 MHz, $CDCl_3$/TMS, RT), δ [ppm]: 8,14 (d, 1H, $^3J_{6,7}$= 7 Hz, H-7), 7,86 (d, 1H, $^3J_{6,7}$= 7 Hz, H-2), 7,82 – 7,68 (m, 2H, H-4, H-5), 7,51 (t, 1H, $^3J_{6,7}$= $^3J_{5,6}$= 7 Hz, H-6), 7,39 (t, 1H, $^3J_{2,3}$= $^3J_{3,4}$= 7 Hz, H-3), 4,91 (t, 1H, ^3J= 2 Hz, Cp_{Ru}-$H_{2,5}$), 4,41 (t, 1H, ^3J= 2 Hz, Cp_{Ru}-$H_{3,4}$), 4,15 (t, 1H, ^3J= 2 Hz, Cp_{Fe}-$H_{2,5}$), 4,02 (d, 1H, $^3J_7$= 2 Hz, Cp_{Ru}-$H_{3,4}$), 3,93 (s, 5H, Cp_{Fe}-H);

^{13}C-NMR: (50 MHz, $CDCl_3$/TMS, RT), δ [ppm]: 222,95, 189,55 (CO); 135,93 (C_{Naphth}-1), 135,00 (C_{Naphth}-8), 133,24 (C_{Naphth}-2), 132,71 (C_{Naphth}-7), 131,74 (C_{Naphth}-8a), 129,57 (C_{Naphth}-4a), 128,95 (C_{Naphth}-5), 127,52 (C_{Naphth}-4), 124,97 (C_{Naphth}-3), 124,70 (C_{Naphth}-6), 115,74 (C_{RuCp}-1), 91,49 (C_{FeCp}-1), 90,88 (C_{RuCp}-2,5), 87,89 (C_{RuCp}-3,4), 71,22 (C_{FeCp}-2,5), 69,67 (C_{Cp}-1,2,3,4,5), 66,93 (C_{FeCp}-3,4);

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3084 , 3042($\nu_{C\text{-}H(arom)}$); 1991, 1945, 1770 (($\nu_{C\text{-}O}$); 1633, ($\nu_{C=C(Napth)}$); 1105 (antisymm. Ringatmungschw.); 775 ($\delta_{C\text{-}H\ out\ of\ plane\ (Naphth)}$); 639, 545; 486 ($\delta_{asymm\ Fe\text{-}Ring\ (Fc^*,\ Fc)}$); 421

MS (FAB) [m/z (%)]: 1066(8) [M^+], 752 (17) [M-Cp-Fc-$C_{10}H_6$]$^+$;

Anal [%] ber. für $C_{54}H_{38}O_4Fe_2Ru_2 \cdot (CH_2Cl_2)_{0,33}$ (1093,94): C 59,60, H 3,56; gef. C 59,41, H 4,42;

5.28 Versuch zur Synthese von (Monoacetonitril)(dicarbonyl){η⁵-(8-ferrocen-1'-yl-naphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium(II)hexafluorophosphat

Bis[dicarbonyl{η⁵-(8-ferrocen-1'-ylnaphth-1-yl)cyclopentadienyl}ruthenium] **(9)** (0,176 g, 0,165 mmol) in Dichlormethan (15 ml) und Acetonitril (10 ml) wird mit $AgPF_6$ (0,074 g, 0,29

mmol) versetzt, wobei sich die Lösung sofort von orangerot nach braun verfärbt. Nach einer Stunde Rühren bei RT wird das gebildete Silber abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuuum eingeengt und mit ^{1}H-NMR-Spektroskopie untersucht. Es wird nicht das gewünschte Produkt erhalten.

5.29 Synthese von 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-ruthenocen-1''-yl-naphthalin (10)

Ruthenocen (0,639 g, 2,72 mmol) wird in THF (10 ml) gelöst und bei Raumtemperatur innerhalb von 20 Minuten tropfenweise mit tert.-Butyllithium (1,475 M in Pentan, 2 ml, 2,95 mmol) versetzt. Nach 20 Minuten wird bei 0°C mit wasserfreiem Zinkchlorid (1,949 g, 14,3 mmol) versetzt. Zu der weißen Suspension wird 40 Minuten später eine Lösung aus 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin **(2)** (0,572 g, 1,80 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (0,227 g, 0,20 mmol) in THF (10 ml) gegeben. Die Lösung wird nach 19 Stunden Rühren bei RT in 100 ml gesättigte NH_4Cl-Lösung gegossen, kräftig geschüttelt und mit Et_2O extrahiert. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wird im Vakuum eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Aluminiumoxid basisch mit 5% Wasser; Hexan) und die Auftrennung per DC (Aluminiumoxid neutral; Hexan) verfolgt. Einengen und Trocknen im Vakuum liefert 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-ruthenocen-1''-yl-naphthalin **(10)** und dessen Isomer 1-(Cyclopentadien-2'-yl)-8-ruthenocen-1''-yl-naphthalin **(10a)** im Verhältnis 56/44 als hellgelbes Öl (0,252 g, 0,60 mmol, 33 %).

^{1}H-NMR: (200 MHz, $CDCl_3$/TMS, RT), δ [ppm]: 7,90 (dm, 1H, H-7), 7,80-7,70 (m, 2H, H-2, H-5), 7,42-7,21 (m, 3H, H-3, H-4, H-6), 6,37-6,00 (m, 3H, Cp-H_{vinyl}), 4,70 (t, 1,12H, ^{2}J= 2 Hz, Rc-$H_{2,5}$, Isomer **(10)**), 4,65 (t, 0,88 H, ^{2}J= 2 Hz, Rc-$H_{2,5}$, Isomer **(10a)**), 4,41 (s, 5H, Rc-H), 4,36 (t, 0,88H, ^{2}J= 2 Hz, Rc-$H_{3,4}$, Isomer **(10a)**), 4,30 (t, 1,12H, ^{2}J= 2 Hz, Rc-$H_{3,4}$, Isomer **(10)**), 3,10 (d, 0,44H, ^{2}J= 1,2 Hz, sp^3-CpH, Isomer **(10a)**), 2,83 (d, 0,56H, ^{2}J= 1,2 Hz, sp^3-CpH, Isomer **(10)**)

5.30 Synthese von {η^5-(8-Iodonaphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) (11)

1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin **(2)** (0,246 g, 0,77 mmol) in THF (20 ml) wird bei 0°C mit $Na[N(SiMe_3)_2]$-Lösung in THF (1 M, 0,77 ml, 0,77 mmol) versetzt. Nach 30 Minuten Rühren wird auf –78°C gekühlt und mit (Pentamethylcyclopentadienyl)(trisacetonitril)-ruthe-

nium(II)hexafluorophosphat (0,401 g, 0,79 mmol) versetzt. Die Lösung wird langsam auf RT erwärmt und nach Rühren über Nacht eingeengt. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen und durch Säulenfiltration (Aluminiumoxid mit 5% Wasser) gereinigt. Einengen im Vakuum liefert {η^5-(8-Iodonaphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) **(11)** als gelbbraunes Öl (0,284 g, 0.51 mmol, 67 %).

^{1}H-NMR (200 MHz, Benzol-D_6/TMS, RT): 8,15-8,09 (m, 2H, H-2, H-7), 7,49-7,41 (m, 2H, H-3, H-5), 7,25 (t 1H, $^3J_{4,5}$= 8 Hz, H-4), 6,63 (t, 1H, $^3J_{4,5}$= 8 Hz, H-6), 4,71 (t, 2H, ^2J= 2 Hz, Cp_{Ru}-$H_{2,5}$), 4,29 (t, 2H, ^2J= 2 Hz, Cp_{Ru}-$H_{3,4}$), 1,79 (s, 15H, Cp^*_{Ru}-H)

^{13}C-NMR (50 MHz, Benzol-D_6/TMS, RT): 142,18 (C_{Naphth}-7), 136,74, 135,57 135,30 (C_{Naphth}-2), 129,57 (C_{Naphth}-5), 128,28 (C_{Naphth}-3), 126,20 (C_{Naphth}-6), 124,86 (C_{Naphth}-4), 92,88 (C_{RuCp}-1), 84,93 (Cp*-1,2,3,4,5), 79,20 (C_{RuCp}-2,5), 73,68 (C_{RuCp}-3,4), 11,88 (Cp*-Me);

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3079, 3045 ($\nu_{C\text{-}H(arom)}$); 2966, 2946, 2897, 2853 ($\nu_{C\text{-}H(aliph)}$); 1631, 1558, ($\nu_{C=C(arom)}$); 1472, 1452, 1420 ($\nu_{C=C(Cp)}$); 1379, 1354; 1068, 1056, 1029, 968, 899, 816, 763, 681, 413;

MS (EI) [m/z (%)]: 553 (70) [M^+], 427 (82) [M-I]$^+$, 291 (30) [M-I-Cp*]$^+$, 253 (59) [M-Cp*RuCp]$^+$, 189 (10) [M-Cp*Ru-I]$^+$, 126 (75) [M-Cp*RuCp-I]$^+$;

Anal [%]: ber. für $C_{25}H_{25}RuI$ (553,45): C 54,26, H 4,55; gef. C 51,54, H 4,45;

5.31 Synthese von {η^5-(8-Cyclopentadien-1'-yl)naphth-1 yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) (12)

Cyclopentadienyllithium (0,520 g, 7,2 mmol) in THF (20 ml) wird bei 0°C mit wasserfreiem Zinkchlorid (2,1 g, 3,8 mmol) versetzt und nach 40 Minuten Rühren mit {η^5-(8-Iodonaphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) **(11)** (0,284 g, 0,51 mmol) in THF (10 ml) und Kupferiodid (0,030 mg, 0,15 mmol) versetzt. Nach Rühren über Nacht bei RT wird in gesättigte NH_4Cl-Lösung (100 ml) gegossen, mit Diethylether (150 ml) extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Das Rohprodukt wird durch Säulenfiltration (Aluminiumoxid neutral, 5% Wasser, Laufmittel Hexan/Toluol 9:1) gereinigt. Nach Einengen des Filtrats im Vakuum wird {η^5-(8-Cyclopentadien-1'-yl)naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) **(12)** im Gemisch mit dessen Isomeren {η^5-(8-Cyclopentadien-2'-yl)naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) **(12a)** und (η^5-(8-Cyclo-

pentadien-5'-yl)naphth-1-yl)cyclopentadienyl}(η^5-pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) **(12b)** im Verhältnis (48/38/14) als hellgelber Feststoff erhalten (0,176 g, 0,36 mmol, 71 %).
^{1}H-NMR (200 MHz, Benzol-D_6/TMS, RT): 7,90 (m, 1H, H-7), 7,68-7,58 (m, 2H, H-2, H-5), 7,54-7,20 (m, 3H, H-3, H-4, H-6), 6,50-6,03 (m, 3H, Cp-H_{vinyl}), 4,42 (t, 0,96H, ^{2}J= 2 Hz, Cp_{Ru}-$H_{2,5}$, Isomer **(12)**), 4,39 (t, 0,76H, ^{2}J= 2 Hz, Cp_{Ru}-$H_{2,5}$, Isomer **(12a)**), 4,29 (t, 0,28H, ^{2}J= 2 Hz, Cp_{Ru}-$H_{2,5}$, Isomer **(12b)**), 4,39 (t, 0,28H, ^{2}J= 2 Hz, Cp_{Ru}-$H_{3,4}$, Isomer **(12b)**), 3,98 (t, 0,76H, ^{2}J= 2 Hz, Cp_{Ru}-$H_{3,4}$, Isomer **(12a)**), 3,87 (t, 0,96H, ^{2}J= 2 Hz, Cp_{Ru}-H_{α}, Isomer **(12)**), 3,01 (d, 0,96H, ^{2}J= 1,2 Hz, sp^3-CpH, Isomer **(12)**), 2,88 (s, 0,28H, sp^3-CpH, Isomer **(12b)**), 3,01 (d, 0,78H, ^{2}J= 1,2 Hz, sp^3-CpH, Isomer **(12a)**), 1,79 (s, 2,1H, Cp^*_{Ru}-H, Isomer **(12b)**), 1,75 (s, 7,2H, Cp^*_{Ru}-H, Isomer **(12)**), 1,73 (s, 5,7H, Cp^*_{Ru}-H, Isomer **(12a)**),

