

**Metalloceen substituierte 6π -Aromaten
als 2D- und 3D-NLO-Chromophore und
Anwendung der Hyper-Rayleigh-
Streuungs-Methode zur Bestimmung der
ersten Hyperpolarisierbarkeit**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrads des Fachbereichs
Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Stefan Steffens

Hamburg 2005

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2001 bis März 2005 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg erstellt.

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

Bei den Kollegen des Arbeitskreis und allen Mitarbeitern des Instituts bedanke ich mich für ihre Unterstützung und Zusammenarbeit.

Ein ganzbesonderer Dank geht an Herrn Dr. Andreas Terfort für die Überlassung von Ruthenocen, ohne das die Arbeit nicht ihre jetzige Form hätte.

Herrn Thomas Schuld danke ich für die Durchführung der cyclovoltammtrischen Messungen, und der unkomplizierten Zusammenarbeit. Außerdem möchte ich mich bei Herrn Diplom Chemiker Jörn Wochnowski und für das Korrekturlesen der Rohfassung dieser Arbeit bedanken.

Ein herzlicher Dank geht an Herrn Dr. Christian Wittenburg für die anregende und gute Zusammenarbeit bei der Durchführung der HRS-Experimente.

Außerdem möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. Nagorny für die Aufnahme der Mößbauer-Spektren bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. Andre' Persoons und bei Herrn Prof. Dr. Koen Clays von der Katholischen Universität Leuven, so wie bei den Mitgliedern ihrer Arbeitsgruppe möchte ich mich für die Einführung in die Femtosekunden HRS-Technik bedanken.

Allen Serviceabteilungen, insbesondere der NMR-Abteilung unter Leitung von Herrn Dr. Haupt und der UV-vis-Abteilung unter der Leitung von Prof. Dr. Amberger sei gedankt. Auch den Glasbläsern Torsten Roth und Jens Köster danke ich für ihre unkomplizierte Hilfe. Natürlich haben auch die vielen Studenten, die ihr Fortgeschrittenen Praktikum bei mir absolviert haben ihren Anteil an dieser Arbeit, in diesem Zusammenhang ist besonders Andreas Schroven zu erwähnen.

Auch bei meiner Familie möchte ich mich für ihr Interesse am Fortgang meines Studiums bedanken.

	Abkürzungen	10
	Nummerierungen der dargestellten Verbindungen	12
1	Einleitung	15
1.1	Theoretische Grundlagen der nichtlinearen Optik	17
1.2	Molekulares Design für Verbindungen mit frequenzverdoppelnden Eigenschaften	22
1.3	Optimierung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β	27
1.4	Organometallische Verbindungen als NLO-Chromophore	31
2	Zielsetzung	33
3	Synthesen	40
3.1	Mehrfach ferrocenylierte Tropyliumderivate	40
3.2	Metalloceanylbenzolderivate	42
3.2.1	Phenylmetallocene	43
3.2.2	1,3-Bismetallocenylierte Benzolderivate	43
3.2.3	1,4-Bismetallocenylierte Benzolderivate	44
3.2.4	1,3,5-Trismetallocenylierte Benzolderivate	45
3.3	Metallocenylethindiylbenzol-Verbindungen	48
3.3.1	Ethinylmetallocene	48
3.3.2	1,3,5-Tris(ferrocenylethindiyl)benzol unter Anwendung der Sonogashira-Kupplung	59
3.3.3	Metallocenylethindiylbenzol-Derivate unter Anwendung der Negishi-Kupplung	52
3.4	Metallocenylierte Tropyliumkationen	56
3.5	Versuch der Darstellung dikationischer Tropyliumkomplexe	59
3.6	Monokationische Metalloceanylbenzolkomplexe	60
3.7	Monokationische Metallocenylethindiylbenzolkomplexe	63
3.8	Versuche der Darstellung dikationischer Metalloceanylbenzolkomplexe	69

3.9	1,3,5-Tris(1'-5'-pentamethylmetallocenyl)benzol	71
3.10	Vorstufen zu dendritischen NLO-Chromophoren	75
4	Eigenschaften	78
4.1	Strukturelle Eigenschaften	78
4.2	NMR-Spektroskopische Untersuchungen	86
4.2.1	Ladungsabhängige Signalverschiebung in der ¹ H NMR-Spektroskopie	91
4.3	UV-vis spektroskopische Untersuchungen	99
4.4	Cyclovoltammetrie	107
4.5	Mößbauer-Spektroskopie	109
5	Untersuchungen zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β	113
5.1	Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β	113
5.1.1	Theoretische Grundlagen der Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS)	114
5.1.2	Aufbau und Funktion des HRS-Experiments mit Nanosekunden Laser	118
5.1.3	Aufbau und Funktion des HRS-Experiments mit Femtosekunden Laser	121
5.1.4	Auswertung der Daten aus dem HRS-Experiment	123
5.1.5	Absorptionskorrektur	130
5.1.6	Mehrphotonenabsorptions-Induzierte Fluoreszenz	131
5.2	Messergebnisse aus HRS-Experimenten	143
5.2.1	Messergebnisse aus HRS-Experiment bei 1500 nm	143
5.2.2	Messergebnisse aus HRS-Experiment bei 1064 nm	149
5.2.3	Messergebnisse aus HRS-Experiment bei 800 nm	155
6	Zusammenfassung	156
7	Experimenteller Teil	162

7.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Negishi-Reaktion zur Synthese von metallocenylierten Benzolderivaten ohne Isolierung von Monolithiometalocen	163
7.1.1	Synthese von Phenylferrocen (1)	164
7.1.2	Synthese von Phenylruthenocen (3)	165
7.1.3	Synthese von 1,3-Bisferrocenylbenzol (5)	166
7.1.4	Synthese von 1,3-Bisruthenocenylbenzol (6)	166
7.1.5	Synthese von 1,4-Bisferrocenylbenzol (8)	167
7.1.6	Synthese von 1,4-Bisruthenocenylbenzol (9)	168
7.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Negishi-Reaktion zur Synthese von 1,3,5-trismetallocenylierten Benzolderivaten über isoliertes Monolithio-metalocen	168
7.2.1	Synthese von 1,3,5-Trisferrocenylbenzol (13) ausgehend von 1,3,5-Tribrombenzol	169
7.2.2	Synthese von 1,3,5-Trisferrocenylbenzol (13) ausgehend von 1,3,5-Triiodbenzol	170
7.2.3	Synthese von 1,3,5-Trisruthenocenylbenzol (16) ausgehend vom 1,3,5-Tribrombenzol	171
7.2.4	Synthese von 1,3,5-Trisruthenocenylbenzol (16) ausgehend vom 1,3,5-Triiodbenzol	172
7.3	Synthese von (1,3,5-Trisferrocenyliumbenzol)-tris(tetrafluoroborat) (20)	173
7.4	Synthese von Formylferrocen (21)	174
7.5	Synthese von Formylruthenocen (22)	174
7.6	Synthese von <i>E/Z</i> -1-Chloro-2-ferrocenylethen (23)	175
7.7	Synthese von <i>E/Z</i> -1-Chloro-2-ruthenocenylethen (24)	175
7.8	Synthese von Ethinylferrocen (25)	176
7.9	Synthese von Ethinylruthenocen (26)	176
7.10	Versuch der Synthese von 1,3,5-Tris(ferrocenylethindiy)benzol (27) unter Anwendung der Sonogashira-Kupplung	177

7.11	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von Ethinylmetallocen mit Halogenbenzol unter Anwendung der Negishi-Kupplung	177
7.11.1	Umsetzung von Ethinylferrocen (25) mit Iodbenzol zu Ferrocenylethindiylobenzol (30)	178
7.11.2	Umsetzung von Ethinylferrocen (25) mit Brombenzol	178
7.11.3	Umsetzung von Ethinylferrocen (25) mit 1,4-Dibrombenzol	178
7.11.4	Umsetzung von Ethinylferrocen (25) mit 1,4-Diodbenzol	179
7.11.5	Umsetzung von Ethinylferrocen (25) mit 1,3-Diodbenzol zu 1,3-Bis(ferrocenylethindiylobenzol) (32)	179
7.11.6	Umsetzung von Ethinylferrocen (25) mit 1,3,5-Triiodbenzol (10) zu 1,3,5-Tris(ferrocenylethindiylobenzol) (27)	180
7.11.7	Umsetzung von Ethinylruthenocen (26) mit Iodbenzol zu Ruthenocenylethindiylobenzol (31)	180
7.11.8	Umsetzung von Ethinylruthenocen (26) mit 1,3-Diodbenzol zu 1,3-Bis(ruthenocenylethindiylobenzol) (33) und Ruthenocenylethindiylobenzol-3-iodbenzol (34)	181
7.12	1,3,5-Trismetallocenylierte Tropyliumkationen	182
7.12.1	Ringerweiterung an 1,3,5-Trisferrocenylbenzol (13)	182
7.12.2	Ringerweiterung an 1,3,5-Trisruthenocenylbenzol (16)	182
7.12.3	Synthese von 1,3,5-(Trisferrocenyl)cycloheptatrienylium-hexafluorophosphat (39)	183
7.12.4	Versuch der Synthese von 1,3,5-(Trisruthenocenyl)cycloheptatrienylium-hexafluorophosphat	183
7.12.5	Versuch der Synthese von $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^7\text{-1,3,5-trisferrocenylcycloheptatrienylium-1-yl})\text{ruthenium(II)}]\text{-bis(hexafluorophosphat)}$	184
7.12.6	Versuch der Synthese von $[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^7\text{-1,3,5-trisferrocenylcycloheptatrienylium-1-yl})\text{ruthenium(II)}]\text{-bis(hexafluorophosphat)}$	184
7.13	Synthese von Cyclohepta-2,4,6-trien-1-ylruthenocen (40)	185
7.14	Versuch der Hydridabstraktion mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	185
7.15	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese monokationischer Metallocenylbenzolkomplexe	185
7.15.1	Synthese von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-ferrocenylbenzol})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat}$ (41)	186
7.15.2	Synthese von $(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-ferrocenylbenzol})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat}$ (42)	187

7.15.3	Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -ruthenocenylbenzol)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat (43)	188
7.15.4	Synthese von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -ruthenocenylbenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (44)	189
7.15.5	Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,3-bisferrocenylbenzol)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat (45)	189
7.15.6	Synthese von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -1,3-bisferrocenylbenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (46)	190
7.15.7	Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,3-bisruthenocenylbenzol)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat (47)	191
7.15.8	Synthese von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -1,3-bisruthenocenylbenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (48)	192
7.15.9	Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,4-bisferrocenylbenzol)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat (49)	193
7.15.10	Synthese von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -1,4-bisferrocenylbenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (50)	194
7.15.11	Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,4-bisruthenocenylbenzol)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat (51)	195
7.15.12	Synthese von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -1,4-bisruthenocenylbenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (52)	196
7.15.13	Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,3,5-trisferrocenylbenzol)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat (53)	197
7.15.14	Synthese von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -1,3,5-trisferrocenylbenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (54)	197
7.15.15	Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,3,5-trisruthenocenylbenzol)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat (55)	198
7.15.16	Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -iodbenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (57)	199
7.16	Versuche zur Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -metallocenylethindiylbenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat-Komplexe durch Koordination	200
7.16.1	Versuche zur Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -ferrocenylethindiylbenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (58)	200
7.16.2	Versuch zur Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,3,5-trisferrocenylethindiylbenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat	201
7.17	Versuche zur Kreuz-Kupplung am koordinierten Iodbenzol (57)	201
7.17.1	Versuch zur Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -ferrocenylethindiylbenzol)ruthenium(II)hexafluorophosphat (58) unter Anwendung der Negishi-Kupplung	201

7.17.2	Versuch zur Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -ferrocenylethindiylobenzol)ruthenium(II)hexafluorophosphat (58) unter Anwendung der Sonogashira-Reaktion mit Pd(PPh) ₄ / CuI als katalytischem System	202
7.17.3	Versuch zur Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -ferrocenylethindiylobenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (58) mit Pd ₂ (dba) ₃ / AsPh ₃ als katalytischem System bei 40°C	203
7.17.4	Versuch zur Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -ferrocenylethindiylobenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (58) mit Pd ₂ (dba) ₃ / AsPh ₃ bei RT	203
7.17.5	Versuch zur Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -ferrocenylethindiylobenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (58) unter Anwendung der Stille-Reaktion mit Pd ₂ (dba) ₃ / AsPh ₃ als katalytisches System mit einem Überschuss von (60)	203
7.17.6	Versuch zur Synthese von[(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -ferrocenylethindiylobenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (58) unter Anwendung der Stille-Reaktion mit Pd ₂ (dba) ₃ / AsPh ₃ als katalytisches System mit einem Überschuss von (60)	204
7.17.7	Tri- <i>n</i> -butylstannylethindiylruthenocen (61)	205
7.17.8	Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -ruthenocenylethindiylobenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (59) unter Anwendung der Stille-Reaktion mit Pd ₂ (dba) ₃ / AsPh ₃ als katalytisches System	205
7.18	Dikationische Benzolkomplexe	206
7.18.1	Versuch zur Synthese von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -1,3,5-trisferrocenylbenzol)iridium(III)-bis(hexafluorophosphat)	206
7.18.2	Versuch zur Synthese von (η^6 -Benzol)(η^6 -1,3,5-trisferrocenylbenzol)-ruthenium(II)-bis(tetrafluoroborat)	207
7.18.3	Versuch der Synthese von[(η^6 -benzol)(η^6 -(1,3,-bisruthenocenyl-5-brombenzol)ruthenium(II)-bis(tetrafluoroborat)	207
7.19	1,3,5-Tris(1'-5'-pentamethylmetallocen-1-yl)benzol	208
7.19.1	Versuch zur Synthese von 1,3,5-Tris(1'-5'-pentamethylruthenocen-1-yl)benzol	208
7.19.2	Synthese von 1'-5'-Pentamethyl-1-tri- <i>n</i> -butylstannylferrocen (62)	208
7.19.3	Versuch zur Synthese von 1,3,5-Tris(1'-5'-pentamethylferrocen-1-yl)benzol unter Anwendung der Stille-Reaktion	209
7.19.4	Versuch zur Synthese von 1,3,5-Tris(1'-5'-pentamethylferrocenyl)benzol unter Anwendung der Negishi-Reaktion	209
7.20	Vorstufen zu dendritischen Chromophoren	210
7.20.1	1,1'-Bis(tri- <i>n</i> -butylstannyl)ferrocen (63)	210
7.20.2	1-Phenyl-1'-(tri- <i>n</i> -butylstannyl)ferrocen (64)	210
7.21	Bisferrocenylcycloheptatrien (CHT)	212

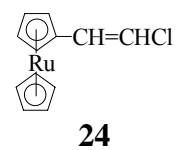
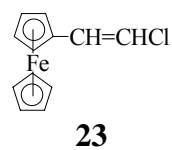
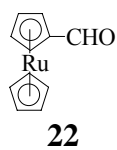
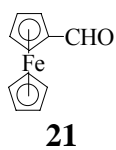
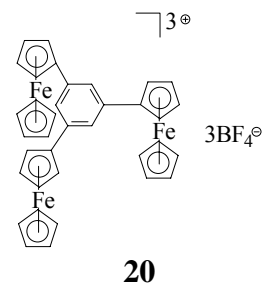
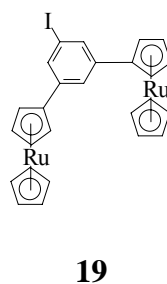
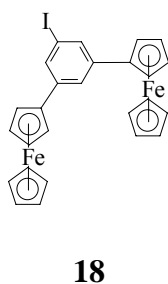
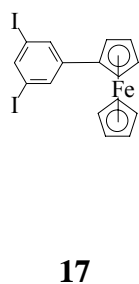
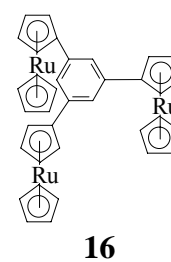
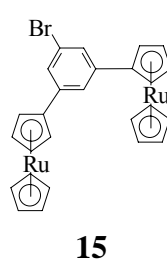
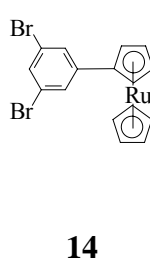
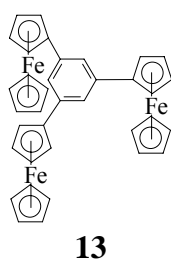
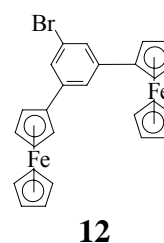
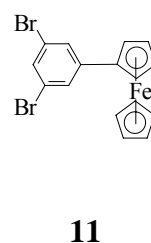
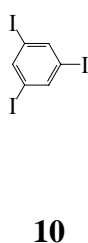
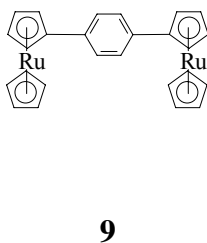
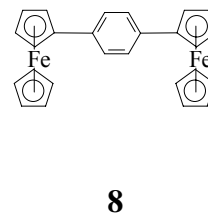
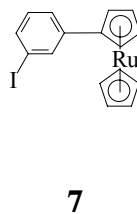
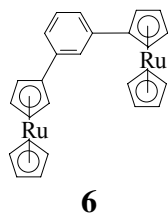
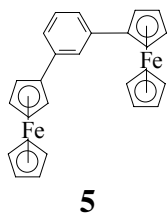
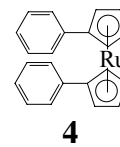
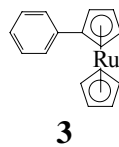
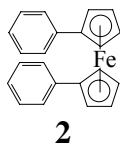
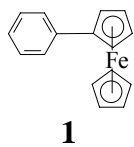
7.22	Bisferrocenylcycloheptatrienylum-hexafluorophosphat (TROP)	213
8	Anhang	214
8.1	Verwendete Geräte in HRS-Experimenten	214
8.1.1	Verwendete Geräte im Nanosekunden HRS-Experiment	214
8.1.2	Verwendete Geräte im Femtosekunden HRS-Experiment	214
8.2	Sicherheitsdaten	215
8.3	Spektren	218
8.4	Kristallographische Daten	276

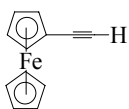
Abkürzungen

A	Akzeptor
a. u.	Willkürliche Einheiten
BLA	Bindungslängenalternanz
b. s.	breites Signal
Bu	Buthyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
<i>t</i> -BuLi	<i>t</i> -Butyllithium
Bz	Benzol
CHT	Cycloheptatrien
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
CV	Kristallviolett
CT	Charge-Transfer
D	Donator
DA-CT	Donator-Akzeptor-Charge-Transfer
DC	Dünnschicht-Chromatographie
d	Dublett
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMAZ	Dimethylaminozimtaldehyd
DR 1	Dispersionrot 1
EFISHG	electric field induced second harmonic generation
EI	Elektronenstoßionisation
ET	Elektronentransfer
Et ₂ O	Diethylether
esu	electrostatic units
FAB	fast atom bombardment
Fc, FcH	Ferrocenyl, Ferrocen
HOMO	highest occupied molecular orbital
HRS	Hyper-Rayleigh-Streuung
Hz	Hertz
IR	Infrarot

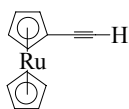
IV-CT	Intervalance-Charge-Transfer
LA-CT	Ligand-Akzeptor-Charge-Transfer
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
m	Multiplett
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
min	Minuten
MPF	Mehrphotonenabsorptions-Induzierte Fluoreszenz
MS	Massenspektroskopie
NLO	nichtlinear optisch, nichtlineare Optik
NMR	nuclear magnetic resonance
Ph	Phenyl
<i>p</i> NA	Para-Nitroanilin
ppm	parts per million
Rc, RcH	Ruthenocenyl, Ruthenocen
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SHG	Second Harmonic Generation
THF	Tetrahydrofuran
TPF	Zweiphotonenabsorptions-Induzierte Fluoreszenz
tmeda	Tetramethylethyldiamin
Trop	Tropylium
UV-vis	Ultraviolett-visible
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat
ZNM	Zwei-Niveau-Modell

Nummerierungen der dargestellten Verbindungen

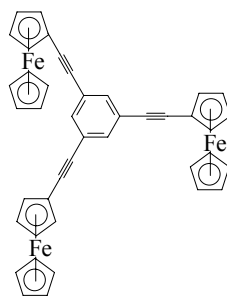




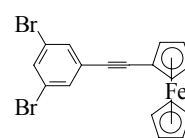
25



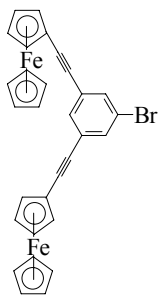
26



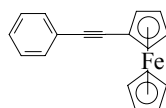
27



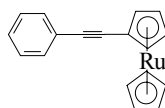
28



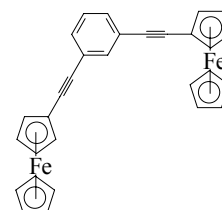
29



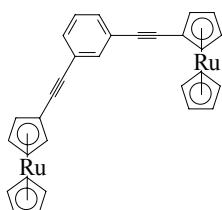
30



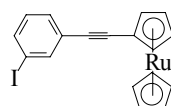
31



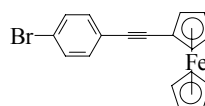
32



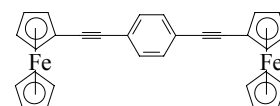
33



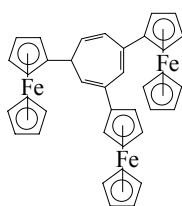
34



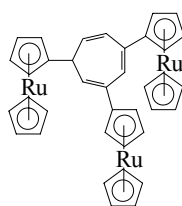
35



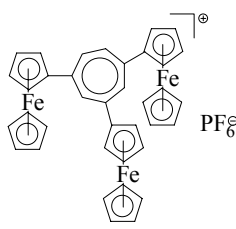
36



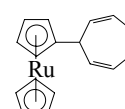
37



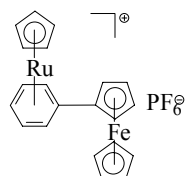
38



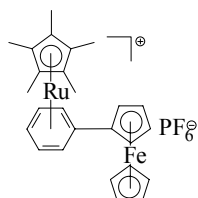
39



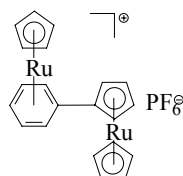
40



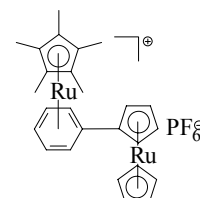
41



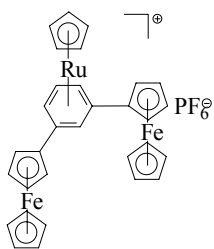
42



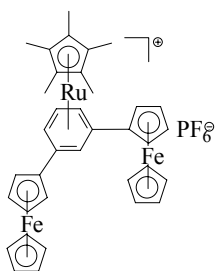
43



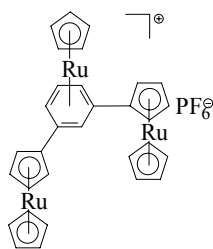
44



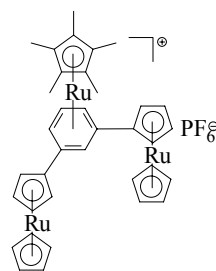
45



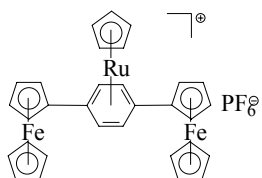
46



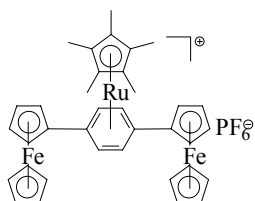
47



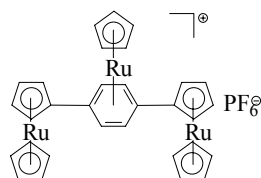
48



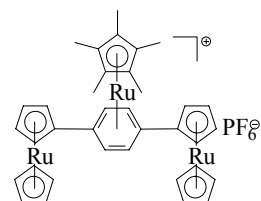
49



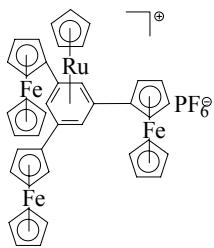
50



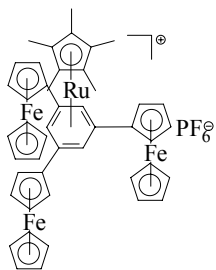
51



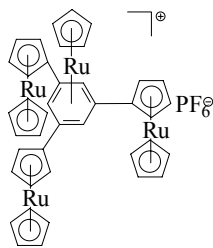
52



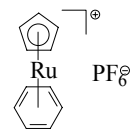
53



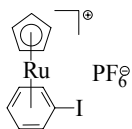
54



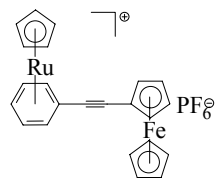
55



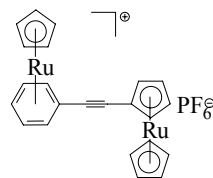
56



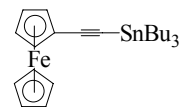
57



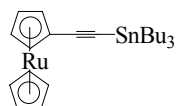
58



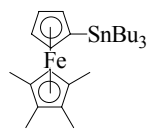
59



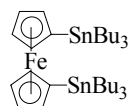
60



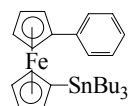
61



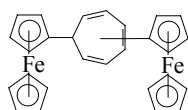
62



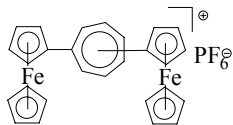
63



64



CHT



TROP

1 Einleitung

Die Optik beschreibt die Erscheinungen und Gesetzmäßigkeiten des Lichts. Die Ansichten über die Erscheinung des Lichts haben sich in den letzten Jahrhunderten ständig gewandelt. Heute wird dem Licht ein dualer Charakter zugeschrieben, bei dem Licht sowohl die Eigenschaft eines Strom von Teilchen (photoelektrischer Effekt) als auch von Wellen hat, die durch die Maxwell'schen Gleichungen beschrieben werden können.^[1]

Ein interessantes Phänomen ist die Wechselwirkung von Licht mit Materie, mit der sich die Optik beschäftigt. Die Grundsätze der geometrischen Optik, werden seit langen in technischen Geräten z. B. abbildenden Linsen, Brennläsern, Hohlspiegel angewendet^[2]. Diese beruhen auf der Wechselwirkung von Materie mit Licht kleiner elektromagnetischer Feldstärken (ca. 600 V/m), wie es uns z. B. von der Sonne geliefert wird. Auch viele Phänomene, die von uns im täglichen Leben beobachtet werden z. B. der blaue Himmel, ein Regenbogen oder auch Schatten sind solche Erscheinungen. Dieser Teil der Optik wird auch als lineare Optik bezeichnet.

Für die Wechselwirkung von Licht großer Feldstärken ($> 10^6$ V/m) z. B. Laserlicht mit Materie sind die Gesetzmäßigkeiten der linearen Optik nicht mehr gültig. Diese Phänomene werden durch die Gesetze der nichtlinearen Optik beschrieben.^[3] Vorhergesagt wurden solche Erscheinungen schon in den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts. Experimentell nachgewiesen konnten diese erst nach der Erfindung des Lasers in den 1960er Jahren.^[4]

Seitdem hat die Untersuchung nichtlinear optischer Phänomene deutlich zugenommen. Kurz nach der Entdeckung der NLO-Effekte an anorganischen Stoffen (Quarz) wurde von *Davidov und Mitarbeitern* entdeckt, dass π -elektronenreiche organische Verbindungen weitaus bessere NLO-Eigenschaften zeigen.^[5] Organische Verbindungen als NLO-Chromophore haben den Vorteil gegenüber anorganischen, weil ihr Gerüst leichter modifizierbar ist und so die NLO-Eigenschaften besser optimiert werden können.

^[1] H. Neuert, *Physik für Naturwissenschaftler II*, 2. Auflage, B. I. Hochschultaschenbuch Band 728, **1991**, 201-202

^[2] H. Weber, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Bergmann-Schäfer*, 9.Aufl., de Gruyter, Berlin, **1993**, Band 3 (Optik), S.1

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

^[4] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Let.* **1961**, 7, 118

^[5] B. L. Davydov, L. D. Derkacheva, V. V. Dunina, M. E. Zhabotinskii, V. F. Zolin, L. G. Koreneva, M. A. Samokhina, *Opt. Spectrosc.* **1970**, 30, 274-276

Als Materialien finden Stoffe mit NLO-Eigenschaften mittlerweile eine breite Anwendung. Anorganische Kristalle wie z. B. KH_2PO_4 (KDP) oder LiNbO_3 werden seit langem zur Frequenzmodulation in Lasern eingesetzt.

Von besonderer Bedeutung ist die Anwendung in der Datenübertragung und Datenverarbeitung. Glasfasernetze zur Übertragung von Daten setzen sich immer mehr durch. An den Schnittstellen dieser Netze müssen die elektrischen Signale zur weiteren Verarbeitung in optische umgewandelt werden. Dies erfolgt durch sogenannte elektro-optische Modulatoren, die ein Nadelöhr im Informationsfluss darstellen. Daher wird eine Verbesserung der Umwandlung von elektronischen in optische Signale angestrebt. Organische Moleküle zeigen gegenüber den bisher verwendeten Ferroelektrika wie KDP, LiNbO_3 den Vorteil einer höheren Geschwindigkeit des Signal-Antwort Verhaltens. Die Einbettung NLO-aktiver Moleküle als Gastmoleküle in einem polymeren Stoff bietet die Möglichkeit, den NLO-Effekt gezielt ein- oder auszuschalten. Auf diesen Wege soll zukünftig Schaltung sogar mit Lichtgeschwindigkeit realisierbar werden.^{[6][7][8][9]}

^[6] *Polymers for Second Order Nonlinear Optics*, G. A. Lindsey, K. D. Singer, Eds., ACS Symposium Series Vol. 601; Am. Chem. Soc.: Washington DC, **1995**

^[7] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, New York: Academic Press, **1992**

^[8] *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, edited by H. S. Nalwa, S. Miyata, CRC Press Boca Raton

1.1 Theoretische Grundlagen der nichtlinearen Optik

Im Wellenmodell wird das Licht als ein oszillierendes elektromagnetisches Feld beschrieben. Wenn dieses Feld mit Molekülen einer Materie in Wechselwirkung tritt, führt diese zur Ladungsverschiebung innerhalb der Moleküle. Daraus ergeben sich induzierte Dipolmomente. Bei kleinen Feldstärken (etwa 600 V/m) ist die Polarisation P der angelegten Feldstärke E proportional, der Proportionalitätsfaktor ist die Polarisierbarkeit α (Gl. 1).^{[10][11]}

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

Daher wird der Gültigkeitsbereich von Gl. 1 auch als lineare Optik bezeichnet. Für den makroskopischen Bereich ist der Proportionalitätsfaktor die elektrische Suszeptibilität χ (Gl. 2).^[12]

$$\text{Gl. 2} \quad P = \chi E$$

Daraus ergeben sich für die lineare Optik zwei fundamentale Prinzipien:

- 1) Es gilt das Superpositionsprinzip, das besagt, dass Lichtwellen sich ungestört überlagern können und sich gegenseitig nicht beeinflussen.
- 2) Bei Wechselwirkung von Licht mit Materie bleibt die Frequenz erhalten, es können sich keine neuen Frequenzen bilden.

Bei der durch Gl. 1 und Gl. 2 beschriebene Polarisation wird angenommen, dass die Verschiebung des Elektrons der auslenkenden Kraft proportional ist. Daraus ergibt sich, dass der Verlauf der potentiellen Energie des Elektrons durch eine Parabel beschrieben wird. Dies gilt jedoch nur für sehr kleine Werte der potentiellen Energie. Mit zunehmender Energie des auf die polarisierbare Materie einwirkenden Feldes ändert sich der Potentialverlauf und ähnelt einer Morse-Potentialkurve. Die wird als nichtlinear induzierte Polarisation bezeichnet (Abbildung 1.1).

^[9] C. Bosshard, K. Sutter, P. Pretre, J. Hulliger, M. Flörsheimer, P. Kaatz, P. Günter, *Advances in Nonlinear Optics volumen 1*, Gordon and Breach Publishers, **1995**

^[10] R. C. Byer, *Annl. Rev. Mater. Sci.* **1974**, *4*, 147-159

^[11] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Chem. Rev.* **1994**, *94*, 195-245

^[12] H. Vogel, C. Gerthsen, *Physik*, Springer Verlag, Berlin, 17. Auflage, **1993**

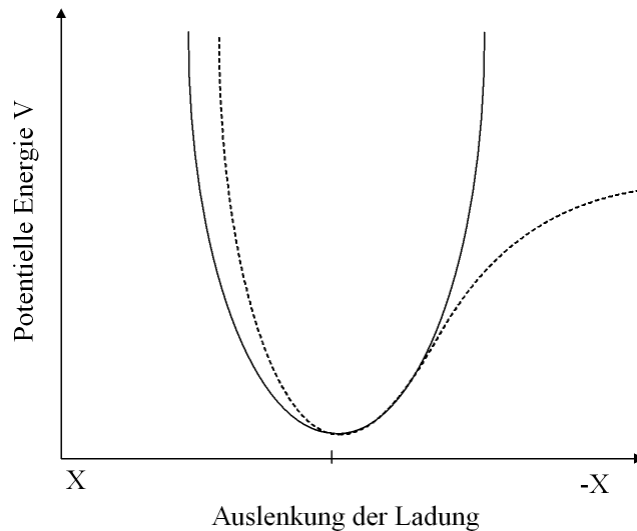


Abbildung 1.1: Symmetrische (durchgezogene Linie) und nichtsymmetrische Potentialkurve (gestrichelte Linie) für die Auslenkung einer Ladung entlang der Molekülkoordinate X.

Mathematisch kann die nichtsymmetrische Polarisation durch eine Potenzreihenentwicklung beschrieben werden, es ergibt sich dann für die Polarisation:^[13]

Gl. 3
$$p = p_0 + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots$$

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

Für den makroskopischen Fall gilt entsprechend:

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

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

Die Koeffizienten β und γ in Gl. 3 werden als 1. bzw. 2. Hyperpolarisierbarkeit, $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ und $\chi^{(3)}$ als Suszeptibilitäten 1., 2. und 3. Ordnung bezeichnet; p_0 und P_0 sind die statischen Polarisationen, die durch ein permanentes Dipolmoment im Molekül oder im makroskopischen Verband hervorgerufen werden.

^[13] A. D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.* **1967**, 12, 107 -112

In zentrosymmetrischen Molekülen oder Medien findet eine symmetrische Auslenkung der Ladung statt, für diesen Fall ist $P(+E) = -P(-E)$ (Abbildung 1.2). Dies ist nur erfüllt, wenn in Gl. 3 und Gl. 4 alle Terme gerader Ordnung gleich Null sind. Nichtlinear optische Effekte gerader Ordnung lassen sich daher nur bei Molekülen oder Medien beobachten, die kein Symmetriezentrum besitzen.

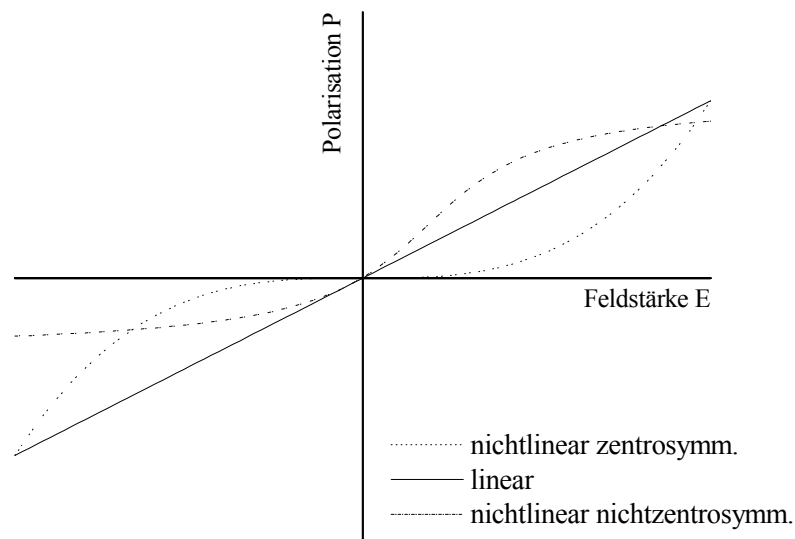


Abbildung 1.2: Polarisierung

Ein wichtiger NLO-Effekt zweiter Ordnung ist die Frequenzverdoppelung des einfallenden Lichts. Die Messung der Intensität der frequenzverdoppelten Strahlung kann zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β herangezogen werden.

Die Frequenzverdoppelung lässt sich mathematisch herleiten, wenn man die elektrische Feldstärke E in einer Wellenfunktion in Form einer Kosinusfunktion ausdrückt (Gl. 5).

Gl. 5
$$E = E_0 \cos(\omega t)$$

Mit dieser Beziehung und Gl. 3 erhält man für die ersten beiden Glieder:

$$\text{Gl. 6} \quad p = p_0 + \alpha E_0 \cos(\omega t) + \beta E_0^2 \cos^2(\omega t)$$

Die trigonometrische Umformung von Gl. 6 mit

$$\text{Gl. 7} \quad \cos^2(\omega t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2\omega t)$$

liefert:

$$\text{Gl. 8} \quad p = \left[p_0 + \frac{1}{2} \beta E_0^2 \right] + \alpha E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \beta E_0^2 \cos(2\omega t)$$

Analoges Vorgehen für den makroskopischen Fall führt zu:

$$\text{Gl. 9} \quad P = \left[P_0 + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 \right] + \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 \cos(2\omega t)$$

In Abbildung 1.3 ist die durch asymmetrische Polarisation erzeugte nichtharmonische Schwingung (c) gezeigt. Durch Fourier-Zerlegung kann die nichtharmonische Schwingung in einen Gleichteil $p^{(0)}(0)$ (d_1), eine Grundwelle $p^{(1)}(\omega)$ (d_2) sowie einen Anteil mit doppelter Frequenz $p^{(2)}(2\omega)$ (d_3) zerlegt werden.^[14]

$$\text{Gl. 10} \quad p = p^{(0)}(0) + p^{(1)}(\omega) + p^{(2)}(2\omega)$$

^[14] J. F. Ney, *Physikal Properties of Crystals, Their Representation by Tensor and Matrices*, Oxford University Press, Oxford, 1989

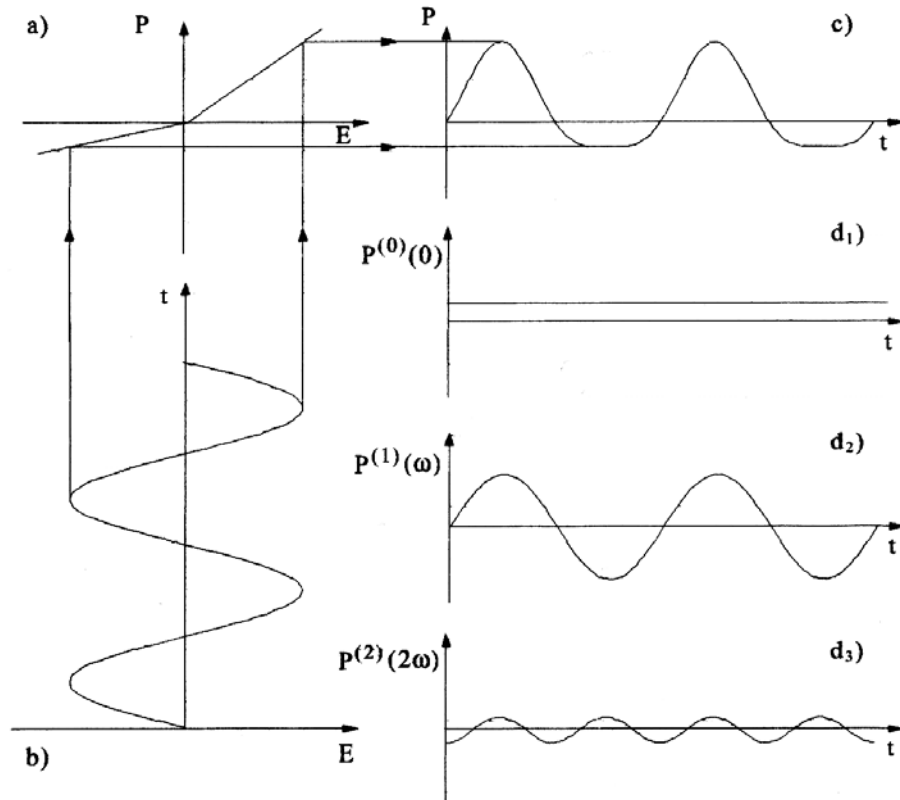


Abbildung 1.3: Nichtlineare Polarisation durch ein oszillierendes elektrisches Feld^[14]

Abbildung 1.3 zeigt, dass in der nichtlinearen Optik nicht mehr das Superpositionsprinzip gilt. Bei Überlagerung optischer Felder können Felder mit neuen Frequenzen entstehen.

Zur Beschreibung der Phänomene der nichtlinearen Optik werden häufig elektrostatische Einheiten (esu) verwendet, die auf dem cgs-System (Centimeter Gramm Sekunde) aufbauen.^[15] Für die Umrechnung in Si-Einheiten gilt:^[16]

$$\text{Molekulares Dipolmoment } \mu: 10^{-30} [\text{Cm}] = 0,2998 \cdot 10^{-18} [\text{esu}] = 0,2998 [\text{D}]$$

$$\text{Polarisierbarkeit } \alpha: 10^{-40} [\text{CV}^{-1}\text{m}^2] = 0,8988 \cdot 10^{-24} [\text{esu}]$$

$$\text{Erste Hyperpolarisierbarkeit } \beta: 10^{-50} [\text{CV}^{-2}\text{m}^3] = 2,694 \cdot 10^{-30} [\text{esu}]$$

$$\text{Zweite Hyperpolarisierbarkeit } \gamma: 10^{-60} [\text{CV}^{-3}\text{m}^4] = 8,078 \cdot 10^{-36} [\text{esu}]$$

^[15] D. Kamke, K. Krämer, *Physikalische Grundlagen der Maßeinheiten*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **1977**, 86-89

^[16] J. J. Wolff, R. Wortmann, *J. prakt. Chem.* **1998**, *340*, 99-111

1.2 Molekulares Design für Verbindungen mit frequenzverdoppelnden Eigenschaften

Häufiges Ziel von Untersuchungen auf dem Gebiet der NLO-Chromophore ist es, die Größe der 1. Hyperpolarisierbarkeit β in Abhängigkeit eines Molekültyps zu optimieren^[17].

Bei der ersten Hyperpolarisierbarkeit β handelt es sich um eine tensorielle Größe 3. Stufe. Ganz allgemein ausgedrückt kennzeichnet ein Tensor den Zustand eines Raumpunkts. Im Bereich der Optik bewirken die tensoriellen Größen eine Änderung der Größe und Richtung des elektrischen Feldes. Je nach Stufe besitzt ein Tensor eine unterschiedliche Anzahl unabhängiger Komponenten. Ein Tensor 2. Stufe (elektrische Suszeptibilität χ) besitzt $3 \times 3 = 9$ Komponenten. Die erste Hyperpolarisierbarkeit β besitzt als Tensor 3. Stufe $3 \times 3 \times 3 = 27$ Komponenten. Die Symmetrie eines Systems verringert die Anzahl der unabhängigen Komponenten.^[18]

Dabei können zwei Verbindungsklassen unterschieden werden. Bei der ersten Verbindungsklasse handelt es sich um Moleküle, die ein Dipolmoment besitzen (1D-NLO-Chromophore). Bei diesen Chromophoren trägt im Wesentlichen die Komponente des Hyperpolarisierbarkeitstensors, die parallel zur Dipolachse verläuft (β_{zzz}), zum SHG-Effekt bei. Diese Chromophore zeigen eine von der Polarität des Lösungsmittels abhängige erste Hyperpolarisierbarkeit β . Die zweite Klasse umfasst sogenannte zweidimensionale NLO-Chromophore (2D-NLO-Chromophore), die dadurch gekennzeichnet sind, dass nicht nur eine Komponente des Hyperpolarisierbarkeitstensors dominiert, sondern auch Nichtdiagonalelemente des β -Tensors bedeutsam werden. Ihre erste Hyperpolarisierbarkeit ist von der Polarität des Lösungsmittels unabhängig. Bei 2D-NLO-Chromophoren handelt es sich häufig um unpolare Moleküle, die kein Dipolmoment besitzen.

Eine neuartige Verbindungsklasse ergibt sich durch Kombination von 1D- und 2D-NLO-Chromophoren (3D-NLO-Chromophore). Bei diesen Chromophoren handelt es sich dann um 2D-NLO-Chromophore mit einem senkrechten Dipolmoment^[19]. Abbildung 1.4 zeigt schematische Darstellungen der Chromophortypen.

^[17] T. Kaino, S. Tomaru, *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 173-193

^[18] A. Persoons, T. Verbiest, Skriptum zum TMR-Workshop *NLO in Theory and Practice*, Leuven, **1999**

^[19] A. Persoons, Persönliche Mitteilung während Forschungsaufenthalt an der Universität Leuven, **2002**

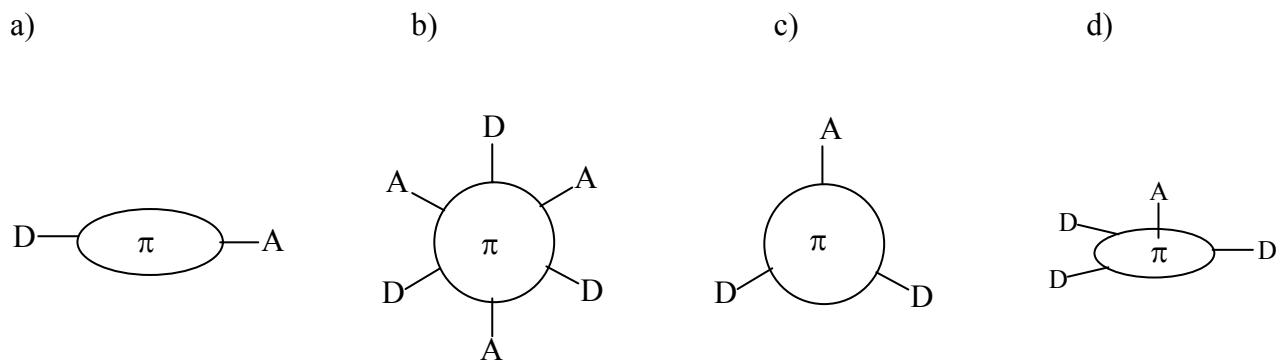


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung eines dipolaren D- π -A-Chromophor (a)^[20], eines unpolaren 2D-Chromophor (b)^[20], eines dipolaren 2D-Chromophor mit C_{2v} Symmetrie (c)^[20] und eines 3D-Chromophors (d).

Das Grundgerüst der 1D-NLO-Chromophore (Abbildung 1.4 a) wird von einer Elektronendonatorgruppe und einer Elektronenakzeptorgruppe gebildet. Die elektronische Kommunikation zwischen beiden Gruppen erfolgt über eine π -Elektronenbrücke, die z. B. aus einer konjugierten Alkenkette oder durch einen oder mehrere aromatische Systeme gebildet wird. Es wird in diesem Zusammenhang auch vom D- π -A-Prinzip gesprochen. Typische Vertreter dieser Chromophorklasse sind 1,4-disubstituierte Benzolderivate.

Durch Einwirkung von Licht großer Feldstärken kann das Molekül soweit polarisiert werden das es zu einem Ladungsübergang vom Donator zum Akzeptor kommt (Abbildung 1.5).

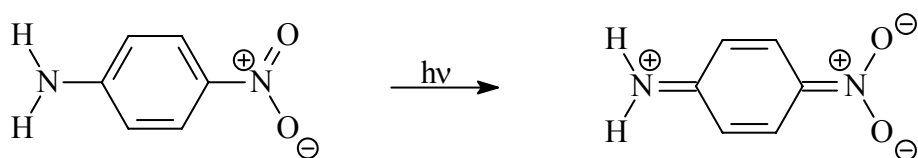


Abbildung 1.5: Ladungsübergang im p-Nitroanilin

Die zweite Gruppe kann in unpolare und dipolare 2D-NLO-Chromophore eingeteilt werden. Die unpolaren 2D-NLO-Chromophore haben mindestens C_3 -Symmetrie (Abbildung 1.4 b). Typische Vertreter sind hexasubstituierte Benzolderivate.

^[20] J. J. Wolf, R. Wortmann, *Organic Materials for Second-Order Non-linear Optics*, Advances in Physical Organic Chemistry, Academic Press, 1999, 121-138

Polare 2D-NLO-Chromophore (Abbildung 1.4 c) besitzen ein Dipolmoment und weisen häufig C_{2v} -Symmetrie auf.

Der physikalische Zusammenhang zwischen der ersten Hyperpolarisierbarkeit β und dem Ladungsübergang in 1D-NLO-Chromophoren wurde erstmals von *Oudar* und *Chemla* mit dem sogenannten Zwei-Niveau-Modell (ZNM) beschrieben.^[21] Das Modell berücksichtigt ausschließlich den Übergang vom Grund- in einen CT-Zustand. Diese Näherung ist berechtigt, wenn die energetischen Unterschiede zwischen dem ersten angeregten Zustand und weiteren angeregten Zuständen ausreichend groß sind.