6 Anhang

6.1 Röntgenographische Tabellen

Auf den nachfolgenden Seiten sind die kristallographischen Daten und die Atomkoordinaten mit den äquivalenten isotropen Auslenkungsparametern der in dieser Arbeit beschriebenen Strukturen der Komplexe **(3)**, **(5PF)**, **(6PF)** und **(7PF)** aufgelistet.
Die vollständigen Hinterlegungsdaten für die übrigen 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 **(3), (5PF), (6PF)** und **(7PF)**

	(3)	**(5PF)**	**(6PF)**	**(7PF)**
Summenformel	$C_{25}H_{20}Fe$	$C_{35}H_{34}Fe_2PF_6$	$C_{35}H_{34}FeRhPF_6$	$C_{35}H_{34}FeIrPF_6$
Molmasse [g/mol]	376.25	711.29	758.35	847.64
Meßtemperatur [K]	153(2)	153(2)	153(2)	153(2)
λ [pm]	71.073	71.073	71.073	71.073
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	P21/c	C222(1)	C222(1)	C222(1)
Zellparameter: a [pm]	1142.3(7)	1239.8(3)	1231.3(11)	1234.1(8)
b [pm]	985.1(6)	2377.0(5)	2408.3(18)	2405.1(9)
c [pm]	1903.2(10)	2271.4(5)	2277.8(18)	2279.0(18)
α [°]	90.00	90.0(0)	90.0(0)	90.0(0)
β [°]	123.71(4)	90.0(0)	90.0(0)	90.0(0)
γ [°]	90.00	90.0(0)	90.0(0)	90.0(0)
Zellvolumen V [$Å^3$]	1781.5(18)	6694(3)	6754.1(9)	6764(7)
Formeleinheiten pro Zelle	4	8	8	8

ρ_{ber} [g/cm^3]	1.403	1.412	1.492	1.665
Absorptions-koeffizient [mm^{-1}]	0.851	0.971	1.021	4.463
F (000)	784	2920	3072	3328
Kristallgröße [mm^3]	0.50 x 0.50 x 0.20	0.30 x 0.40 x 0.50	0.80 x 0.15 x 0.10	0.50 x 0.20 x 0.50
$\theta_{min,max}$	2.26 – 27.45	2.48 – 25.08	2.46 – 27.56	2.46 – 25.06
Indexbereich	$-5 \le h \le 14$	$-1 \le h \le 14$	$-16 \le h \le 1$	$-7 \le h \le 14$
	$-12 \le k \le 2$	$-1 \le k \le 28$	$-1 \le k \le 31$	$-9 \le k \le 28$
	$-24 \le l \le 22$	$-1 \le k \le 26$	$-1 \le l \le 29$	$-27 \le l \le 2$
Gemessene Reflexe	6429	4059	5115	3421
Unabhäng. Reflexe	4068	3809	4827	3314
R_{int}	0.0342	0.0424	0.0349	0.0498
Reflexe [I>4σ(i)]	3022	1996	3880	2431
Parameter	253	436	437	402
GOF [a]	1.033	0.846	1.086	1.029
R1 / wR2 [b] [I>2σ(i)]	0.0503 / 0.1158	0.0745 / 0.1548	0.0641 / 0.1733	0.0612 / 0.1371
R1 / wR2 [b] alle Daten	0.0802 / 0.1307	0.1464 / 0.1842	0.0834 / 0.1891	0.0963 / 0.1534
Min, max resd [e•Å^3]	-0.523, 0.736	-0.398, 0.905	-0.913, 1.684	-1.681, 1.564

a) GOF = "Goodness – of – fit" = $\left[\frac{\sum\left(w\left(F_0^2 - F_c^2\right)^2\right)}{n-p}\right]^{1/2}$

mit n = Zahl der Reflexe, p = Zahl der Parameter

b) $R1 = \sum \left|\left|F_0\right| - \left|F_c\right|\right|$; $wR2 = \left[\frac{\sum\left(w\left(F_0^2 - F_c^2\right)^2\right)}{\sum\left(w\left(F_0^2\right)\right)}\right]^{1/2}$

Tabelle 6.2: Atomkoordinaten (x10^4) und äquivalente Auslenkungsparameter (Å x 10^3) für **(3)**. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Länge des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors

	x	y	z	U(eq)
Fe1	7302(4)	4092(4)	4407(2)	158(1)
C1	4428(3)	4257(3)	1235(18)	209(8)
C2	3634(4)	3777(3)	410(19)	253(9)
C3	2178(4)	3532(4)	10(19)	284(9)
C4	1496(4)	3845(3)	367(19)	253(9)

C4A	2250(3)	4328(3)	1218(19)	210(8)
C5	1523(3)	4684(4)	1597(2)	245(9)
C6	2246(3)	5111(3)	2419(2)	242(9)
C7	3733(3)	5102(3)	2908(19)	212(8)
C8	4491(3)	4744(3)	2575(18)	180(8)
C8A	3754(3)	4442(3)	1681(18)	177(8)
C9	6045(3)	4648(3)	3142(17)	165(8)
C10	6910(3)	3512(3)	3262(18)	200(8)
C11	8337(3)	3903(4)	3820(19)	238(9)
C12	8368(3)	5275(4)	4061(19)	228(9)
C13	6956(3)	5728(3)	3653(17)	188(8)
C14	6054(3)	3372(4)	4778(2)	249(9)
C15	7124(4)	2421(4)	4973(2)	282(10)
C16	8444(4)	3048(4)	5527(2)	274(10)
C17	8198(4)	4397(4)	5672(19)	252(9)
C18	6706(4)	4603(4)	5207(19)	237(9)
C19	5884(3)	4693(4)	1560(18)	244(9)
C20	6911(4)	3898(4)	1551(2)	327(10)
C21	8168(4)	4769(6)	1879(2)	459(16)
C22	7822(4)	6052(5)	2057(2)	391(13)
C23	6432(4)	6001(4)	1858(2)	286(10)

Tabelle 6.3: Atomkoordinaten ($x10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter (Å x 10^3) für **(5PF)**. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Länge des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors

	x	y	z	U(eq)
Fe1	5444(15)	4700(7)	1216(9)	307(5)
Fe2	3172(17)	2226(8)	1196(9)	332(6)
C1	2987(12)	3299(6)	2096(6)	410(5)
C2	2673(15)	2969(6)	2570(5)	530(6)
C3	1932(17)	3180(9)	3022(7)	720(8)
C4	1613(17)	3702(10)	2962(8)	730(8)
C4A	1885(13)	4057(8)	2503(7)	490(5)
C5	1460(11)	4598(10)	2421(8)	700(8)
C6	1750(14)	4963(7)	1981(7)	510(6)
C7	2638(12)	4813(6)	1637(7)	430(5)

C8	3083(12)	4294(5)	1689(5)	310(4)
C8A	2717(12)	3893(6)	2081(5)	370(4)
C9	4118(12)	4192(5)	1353(6)	330(4)
C10	5101(12)	3925(5)	1564(6)	310(4)
C11	5807(10)	3874(5)	1097(6)	290(4)
C12	5300(12)	4099(5)	580(6)	350(5)
C13	4274(12)	4293(6)	729(6)	350(5)
C14	6184(14)	5147(6)	1867(7)	480(6)
C15	6863(13)	5080(7)	1390(6)	460(5)
C16	6401(11)	5329(6)	883(6)	370(5)
C17	5406(12)	5546(5)	1059(6)	360(5)
C18	5292(15)	5445(6)	1658(6)	440(6)
C19	3511(13)	3030(5)	1589(6)	330(5)
C20	4423(14)	2657(6)	1601(7)	450(5)
C21	4701(12)	2524(6)	1027(6)	360(4)
C22	3957(12)	2784(6)	654(6)	350(4)
C23	3223(11)	3091(6)	1009(5)	340(5)
C24	1756(16)	1824(7)	1471(6)	450(5)
C25	2708(16)	1502(6)	1658(6)	440(5)
C26	3240(12)	1380(7)	1143(8)	520(6)
C27	2705(14)	1576(7)	648(6)	440(5)
C28	1722(14)	1847(6)	840(7)	400(5)
C29	880(2)	2011(10)	1864(11)	960(10)
C30	2950(2)	1323(7)	2260(7)	750(8)
C31	4277(15)	1020(6)	1146(15)	950(11)
C32	3045(18)	1508(9)	17(7)	810(9)
C33	921(16)	2123(9)	483(10)	790(8)
P1	7549(4)	1592(18)	913(18)	497(14)
F1	6779(9)	1848(5)	1398(4)	910(5)
F2	7021(12)	1010(5)	1015(6)	1170(6)
F3	8388(8)	1445(6)	1402(4)	960(5)
F4	8292(10)	1329(5)	428(4)	840(4)
F5	8022(14)	2171(5)	790(6)	1270(6)
F6	6668(12)	1727(5)	422(4)	1050(5)

Tabelle 6.4: Atomkoordinaten ($x10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter (Å x 10^3) für **(6PF)**. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Länge des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors

	x	y	z	U(eq)
Rh1	6788(7)	2240(3)	1204(3)	32(2)
Fe1	4576(12)	4730(5)	1222(7)	36(3)
C1	6981(9)	3321(4)	2125(5)	42(2)
C2	7301(11)	2981(6)	2585(5)	52(3)
C3	7974(12)	3155(8)	3052(6)	76(5)
C4A	8115(10)	4074(5)	2523(6)	55(3)
C4	8447(11)	3706(7)	2978(6)	71(5)
C5	8585(11)	4596(7)	2478(8)	73(4)
C6	8282(12)	4963(7)	2023(8)	81(5)
C7	7403(10)	4818(5)	1655(6)	53(3)
C8	6903(9)	4313(4)	1716(5)	43(2)
C8A	7318(8)	3888(5)	2117(5)	39(2)
C9	5889(8)	4205(4)	1367(4)	34(2)
C10	5744(10)	4313(4)	745(4)	39(2)
C11	4708(10)	4133(4)	583(5)	41(2)
C12	4173(9)	3916(4)	1091(4)	36(2)
C13	4895(8)	3973(4)	1573(5)	33(2)
C14	4807(13)	5479(4)	1645(5)	51(3)
C15	4621(11)	5558(4)	1033(5)	47(3)
C16	3609(11)	5339(5)	889(6)	51(3)
C17	3125(13)	5111(5)	1400(6)	57(3)
C18	3833(13)	5185(5)	1860(6)	61(4)
C19	6438(9)	3065(4)	1615(4)	35(2)
C20	6765(12)	3137(4)	1013(4)	35(2)
C21	6003(10)	2843(4)	653(4)	40(2)
C22	5230(9)	2597(4)	1021(5)	39(2)
C23	5487(9)	2720(4)	1605(5)	39(2)
C24	8276(12)	1814(5)	1482(5)	50(3)
C25	8202(12)	1818(4)	855(5)	45(3)
C26	7239(10)	1533(4)	679(5)	42(3)
C27	6722(10)	1338(4)	1190(6)	51(3)
C28	7360(14)	1503(5)	1689(5)	62(4)
C29	9146(16)	2031(8)	1864(11)	112(9)

C30	9029(16)	2069(6)	443(9)	96(7)
C31	6851(17)	1426(7)	40(6)	87(6)
C32	5726(15)	988(5)	1240(17)	123(10)
C33	7094(19)	1350(7)	2292(6)	105(9)
P1	7497(3)	1586(14)	4108(14)	54(8)
F1	6748(9)	1853(5)	3613(3)	90(3)
F2	7004(10)	1012(5)	3936(7)	121(5)
F3	8257(10)	1327(4)	4601(4)	94(3)
F4	6581(11)	1676(5)	4585(4)	107(4)
F5	7926(14)	2169(4)	4236(5)	139(6)
F6	8402(8)	1466(7)	3627(4)	122(5)

Tabelle 6.5: Atomkoordinaten ($x10^4$) und äquivalente Auslenkungsparameter (Å x 10^3) für **(7PF)**. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Länge des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors

	x	y	z	U(eq)
Ir1	1787(8)	2761(4)	3801(4)	273(2)
Fe1	410(2)	269(12)	3779(17)	323(9)
C1	1998(18)	1703(9)	2876(9)	290(7)
C2	2300(3)	2025(13)	2418(10)	660(10)
C3	2970(2)	1859(13)	1955(13)	580(11)
C4	3410(2)	1326(15)	2002(11)	600(12)
C4A	3100(2)	947(10)	2452(11)	430(8)
C5	3590(2)	406(14)	2541(15)	660(11)
C6	3300(3)	53(12)	2963(14)	600(10)
C7	2418(19)	207(12)	3322(12)	460(9)
C8	1929(18)	701(10)	3284(11)	370(8)
C8A	2290(2)	1124(10)	2882(11)	370(8)
C9	890(2)	803(10)	3635(10)	380(8)
C10	750(3)	678(11)	4248(9)	500(9)
C11	320(2)	849(11)	4410(10)	470(9)
C12	802(18)	1069(9)	3930(9)	300(7)
C13	100(2)	1038(9)	3447(11)	370(8)
C14	190(2)	484(11)	3367(12)	430(9)
C15	380(2)	585(10)	3972(11)	430(9)
C16	1387(19)	344(11)	4091(11)	390(8)
C17	1890(2)	117(8)	3609(9)	350(7)

C18	1150(3)	206(12)	3158(14)	650(11)
C19	1446(18)	1953(9)	3394(10)	250(7)
C20	1750(3)	1873(11)	3975(9)	400(8)
C21	960(2)	2149(10)	4352(10)	390(9)
C22	235(19)	2375(8)	3995(9)	300(7)
C23	480(2)	2282(11)	3382(10)	410(8)
C24	3210(3)	3188(11)	3495(11)	480(10)
C25	3270(3)	3190(10)	4144(11)	370(8)
C26	2290(3)	3487(11)	4321(12)	450(10)
C27	1710(2)	3666(8)	3831(16)	500(8)
C28	2310(3)	3504(10)	3315(12)	390(9)
C29	4120(3)	2977(15)	3121(17)	770(14)
C30	4080(3)	2924(13)	4530(16)	800(14)
C31	1950(4)	3566(15)	4965(14)	1000(18)
C32	710(2)	4011(10)	3820(3)	1100(2)
C33	2130(4)	3638(14)	2684(12)	1000(2)
P1	2509(6)	3399(3)	901(3)	460(2)
F1	1753(17)	3122(8)	1402(6)	730(6)
F2	2030(2)	3982(7)	1066(11)	1080(10)
F3	3260(2)	3670(8)	416(7)	840(7)
F4	1567(19)	3311(9)	416(7)	880(9)
F5	2980(3)	2814(8)	764(9)	1340(12)
F6	3417(15)	3489(11)	1384(8)	1030(9)

6.2 NMR-Spektren

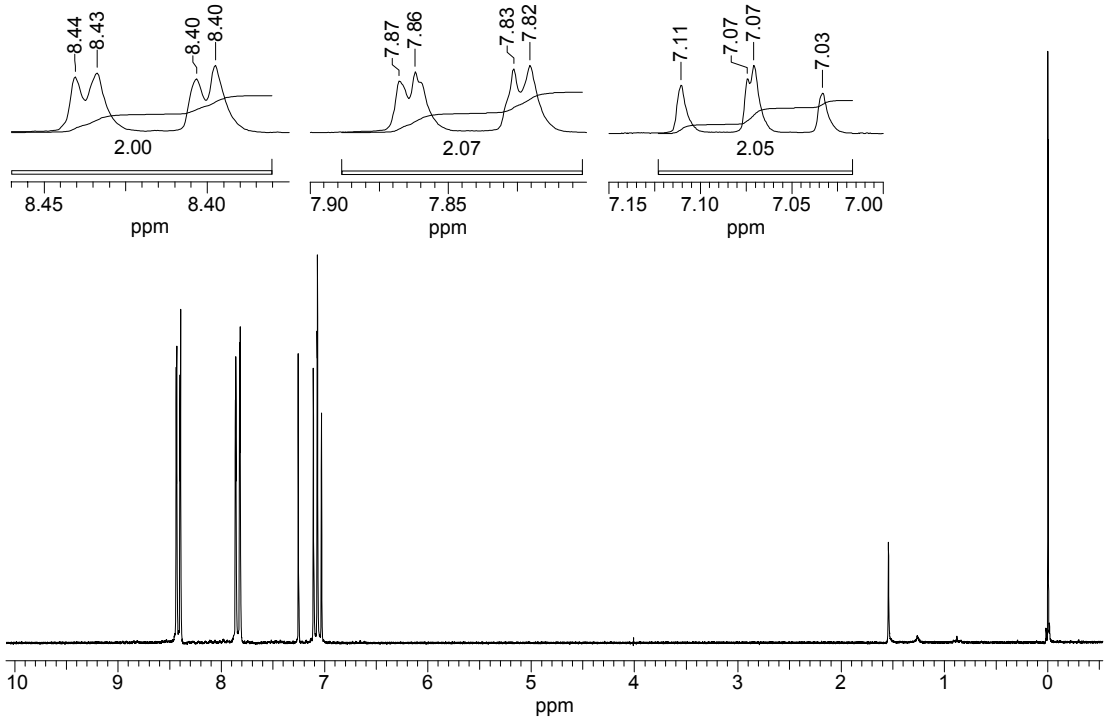


Abbildung 6-1: ^{1}H-NMR von **(1)** (200 MHz, $CDCl_3$/TMS, 293 K)

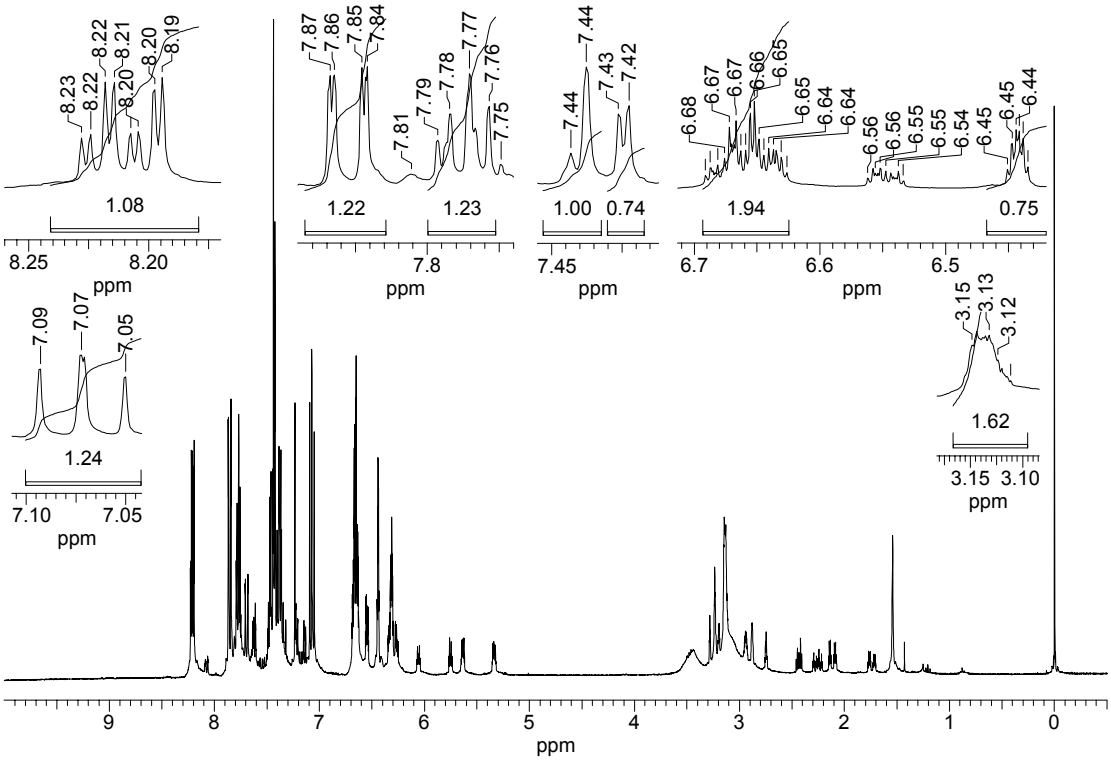


Abbildung 6-2: ^{1}H-NMR von **(2)** (360 MHz, $CDCl_3$/TMS, 293 K)

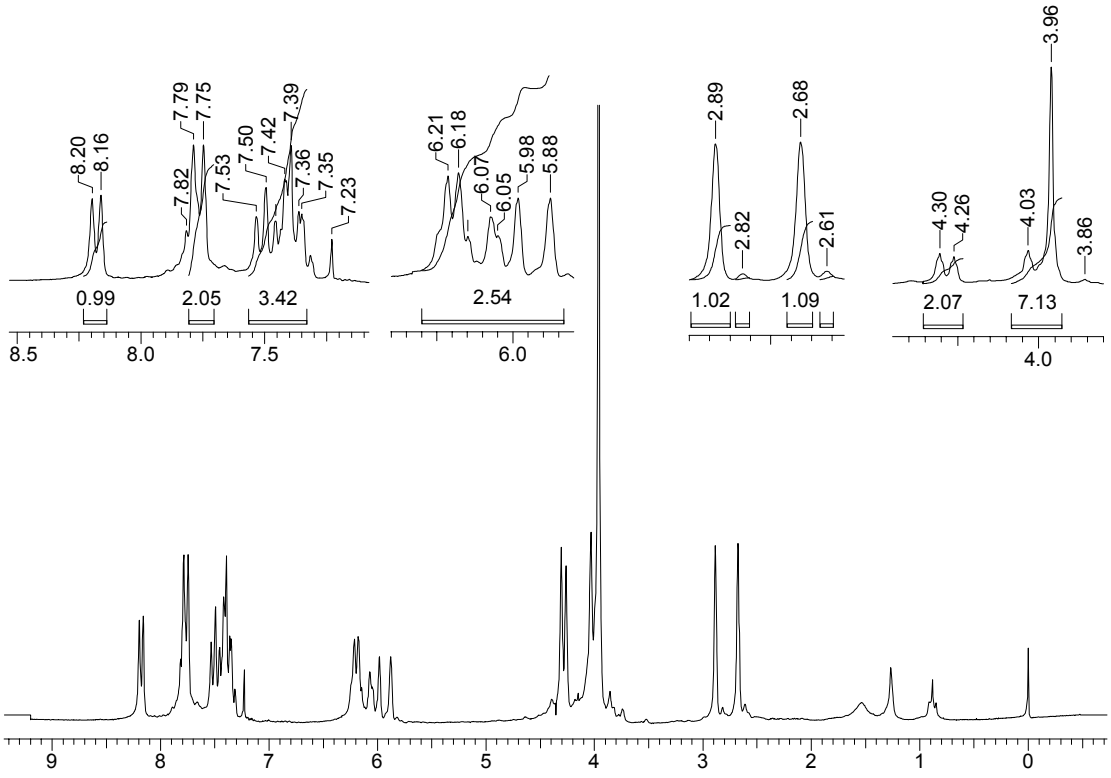


Abbildung 6-3: ^{1}H-NMR von **(3)** (200 MHz, $CDCl_3$/TMS, 293 K)

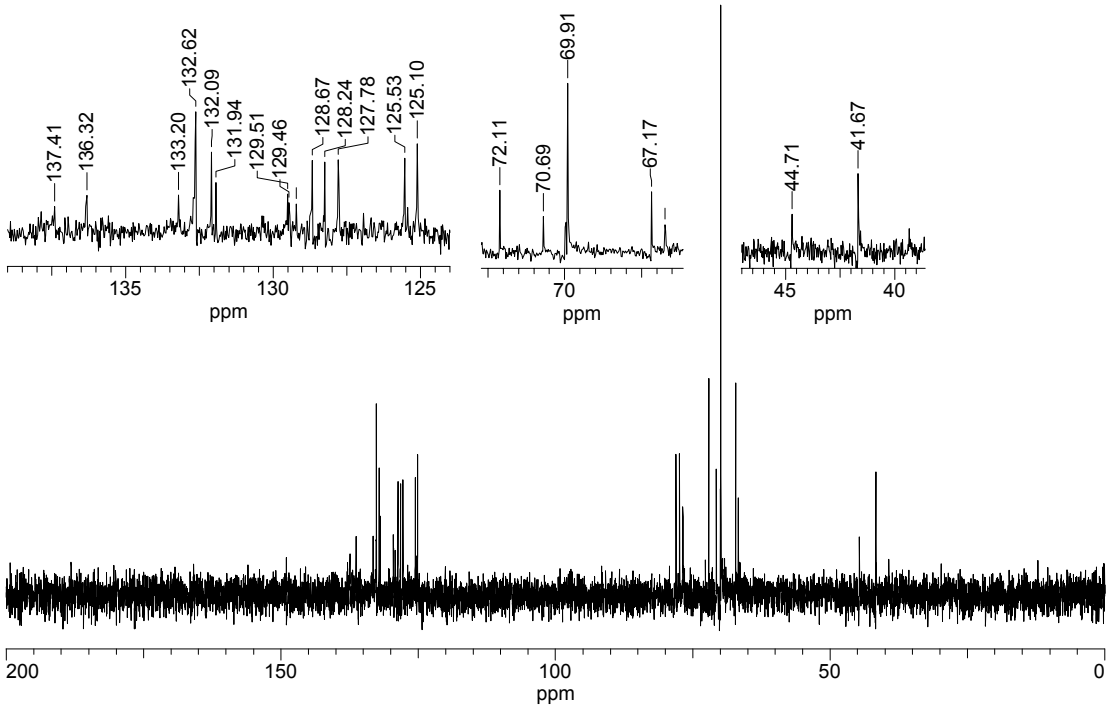


Abbildung 6-4: ^{13}C-NMR von **(3)** (50 MHz, $CDCl_3$/TMS, 293 K)