Dieses Modell liefert jedoch Anhaltspunkte auf die zu erwartenden NLO-Eigenschaften organometallischer Chromophore.^[22] Unter der Annahme, dass sich der Grundzustand (g) und der angeregte Zustand (CT) in ihren Polaritäten unterscheiden, kann das ZNM in Abhängigkeit der Änderung des Dipolmoments $\Delta\mu_{CT}$ formuliert werden. (Gl. 11):

$$\text{Gl. 11} \quad \beta_{\text{konj. CT}}(-2\omega, \omega, \omega) = \frac{9e^2 \Delta\mu_{CT} f \lambda_{\text{max}}^3}{8\pi^2 \hbar m_e c^3} \cdot \frac{\omega_{CT}^2}{[1 - (2\omega)^2 (\omega_{CT}^2)^{-1}][\omega_{CT}^2 - \omega^2]}$$

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

^[21] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2664-2668

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

oder in Wellenlängen ausgedrückt:^[23]

$$\text{Gl. 12} \quad \beta_{\text{konj. CT}}(-2\omega, \omega, \omega) = \frac{3\Delta\mu_{\text{CT}}\mu^2}{E_{\text{CT}}^2} \cdot \left(1 - \frac{4\lambda_{\text{CT}}^2}{\lambda^2}\right)^{-1} \cdot \left(1 - \frac{\lambda_{\text{CT}}^2}{\lambda^2}\right)^{-1}$$

μ : elektronisches Übergangsdipolmoment, $\Delta\mu_{\text{CT}}$: Dipolmomentänderung zwischen Grund- und CT-Zustand, λ : Laserfrequenz, λ_{CT} : Frequenz des CT-Übergangs

Nach Gl. 12 setzt sich die erste Hyperpolarisierbarkeit β aus zwei Termen zusammen, der erste Term ist die von der Wellenlänge des anregenden Laserstrahls unabhängige statische Hyperpolarisierbarkeit β_0 (Gl. 13). Aus ihr ist ersichtlich, dass sie von der Änderung des Dipolmoments zwischen Grund- und angeregtem Zustand $\Delta\mu_{\text{CT}}$, dem elektronischen Übergangsmoment μ sowie von der Übergangsenergie E_{CT} des Moleküls abhängt.

$$\text{Gl. 13} \quad \beta_0 = \frac{3\Delta\mu_{\text{CT}}\mu^2}{E_{\text{CT}}^2}$$

E_{CT} : Energiedifferenz zwischen Grund- und CT-Zustand

Gl. 13 zeigt, dass große erste Hyperpolarisierbarkeiten bei 1D-NLO-Chromophoren dann zu erwarten sind, wenn die Energiedifferenz zwischen Grund- und ersten angeregten Zustand gering ist und die Differenz der Dipolmomente im Grund- und angeregten Zustand groß sind.^[24]

Das elektronische Übergangsmoment μ in Gl. 13 kann über die Absorptionsmaxima im UV-vis-Spektrum mit dem Extinktionskoeffizient verknüpft werden. Gemäß Gl. 14 ist die Oszillatorstärke f mit dem elektronischen Übergangsmoment verknüpft, f lässt sich dann aus den Werten der UV-vis-Spektren nach Gl. 15 berechnen.

$$\text{Gl. 14} \quad M_{\text{CT}}^2 = \frac{3f}{8\pi} \left(\frac{he^2}{m_e v} \right)$$

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

^[23] K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 3285-3289

^[24] T. Farrell, T. Meyer-Friedrichsen, M. Malessa, D. Haase, W. Saak, I. Asselberghs, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, J. Heck, A. R. Mannig, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 29-36

Gl. 15

$$f = 4.32 \cdot 10^{-9} \varepsilon_{\max} \Delta\nu_{1/2}$$

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

Für die Beschreibung der NLO-Aktivität von 2D-Chromophoren reicht das Zwei-Niveau-Modell nicht mehr aus, da weitere elektronische Übergänge zwischen mehr oder weniger entarteten angeregten Zuständen berücksichtigt werden müssen. Daraus ergeben sich drei oder mehr mögliche Übergänge zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen. Im einfachsten Fall ergibt sich daraus das Drei-Niveau-Modell, das in Abbildung 1.6 schematisch für Moleküle mit C_{3v} und D_{3h} -Symmetrie gezeigt wird.^[20]

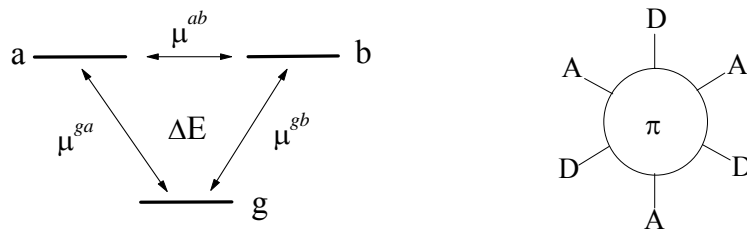


Abbildung 1.6: Übergänge zur Beschreibung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β bei unpolaren Molekülen mit C_{3v} - und D_{3h} -Symmetrie nach dem Drei-Niveau-Modell.

Im Gegensatz zum Zwei-Niveau-Modell, in dem nur ein Übergangsdipolmoment μ_{CT} berücksichtigt werden muss, ergeben sich für den in Abbildung gezeigten Fall drei Übergangsdipolmomente (Gl. 16).^[25]

Gl. 16

$$\beta(-2\omega, \omega, \omega) = \mu^{ga} \mu^{ab} \mu^{bg} \frac{\omega_{ag}^2}{\hbar(\omega_{ag}^2 - \omega^2)(\omega_{ag}^2 - \omega^2)}$$

ω : Laserfrequenz, $\omega_{ag} = \omega_{bg}$: Frequenz des Übergangs, 2ω : Frequenz der Erregerstrahlung,
 $\mu^{ga} \mu^{ab} \mu^{bg}$: Dipolmomente des elektronischen Übergangs

^[25] J. J. Wolff, D. Längle, D. Hillenbrand, R. Wortmann, R. Matschiner, C. Glania, P. Krämer, *Adv. Mater.*, **1997**, *9*, 138-143

Die Größe der ersten Hyperpolarisierbarkeit β der unpolaren 2D-NLO-Chromophore hängt nach Gl. 16 von dem Produkt der Übergangsdipolmomente ab, deren Größen berechnet werden können, experimentell aber schlecht zugänglich sind. Daraus ergibt sich, dass zur Veränderung von β die Größen der Übergangsdipolmomente verändert werden müssen. Dies kann z. B. durch eine Vergrößerung des π -Systems geschehen.^{[26][27]}

1.3 Optimierung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β

Basierend auf dem Zwei-Niveau-Modell wurden zahlreiche Untersuchungen zur Optimierung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β durchgeführt. So ist z. B. eine Variation der Elektronendonator- und Akzeptorgruppen möglich oder Veränderungen an der π -Elektronenbrücke. In regelmäßigen Abständen erscheinenden Übersichtsartikeln wird die große Gestaltungsvielfalt gezeigt.^{[28][29][30][31]}

Wie bereits beschrieben sind 1D-NLO-Chromophore nach dem D- π -A-Prinzip aufgebaut. Es wurde schon am Beispiel des *p*-Nitroanilin gezeigt, dass die Bindungsverhältnisse solcher Moleküle durch unterschiedliche mesomere Grenzformen beschrieben werden können. Der Grundzustand nimmt in Abhängigkeit von Donator- und Akzeptorstärke einen Zustand innerhalb der beiden möglichen Grenzformen ein.

Dies äußert sich in einer Änderung der Bindungslängenalternanz (BLA) der π -Brücke. Die Bindungslängenalternanz beschreibt die Differenz zwischen den durchschnittlichen Längen von Einfach- und Doppelbindung in einem konjugierten linearen System.

^[26] R. Wortmann, C. Glainia, P. Krämer, R. Matschiner, J. J. Wolff, S. Kraft, B. Treptow, E. Barbu, D. Längle, G. Görlitz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *11*, 1765-1773

^[27] R. Kannan, G. S. He, T. C. Lin, P. N. Prasad, R. A. Vaia, L. S. Tan, *Chem. Mat.* **2004**, *16*, 185-194

^[28] S. R. Marder, J. W. Perry, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 804-815

^[29] T. Verbiest, S. Houbrechts, M. Kauranen, K. Clays, A. Persoons, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2175-2189

^[30] K. Clays, K. Wostyn, A. Persoons, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 557-563

^[31] B. Traber, J. J. Wolff, F. Romminger, T. Oeser, R. Gleiter, M. Goebel, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1227-1238

Die Bindungslängenalternanz ist maximal bei den beiden Extremfällen der Resonanzstrukturen und null bei den dazwischenliegenden Strukturen mit äquivalenten Bindungslängen (Abbildung 1.7).

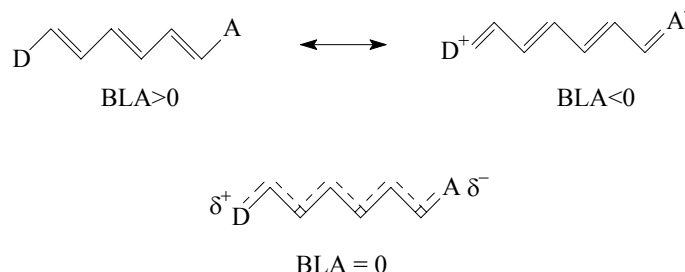


Abbildung 1.7: Größe der BLA bei verschiedenen mesomeren Grenzformen

Von *Marder und Mitarbeiter* wurde gezeigt, dass die BLA mit den Größen $\Delta\mu_{eg}$, M_{eg} und ω_{eg} korreliert und damit auch bei Betrachtung des Zwei-Niveau-Modells die Größe der ersten Hyperpolarisierbarkeit β .^[32] Bei gegebener π -Brücke kann durch Variation der Donator- und Akzeptorgruppen die erste Hyperpolarisierbarkeit β optimiert werden. Dies wird durch quantenmechanische Rechnungen gestützt.^{[33][34]}

Einen wichtigen Ansatzpunkt zur Optimierung der ersten Hyperpolarisierbarkeit bietet die Gestaltung der π -Brücke. Benzoide aromatische Systeme haben den Vorteil größerer Stabilität gegenüber konjugierten Olefinen, dem steht aber die hohe Energiebarriere zur Ausbildung chinoider Grenzstrukturen gegenüber. Dieser Nachteil kann durch Einsatz von Heteroaromaten umgangen werden (z. B. Furan oder Thiophen).^{[35][36]} Dabei hat sich Thiophen als besonders geeignet gezeigt. In Abbildung 1.8 werden einige Beispiele organischer 1D-NLO-Chromphore gezeigt.

^[32] S. R. Marder, D. N. Beratan, L. T. Cheng, *Science*, **1991**, 252, 103-106

^[33] R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8834-8847

^[34] Y. Sheng, Y. Jiang, X. C. Wang, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 94, 47-52

^[35] F. Würthner, F. Effenberger, R. Wortmann, P. Krämer, *Chem. Phys.* **1993**, 173, 305-314

^[36] 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

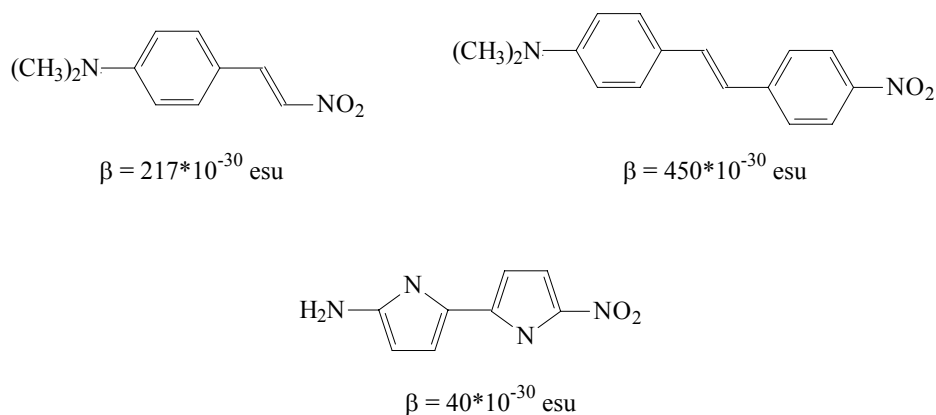


Abbildung 1.8: Ausgewählte organische 1D-NLO-Chromophore.^[37]

Bei der Optimierung der ersten Hyperpolarisierbarkeit von 2D-NLO-Chromophoren muss etwas anders vorgegangen werden, da in diesem Fall das Drei-Niveau-Modell berücksichtigt werden muss. Wie bereits erwähnt, wird die erste Hyperpolarisierbarkeit β bei Chromophoren dieser Klasse von mehreren Komponenten des β -Tensors bestimmt.

Einfache Benzolderivate zeigen nur geringe Effekte, weil die Übergangsdipolmomente μ_{CT} nur klein sind. Eine Vergrößerung der Übergangsdipolmomente kann z. B. durch Heterocyclen erreicht werden. Ebenso wirken sich π -elektronenreiche vom zentralen Ring ausgehende Seitenketten aus (z. B. Ethinylgruppen).^{[20][31]}

Bei Chromophoren mit einer C_{2v} -Symmetrie kann die gesamte gemessene erste Hyperpolarisierbarkeit ebenfalls durch eine Verlängerung der Seitenketten gesteigert werden. Dies führt zu Vergrößerungen der Außerdiagonal-Komponenten des Hyperpolarisierbarkeits Tensors.^[25] Zur Erhöhung des SHG-Effekts bei Molekülen mit dreizähliger Symmetrie und einem zentralen Benzolring kann über die Gestaltung der in 1,3,5-Position an den Benzolring gebundenen Seitenketten Einfluss auf die Größe der Übergangsdipolmomente genommen werden.^[38] In Abbildung 1.9 werden einige Beispiele für organische 2D-NLO-Chromophore gezeigt.

^[37] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 195-242

^[38] G. Hennrich, I. Asselberghs, K. Clays, A. Persoons, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5077-5081

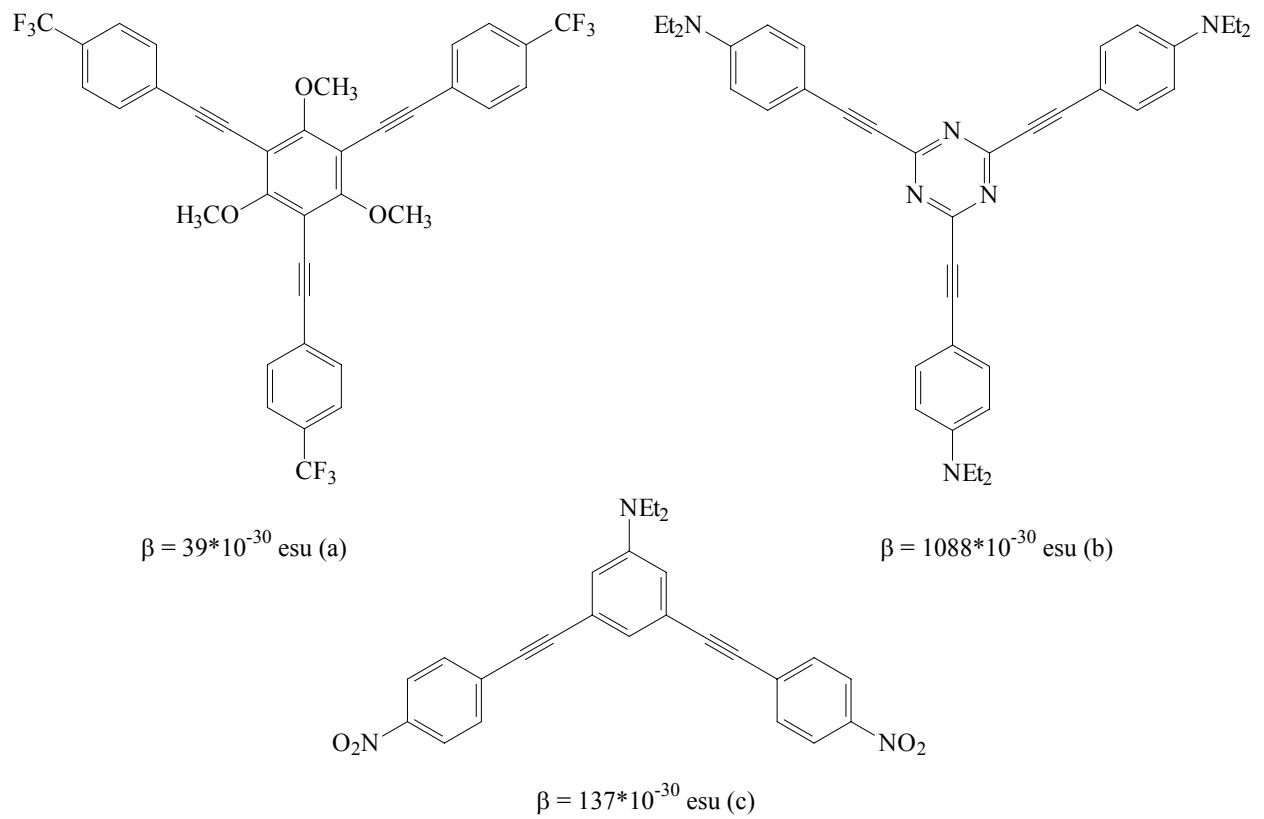


Abbildung 1.9: Ausgewählte organische 2D-NLO-Chromophore (a)^[38], (b)^[26], (c)^[25]

1.4 Organometallische Verbindungen als NLO-Chromophore

Organometallische Verbindungen als NLO-Chromophore werden seit Ende der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts untersucht. Von *Green und Mitarbeitern* wurde 1987 erstmals über NLO-Eigenschaften von nitrophenylsubstituierten Ferrocenen berichtet.^[39] Die Untersuchungen wurden auf weitere organometallische Komplexe ausgedehnt.^{[40][41]} Heute ist die Arbeit mit solchen Komplexen ein weit verbreitetes Forschungsgebiet.^{[42][43]}

Organometallische Verbindungen weisen einige Vorteile gegenüber organischen NLO-Chromophoren auf. So besitzen sie zusätzliche Redoxschaltbarkeiten der Elektronendonator- und Akzeptorgruppen die in der Regel bei organischen Molekülen nicht vorhanden sind.

Solch Verbindungen weisen ein großes Übergangsdipolmoment μ_{CT} durch Metall-Ligand-(ML-CT) oder Ligand-Metall-Charge-Transfer-Übergänge (LM-CT) auf, was nach dem Zwei-Niveau-Modell zu großen ersten Hyperpolarisierbarkeiten für organometallische 1D-NLO-Chromophoren führen sollte.

Ein weiterer Vorteil ist die große Änderung des Dipolmoments beim Übergang vom elektronischen Grund- zum angeregten Zustand. Metallatome können durch Komplexierung auch sehr reaktive Moleküle (z. B. Carbene, Cyclobutadiene) stabilisieren.^[44]

Einige Beispiele für organometallische NLO-Chromophore werden in Abbildung 1.10 gezeigt.

^[39] 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

^[40] J. C. Calabrese, L. Cheng, J. C. Green, S. R. Marder, W. Tam, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7227-7232

^[41] J. M. Spotts, W. P. Schäfer, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 100-102

^[42] I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, 42, 291-362

^[43] N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 37-56

^[44] J. Heck, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 1217-1254

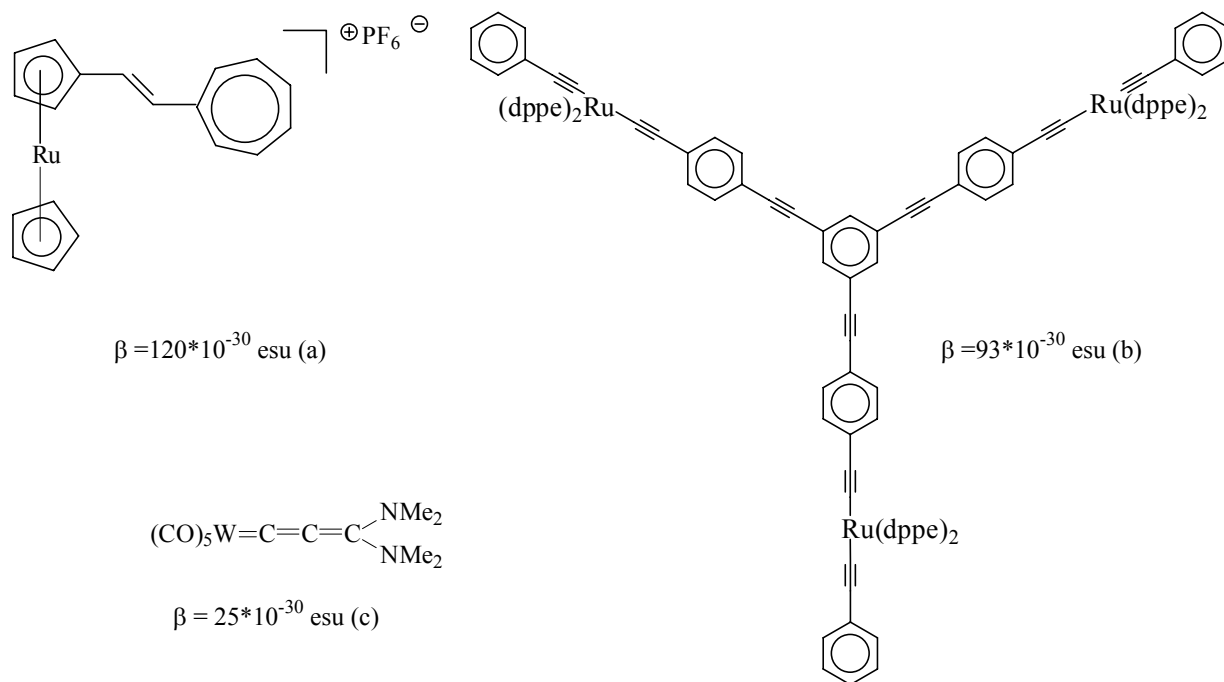


Abbildung 1.10: Organometallische NLO-Chromophore (a)^[45](b)^[46](c)^[47]

^[45] J. Heck, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 1217-1254

^[46] S. Hurst, M. Humphrey, T. Isoshima, K. Wostyn, I. Asselberghs, K. Clays, A. Persoons, M. Samoc, B. Luther-Davies *Organometallics*; **2002**, 21, 2024-2026

^[47] G. Roth, H. Fischer, T. Meyer-Friedrichsen, J. Heck, S. Houbrechts, A. Persoons, *Organometallics*, **1998**, 17, 1511-1516

2 Zielsetzung

Seit langen beschäftigt man sich in der Arbeitsgruppe von Prof. Heck mit der Darstellung und Untersuchung von organometallischen Verbindungen als NLO-Chromophore. Im Mittelpunkt dieser Arbeiten steht Sesquifulvalen als organisches Ligandsystem. Deren Untersuchung von *H. Brussaard* begonnen wurde.^[48]

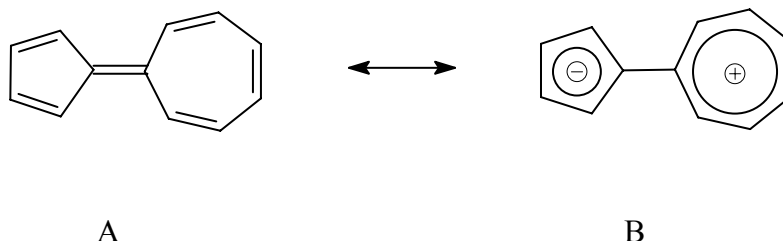


Abbildung 2.1: Mesomere Grenzstrukturen von Sesquifulvalen

Aus theoretischen Arbeiten von *Morley* ist bekannt, dass Sesquifulvalen selbst eine NLO-Aktivität zeigen sollte.^[49] Die Ursache dafür liegt in einem Polaritätsunterschied zwischen dem Grundzustand und dem angeregtem Zustand. Die Bindungsverhältnisse im Sesquifulvalen lassen sich durch zwei mesomere Grenzformen beschreiben, die in Abbildung 2.1 gezeigt werden. Aufgrund des niedrigen Dipolmoments (2.1 D) sollte der Grundzustand eher durch Resonanzform A beschrieben werden, die Resonanzform B gibt vielmehr den angeregten Zustand wieder. Diese Annahme wird durch Berechnungen bestätigt. Aufgrund der hohen Reaktivität von Sesquifulvalen konnte der berechnete Wert der ersten Hyperpolarisierbarkeit β noch nicht experimentell bestätigt werden. Daher muss Sesquifulvalen stabilisiert werden. Dies kann durch Komplexierung an beiden Aromaten erfolgen.^[50]

In ersten Arbeiten wurden von *H. Brussaard* bimetallische Sesquifulvalenkomplexe untersucht.^[48] In diesen 1D-NLO-Chromophoren bildet z. B. eine Ferrocenyl-Gruppe die Elektronen-Donatoreinheit und ein kationischer Tropyliumring die Elektronenakzeptoreinheit.^[51]

^[48] H. Brussaard, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1995**

^[49] J. O. Morley, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7660-7663

^[50] M. Cais, A. Eisenstadt, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5468-5476

^[51] 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

In der Folgezeit wurde eine Reihe weiterer Synthesen zur Darstellung solcher organometallischen Verbindungen entwickelt. *H. Wong* entwickelte Synthesen zur Verlängerung der π -Brücke zwischen Donator und Akzeptor durch Einfügen von Thiophen- und Ethylen-einheiten, dadurch kann das Dipolmoment vergrößert werden. Nach dem Zwei-Niveau-Modell sollte dies zu einer Vergrößerung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β führen^{[52][53]}.