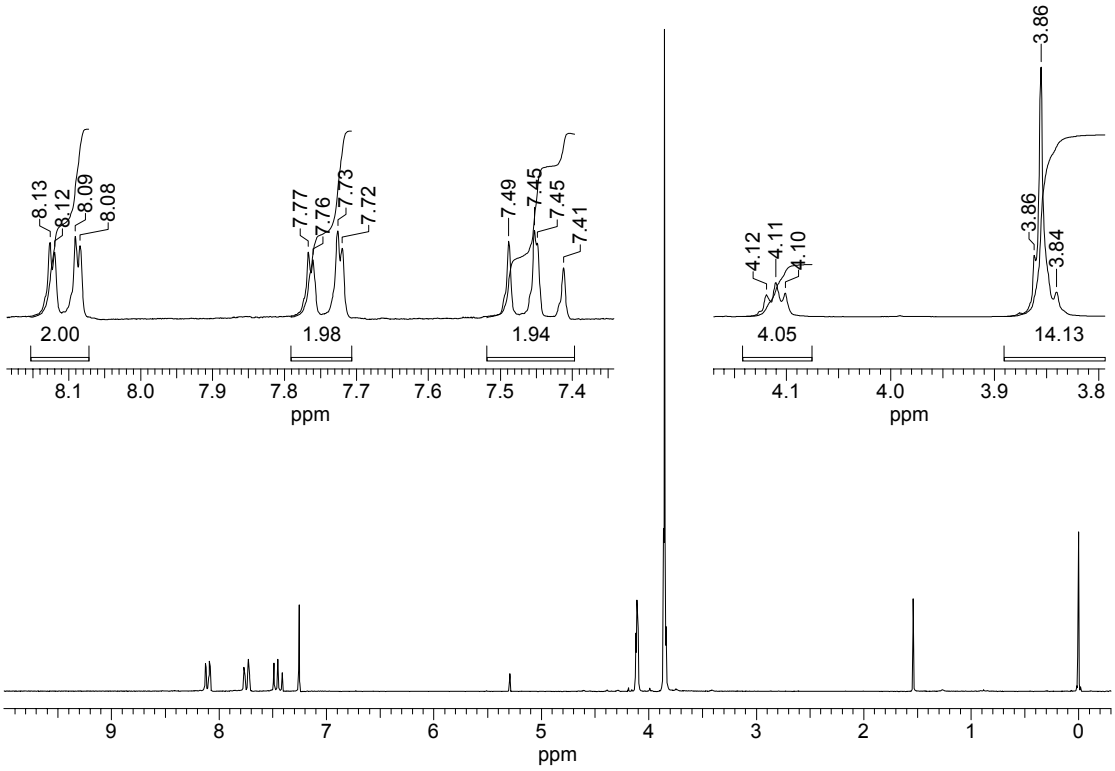


Abbildung 6-5: ^{1}H-NMR von **(4)** (200 MHz, $CDCl_3$/TMS, 293 K)

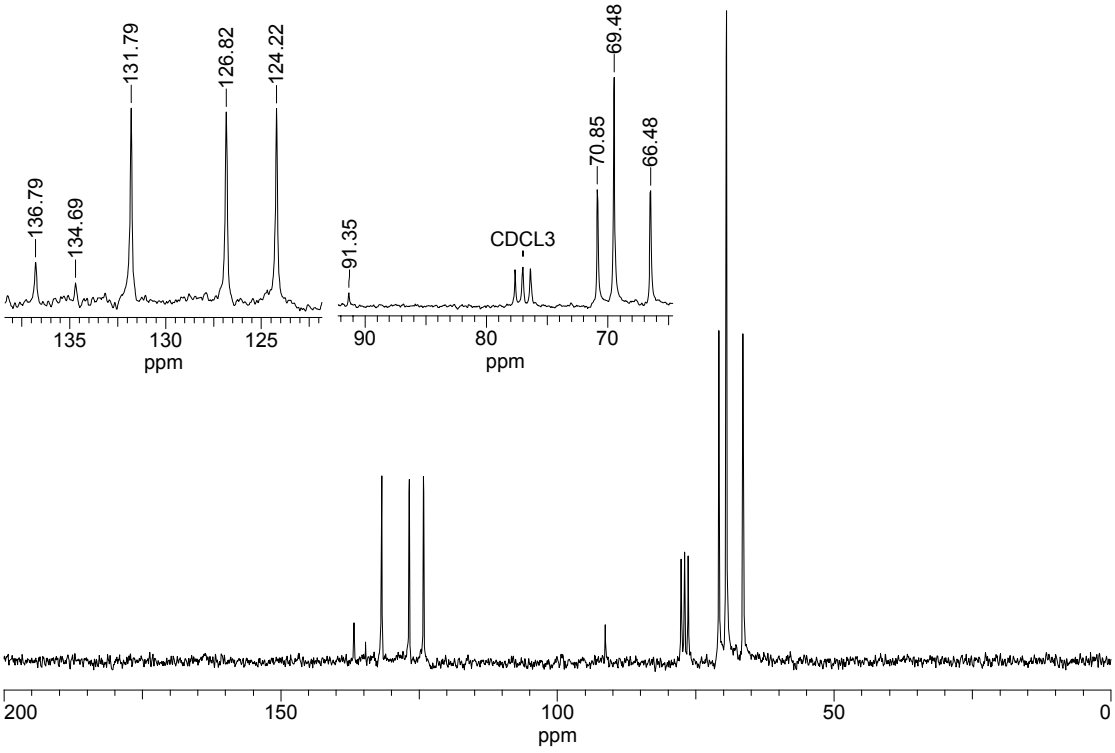


Abbildung 6-6: ^{13}C-NMR von **(4)** (50 MHz, $CDCl_3$/TMS, 293 K)

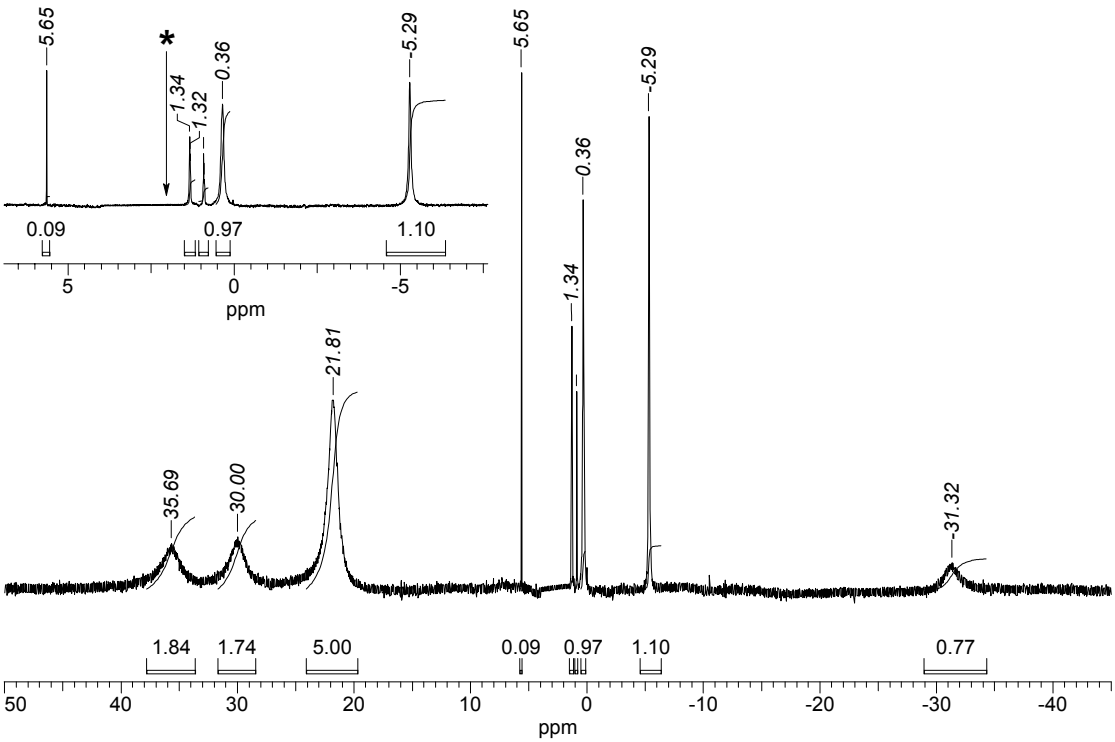


Abbildung 6-7: ^{1}H-NMR von **(4PF)** (360 MHz, Aceton-d_6, 293 K);
*: Lösungsmittelpeak zur besseren Übersicht entfernt

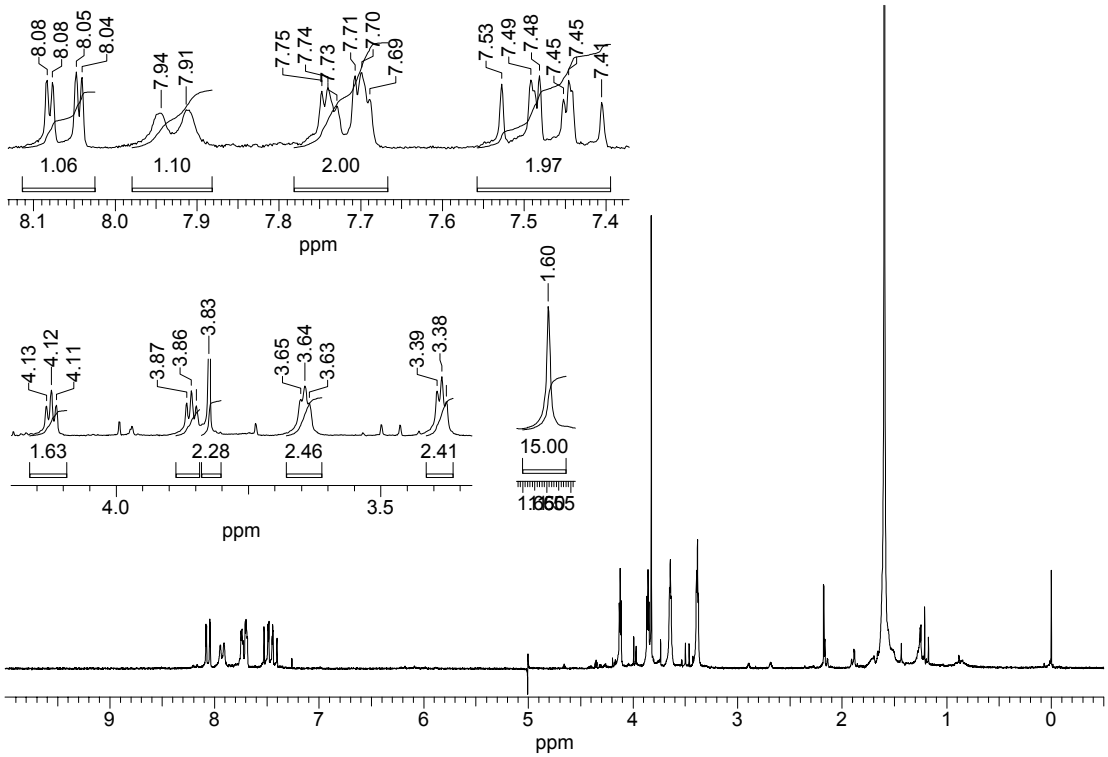


Abbildung 6-8: ^{1}H-NMR von **(5)** (200 MHz, $CDCl_3$/TMS, 293 K)

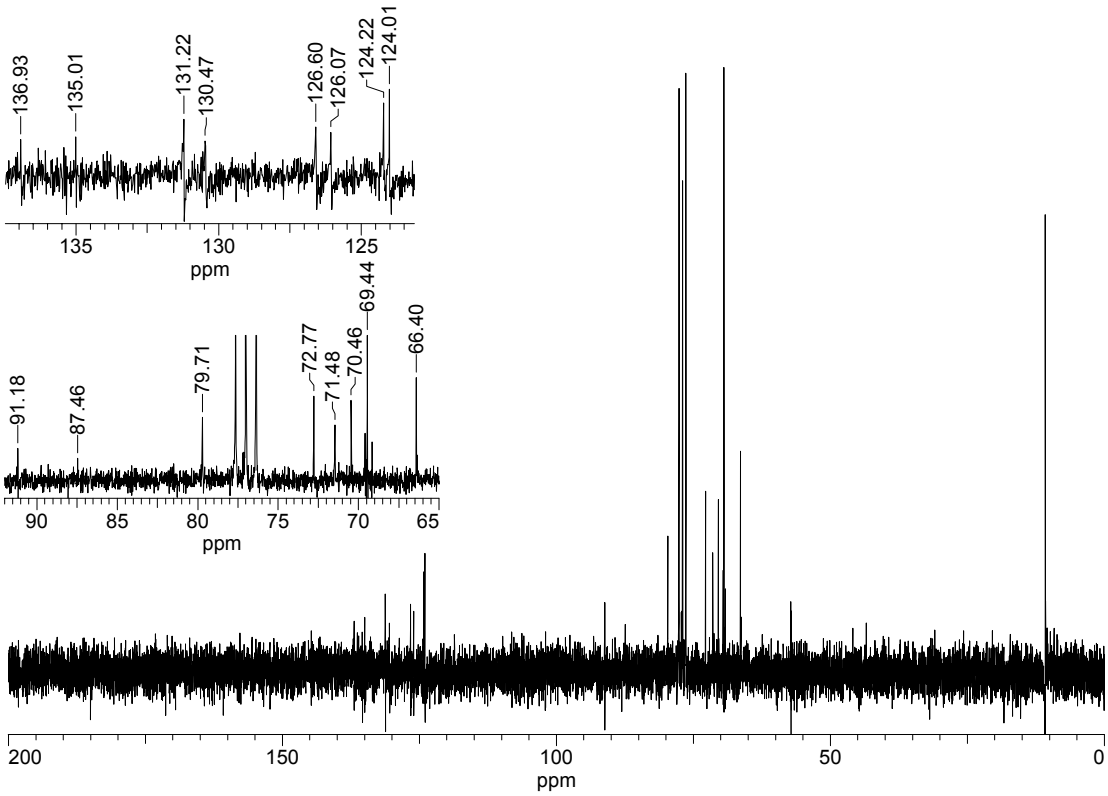


Abbildung 6-9: ^{13}C-NMR von **(5)** (50 MHz, $CDCl_3$/TMS, 293 K)

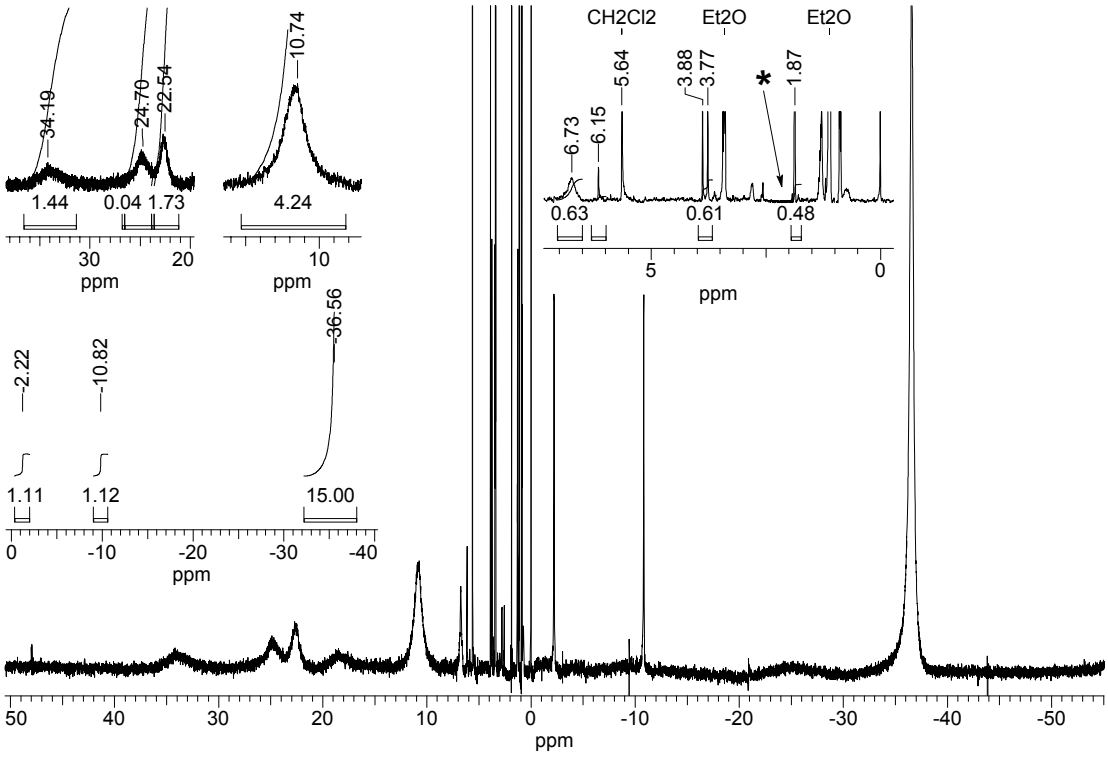


Abbildung 6-10: ^{1}H-NMR von **(5PF)** (360 MHz, Aceton-d_6, RT);
*: Lösungsmittelpeak zur besseren Übersicht entfernt

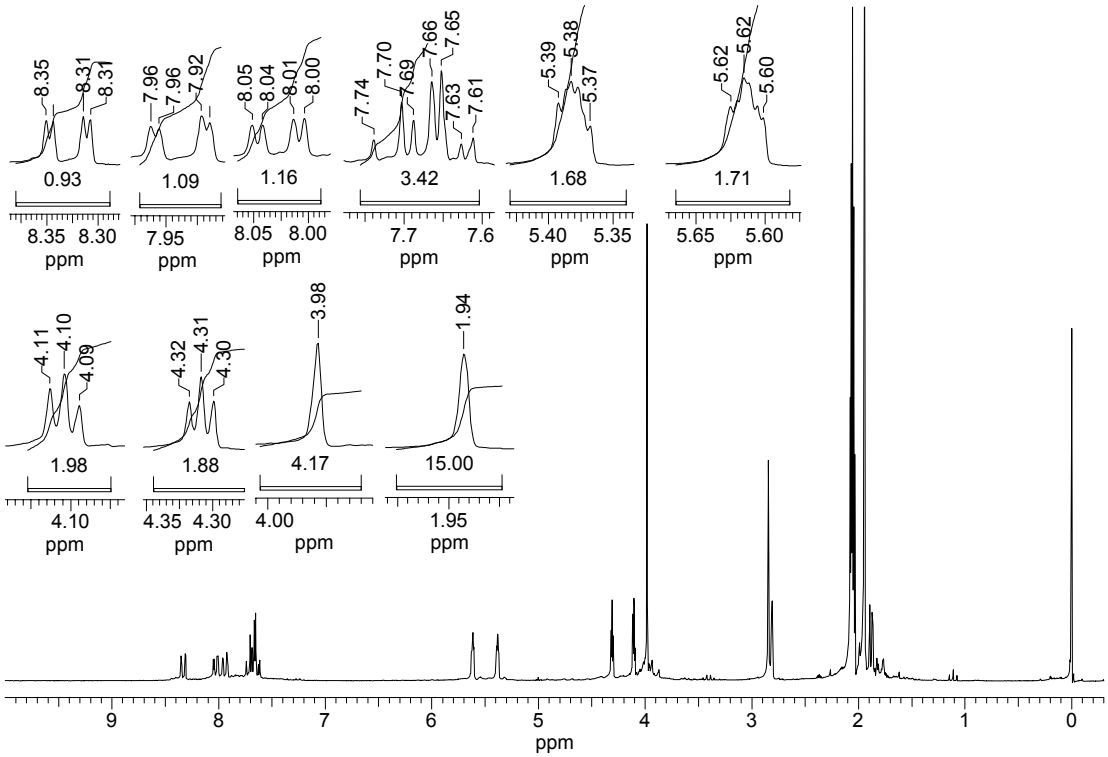


Abbildung 6-11: ^{1}H-NMR **(6PF)** (200 MHz, Aceton-d_6/TMS, 293 K)

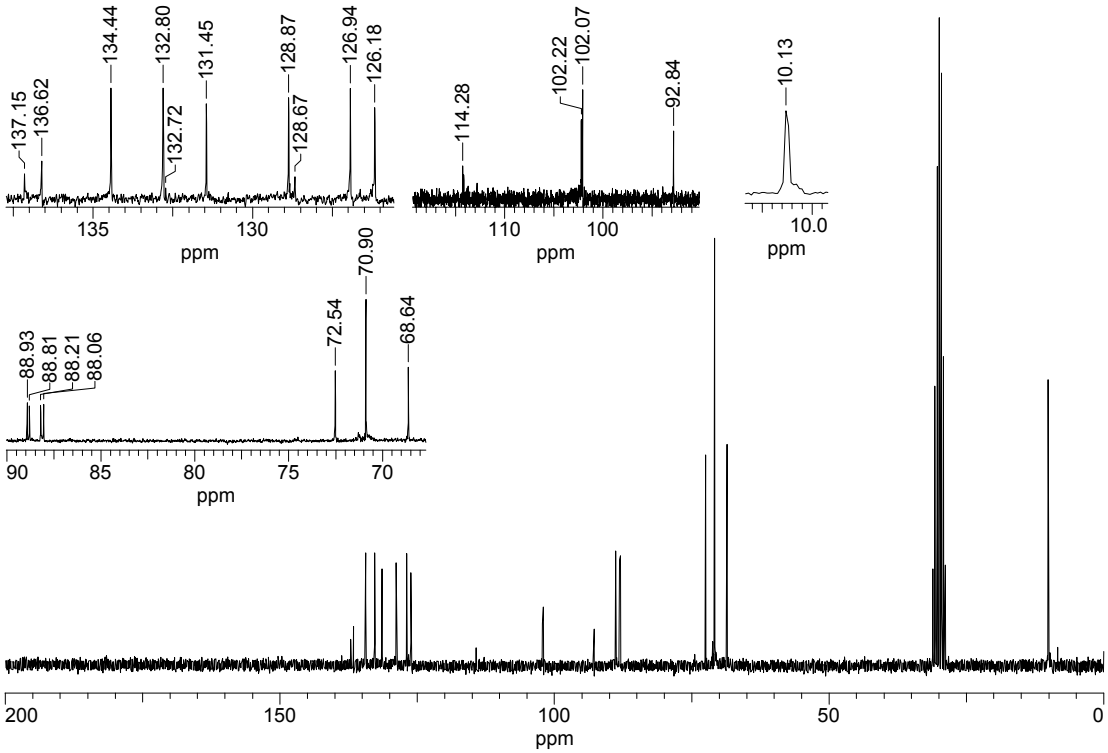


Abbildung 6-12: ^{13}C-NMR von **(6PF)** (50 MHz, Aceton-d_6/TMS, 293 K)