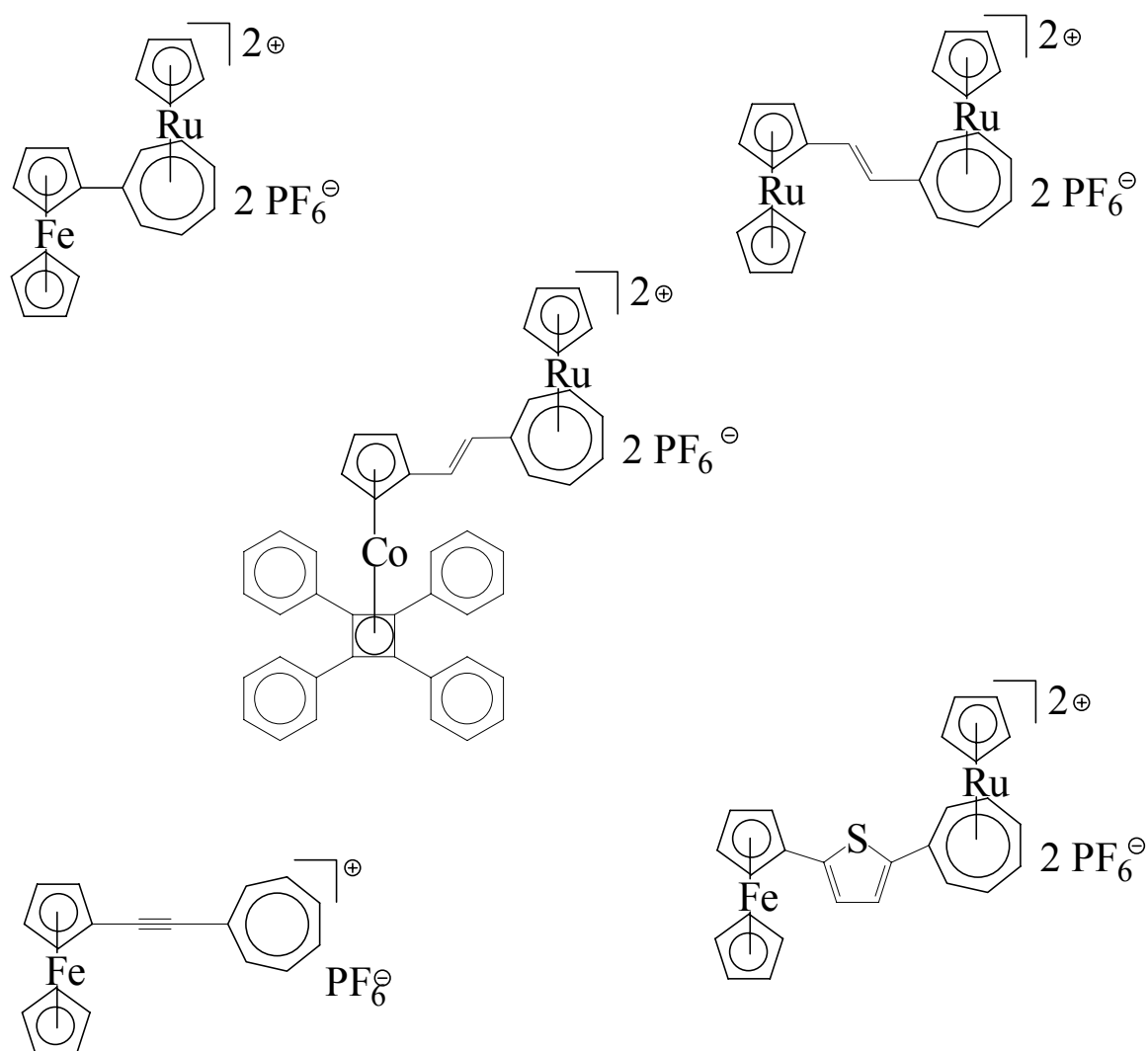


Abbildung 2.2: Beispiele für metallocenyllierte Tropyliumderivate aus der Arbeitsgruppe Heck^[45]

Die Donatorstärke wurde durch Austausch von Ferrocen gegen Ruthenocen weiter variiert. Durch Koordination eines $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ -Fragments an den kationischen Tropyliumring konnte die Akzeptorstärke erhöht werden.

^[52] H. Wong, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1998**

^[53] U. Hagenau, J. Heck, E. Hendrickx, A. Persoons, T. Schuld, H. Wong, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7863-7866

Eine Variation der Akzeptorstärke erfolgte durch Koordination von $\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+$ bzw. $\text{Cr}(\text{CO})_3$. In den Arbeiten von *T. Meyer-Friedrichsen* wurden unter anderem kationische Borabenzolkomplexe entwickelt, die häufig gegenüber Luft und Feuchtigkeit inert sind.^{[54][55]} Als neuartige Sandwich Donatoreinheiten wurden von *S. Dabek* (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -tetraphenylcyclobutadien)cobalt-Einheiten eingeführt.^{[56][57]} Einige Beispiele für solche 1D-NLO-Chromophore werden in Abbildung 2.2 gezeigt. Es wurden auch organometallische Verbindungen hergestellt, in denen die elektronischen Wechselwirkung nicht über ein konjugiertes π -System, sondern über den Raum erfolgen sollte.^[58] Die bisher synthetisierten und untersuchten sesquifulvalenartigen NLO-Chromophore gehören ausnahmslos der Klasse der dipolaren 1D-NLO-Chromophore an. In jüngerer Zeit sind überwiegend organische Moleküle als 2D-NLO-Chromophore und nur wenige organometallische Verbindungen beschrieben, 3D-NLO-Chromophore wurden bisher nur postuliert.^{[59][60][61]}

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Synthese organometallischer 2D- und 3D-NLO-Chromophore. In der Fortführung der Arbeiten von *Brussaard*, *Wong* und *Meyer-Friedrichsen*, sollen sesquifulvalenartige Komplexe als Modellverbindungen für organometallische 2D-NLO-Chromophore dienen. Das delokalisierte π -System wird in diesen Verbindungen von dem aromatischen, kationischen Tropyliumring gebildet, der in 1,3,5-Position mit unterschiedlichen Elektronendonatoren substituiert werden soll.

Als Elektronendonatoren kommen luft- und feuchtigkeitsstabile Ferrocen- und Ruthenocengruppen in Frage. Durch die Koordination einer weiteren Elektronenakzeptorgruppe ML^+ an den Tropyliumring der sesquifulvalenartigen 2D-NLO-Chromophore soll senkrecht zum delokalisierten π -System ein Dipolmoment induzieren werden, um dann zu organometallischen sesquifulvalenartigen 3D-NLO-Chromophoren zu gelangen (Abbildung 2.3).

^[54] T. Mayer Friedrichsen, *Dissertation*, Universität Hamburg, **1999**

^[55] U. Behrens, T. Meyer-Friedrichsen, J. Heck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1421-1430

^[56] S. Dabek, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2001**

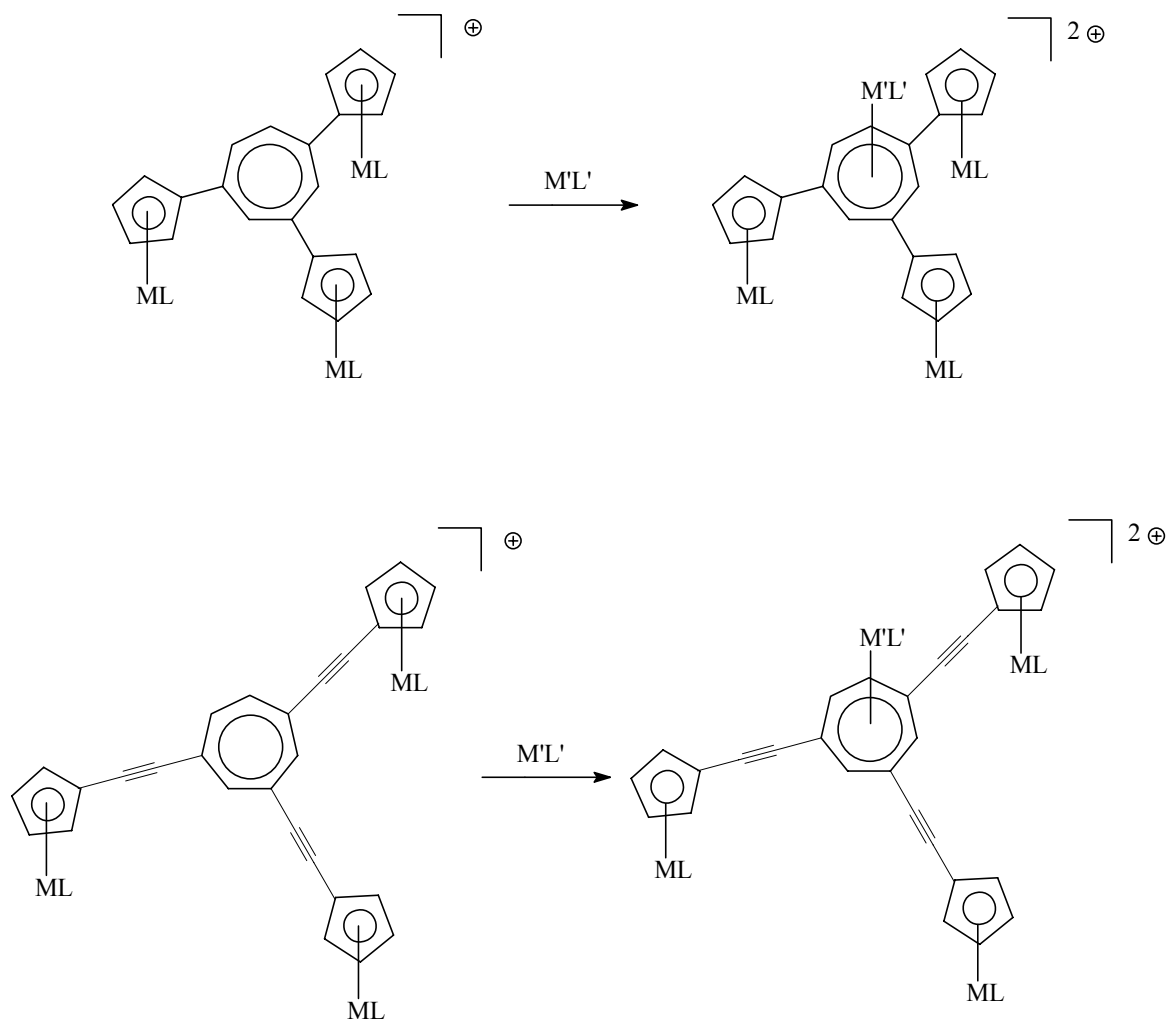
^[57] J. Heck, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 1217-1254

^[58] M. Malessa, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2001**

^[59] J. J. Wolff, F. Siegler, R. Matschiner, R. Wortmann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1494-1498

^[60] R. Wortmann, C. Glania, P. Krämer, R. Matschiner, J. J. Wolff, S. Kraft, B. Treptow, E. Barbu, D. Längle, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1765-1773

^[61] T. Verbiest, K. Clays, C. Samyn, J. J. Wolff, D. Reinhoudt, A. Persoons, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9320-9323



ML = FeC_5H_5 , RuC_5H_5 , $\text{ML}' = \text{RuC}_5\text{R}_5^+$, R = H, CH_3

Abbildung 2.3: Sesquifulvalenartige 2D- und 3D-NLO-Chromophore

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Erhöhung der Donatorstärke durch Einfügen einer zusätzlichen π -Brücke zwischen dem Metallocenylgruppen und den kationischen Tropyliumring. Als Brückenelement soll eine Ethinylgruppe dienen (Abbildung 2.3).

Auf den Weg zur Synthese der Tropyliumkomplexe sind die entsprechenden Benzolderivate zu präparieren. Da diese an 1,3,5-Position mit Metallocenylgruppen substituiert sind, weisen sie ein delokalisiertes π -System mit gemittelter dreizähliger Symmetrie auf und sind damit organisch substituierten Benzolderivaten vergleichbar, die als 2D-NLO-Chromophore beschrieben sind.^{[62][26]} Darum sollen die organometallischen Benzolderivate ebenfalls als 2D- und 3D-NLO-Chromophore untersucht werden. Der elektronenziehende Charakter soll dann durch kationische Komplexbildung verstärkt werden.

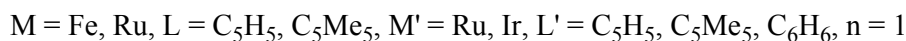
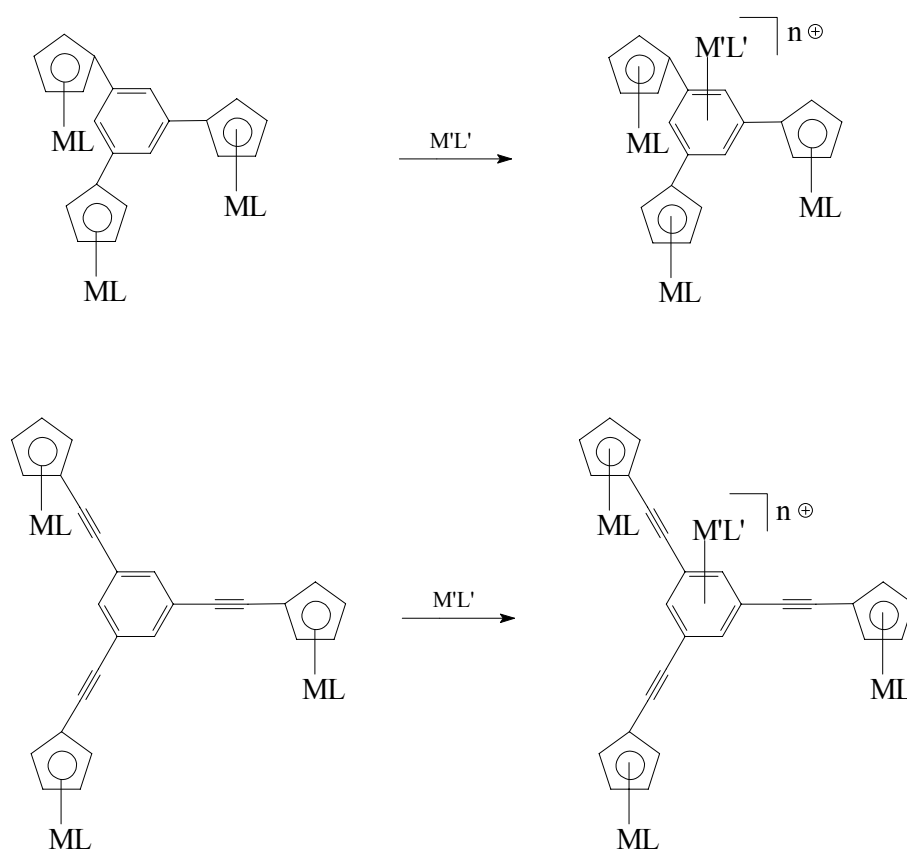


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Benzolkomplexe

Dabei soll auch studiert werden, inwieweit sich eine zusätzliche π -Brücke zwischen dem Benzolring und dem Metallocensubstituenten auf das nichtlinear optische Verhalten dieser Komplexe auswirkt (Abbildung 2.4).

^[62] J. J. Wolff, F. Siegler, R. Matschiner, R. Wortmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1494-1498

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl von organischen und organometallischen Molekülen mit dendritischer Struktur synthetisiert. Diese Verbindungen zeigen zum Teil große nichtlinear optische Effekte erster und zweiter Ordnung.^{[46][31][63][64][65]}

In einem weiteren Teil dieser Arbeit soll in Erweiterung der oben beschriebenen 1,3,5-substituierten-Aromaten-Chemie versucht werden, Vorstufen dendritischer organometallischer Komplexe zu synthetisieren, die als zentrales Element einen Benzolring besitzen, von dem dann sternförmig Ketten von ferrocenylierten Benzoleinheiten ausgehen sollen (Abbildung 2.5).

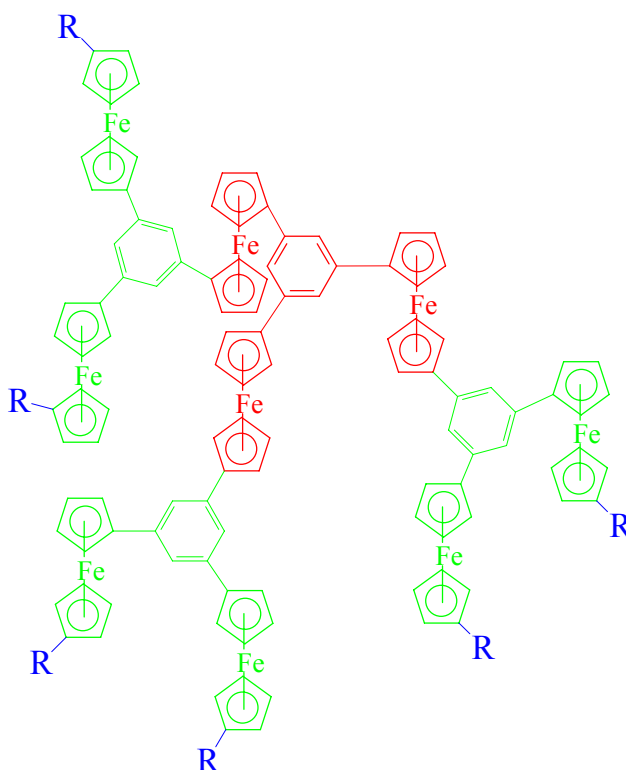


Abbildung 2.5: Dendritischer organometallischer NLO-Chromophor 1. Generation

^[63] J. P. Morall, C. E. Powell, R. Stranger, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, G. A. Heath, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 670, 248-255

^[64] S. K. Hurst, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, *Organometallics* **2002**, 21, 2353-2355

^[65] C. E. Powell, J. P. Morrall, S. A. Ward, M. P. Cifuentes, E. G. A. Notaras, M. Samoc, M. G. Humphrey, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 12234-12235

Der zweite Teil dieser Arbeit behandelt die Bestimmung der nichtlinear optischen Eigenschaften mit Hilfe der Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS).^{[66][67]} Diese Methode bietet den Vorteil gegenüber der „Electric Field-Induced Second-Harmonic Generation“ (EFISH)-Methode, dass kein externes elektrisches Feld nötig ist und somit auch geladene, kationische und unpolare Verbindungen untersucht werden können. Also auch unpolare 2D-NLO-Chromophore. Dabei soll im Nanosekunden HRS-Experiment bei 1064 nm sowie im erweiterten Versuchsaufbau bei 1500 nm gemessen werden. Die Anwendung der Femtosekunden-Laser Technik zur Bestimmung der NLO-Aktivität, die von *Persoons und Mitarbeiter* entwickelt wurde, soll in einem Forschungsaufenthalt an der Katholischen Universität Leuven Belgien angewendet werden.^{[68][69][70][71]}

^[66] K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2980-2983

^[67] E. Hendrickx, K. Clays, A. Persoons, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 675-683

^[68] G. Olbrechts, R. Strobbe, K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, *69*, 2233-2241

^[69] G. Olbrechts, K. Clays, *J. Opt. Soc. Am. B* **2000**, *11*, 1867-1873

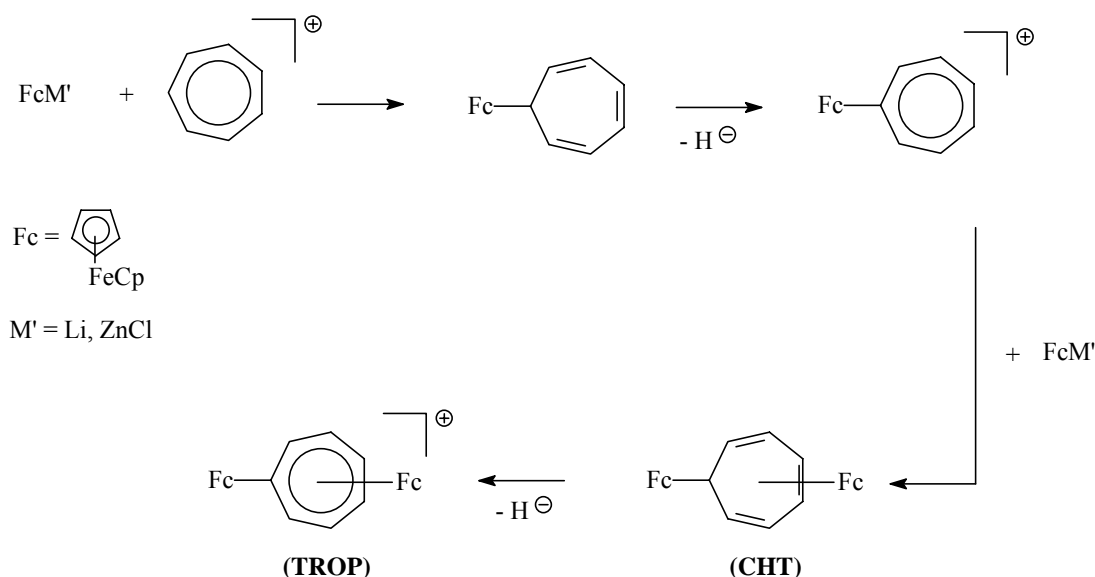
^[70] G. Olbrechts, *Dissertation*, Katholische Universität Leuven, **2000**

^[71] K. Wostyn, K. Binnemans, K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, *72*, 3215-3220

3 Synthesen

3.1 Mehrfach ferrocenylierte Tropyliumderivate

Eine Zielsetzung dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung mehrfach metallocenylierter Tropyliumkomplexe, um diese bezüglich der NLO-Aktivität zu untersuchen. In einführender Arbeit wurden mehrfach metallocenylierte Tropyliumderivate in einer mehrfach wiederholten zweistufigen Reaktionsfolge erhalten. Addition eines Metallocenylanion an ein Tropyliumkation führte zu metallocenyliertem Cycloheptatrien; die anschließende Hydridabstraktion lieferte dann ein metallocenyliertes Tropyliumderivate. (Schema 1).^[72]



Schema 1: Reaktionsfolge zur Darstellung mehrfach ferrocenylierter Tropyliumkationen nach dem iterativen Verfahren

Die Addition eines zweiten Ferrocens an ein ferrocenyliertes Tropyliumkation erfolgt auf die gleiche Weise und führte zu einem Gemisch aus dem 1,2-, 1,3- und 1,4-Bisferrocenylcycloheptatrien, deren Trennung mit chromatographischen Methoden nicht möglich war.^[73]

Das Gemisch der 1,2-, 1,3- und 1,4-bisferrocenylierten Tropyliumkationen, die nach der Hydridabstraktion erhalten wurden, konnte durch fraktionierte Kristallisation nicht getrennt werden.^[72]

^[72] S. Steffens, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg, 2001

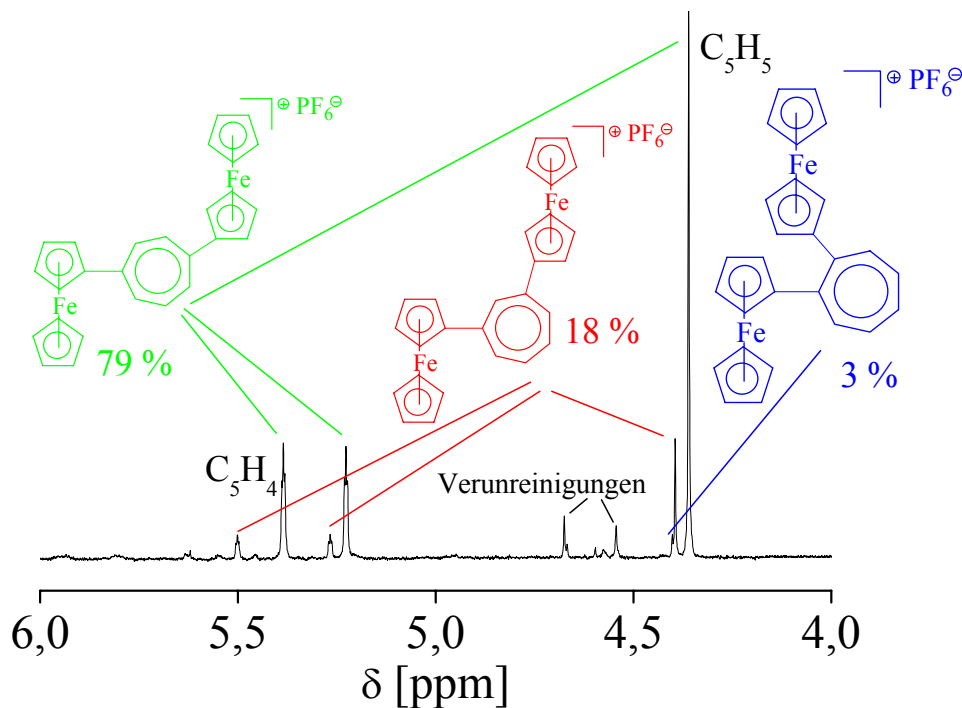


Abbildung 3.1: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Stellungsisomerengemisch der bisferrocenylierten Tropyliumkationen

Abbildung 3.1 zeigt einen Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktgemisches der bisferrocenylierten Tropyliumkationen **TROP**. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur der Bereich der Resonanzsignale der an den Ferrocenylgruppen gebundenen Protonen dargestellt.

Die Zuordnung der Signale der einzelnen Stellungsisomere erfolgte über die Resonanzsignale der an den kationischen Tropyliumring gebundenen Protonen.^[72] Die Zusammensetzung des Produktgemisches kann über die Intensitäten der Resonanzsignale der Protonen der unsubstituierten Cp-Ringe bestimmt werden. Danach liegt das 1,4-Isomer zu 79 %, das 1,3-Isomer zu 18 % und das 1,2-Isomer noch zu 3 % vor.

Diese Produktverteilung entspricht den Erwartungen über den sterischen Anspruch der zweiten Ferrocenylgruppe.

Während eine 1,3- und 1,4-Disubstitution für die Bildung einer trisferrocenylierten Tropyliumverbindung noch akzeptabel wäre, weil nur ein einzelnes Produkt entstehen kann, stellt die 1,2-Disubstitution ein Problem dar, weil die verschiedenen Regioisomere nicht von einander zu trennen sind.