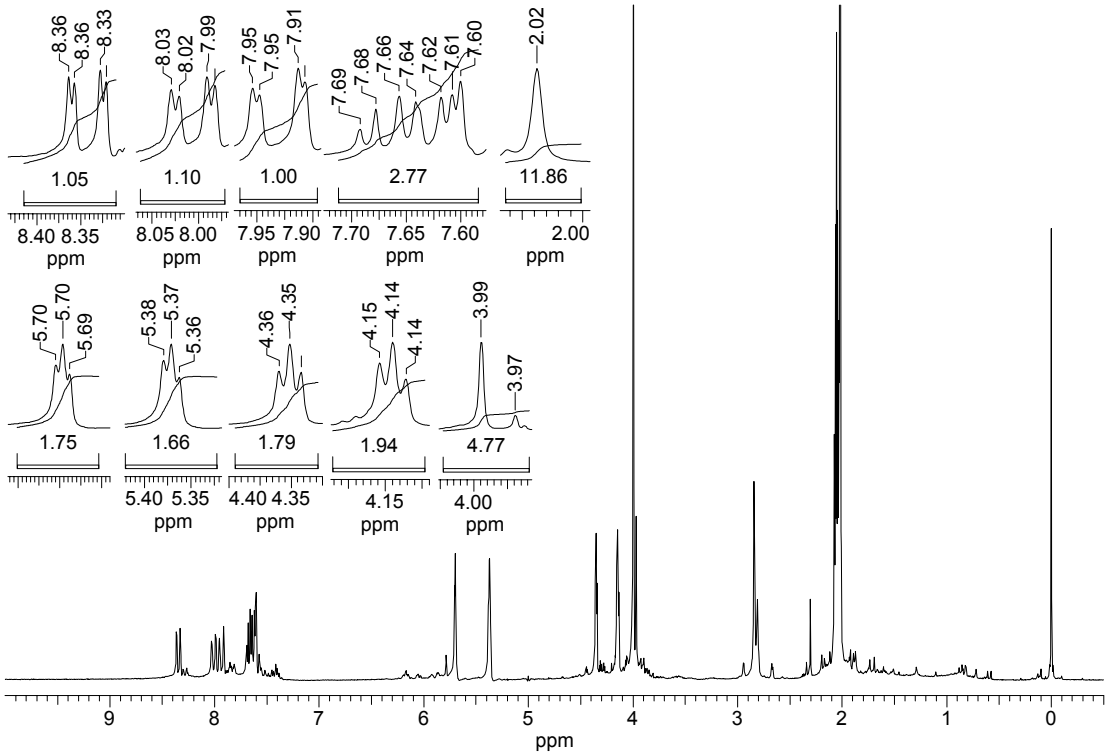


Abbildung 6-13: ^{1}H-NMR **(7PF)** (200 MHz, Aceton-d_6/TMS, 293 K)

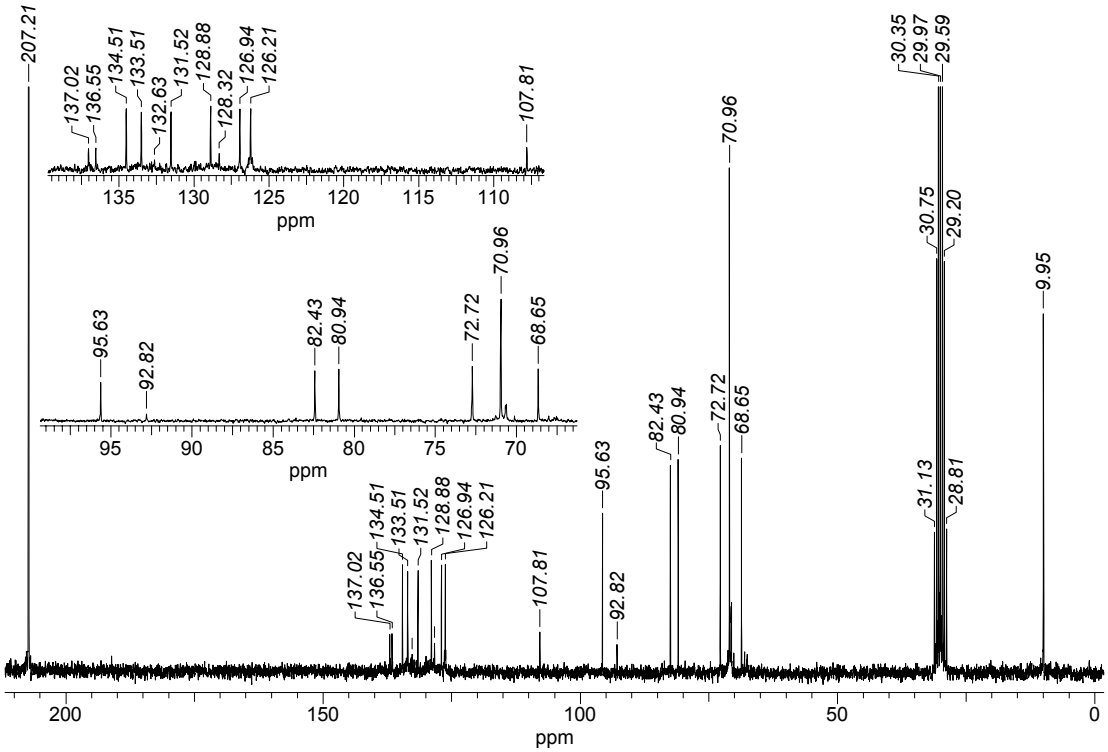


Abbildung 6-14: ^{13}C-NMR von **(7PF)** (50 MHz, Aceton-d_6/TMS, 293 K)

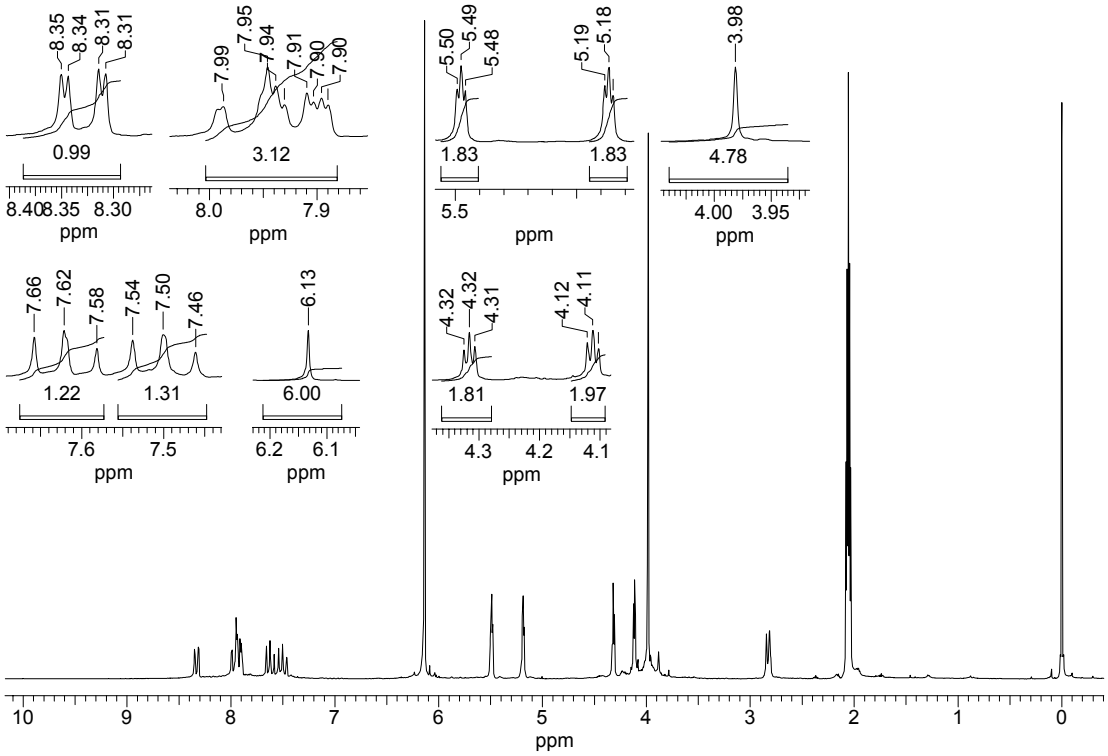


Abbildung 6-15: ^{1}H-NMR von **(8PF)** (200 MHz, Aceton-d_6/TMS, 293 K)

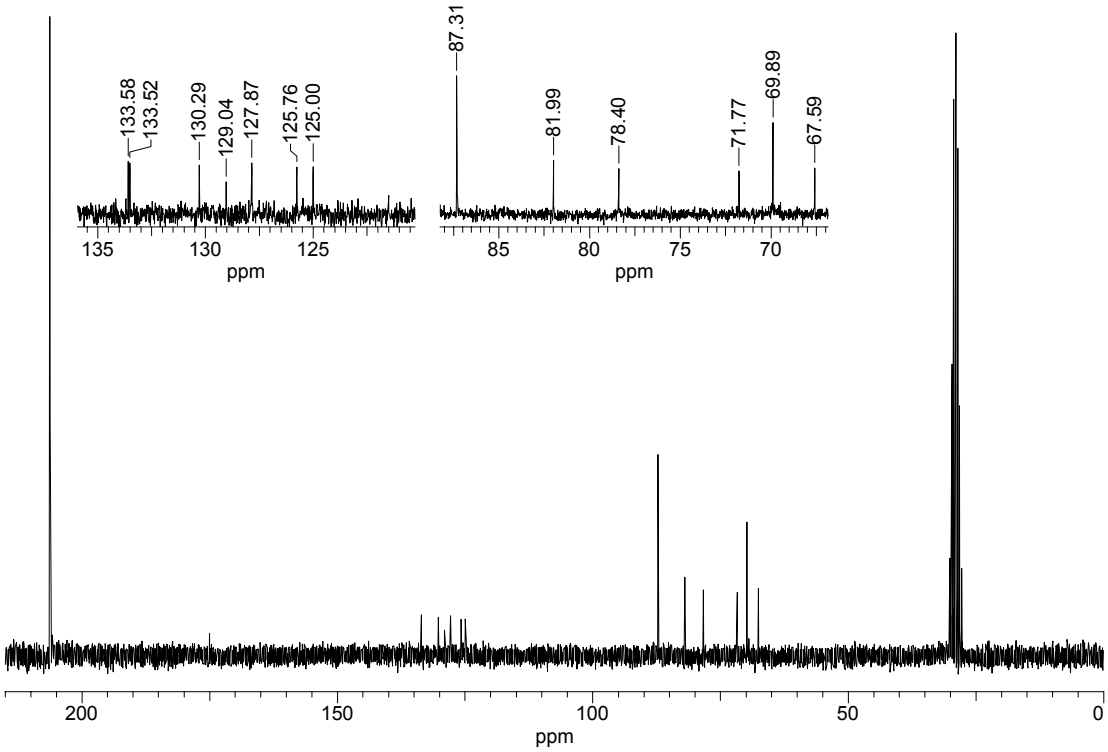


Abbildung 6-16: ^{13}C-NMR von **(8PF)** (50 MHz, Aceton-d_6/TMS, 293 K)

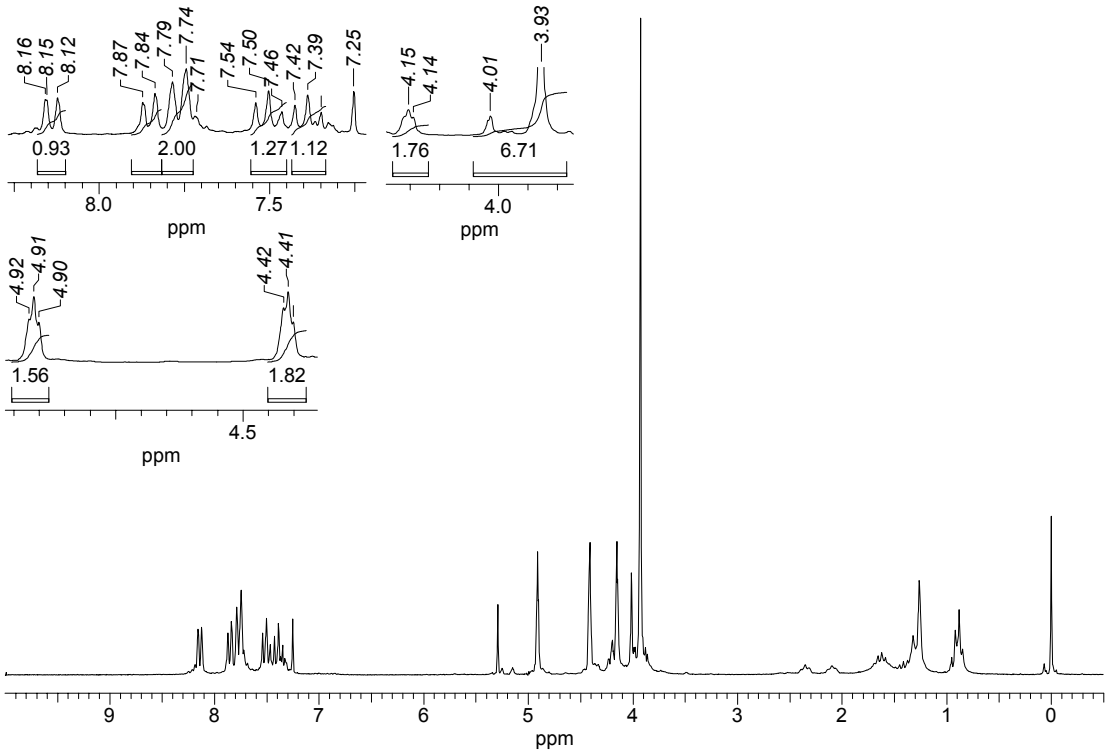


Abbildung 6-17: ^{1}H-NMR von **(9)** (200 MHz, $CDCl_3$/TMS, 293 K)

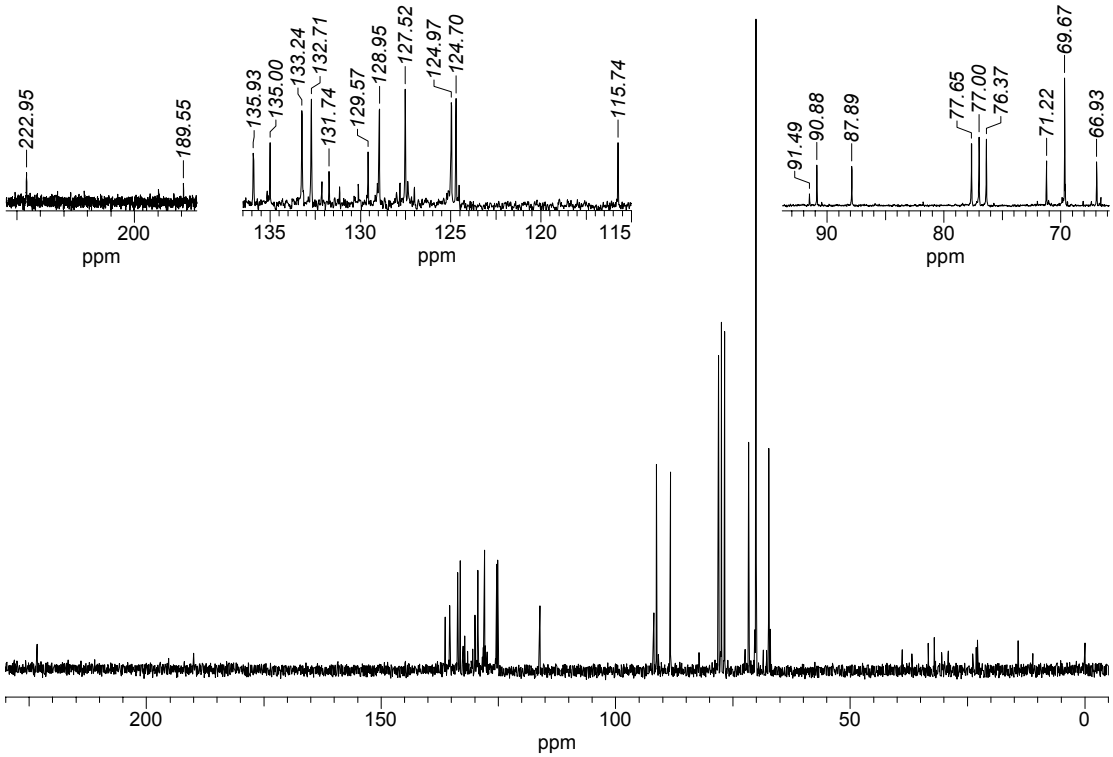


Abbildung 6-18: ^{13}C-NMR von **(9)** (50 MHz, $CDCl_3$/TMS, 293 K)

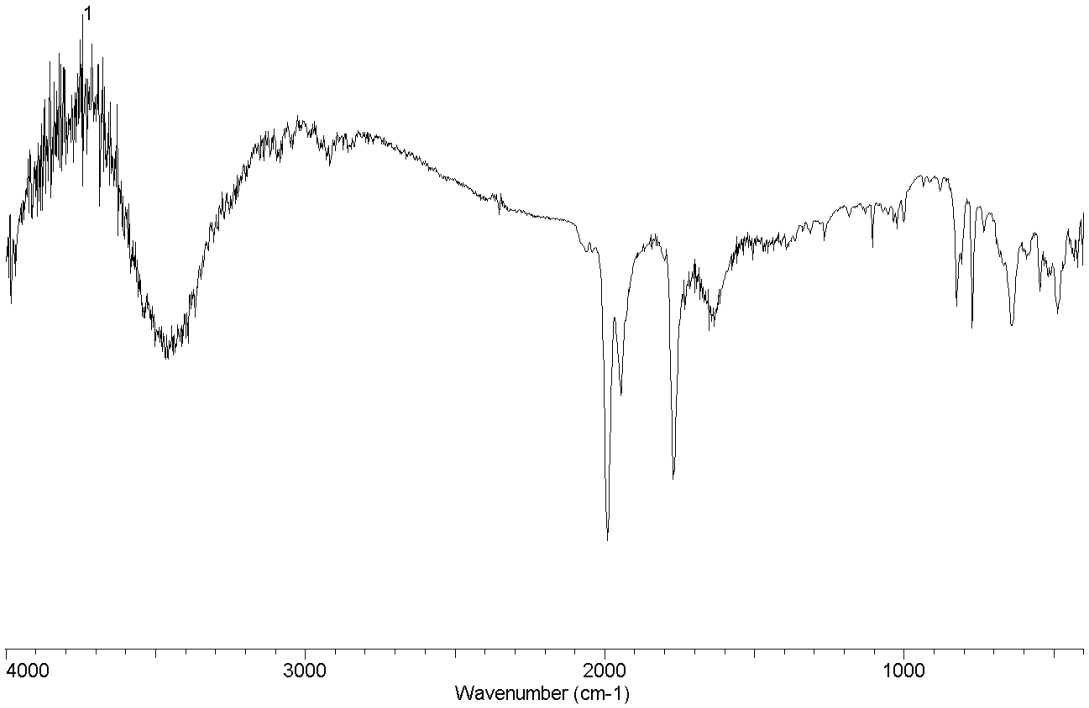


Abbildung 6-19: IR-Spektrum von **(9)** in KBr

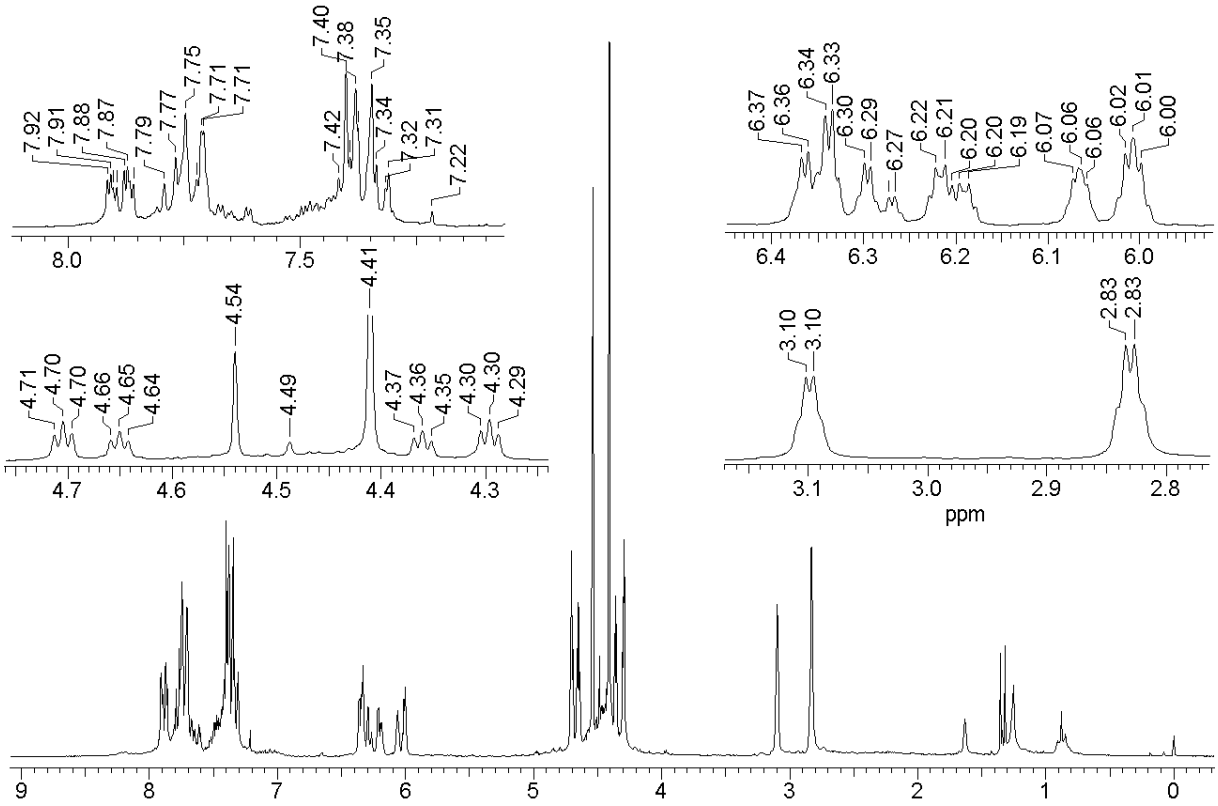


Abbildung 6-20: ^{1}H-NMR des Isomerengemischs aus **(10)** und **(10a)**
(200 MHz, $CDCl_3$, 293 K)

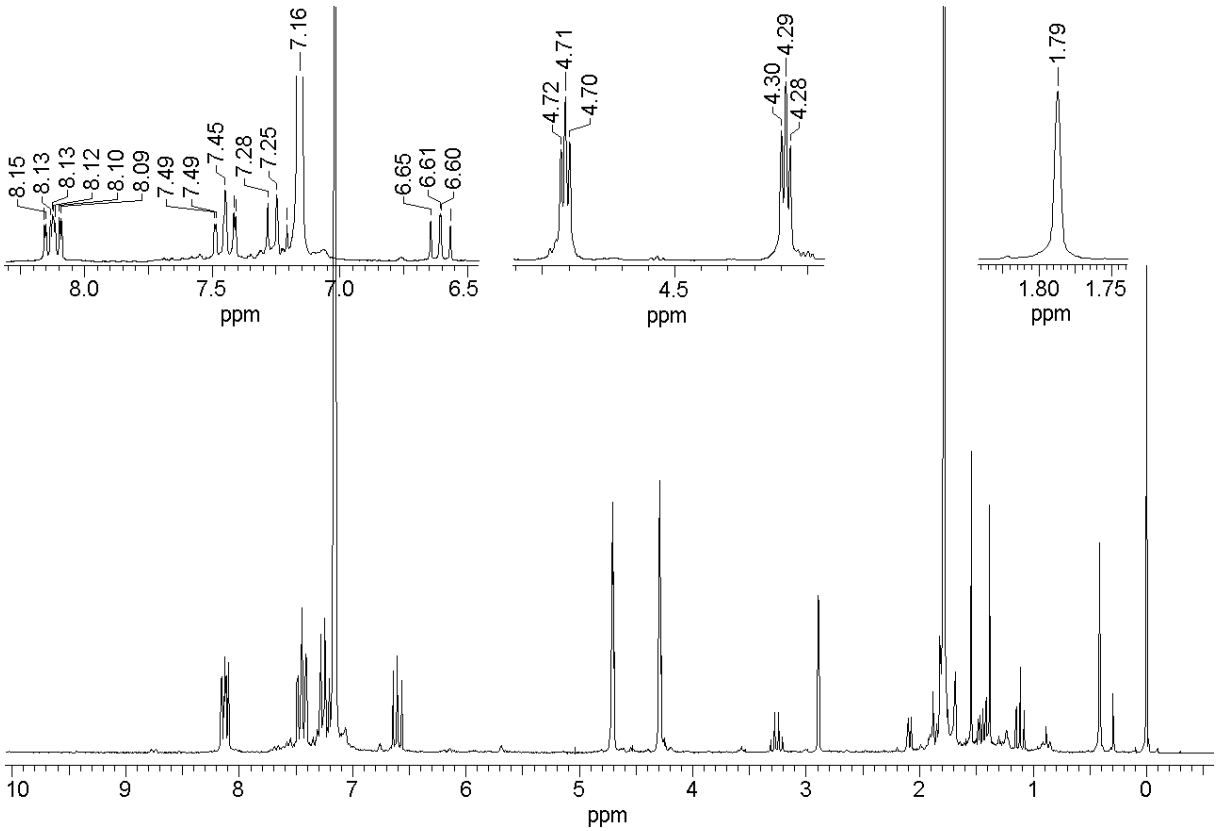


Abbildung 6-21: ^{1}H-NMR von **(11)** (200 MHz, Benzol-d_6, 293 K)