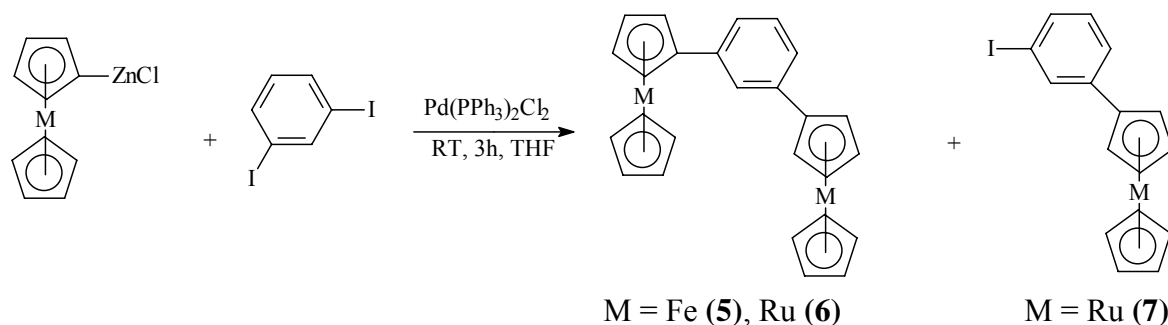
Eine Lösung des Problems, regioselektiv mehrfach ferrocenylierte Tropyliumderivate zu synthetisieren, könnte erreicht werden, wenn man von entsprechenden Benzolderivaten ausgeht und diese mit Diazomethan und anschließender Hydridabstraktion zu den entsprechenden Tropyliumverbindungen umwandelt.

3.2 Metallocenylbenzolderivate

Organometallische Benzolderivate eignen sich besonders als Bausteine für NLO-Chromophore. In Abhängigkeit vom Substitutionsmuster besitzen diese Verbindungen unterschiedliche Symmetrien, die zur Gestaltung der NLO-Chromophore genutzt werden können.

Durch Koordination einer Elektronenakzeptor-Gruppe (z. B. $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$) an mono- und 1,3-disubstituierten Benzolderivaten können dipolare NLO-Chromophore erhalten werden. Moleküle mit dreizähliger Symmetrie wie 1,3,5-trisubstituierte Benzolderivate, dienen dann zur Synthese von organometallischen 2D- und 3D-NLO-Chromophoren.

Die Trennung der beiden Reaktionsprodukte Ruthenocenyl-3-iodbenzol (**7**) und 1,3-Bisruthenocenylbenzol (**6**) erfolgt durch Sublimation im Vakuum. Der Komplex **6** wird in einer Ausbeute von 42 % erhalten, das gewünschte Produkt 1,3-Bisferrocenylbenzol (**5**) in 52 %iger Ausbeute.



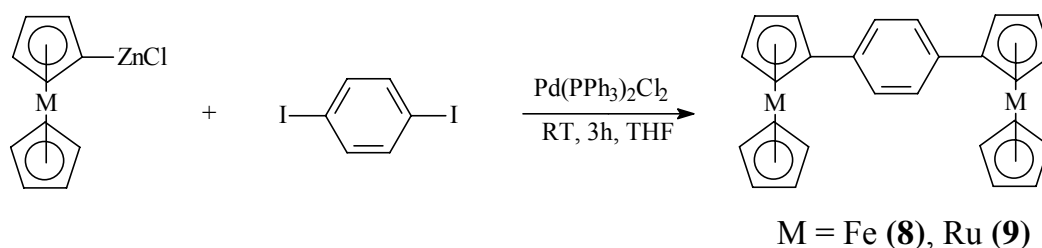
Schema 3: Synthese von 1,3-Bismetallocenylbenzol

3.2.3 1,4-Bismetallocenylierte Benzolderivate

Die Synthese von 1,4-Bisferrocenylbenzol (**8**) mit Hilfe der Negishi-Reaktion (Schema 4) ist ebenfalls von *Iyoda und Mitarbeiter* beschrieben.^[75] Das 1,4-bisruthenocenylierte Benzolderivat **9** konnte erstmals von *Sato und Mitarbeiter* synthetisiert werden.^[76] Diese Verbindung wurde in einer Suzuki-Miyaura-Reaktion dargestellt. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht in der Herstellung von Ruthenocenyldioxoborolan, das als zusätzliche Vorstufe hergestellt werden muss. Daher wird der Negishi-Reaktion der Vorzug gegeben, bei der die zusätzliche Vorstufe entfällt (Schema 4).

Die Auftrennung des Reaktionsgemisches ist aufwendiger als bei der Synthese von 1,3-Bisruthenocenylbenzol (**6**). Das im Überschuss eingesetzte Ruthenocen wird ebenfalls säulenchromatographisch abgetrennt, 1,4-Bisruthenocenylbenzol (**9**) kann erst nach mehrfacher Sublimation rein erhalten werden. Durch Anwendung der Negishi-Reaktion zur Darstellung der ruthenocenylierten Komplexe (**6**) und (**9**) entfällt die zusätzliche Vorstufe, die in der von *Sato und Mitarbeitern* beschriebenen Synthese nötig ist. Dies wird aber von dem grösseren Aufwand zur Reinigung kompensiert. Daher scheinen beide Synthesen zur Darstellung von 1,3- und 1,4-bisruthenocenylierten Benzolderivaten im gleicher Weise geeignet.

^[75] M. Iyoda, T. Kondo, T. Okabe, H. Matsuyama, S. Sasaki, Y. Kuwatani, *Chem. Lett.* **1997**, 35-36



Schema 4: Synthese von 1,4-Bismetallocenylbenzol

3.2.4 1,3,5-Trismetallocenylierte Benzolderivate

Bisher sind nur wenige Synthesen zum 1,3,5-Trisferrocenylbenzol (**13**) beschrieben. *Schlögl und Mitarbeiter* haben diese Verbindung erstmals in einer Cyclotrimerisierung von Ethinylferrocen erhalten.^[77] In dieser Reaktion wird nicht nur 1,3,5-Trisferrocenylbenzol (**13**) gebildet, sondern auch 1,2,4-Trisferrocenylbenzol, dessen Abtrennung aufwendig ist und erst 1997 mit Hilfe der präparativen HPLC-Technik gelang.^[78]

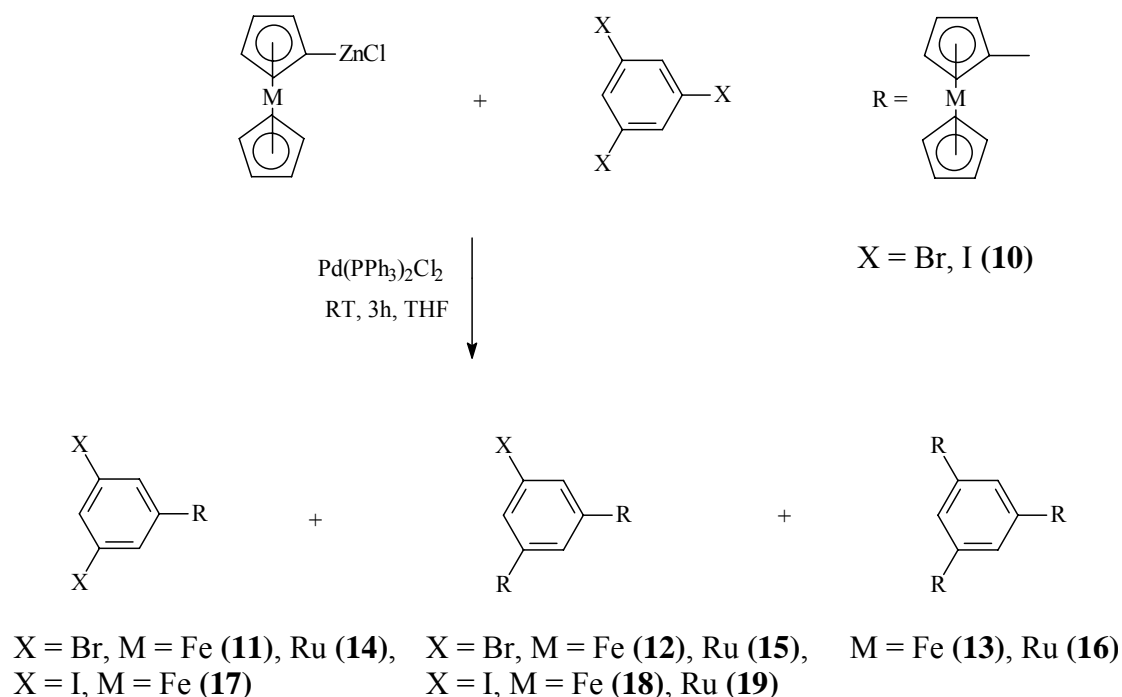
Eine weitere Möglichkeit zur Synthese 1,3,5-Trisferrocenylbenzol (**13**) stellt die Negishi-Kreuz-Kupplung dar, die wie bereits erwähnt von *Iyoda und Mitarbeiter* für eine Reihe von Benzolferrocenderivaten beschrieben wurde.^[75] In dieser Reaktion erfolgt eine Umsetzung von in-situ generierten Metallocenylzinkchlorid mit 1,3,5-Trihalogenbenzol unter Palladium-Katalyse (Schema 5). Von *Rosenblum und Mitarbeitern* wurde diese Synthese schon erfolgreich zur Übertragung von Metallocenylgruppen auf die *peri*-Position von Naphthalinderivaten angewendet.^[79]

^[76] M. Sato, G. Maruyama, A. Tanemura, *J. Organomett. Chem.* **2002**, 655, 23-30

^[77] K. Schlögl, H. Soukup, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 13, 1181-1184

^[78] P. Stepnicka, I. Cisarova, J. Sedlacek, J. Vohlidal, M. Polasek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1997**, 62, 1677-1584

^[79] R. D. A. Hudson, B. M. Foxman, M. Rosenblum, *Organometallics* **1999**, 18, 4098-4106.



Schema 5: Synthese von 1,3,5-Trisferrocenylbenzol (**13**) und 1,3,5-Trisruthenocenylbenzol (**16**)

In dieser Reaktion werden nicht nur die trisubstituierten Benzole **13** und **16** gebildet, sondern auch mono- und disubstituierte Produkte **11**, **14**, **12** und **15**. In der Literatur zur Darstellung von **13** über die Negishi-Reaktion wird ausschließlich über die Bildung der trisubstituierten Benzolderivat **13** berichtet, die Bildung von mono- und disubstituierten Produkten wird nicht erwähnt.^[75]

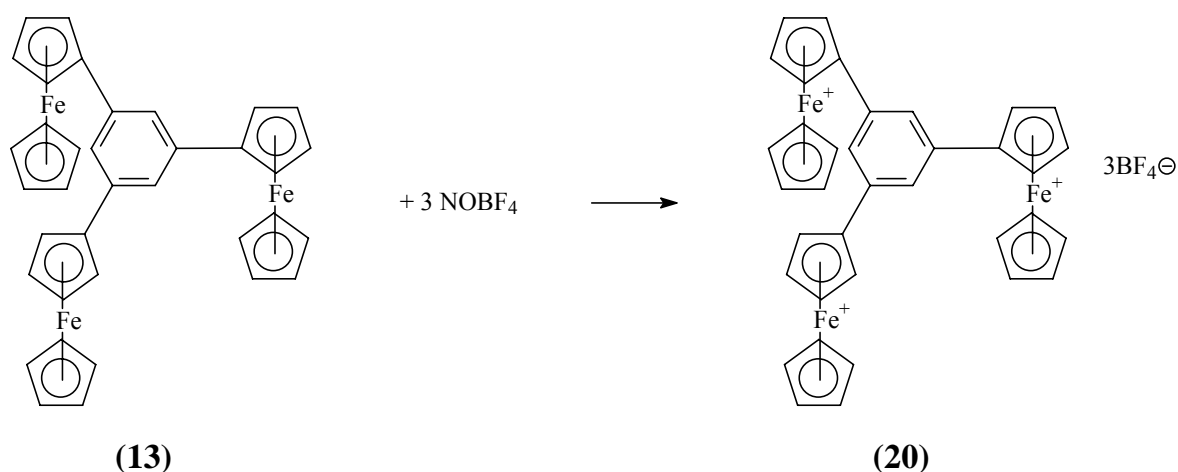
Es hat sich gezeigt, dass die Ausbeute der trismetalloceylierten Benzolderivate **13** und **16** durch Umsetzung der Metallocenylzinkchloride mit 1,3,5-Triiodbenzol (**10**) unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen deutlich gesteigert werden kann (Tabelle 3.1). Dieses Benzolderivat **10** ist nicht kommerziell zu erwerben und muss in einer Halogenaustauschreaktion am 1,3,5-Tribrombenzol hergestellt werden.^[80]

Die Auftrennung des Produktgemisches der metallocenylierten Benzolderivate erfolgt, nach wässriger Aufarbeitung, säulenchromatographisch am neutralen Aluminiumoxid.

Tabelle 3.1: Ausbeuten der metallocenylierten Benzolderivate bei Umsetzung von Metallocenylzinkchlorid mit 1,3,5-Trihalogenbenzol

Halogen	Ausbeute der Produkte [%]					
	11, 17	14	12, 18	15, 19	13	16
X = Br	16	42	47	45	35	13
X = I	12	-	21	41	67	40

Die Oxidation des Eisenatoms in Ferrocen, führt zum Ferroceniumkation, in dem Eisen in der Oxidationsstufe +3 vorliegt.^[81] Aufgrund der positiven Ladung, besitzt es dann eine Elektronenakzeptorfunktion. Die Oxidation kann elektrochemisch oder chemisch erfolgen. Durch chemische Oxidation von 1,3,5-Trisferrocenylbenzol (**13**) mit NOBF_4 wird ein elektronenakzeptor-funktionalisiertes trikationisches Benzolderivat **20** als 2D-NLO-Chromophor erhalten (Schema 6).



Schema 6: Oxidation von 1,3,5-Trisferrocenylbenzol (**20**)

^[80] U. Schöberl, T. F. Magnera, R. M. Harrison, F. Fleischer, J. L. Pflug, P. F. H. Schwab, X. Meng, D. Lipiak, C. Noll, V. S. Allured, T. Rudalevig, S. Lee, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3907-3917.

^[81] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, 101. Auflage, **1995**

3.3 Metallocenylethindiybenzol-Verbindungen

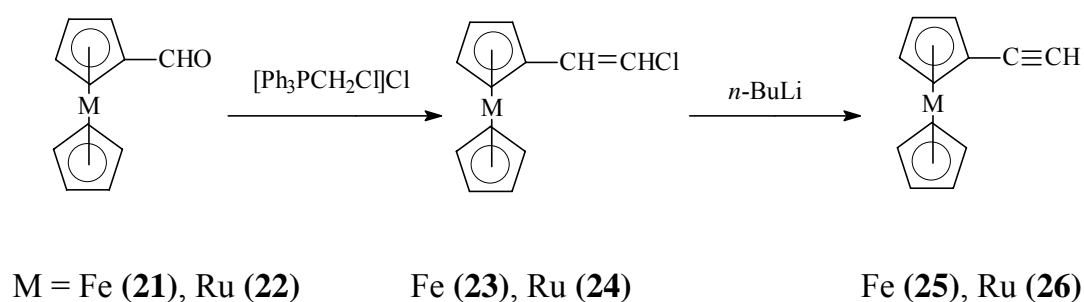
3.3.1 Ethinylmetallocene als Vorstufen zu Metallocenylethindiybenzole

Ethinylmetallocene eignen sich als Bausteine für NLO-Chromophore mit zusätzlicher π -Brücke zwischen dem Metallocen und der Elektronenakzeptorgruppe. Die zusätzliche Dreifachbindung sorgt für ein ausgeprägtes π -Elektronensystem, wodurch die Polarisierbarkeit der Moleküle verbessert wird.

Ethinylmetallocen kann in einer zweistufigen Reaktionsfolge, ausgehend vom Formylmetallocen in einer Wittig-Reaktion mit anschließender Eliminierung erhalten werden (Schema 7). Die Ausgangsverbindungen Formylferrocen (**21**) und Formylruthenocen (**22**) können in einer Vilsmeier-Formylierung ausgehend vom Metallocen erhalten werden.^[82] Eine andere Möglichkeit bietet die Lithiierung des Metallocens mit anschließender Umsetzung mit Dimethylformamid und Zersetzung des Zwischenprodukts mit Wasser.^[83]

Ethinylruthenocen (**26**) kann auch ausgehend vom Acetylruthenocen direkt durch Umsetzung mit Phosphorylchlorid und Natriumacetat erhalten werden.^[84]

Die Darstellung von Formylferrocen (**21**) erfolgt in einer Vilsmeier-Reaktion. Zur Darstellung von Formylruthenocen (**22**) wird eine Synthese über Lithioruthenocen angewendet, da so die Ausbeuten höher ausfallen (Formylferrocen über Vilsmeier-Reaktion 40 %, Formylruthenocen über Lithiierung 74 %).



Schema 7: Synthese der Ethinylmetallocene

^[82] H. Schottenberger, J. Lukassser, E. Reichel, A. G. Müller, G. Steiner, H. Kopacka, K. Wurst, K. H. Ongania, K. Kirchner, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 558-576

^[83] R. Sanders, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 512, 219-224

^[84] S. Top, H. El Hafa, A. Vessieres, M. Huche, J. Vaissermann, G. Jaouen, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 5241-5249

In der Literatur ist beschrieben, dass die Umsetzung von Formylferrocen (**21**), in einer Wittig-Reaktion mit (Chlormethyl)triphenylphosphoniumchlorid und Kalium-*tert*-Buthylat als Hilfsbase zu Chloro(ferrocenyl)ethen führt.^[85] Dabei werden beide möglichen Stereoisomere des substituierten Ethens erhalten. In der Übertragung dieser Reaktion auf die Ruthenium-Verbindung **22** wird Chlororuthenocenylethen (**24**) in einer Ausbeute von 96 % erhalten, die der Ausbeute der Eisenverbindung **23** vergleichbar ist (95 %).

In der nächsten Stufe der Synthese wird Ethinylmetallocen in einer Dehydrochlorierung der Chlorometallocenylethen-Verbindungen **23** und **24** erhalten.^[86]

Bisher sind wenige Publikationen zur Synthese von Ethinylruthenocen (**26**) erschienen.^{[84][87][88]}

Diese für Ruthenocen neuartige Synthesefolge liefert Ethinylruthenocen (**26**) in einer nur dreistufigen Reaktion in einer Ausbeute von 42 %, bezogen auf das Eingangs eingesetzte Ruthenocen. Im Vergleich dazu liefert die vom *Jaouen und Mitarbeitern* beschriebene Synthese Ethinylruthenocen (**26**) nur in einer Ausbeute von 14 % bezogen auf Ruthenocen.

3.3.2 1,3,5-Tris(ferrocenylethindiyl)benzol unter Anwendung der Sonogashira-Kupplung

Bisher ist nur eine Synthese von 1,3,5-Tris(ferrocenylethindiyl)benzol (**27**) in der Literatur beschrieben.^{[89][90]} *Jutzi und Mitarbeitern* ist es gelungen 1,3,5-Tris(1'-5'-Pentamethylferrocenylethindiyl)benzol in einer Sonogashira-Reaktion von **10** mit dem entsprechenden Ferrocenderivat zu erhalten.^[91] Von *Schwarzhan und Mitarbeiter* ist die Synthese von 1,3,5-Tris(ferrocenylethindiyl)benzol (**27**) in einer Sonogashira-Kreuz-Kupplungs-Reaktion zwischen 1,3,5-Tribrombenzol und Ethinylferrocen (**25**) beschrieben. Als Katalysatorvorstufe wurde Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid verwendet, als Cokatalysator wurde Kupfer(I)iodid zugesetzt. Nach einer Reaktionsdauer von sechs Tagen im siedenden Diisopropylamin wurde **27** in einer Ausbeute von 94 % erhalten.

^[85] G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory, W. Drischel, *Chemische Berichte*, **1966**, *99*, 689-675

^[86] J. G. Rodriguez, A. Onate, R. M. Martin-Villamil, I. Fonseca, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 71-76

^[87] O. Hofer, K. Schlögl, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13*, 443-456

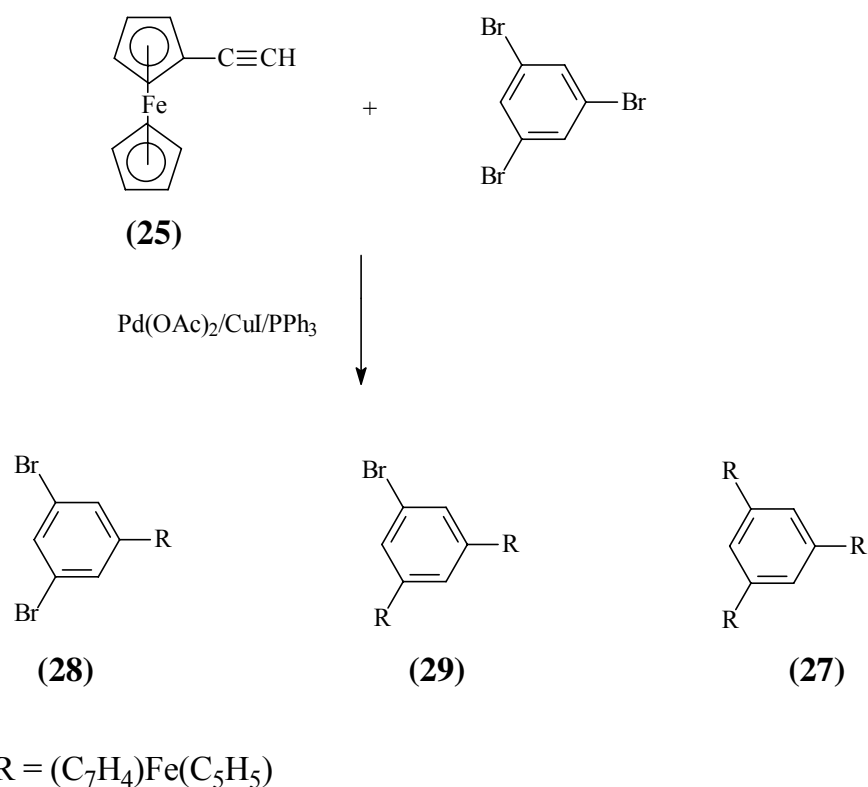
^[88] M. Buchmeister, H. Schottenberger, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 457-464

^[89] H. Fink, N. J. Long, A. J. Martin, G. Opromolla, A. J. P. White, D. J. Williams, P. Zanello, *Organometallics* **1997**, *16*, 2646-2650

^[90] J. Polin, H. Schottenberger, K. E. Schwarzhan, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51 b*, 1683-1690

^[91] P. Jutzi, B. Kleinebckel, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 573-576

Zanello und Mitarbeiter wendeten zur Darstellung von 1,3,5-Tris(ferrocenylethindiy)benzol (**27**) ebenfalls die Sonogashira-Reaktion an (Schema 8). Im Unterschied zu der oben beschriebenen Synthese wurden von ihnen Palladiumacetat und Triphenylphosphan als katalytisches System eingesetzt. Zuerst wurde eine Stunde bei Raumtemperatur und anschließend zwei Stunden in der Siedehitze gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie am neutralen Aluminiumoxid mit *n*-Hexan / Dichlormethan (4:1) wurde monosubstituiertes Dibrombenzol **28** (36 %), disubstituiertes Brombenzol **29** (36 %) und das trisubstituierte Produkt **27** (12 %) erhalten.



Schema 8: Reaktion zur Synthese von **27** nach *Zanello und Mitarbeiter*

Die Synthese von 1,3,5-Tris(ferrocenylethindiy)benzol (**27**) wurde zunächst sowohl nach der von *Zanello*, als auch nach der von *Schwarzhans und Mitarbeitern* beschriebenen Reaktion durchgeführt. In beiden Fällen wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine ähnliche Produktverteilung beobachtet wie sie von *Zanello und Mitarbeiter* beschrieben wird. Auch längere Reaktionsdauern, wie sie von *Schwarzhans und Mitarbeiter* angewendet wurden, verändern die Produktverteilung nur unwesentlich. Auch die Verwendung von Tetrakis(bis-triphenylphosphin)palladium(0) führt zu keiner Veränderung der Produktverteilung.