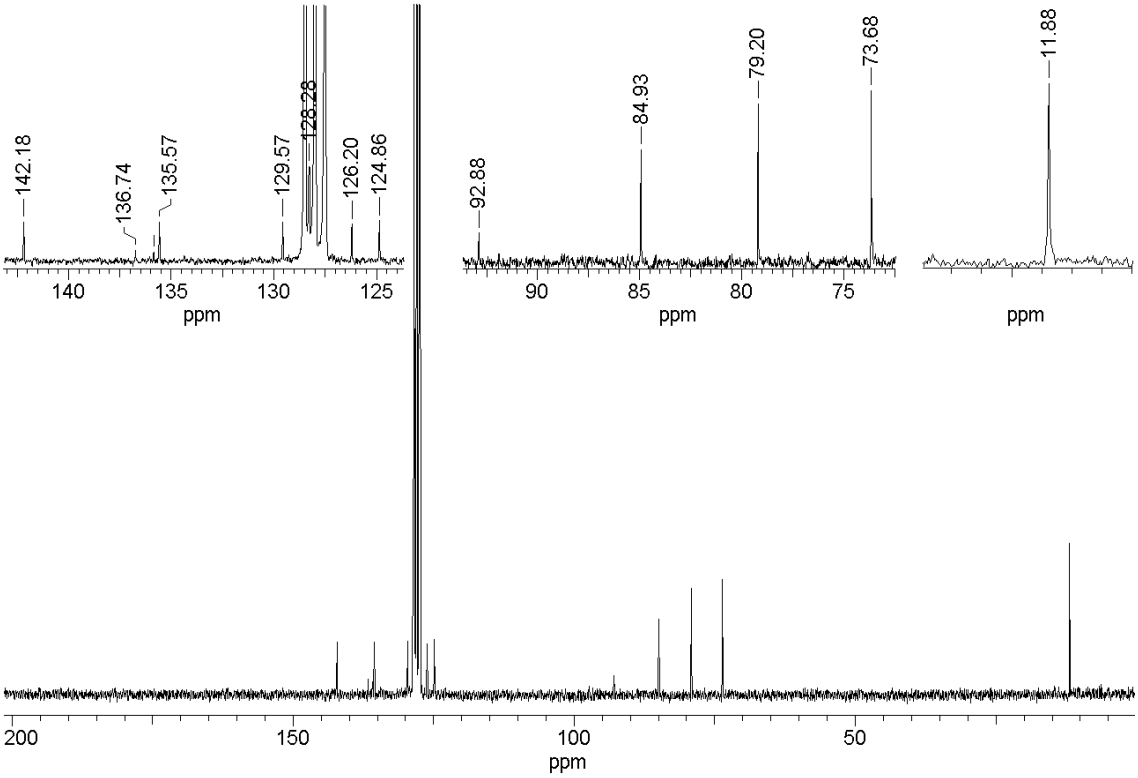


Abbildung 6-22: ^{13}C-NMR von (η^5-(8`-Iodonaphth-1`-yl)cyclopentadienyl)(η^5-pentamethyl-cyclopentadienyl)ruthenium(II) **(11)** (50 MHz, Benzol-d_6, 293 K)

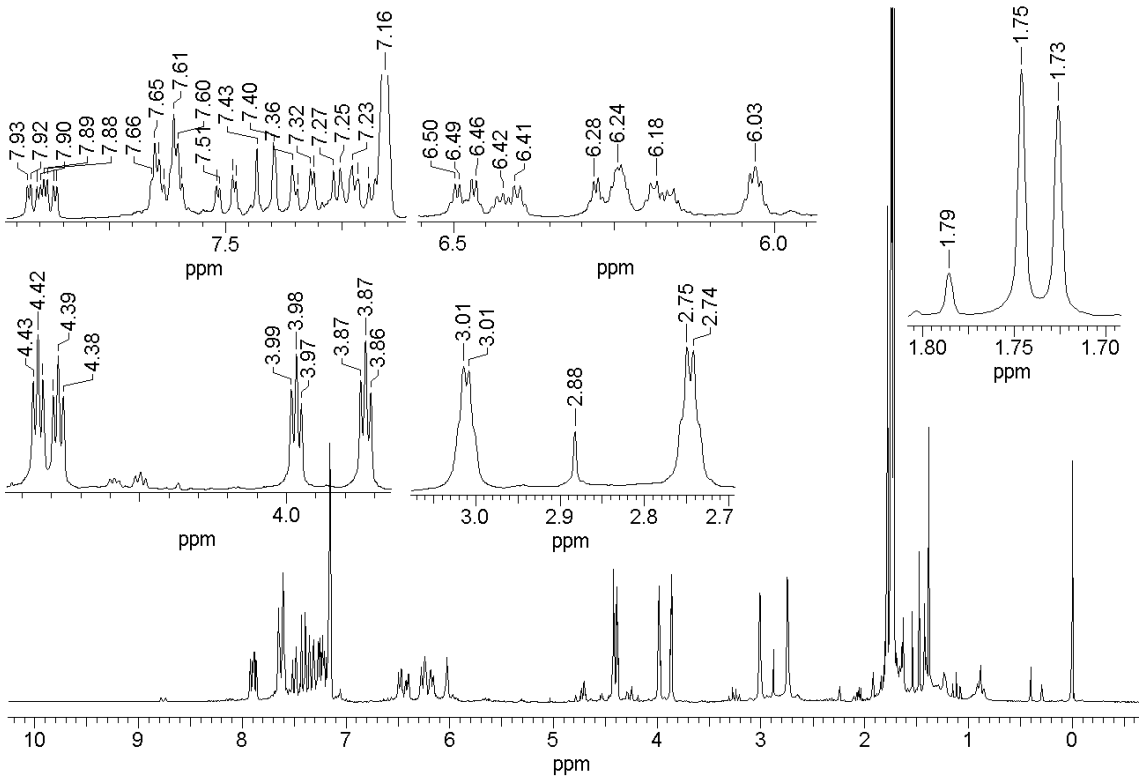


Abbildung 6-23: ^{1}H-NMR des Isomerengemischs von **(12)**, **(12b)** und **(12c)** (200 MHz, Benzol-d_6, 293 K)

6.3 Verwendete Geräte im HRS-Experiment

- Nd:YAG-Laser, Infinity 40-100 der Firma Coherent GmbH
  l=1064 nm, Repititionsrate 0 - 100 Hz, Leistung 0 – 500 mJ; Pulsdauer 7 ns
  Erzeugung der zweiten Harmonischen (532 nm) durch BBO-Kristall
- Paralite OPO der Firma LAS GmbH
  NLO-Kristall: BBO; Resonatorlänge 30 mm, Einkoppelspiegel: HR 680 – 850, HT 532, HT 1050-2200; Auskoppelspiegel: R= 80% 680-850, HR 532, HT 1050-2200; Pumpwellenlänge 532 nm mit Leistung 200 mJ
- High-Speed Germanium-Photodiode Typ B2297-03
- Photomultiplier Typ 9863/350B der Firma Thorn EMI Electron Tubes Ltd.
- Gated Integrator & Boxcar Averager Modell SR 250 der Firma Standford Research Systems (SRS)
- Oszilloskop TDS 380 der Firma Tektronix
- Analog-zu-Digital Schnittstelle RTI-800 ADC-Karte
- Monochromator SpectraPro 300i der Firma Acton Research Corporation

6.4 Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien

1,8-Diaminonaphthalin	R: 23/24/25	T
	S: 22-36-45	
Aceton	R. 11	F
	S: 9-16-23.2-33	
Acetonnitril	R: 11-23/24/25	T F
	S: 16-27-45	
Ammoniumchlorid	R: 22-36	Xn
	S: 22	
Chloroform	R: 22-38-40-48/20/22	Xn
	S: 36/37	
Cyclopentadienylthallium	R: 26/28-33-51/53	T^+
	S: 13-28.1-45-61	
Di-µ-chlorobis[chloro(η^5-pentamethyl-cyclopentadienyl)rhodium]	R: 20/21/22 S: 36/37/38	
Di-µ-chloro-bis-[chloro(η^6-benzol)ruthenium]	R: 36/37/38 S: 26-27/39	
Dichlormethan	R: 40	Xn
	S: 23.2-24/25-36/37	
Diethylether	R: 12-19-22-66-67	F^+ Xn
	S: 9-16-29-33	
Dimethylsulfoxid	R: 36/38	Xi
	S: 26	
Ferrocen	R: 22-52/53	Xn N
	S: 61	
Kalium	R: 14/15-34	F C
	S: 5.3-8-43.7-45	
Kupfer(I)bromid	R: 22	Xn
	S: 22	
Methanol	R: 11-23/24/25-39/23/24/25	F T
	S: 7-16-36/37-45	
Natrium	R: 14/15-34	F C
	S: 5.3-8-43.7-45	

Natriumbistrimethylsilylamid	R: 14-34	C
	S: 8-26-36/37/39-45	
Natriumhydroxid	R: 35	C
	S: 26-37/39-45	
Natriumnitrit	R: 8-25-50	O T N
	S: 45-62	
n-Butyllithium	R: 14/15-17-34-48/20-62	F C
	S: 6.1-26-33-36/37/39-45	
n-Heptan	R: 11-38-50/53-65-67	F Xn
	S: 9-16-29-33-60-61-62	
n-Hexan	R: 11-38-48/20-51/53-62-65-67	F Xn N
	S: 9-16-33-36/37-61-62	
Propionitril	R: 11-20-25-27-36	F T^+
	S: 9-16-28.2-36/37/45	
Schwefelsäure	R: 35	C
	S: 26-30-45	
tert.-Butyllithium	R: 11-14/15-17-34	F C
	S: 7/9-26-33-36/37/39-45	
Tetrahydrofuran	R: 11-19-36/37	F Xi
	S: 16-29-33	
Thallium(I)chlorid	R: 26/28-33	T^+
	S: 13-28.1-45	
Thionylchlorid	R: 14-20/22-29-35	C
	S: 26-36/37/39-45	
Toluol	R: 11-20	F Xn
	S: 16-25-29-33	
Trimethylsilylchlorid	R: 11-14-35-37	F C
	S: 16-26-36/37/39-45	
wäßrige HI	R: 34	C
	S: 26-36/37/39-45	
Zinkchlorid	R: 34-50/53	C N
	S: 7/8-28.1-45-60-61	

Lebenslauf

Persönliches	Maik Malessa, geb. Mohr
	geboren am 21.05.1971 in Elmshorn
	verheiratet

Schulbildung

1977 – 1981	Grundschule Elmshorn
1981 – 1990	Kooperative Gesamtschule Elmshorn mit Abschluß der Allgemeinen Hochschulreife

Wehrdienst

10/1990 – 09/1991	Grundwehrdienst in Kellinghusen

Hochschulbildung

10/1991 – 12/1993	Grundstudium an der Universität Hamburg
10.12.1993	Vordiplom
12/1993-07/1998	Hauptstudium an der Universität Hamburg
	Diplomarbeit am Institut für Angewandte und Anorganische Chemie
	"Untersuchungen zur Synthese gemischtvalenter, mehrkerniger Ferrocenkomplexe mit nichtlinear optischen Eigenschaften"
07.07.1998	Zuerkennung des Diploms

Promotion

08/1998 – 09/2001	Promotionstudium Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen Heck, Universität Hamburg

Tätigkeiten

10/1998 – 09/2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Hamburg
	Betreuung im anorganisch-chemischen Fortgeschrittenen-Praktikum und im Integrierten Synthesepraktikum

Publikationen

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
"Azulenylium and guaiazulenylium cations as novel accepting moieties in extended sesquifulvalene type D-π-A NLO chromophores"

T. Farrell, T. Meyer-Friedrichsen, M. Malessa, C. Wittenburg, J. Heck, A. R. Manning
J. Organomet. Chem. **2001**, *625*, 32
"Synthesis and long wavelength hyper-Rayleigh scattering measurements of extended μ-vinylidene di-iron donor based organometallic merocyanines"

J. Heck, G. Lange, M. Malessa, R. Boese, D. Bläser
Chem. Eur. J. **1999**, *5*, 659-668.
"Synfacially Structured [$(CpRu)_2$μ-cot] - What a Difference the Coordination Side Makes"