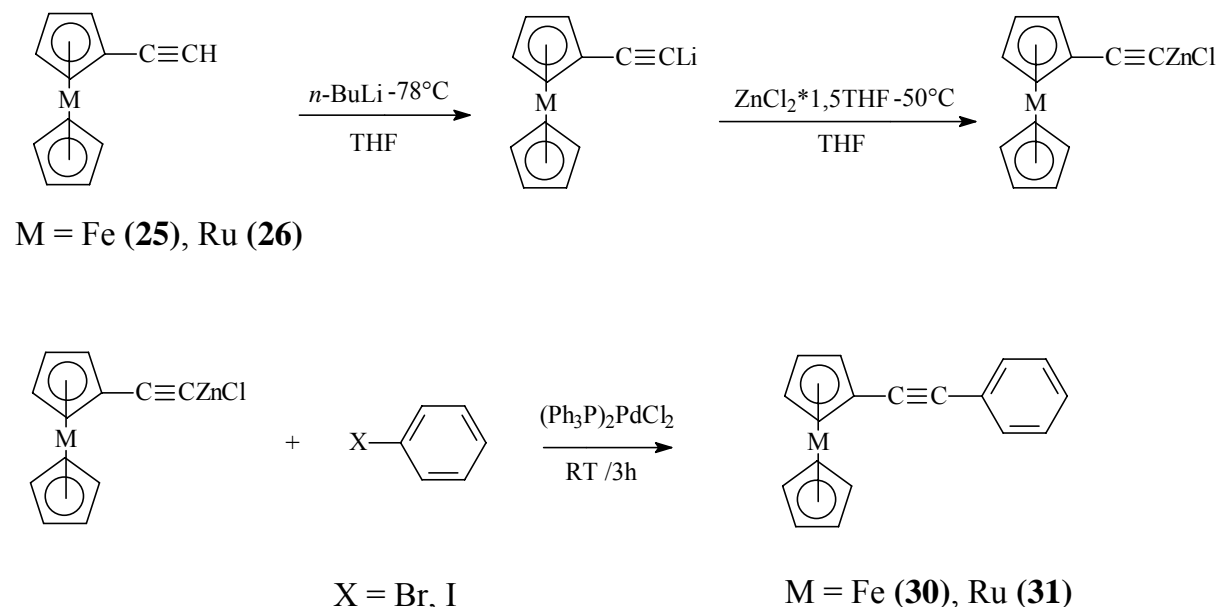
Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, mit CDCl_3 als Lösungsmittel und einer Messfrequenz von 200 MHz, zeigen die Produkte sehr ähnliche chemische Verschiebungen, so dass sich die Signale stark überlagern. Bei Verwendung von $[\text{D}_6]$ Benzol als Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie weisen die Produkte immer noch sehr ähnliche chemische Verschiebungen auf und überlagern sich noch deutlich. Durch die Wahl einer höheren Messfrequenz im NMR-Experiment kann eine höhere spektrale Auflösung erhalten werden, so dass erst in $[\text{D}_6]$ Benzol und bei einer Messfrequenz von mindestens 400 MHz eine ausreichende Auflösung erhalten wird, die eine genaue Identifizierung der Produkte ermöglicht.

Eine säulenchromatographische Trennung der Produktgemische, im präparativ sinnvollen Maßstab hat sich unter den gewählten Bedingungen als nicht möglich erwiesen. Auch eine Variation des Eluens führt nicht zu dem gewünschten Erfolg. Es hat sich gezeigt, dass eine fraktionierten Kristallisation ebenfalls nicht zum Erfolg führt. Daher muss nach einer Synthese gesucht werden, in der **27** quantitativ erhalten wird.

3.3.3 Metallocenylethindiybenzol-Derivate unter Anwendung der Negishi-Kupplung

Wie sich gezeigt hat, scheint die Sonogashira-Reaktion ungeeignet zur Darstellung von 1,3,5-Tris(ferrocenylethindiy)benzol (**27**). Die Negishi-Kreuz-Kupplungs-Reaktion ist eine sehr universell anwendbare Reaktion zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen.^[92] Daher wird versucht, diese Reaktion auch auf die Synthese von Metallocenylethindiybenzol zu übertragen. Als Modellverbindungen zur Reaktionsoptimierung dienen mono- und bis(ethindiy)metallocenylsubstituierte Benzolderivate.

Die Reaktion von *n*-Butyllithium mit Ethinylmetallocen bei -78°C in Tetrahydrofuran führt zur Deprotonierung des Ethins. Ohne Isolierung des lithiierten Metallocenylethins kann bei ca. -50°C in einer Metallaustauschreaktion mit $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,5\text{THF}$ Metallocenylethindiyzinkchlorid erhalten werden, das dann mit dem entsprechenden Halogenbenzol und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid als Katalysatorvorstufe umgesetzt wird. In Schema 9 wird diese neuartige Reaktion für die Darstellung von mono Metallocenylethindiybenzol gezeigt.



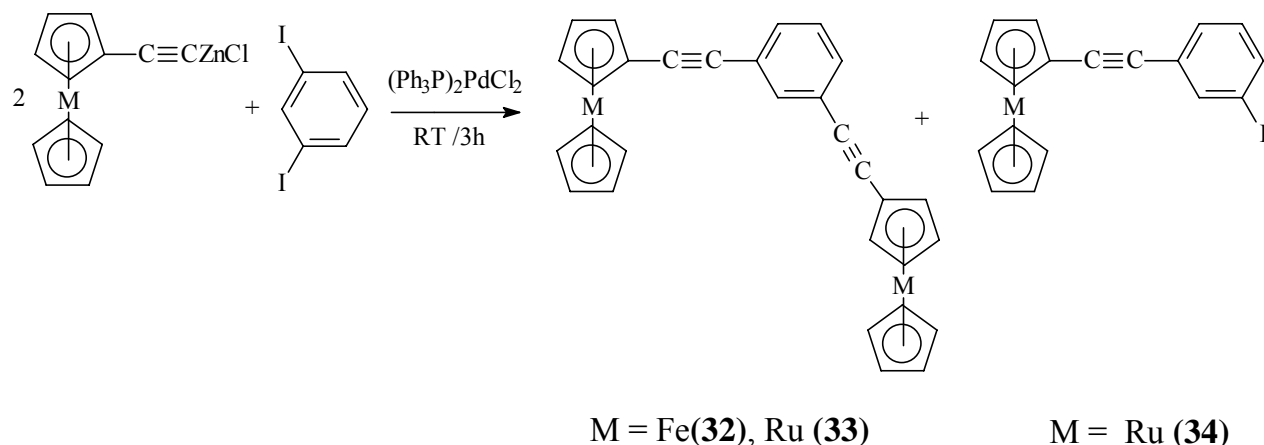
Schema 9: Negishi-Kupplung von Ethinylmetallocen mit Monohalogenbenzol

^[92] F. Diedrich, P. J. Stang, *Metal-catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**

Die Untersuchungen der Rohprodukte mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigen, dass bei der Reaktion von **(25)** mit Brombenzol keine nennenswerte Umsetzung stattgefunden hat (Ausbeute $< 1\%$). Die Umsetzung von **25** mit Iodbenzol zu Ferrocenylethindiylnzol (**30**) verläuft nahezu quantitativ. Nach Säulenchromatographie wird Ferrocenylethindiylnzol (**30**) in einer Ausbeuten von $97,5\%$ erhalten.

Auch Ruthenocenylethindiylnzol (**31**) wird in der Negishi-Reaktion von **26** mit Iodbenzol in einer Ausbeuten von 88% erhalten.

Die Negishi-Kupplung von Ethynylferrocen (**25**) mit 1,3-Diiodbenzol, unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen führt zu einer vergleichbaren Ausbeute. 1,3-Bis(ferrocenylethindiylnzol) (**32**) wird in einer Ausbeute von $97,5\%$ erhalten (Schema 10).

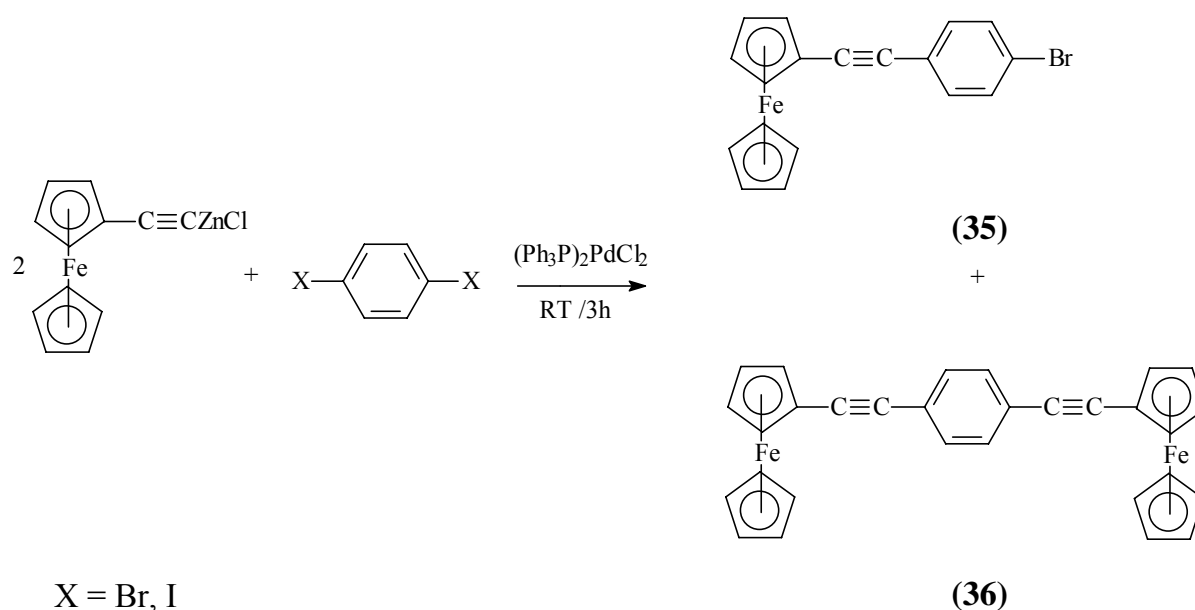


Schema 10: Negishi-Kupplung von Ethynylmetallocenen mit 1,3-Diiodbenzol

Die Negishi-Reaktion mit der analogen Rutheniumverbindung **26** liefert nach Entfernung von Ethynylruthenocen (**26**) durch Sublimation im Vakuum Ruthenocenylethindiyln-3-iodbenzol (**34**) in einer Ausbeute von 70% . Die Bildung des disubstituierten Benzolderivats **33** kann nur in Spuren in dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts detektiert werden. Eine mögliche Erklärung dieses Reaktionsverlauf könnte die schlechte Löslichkeit von **34** in Tetrahydrofuran darstellen. Nach dessen Bildung fällt das Produkt als Feststoff aus und steht so einer weiteren Reaktion zum disubstituierten Benzolderivat nur noch im sehr geringen Maße zur Verfügung.

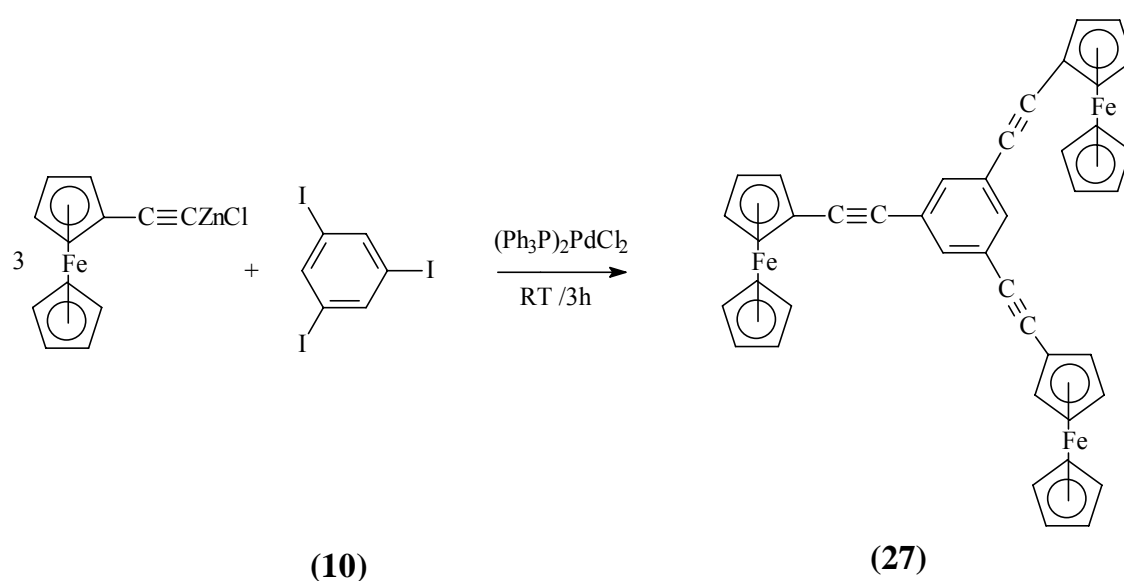
Ein ähnliches Ergebnis wie in der Negishi-Reaktion von **25** mit Brombenzol liefert die analoge Reaktion mit 1,4-Dibrombenzol. Die Produktverteilung kann aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren über die Integralverhältnisse der Protonen der substituierten Cp-Ringe bestimmt werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts, ist Ethynylferrocen (**25**) in einem Anteil von 92,5 % zu erkennen. Ferrocenylethindiy-4-brombenzol (**35**) ist zu 1,5 % vorhanden, das disubstituierte Benzolderivat 1,4-Bis(ferrocenylethindiy)benzol (**36**) ist zu 6 % in im Rohprodukt vorhanden.

Wie auch schon die Umsetzung von **25** mit monohalogeniertem Benzol und 1,3-Dihalogeniertem Benzol gezeigt hat, kann auch in diesem Fall die Ausbeute des bis-metallocenylierten Benzolderivats bei Verwendung von 1,4-Diodbenzol drastisch gesteigert werden (Tabelle 3.2). Die Umsetzung von Ethynylferrocen (**25**) liefert das disubstituierte Produkt **36** in einer Ausbeute von 95 % bezogen auf das im Unterschuss eingesetzte Iodbenzol (Schema 11).



Schema 11: Negishi-Kupplung von Ethynylferrocen (**25**) mit 1,4-Dibromobenzol

Die Umsetzung von 3,3 Äquivalenten Ethynylferrocen (**25**) mit 1,3,5-Triiodbenzol (**10**) in der Negishi-Kreuz-Kupplung (Schema 12), unter den in der Reaktion von **25** mit Monohalogenbenzol beschriebenen Bedingungen, liefert nahezu quantitativ 1,3,5-Tris(ferrocenylethindyl)benzol (**27**). Die in der Sonogashira-Reaktion beschriebenen mono- und disubstituierten Benzolderivate können unter diesen Reaktionsbedingungen nicht beobachtet werden. Mit dieser Synthese ist ein Weg gefunden worden, um das 1,3,5-trisferrocenylierte Benzolderivat **27** nahezu quantitativ und ohne nennenswerte Bildung der Nebenprodukte **28** und **29** zu erhalten (Tabelle 3.2).



Schema 12: Negishi-Kupplung von Ethynylferrocen (**25**) mit 1,3,5-Triiodbenzol (**10**)

Tabelle 3.2: Ausbeuten zur Synthese von Ferrocenylethindylbenzol-Derivate über die Negishi-Reaktion

		Ausbeute [%]					
Edukt							
Produkte	30	35	36	36	32	27	
	1	97,5	1,5	6	95	97,5	> 95

Alle Reaktionen wurden bei Raumtemperatur und in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel durchgeführt, als Katalysatorvorstufe wurde Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid verwendet. Die Reaktionen wurden nach drei Stunden Reaktionsdauer durch Filtration beendet. Unter Verwendung von Iodbenzolderivaten können verschiedene Ferrocenylethindiyllbenzolderivate in hervorragenden Ausbeuten erhalten werden. Diese Komplexe sind als Vorstufen für die Synthese von verschiedenen Molekülen interessant (z. B. dendritische NLO-Chromophore). Mit dieser Reaktion ist ein Weg gefunden worden, um solche Verbindungen mit geringen präparativen Aufwand in nahezu quantitativ zu erhalten.

3.4 Metallocenyllierte Tropyliumkationen

Aufbauend auf bisherigen Arbeiten sollen mehrfach regioselektiv metallocenyllierte Tropyliumkationen als Modellverbindungen für 2D- und 3D-NLO-Chromophore mit Sesquifulvalenstruktur dargestellt und ihre NLO-Eigenschaften untersucht werden.^{[53][57]} Es hat sich gezeigt, dass ein stufenweiser Aufbau solcher Komplexe nicht zum gewünschten Ziel führt.^[72] In der organischen Chemie wird seit langem die Möglichkeit zur Ringerweiterung von substituierten Benzolderivaten zu Cycloheptatrienverbindungen durch Carbeninsertion genutzt.^{[93][94]} Seit kurzem wurde die Kupferbromid-katalysierte Ringerweiterung mit Diazomethan auf Benzolderivate angewendet, die selbst mit sperrigen organischen Substituenten versehen waren.^{[95][96]} Es scheint daher naheliegend auf diesem Weg auch selektiv 1,3,5-trismetallocenyllierte Cycloheptatriene erhalten zu können.

Zur Synthese der 1,3,5-trismetallocenyllierten-Tropyliumkationen wird eine Ringerweiterung an den 1,3,5-Trismetallocenylbenzol-Verbindungen **13** und **16** vorgenommen, die dann die möglichen Doppelbindungsisomere der entsprechenden 1,3,5-trismetallocenyllierten Cycloheptatriene liefern. Nach anschließender Hydridabstraktion sollten die entsprechenden Tropyliumkationen gebildet werden (Schema 13).

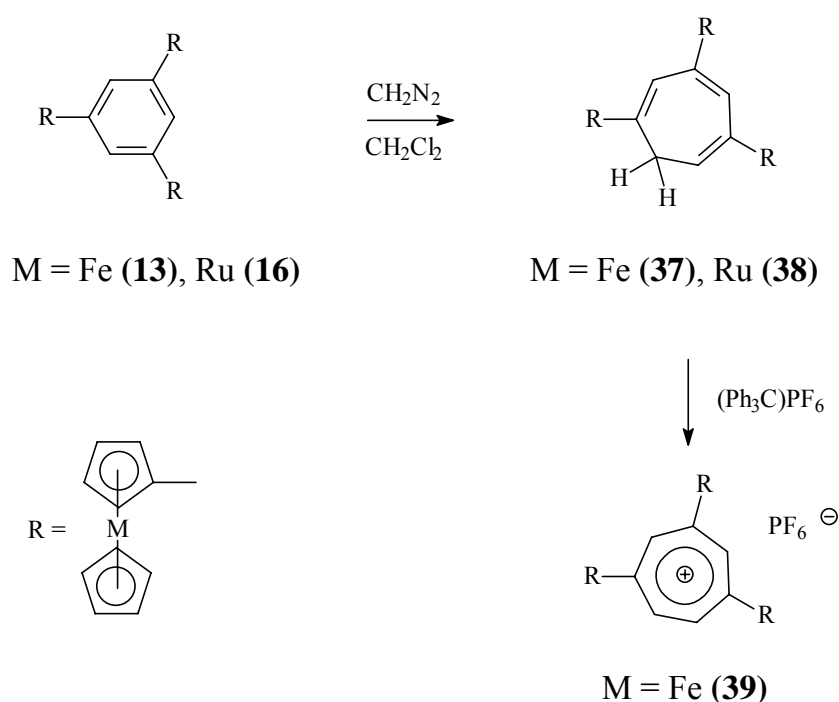
^[93] E. Müller, H. Fricke, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, 661, 38-43

^[94] E. Müller, H. Kessler, H. Fricke, W. Kiedaisch, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 675, 63-73

^[95] M. Tamm, T. Bannenberg, B. Dressel, *Organometallics* **2001**, 20, 900-904

^[96] M. Tamm, B. Dreßel, F. Fröhlich, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 6795-6797

Diazomethan ist ein hochexplosives, sehr giftiges, krebserzeugendes und mutagen wirkendes Gas, das schon bei Kontakt mit scharfen Kanten (Kratzer am Glas) zu Explosionen führt. Daher wird Diazomethan als konzentrierte Lösung in Dichlormethan, die direkt vor der Reaktion frisch hergestellt wird, zur Reaktion eingesetzt.^[97] Aufgrund der hohen Reaktivität von Diazomethan auch an rauen Oberflächen werden die Reaktionen in einer speziellen Apparatur durchgeführt, deren Schliffverbindungen mit KPV-Schliffen verbunden werden, anstatt der üblichen angerauten Schliffen. Die metallocenylierten Benzolderivate werden in Dichlormethan vorgelegt, in der Siedehitze wird die Diazomethanlösung langsam zugegeben.



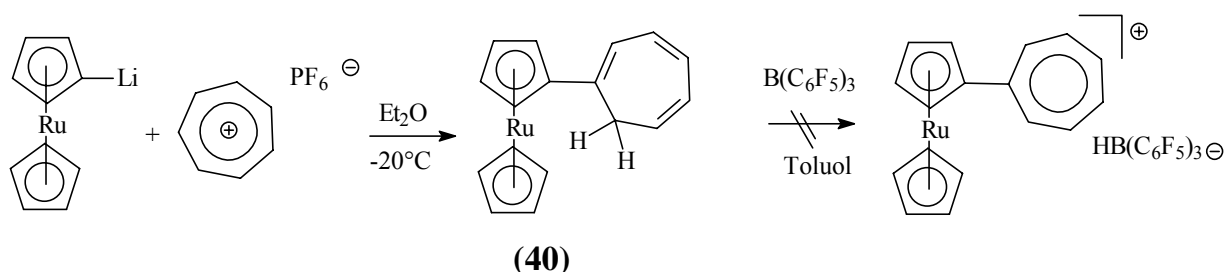
Schema 13: Ringerweiterung von metallocenylierten Benzolderivaten mit Diazomethan zu metallocenylierten Cycloheptatrienverbindungen und Hydridabstraktion zum mehrfach ferrocenylierten Tropyliumkation **39**

Nach beendeter Reaktion wird vom Kupferbromid abfiltriert. Die erhaltenen metallocenylierten Cycloheptatriene können nicht chromatographisch vom Ausgangsmaterial abgetrennt werden.

^[97] T. J. de Boer, H. J. Backer, "Organic Syntheses" **1963**, Collect. Vol. 4, Wiley, New York, 250-253

Das Ausmaß der Bildung der Cycloheptatriene **37** und **38** kann mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie über die Integralverhältnisse der Protonen der unsubstituierten Cyclopentadienylringe der Metallocene bestimmt werden. Die anschließende Hydridabstraktion erfolgt dann aus einer Lösung der Rohprodukte in Dichlormethan nach einer literaturbeschriebenen Methode mit Trityliumhexafluorophosphat.^[98] Das Produkt kann mit Diethylether ausgefällt werden und durch Umkristallisation aus Dichlormethan / Diethylether gereinigt werden. Die nichtumgesetzten Benzolderivate können durch Säulenchromatographie zurückgewonnen werden.

Im Gegensatz zu dem Ferrocenylderivat gelingt die Hydridabstraktion am 1,3,5-Trisruthenocenyloctatrien (**38**) auf diesen Weg nicht. Bei ferrocenylierten Cycloheptatrienen erfolgt die Hydridabstraktion vermutlich nach einem zweistufigen Mechanismus über eine Oxidation eines Ferrocenylsubstituenten mit anschließender Wasserstoffübertragung.^[99] Bei schwereroxidierbaren Substituenten wie z. B. Ruthenocenylgruppen kann keine Oxidation stattfinden und die Hydridabstraktion erfolgt direkt am Cycloheptatrienring. Es ist daher anzunehmen, dass die sterisch anspruchsvolleren Ruthenocenylsubstituenten den Ring abschirmen, und so keine Hydridabstraktion mehr zulassen. Eine andere mögliche Erklärung könnte die schlechte Löslichkeit des Rohprodukts in Dichlormethan darstellen. 1,3,5-Trisruthenocenylbenzol (**16**) ist in Toluol weitaus besser löslich als in Dichlormethan. Daher wird eine Hydridabstraktion in Toluol als Lösungsmittel versucht. Als Modellsubstanz wird Ruthenocenyloctatrien (**40**) gewählt. Diese Verbindung ist leicht über eine nucleophile Addition von Ruthenocenyllithium an Tropyliumhexafluorophosphat zugänglich (Schema 14).^[54] Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen keine Produktbildung. Auch die für Hydridabstraktionen typische Farbänderung bei Zugabe des Trityliumsalzes konnte nicht beobachtet werden.



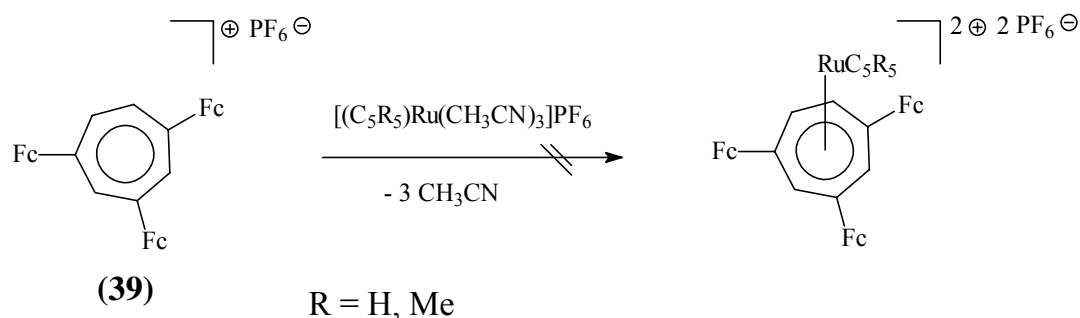
Schema 14: Versuch der Hydridabstraktion mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in Toluol als Lösungsmittel

^[98] W. Beck, K. Sunkel, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1405-1432

^[99] S. P. Gubin, S. A. Smirnova, L. L. Derisovich, A. A. Gulovich, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 30, 243-255

3.5 Versuch der Darstellung dikationischer Tropyliumkomplexe

Zur Variation der Akzeptorstärke soll versucht werden, dikationische Komplexe durch Koordination eines Cyclopentadienylruthenium(II)fragments an den kationischen Tropyliumring zu erhalten (Schema 15).^[100] Entsprechende Reaktionen konnten bereits an monometallischen Tropyliumkomplexen gezeigt werden.^{[51][57]}



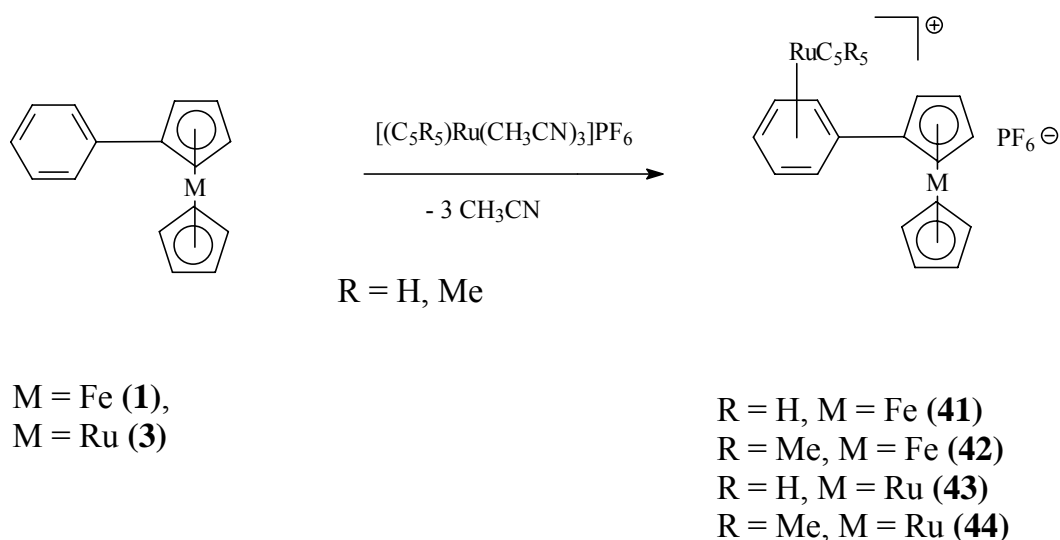
Schema 15: Dikationische Tropyliumkomplexe

Nach vierundzwanzigstündigen Rühren bei Raumtemperatur werden nach Filtration graue Feststoffe erhalten. Die ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen deuten auf Zersetzung des Tropyliumkations **39** in den Reaktionen.

3.6 Monokationische Metallocenylbenzolkomplexe

Bereits die metallocenylierten Benzolderivate **1**, **3**, **5** bis **6**, **8** bis **9** sowie **13** und **16** weisen ein delokalisiertes π -Elektronensystem auf und erfüllen damit eine Grundvoraussetzung für NLO-Chromophore. Durch Koordination einer Elektronen-Akzeptorgruppe an den Benzolring soll ein zusätzliches Dipolmoment erzeugt werden. Dadurch entstehen dipolare Verbindungen, die Eigenschaften von 1D- und 2D-NLO-Chromophoren (mono- und disubstituierte Benzolderivate) und 3D-NLO-Chromophoren (1,3,5-trisubstituierte Benzolderivate) aufweisen. Als Elektronenakzeptor sollen verschiedene kationische Cyclopentadienylruthenium(II)fragmente koordiniert werden.

Die Übertragung eines Cyclopentadienylrutheniumfragments auf einen Benzolring ist für eine Vielzahl organisch substituierter Benzolderivate beschrieben und gelingt durch direkte Umsetzung des Benzolderivats mit den labilen $[(C_5R_5)Ru(MeCN)_3]PF_6$ in siedenden 1,2-Dichlorethan.^{[101][102]}



Schema 16: Phenylmetallocen Komplexe

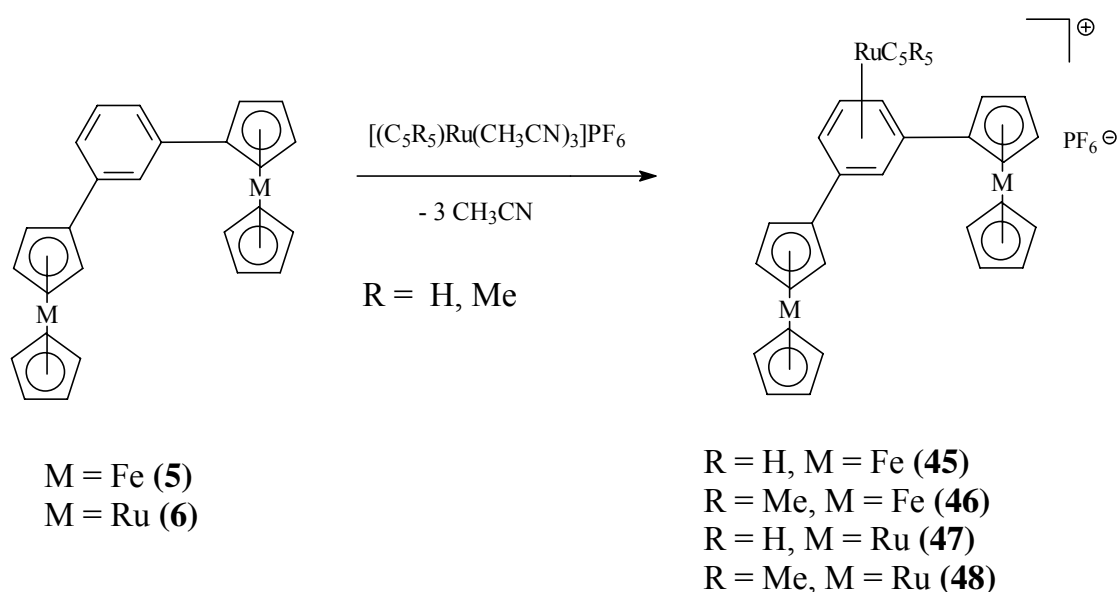
Der Komplex **41** wird nach Umkristallisation aus 1,2-Dichlorethan / Diethylether in einer Ausbeute von 35 % bezogen auf Phenylferrocen (**1**) erhalten (Schema 16). Es zeigt sich, dass die Ausbeute der Komplexe durch einen 10%igen Überschuss von (**1**) deutlich gesteigert werden kann.

^[100] A. M. McNair, D. C. Boyd, D. A. Bohling, T. P. Gill, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1182-1185

^[101] T. A. Stephenson, D. A. Tocher, *Organomet. Synth.*, **1986**, 3, 99-103

Nach Fällung mit Diethylether und anschließender Filtration wird die überschüssige unpolare Verbindung **1** mit Diethylether herausgelöst. Der Komplex **42** wird in einer Ausbeute von 93 %, bezogen auf $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ erhalten. Die Koordination eines Cyclopentadienylruthenium(II)fragments an den Benzolring von Phenylruthenocen (**3**) liefert die Komplexe **43** und **44** in Ausbeuten von 62 % **43** bzw. 11 % **44**.

Die Umsetzung von 1,3-Bisferrocenylbenzol (**5**) mit $[\text{CpRu}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ liefert den Komplex **45** in einer Ausbeute von 61 % bzw. bei Umsetzung mit $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ den Komplex **46** in einer Ausbeute von 35 % (Schema 17).

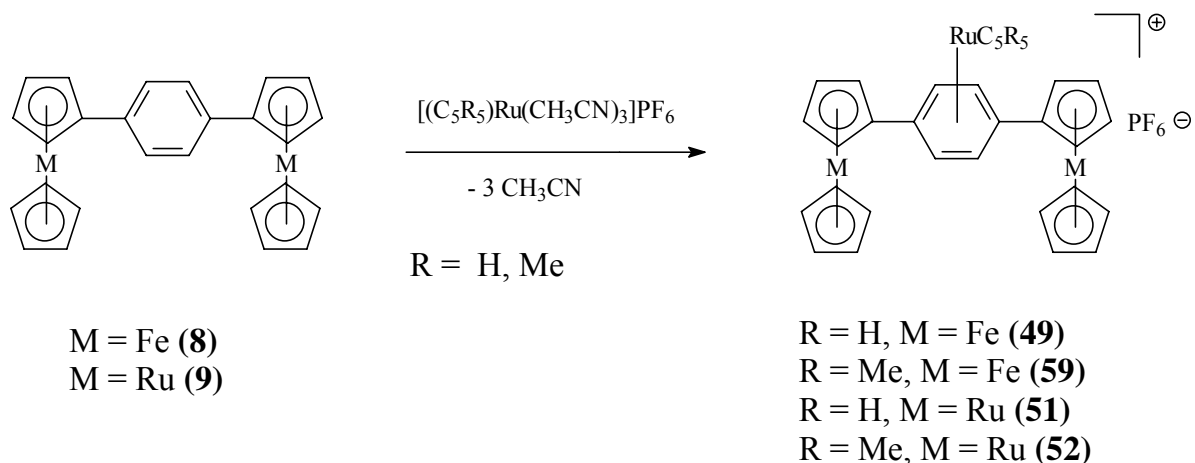


Schema 17: 1,3-Bismetallocenylbenzol Komplexe

In der Reaktion mit dem analogen Phenylruthenocenderivat **6** werden die Komplexe **47** und **48** erhalten.

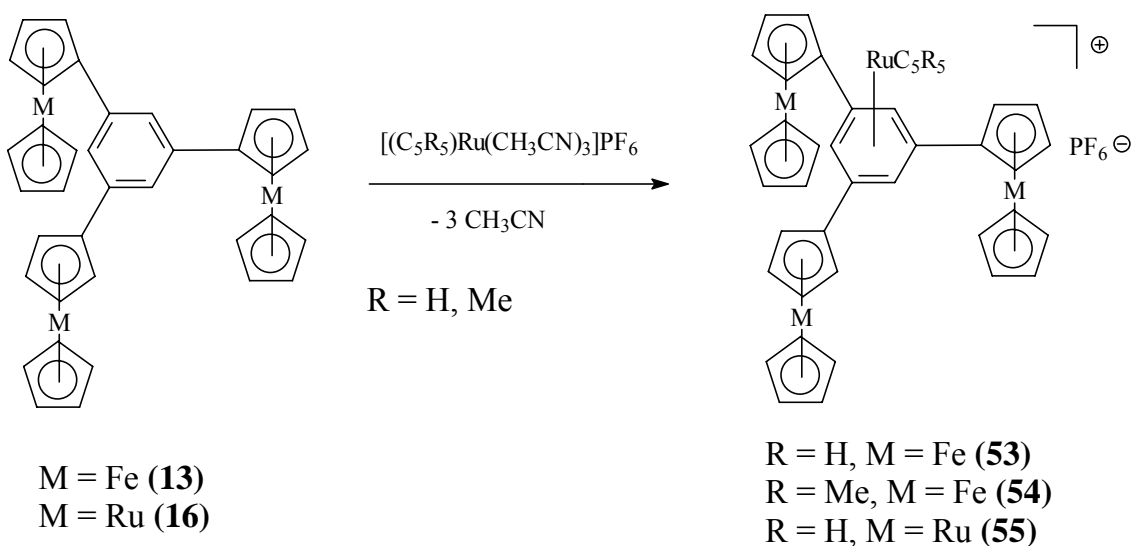
Auch die Übertragung des Cyclopentadienylruthenium(II)fragments bzw. des Pentamethylcyclopentadienylruthenium(II)fragments auf die *para*-dimetalloxylierten Benzolderivate **8** und **9** gelingt in gleicher Weise wie bei den *meta*-Derivaten **5** und **6**. Die ferrocenylierten Komplexe **49** und **50** werden in Ausbeuten von 42 % bzw. 26 % erhalten. Bei Verwendung von 1,4-Bisruthenocenylbenzol (**9**) als Ligand werden die Komplexe **51** und **52** in ähnlichen Ausbeuten (**51** 59 %; **52** 64 %) wie die ferrocenylierten Komplexe erhalten (Schema 18).

^[102] R. C. Cambie, G. R. Clark, S. L. Coombe, S. A. Coulson, P. S. Rutledge, P. D. Woodgate, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 507, 1-21



Schema 18: 1,4-Bismetallocenylbenzol Komplexe

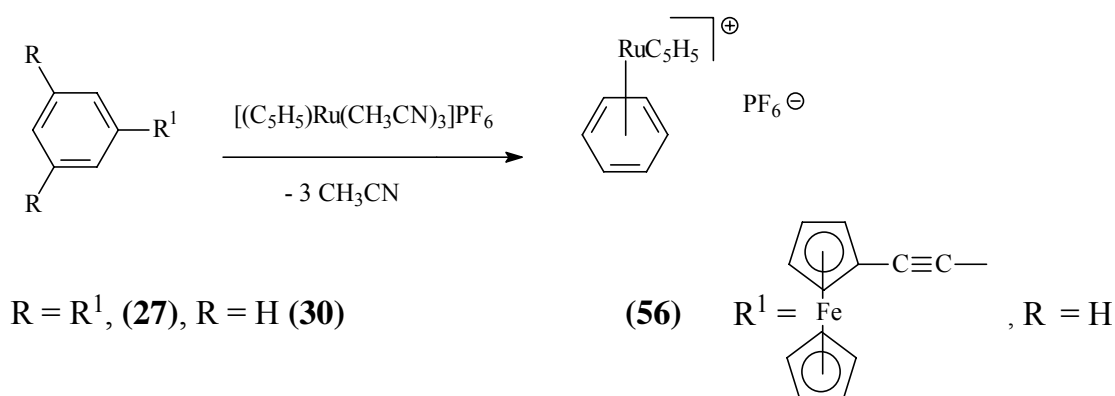
Wie in Schema 19 gezeigt, gelingt auch die Koordination an die trismetallocenylierten Benzolderivate **13** und **16**. Nach mehrfacher Umkristallisation aus 1,2-Dichlormethan durch Diffusion von Diethylether lassen sich die Komplexe **53**, **54** und **55** als kristalline Feststoffen in Ausbeuten von 9,5 % **53** bis 22 % **54** erhalten. Im Vergleich zu den mono- und disubstituierten Komplexen fallen die Ausbeuten der trisubstituierten Komplexe eher gering aus. Eine mögliche Ursache für die geringen Ausbeuten an **53**, **54** und **55** könnte die Abschirmung des Benzolrings durch die sterisch anspruchsvollen Metallocenylsubstituenten sein.



Schema 19: 1,3,5-Trismetallocenylbenzol Komplexe

3.7 Monokationische Metallocenylethindiybenzol Komplexe

Unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen wird keine Koordination des Cyclopentadienylruthenium(II)fragments an Ferrocenylethindiybenzolen beobachtet. Es wird nahezu quantitativ der Benzolrutheniumcyclopentadienylkomplex **56** erhalten. Die Ausbeute an **56** beträgt 96 % bezogen auf den im Unterschuss eingesetzten Cyclopentadienylruthenium(II)trisacetonitrilkomplex. Auch eine Variation der Reaktionsbedingungen (Reaktionsdauer, Temperatur) führt zu keinen anderen Produkten (Schema 20).



Schema 20: Ferrocenylethindiykomplexe

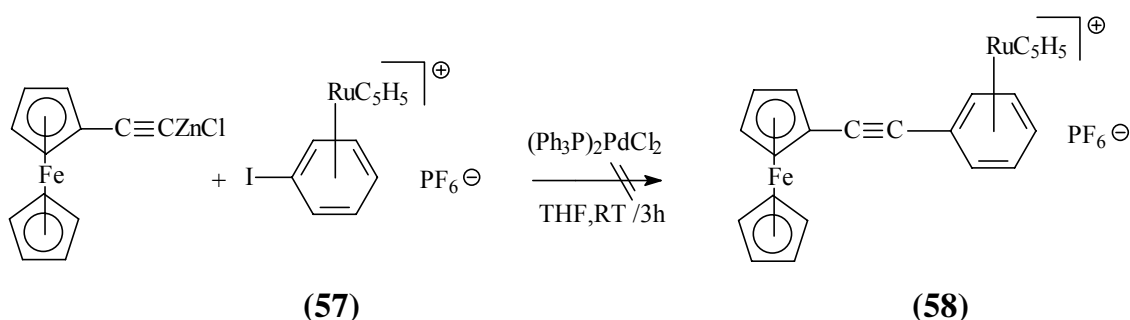
Eine mögliche Ursache für das Ausbleiben der Bildung der substituierten Benzolkomplexe könnte darin liegen, dass die Abspaltung der drei Acetonitrilliganden am Ruthenium nicht simultan erfolgt, sondern nacheinander. Dabei entstehen freie Koordinationszentren am Ruthenium, an die die Dreifachbindung statt des Aromaten koordinieren kann.^[103] Damit wird eine primäre Koordination des Rutheniumatoms an den Benzolring verhindert. Im Verlauf der Reaktion wird offensichtlich die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zum Aromaten gebrochen. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung der in Kohlenwasserstoffen löslichen Fraktion können keine definierten Zersetzungsprodukte erkannt werden. Die ¹H-NMR-Spektren der erhaltenen Fraktionen deuten auf oligo- bzw. polymere Zersetzungsprodukte.

^[103] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Verlag, Stuttgart, 3. Auflage, **1993**

Eine Ausweg kann die Reaktion an am Benzol koordinierten Ruthenium darstellen. Von *Rose-Munch und Mitarbeiter* sind verschiedene Reaktionen an neutralen Benzolmangantricharbonylkomplexen beschrieben.^[104] Die Verknüpfung des Benzolrings mit Alkinen erfolgte mit der Sonogashira-, Stille-, und Negishi-Kupplung erfolgreich. Als Alkine wurden von ihnen u. a. Ethin und Ethinylbenzol eingesetzt. Als Abgangsgruppe lieferte sogar das eher als schlechte Abgangsgruppe in Kreuz-Kupplungen bekannte Chlor befriedigende Ausbeuten. Diese liegen in Größenordnungen von 77 % (Negishi) bis 91 % (Stille).

Da Iod im Allgemeinen in Kreuz-Kupplungs-Reaktionen die beste Halogenabgangsgruppe darstellt, soll versucht werden, die Reaktion am $[(C_6H_5I)Ru(C_5H_5)]PF_6$ **57** durchzuführen. Dieser Komplex ist in der Literatur beschrieben und wird in einer Ligandenaustauschreaktion am $[(C_5H_5)Ru(CH_3CN)_3]PF_6$ mit Iodbenzol nahezu quantitativ erhalten.^[102]

Die sich bereits in der Synthese der metallocenylierten Benzolderivate bewährte Negishi-Reaktion führt nicht zum Erfolg (Schema 21).



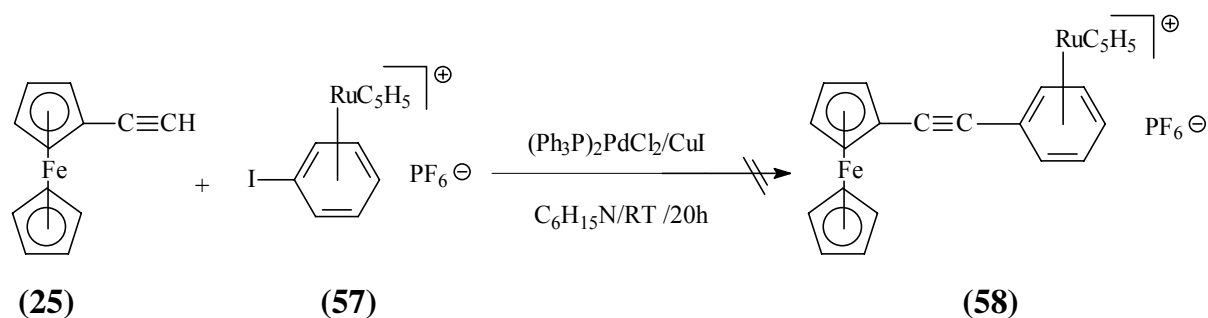
Schema 21: Negishi-Reaktion am koordinierten Iodbenzol

Nach Filtration werden die Ausgangsverbindungen unverändert und nahezu quantitativ zurückerhalten. Der Komplex **57** ist sehr schlecht in Tetrahydrofuran löslich. Dadurch geht nicht genügend Substanz für eine Reaktion in Lösung.

Die zinkorganischen Verbindungen der Negishi-Reaktion liegen als Tetrahydrofuranaddukte vor, daher kann das Lösungsmittel nicht variiert werden. Aufgrund der Reaktivität der Intermediate kann keine Erhöhung der Temperatur vorgenommen werden, die die Löslichkeit von **57** erhöhen sollte. Es hat sich gezeigt, dass die Negishi-Kupplung ist für diese Synthese ungeeignet ist.

^[104] A. Auffrant, D. Prim, F. Rose-Munch, E. Rose, S. Schouteeten, *Organometallics*, **2003**, 22, 1898-1913

Die Verbindung **57** ist in Diisopropylamin weitaus besser löslich als in THF daher bietet sich die Sonogashira-Reaktion an. Für die Sonogashira-Reaktion von **57** mit **25** wird Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid als Katalysatorvorstufe eingesetzt. Dieser Komplex hat sich in einer Vielzahl von Kreuz-Kupplungs-Reaktionen als geeigneter Katalysator erwiesen. Als Co-katalysator wird Kupfer(I)iodid eingesetzt (Schema 22).



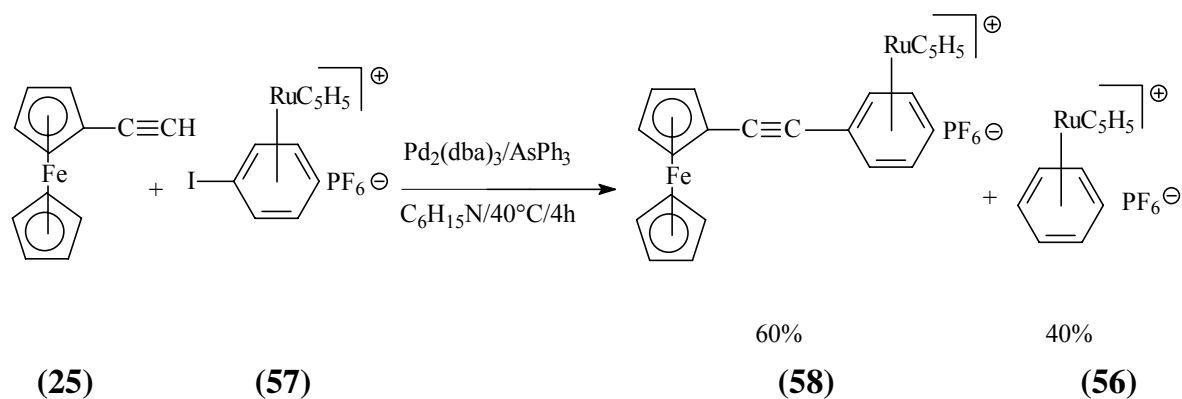
Schema 22: Sonogashira-Reaktion am koordinierten Benzol mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ als Katalysatorvorstufe

Nach Fällung mit Diethylether wird der Komplex **57** unverändert zurückerhalten. Aus der Mutterlauge wurde Ethynylferrocen (**25**) nahezu quantitativ zurückerhalten. Es hat keine Reaktion stattgefunden.

Daher wird versucht die Reaktion mit einem anderen Katalysator durchzuführen. Als Katalysator wird nun $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ gewählt. Von *Farina und Mitarbeiter* wurde berichtet, dass Triphenylarsin in solcher Reaktion die Transmetallierung beschleunigt.^{[105][106]} Daher wird in dieser Reaktion Triphenylarsin als Ligand eingesetzt. Nach dreistündiger Reaktion bei 40°C und Fällung mit Diethylether wird der Komplex **58** nach ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Produkts zu etwa 60% erhalten. Das offensichtliche Zersetzungsprodukt vom Ethynylferrocen (**25**), der Cyclopentadienylbenzoleruthenium(II)-Komplex **56** wird unter diesen Reaktionsbedingungen immer noch zu 40% gebildet. Auf eine weitere Aufarbeitung wird verzichtet (Schema 23).

^[105] V. Farina, B. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9585-9595

In einen weiteren Ansatz wird diese Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt. Dazu werden sonst gleiche Reaktionsbedingungen gewählt (gleiches katalytisches System, gleiche Reaktionsdauer). Nach Fällung mit Diethylether wird der Komplex **57** nahezu quantitativ zurückgewonnen.



Schema 23: Reaktion am koordinierten Benzol mit Pd₂(dba)₃ als Katalysator und Triphenylarsin als Ligand

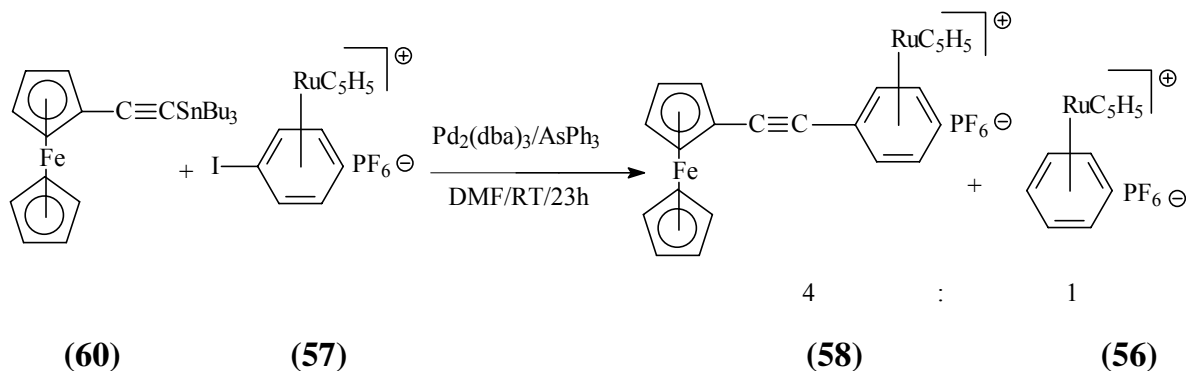
Als weitere Variation der Reaktionsbedingungen wird die Stille-Reaktion angewendet. Die Verknüpfung von Kohlenstoffatomen wird in dieser Reaktion mit zinnorganischen Verbindungen durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen können in weiten Bereichen verändert werden. So kann die Reaktionstemperatur von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels gewählt werden. Das Lösungsmittel ist in der Regel Dimethylformamid (DMF). Das Kupplungsreagenz Tri-*n*-butylstannylethindiylderocen (**60**) zum Aufbau von Ferrocenylethindiylderocenkomplexen, ist in der Literatur beschrieben.^[107]

Um die Bildung des Nebenprodukts **56** zu unterdrücken, wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt und Tri-*n*-butylstannylethindiylderocen (**60**) im großen Überschuss eingesetzt. Als katalytisches System wird wiederum Pd₂(dba)₃/AsPh₃ gewählt. Nach einer Reaktionsdauer von dreiundzwanzig Stunden wird mit Diethylether gefällt und das überschüssige Ferrocenderivat **25** mit Diethylether herausgelöst.

^[106] V. Farina, B. Krishnan, D. R. Marshall, G. P. Roth, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5434-5444

^[107] N. D. Jones, M. O. Wolf, *Organometallics*, **1996**, *16*, 1352-1354

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produkts zeigte, dass in der Reaktion das Kupplungsprodukt **58** zu 80 % gebildet wird. Die Bildung des Cyclopentadienylbenzoleruthenium(II)-Komplex **56** erfolgt unter diesen Reaktionsbedingungen nur noch zu 20 % (Schema 24).



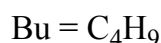
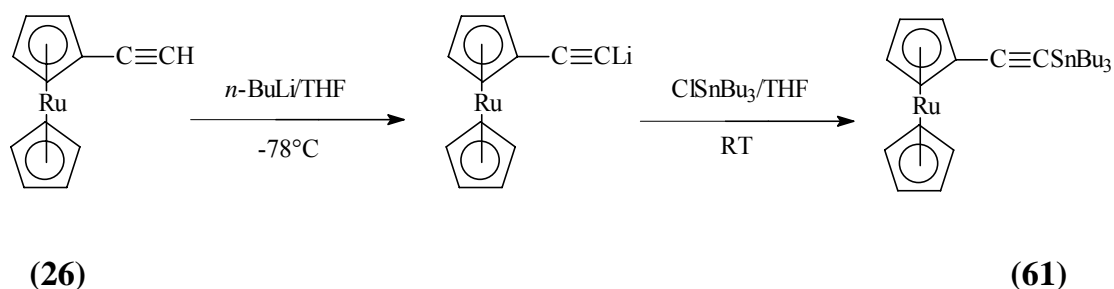
$\text{Bu} = \text{C}_4\text{H}_9$

Schema 24: Stille-Reaktion am koordinierten Benzol mit $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ als Katalysator und Triphenylarsin als Ligand mit Überschuss am stannylierten Metallocenderivat

In einem weiteren Ansatz wird unter sonst unveränderten Reaktionsbedingungen ein leichter Unterschuss von Tri-*n*-butylstannylethindiylderrocen (**60**) eingesetzt. Es hat sich gezeigt, dass die Bildung von **56** unter diesen Bedingungen nicht mehr erfolgt. Nach mehrfacher Umkristallisation wird $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-ferrocenylethindiylderrocen})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat}$ (**58**) in einer Ausbeute von 6 % bezogen auf **60** erhalten (Schema 26).

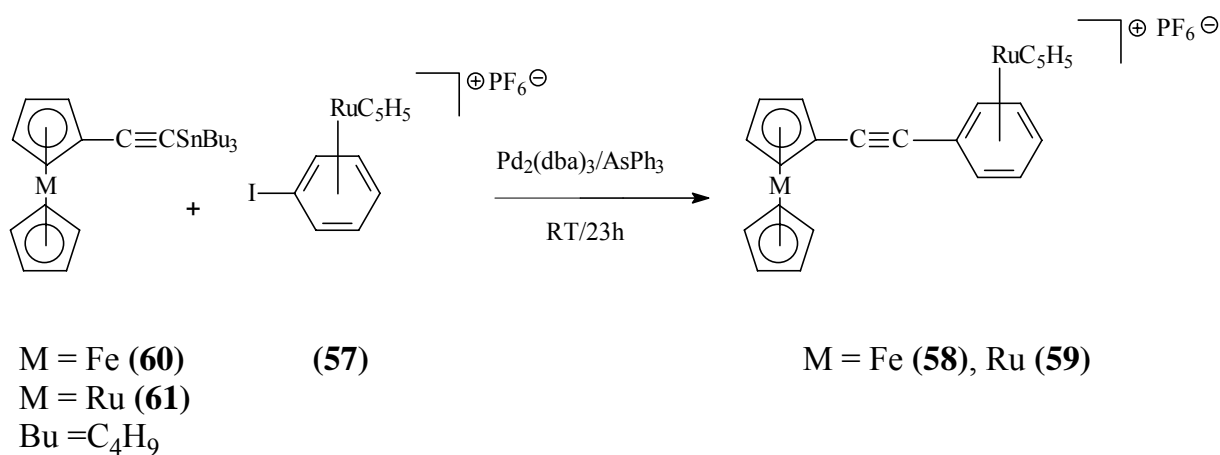
Es sollte auch möglich sein, diese Reaktion auf die Synthese von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-ruthenocenylethindiylderrocen})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat}$ (**59**) zu übertragen. Dazu ist die Herstellung des Kupplungsreagenzes Tri-*n*-butylstannylethindiylderrocen (**61**) notwendig. Diese Verbindung ist bisher in der Literatur noch nicht beschrieben.

Es zeigt sich, dass die Synthese von **60** zur Darstellung von Tri-*n*-butylstannylethindiylruthenocen (**61**) übertragen werden kann (Schema 25).^[107]



Schema 25: Synthese von Tri-*n*-butylstannylethindiylruthenocen (**61**)

Die Stille-Reaktion von Tri-*n*-butylstannylethindiylruthenocen (**61**) mit (η⁵-Cyclopentadienyl)(η⁶-iodbenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**57**) liefert nach mehrfacher Umkristallisation (η⁵-Cyclopentadienyl)(η⁶-ruthenocenylethindiyllbenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**59**) in einer Ausbeute von 20 % bezogen auf dem im Unterschuss eingesetzten Komplex **61** (Schema 26).



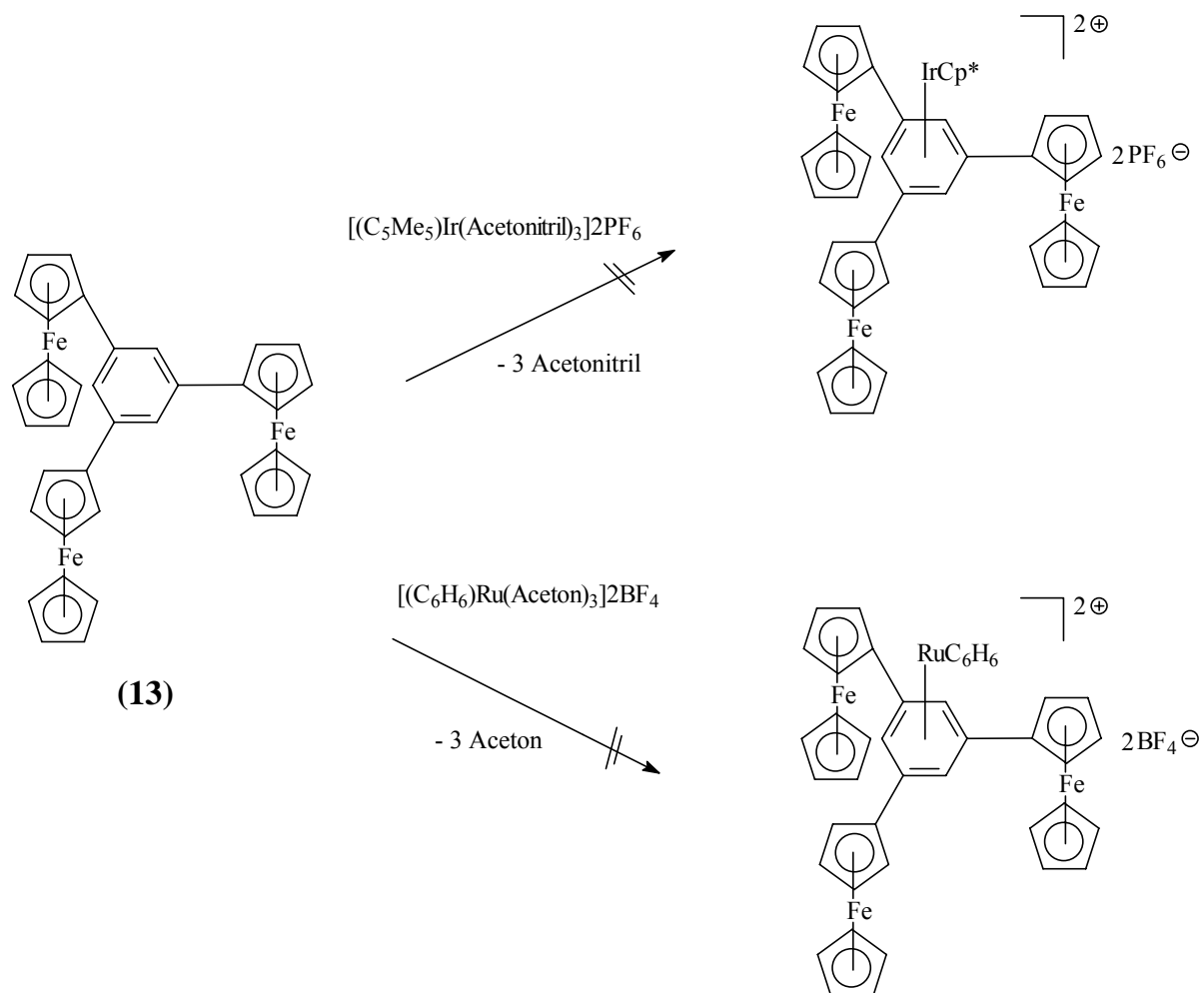
Schema 26: Stille-Reaktion am koordinierten Benzol mit Pd₂(dba)₃ als Katalysator und Triphenylarsin als Ligand mit Unterschuss am stannylierten Metallocenderivat

Es zeigt sich, dass die Kreuz-Kupplung am koordinierten Iodbenzol **57** sowohl mit dem nicht weiter funktionalisierten Ethinylferrocen (**25**) als auch mit der Stille-Reaktion zum Erfolg führt. Die Stille-Reaktion scheint vielversprechender, da diese Reaktion das Kupplungsprodukt schon bei Raumtemperatur liefert und die Bildung des unerwünschten Nebenprodukts **56** geringer ausfällt. Bei einem Unterschuss des Metallocenderivats bleibt die Bildung von **56** aus. Auf diesem Weg ist auch die Synthese von Ruthenocenylethindiybenzolkomplexen möglich.

3.8 Versuche der Darstellung dikationischer Metallocenylbenzol Komplexe

Zur Verbesserung der NLO-Aktivität war daran gedacht, dikationische Benzolkomplexe zu synthetisieren.^[16]

Als dikationische Fragmente sollen Pentamethyliridium(III) sowie Benzolruthenium(II) eingeführt werden. Diese lassen sich in direkter Reaktion aus den labilen Solvatkomplexen $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Solv})_3]\text{PF}_6$, $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}(\text{Solv})_3]\text{BF}_4$ in einer Ligandenaustauschreaktion übertragen.



Schema 27: Versuche zur Darstellung dikationischer Komplexe mit dem trisferrocenylierten Benzolderivat **13**

Die labilen Solvatkomplexe von Iridium und Ruthenium sind durch Umsetzung der dimeren Verbindungen $[Cp^*IrCl_2]_2$, $[C_6H_6RuCl_2]_2$ mit Silbersalzen, im entsprechende koordinierenden Lösungsmittel zugänglich. Die Triebkraft dieser Reaktion ist die Bildung von schwerlöslichen Silberchlorid (Schema 27).^{[108][109][110][111]}

Es werden paramagnetische Produkte erhalten, die auf Oxidation der Ferroceneinheiten deuten. Die Oxidation könnte durch Verunreinigungen von Silbersalzen, die noch in den Übertragungsreagenzien vorhanden waren, verursacht worden sein. Silber besitzt ein positiveres Oxidationspotential aufweist als Eisen(II).

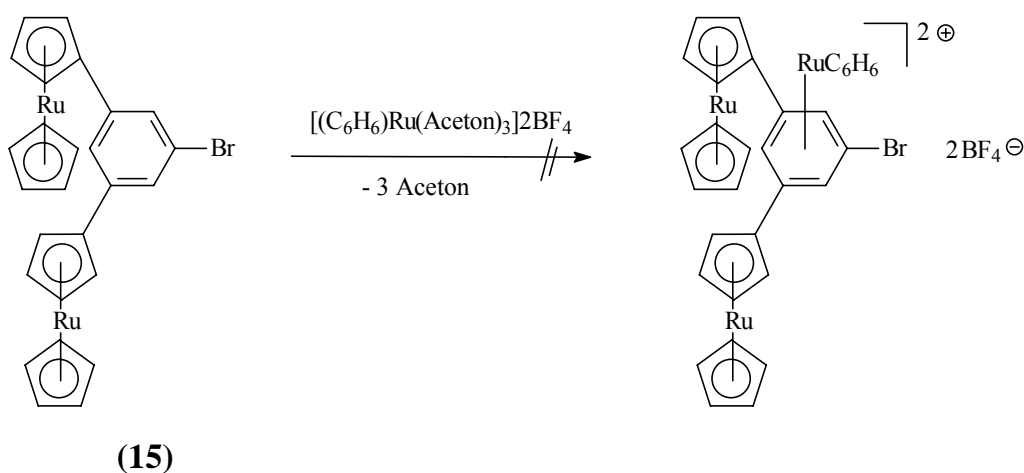
^[108] M. A. Bennet, T. W. Matheson, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 175, 87-93

^[109] M. A. Bennett, M. I. Bruce, T. W. Matheson, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, **1982**, 4, 691

^[110] E. A. Seddon, K. R. Seddon, *The Chemistry of Ruthenium*. Elsevier, **1984**

^[111] M. Stebler-Rözhlisberger, A. Ludi, *Polyhedron*, **1986**, 5, 1217-1221

Da Ruthenocen ein deutlich positiveres Oxidationspotential als Ferrocen aufweist wurde als Modellsubstanz zur Übertragung des Rutheniumbenzolfragments auf metallocenylierte Benzolderivate 1,3-Bis(ruthenocenyl)-5-brombenzol (**15**) gewählt, da diese Verbindung in größeren Mengen als Nebenprodukt bei der Synthese von **16** anfällt (Schema 28). Die Übertragung wird in Aceton in der Siedehitze durchgeführt und führt nicht zur Oxidation der Metallzentren. Nach Filtration wird der Benzolkomplex **15** unverändert zurückgewonnen. Eine deutliche Verlängerung der Reaktionsdauer liefert das gleiche Ergebnis. Es zeigt sich, dass Aceton als Lösungsmittel für diese Reaktion ungeeignet ist, da **15** in Aceton sehr schlecht löslich ist und so für eine Reaktion nur in Spuren zur Verfügung steht.

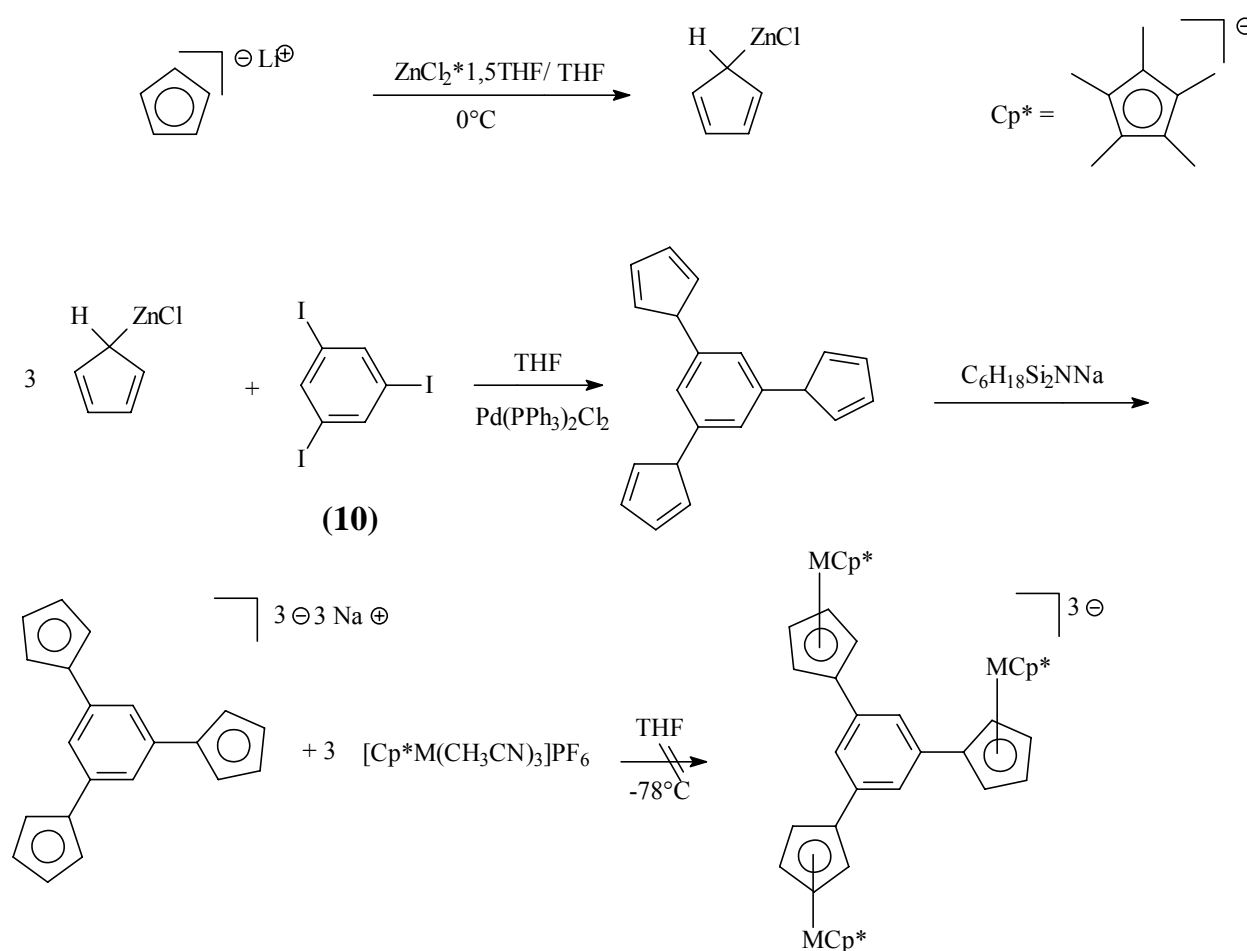


Schema 28: Versuch zur Darstellung dikationischer Komplex mit 1,3-Bis(ruthenocenyl)-5-brombenzol (**15**)

3.9 1,3,5-Tris(1'-5'-pentamethylmetallocenyl)benzol

Ein bewährtes Verfahren zur Steigerung der NLO-Aktivität ist der Austausch von Cyclopentadienyl- gegen einen Pentamethylcyclopentadienylliganden in der Donatoreinheit. Zur Darstellung derartiger Derivate können prinzipiell zwei unterschiedliche Synthesestrategien gewählt werden. Diese unterscheiden sich darin, dass entweder zuerst das cyclopentadienylsubstituierte Benzolgerüst aufgebaut wird, und dann an die Cyclopentadienylsubstituenten Pentamethylcyclopentadienylmetallfragment koordiniert werden. Der zweite Syntheseweg geht von Pentamethylmetallocen aus, das anschließend in einer Kreuz-Kupplungs-Reaktion an den Benzolring gebunden wird.

Benzolcyclopentadienderivate sind in der Literatur beschrieben. *Rosenblum und Mitarbeiter* haben erfolgreich Cyclopentadien an 1,8-Diiodnaphthalin eingeführt.^[112] Von *Malessa* wurde versucht, Cyclopentadien über Cyclopentadienylthallium(I) einzuführen.^[58] Dieses Reagenz hat sich als zu unreaktiv erwiesen. Große Ausbeuten von 1-(Cyclopentadien-1'-yl)-8-iodnaphthalin konnten durch Umsetzung von 1,8-Diiodnaphthalin mit den in-situ erzeugten Cyclopentadienylzinkchlorid erzielt werden.^[58] Deprotonierung des Cyclopentadienrings mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid liefert dann aromatisches Cyclopentadienylamid.^[113] Ein Pentamethylcyclopentadienylmetallfragment kann dann mit dem labilen Komplex $[(C_5Me_5)M(CH_3CN)_3]PF_6$ auf den Cyclopentadienylring übertragen werden.^[114] Es hat sich gezeigt, dass eine Übertragung des Cp^*Fe -Fragments auf diesen Weg nicht gelingt (Schema 29).^[58]



Schema 29: Vorschlag zur Synthese von 1,3,5-Tris(1'-5'-pentamethylmetallocenyl)benzol

^[112] D. A. Gronbeck, S. A. Matchett, M. Rosenblum, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 4977-4980

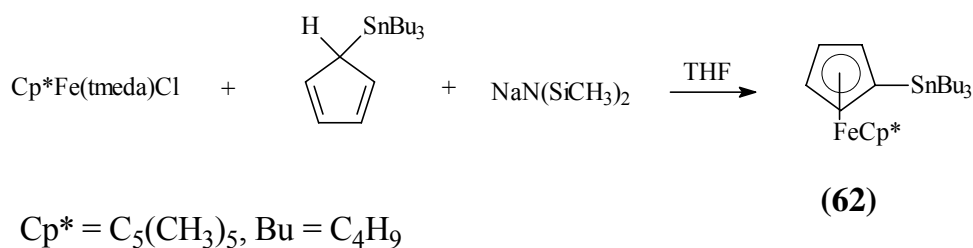
^[113] M. Rosenblum, H. M. Nugent, K. S. Jang, M. M. Labes, W. Cahalane, P. Klemarczyk, W. M. Reiff, *Macromolecules* **1995**, 28, 6330-6342

^[114] D. Catheline, D. Astruc, *Organometallics* **1984**, 3, 1094-1100

Es wird versucht 1,3,5-Tris(1'-5'-pentamethylruthenocenyl)benzol nach der oben beschriebenen Synthesestrategie, ohne Isolierung der Zwischenprodukte zu erhalten. Die Einführung der Cyclopentadienyl-Gruppen erfolgt in einer Negishi-Kupplung, anschließende Deprotonierung soll dann zu Trinatrium-1,3,5-(tris(cyclopentadieniyl)benzol) führen, dass zur Vermeidung von Polymerisation nicht isoliert wird. Die Koordination der Cp**Ru*-Fragmente soll dann auf dem üblichen Weg erfolgen (Schema 29). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wird 1,3,5-Triiodbenzol (**10**) nahezu quantitativ zurückgewonnen. Daher kann angenommen werden, dass in der Synthese schon die Verknüpfungsreaktion zwischen Cyclopentadienyl und 1,3,5-Triiodbenzol (**10**) nicht stattgefunden hat.

Da sich in den Arbeiten von *Malessa* zeigte, dass auf den oben beschriebenen Syntheseweg der Aufbau von Cp**Fe*Cp-substituierten Benzolderivaten nicht möglich war, wird versucht 1,3,5-Tris(1'-5'-pentamethylferrocenyl)benzol auf einem anderen Weg zu erhalten.^[58]

Dazu wird versucht, die Verbindung über eine Kreuz-Kupplungs-Reaktion mit dem entsprechend funktionalisierten 1'-5'-Pentamethylferrocen und 1,3,5-Triiodbenzol (**10**) zu erhalten. Gedacht ist dabei an eine Stille- bzw. Negishi-Reaktion, in der das Tri-*n*-butylstannylderivat benötigt wird. Pentamethylcyclopentadienyleisenfragmente lassen sich erfolgreich mit dem Komplex Cp**Fe*(tmeda)Cl übertragen.^{[115][116]} Tri-*n*-butylstannylcyclopentadien kann durch Stannylierung von Natriumcyclopentadienid erhalten werden (Schema 30).^[117]



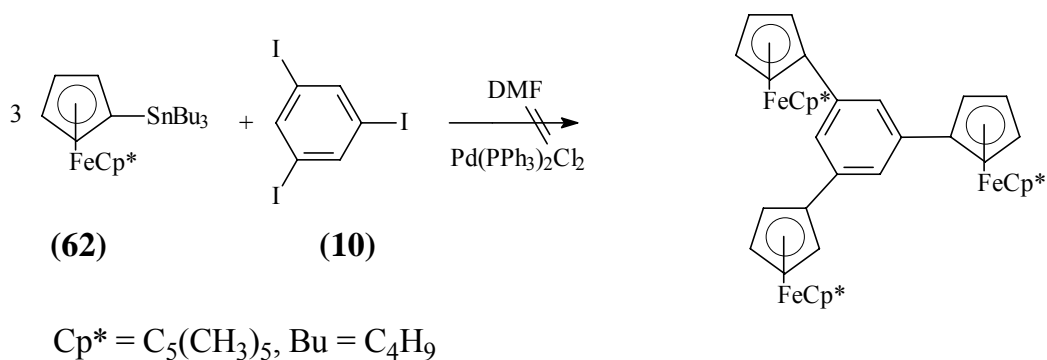
Schema 30: Synthese von 1'-5'-Pentamethyl-1-tri-*n*-butylstannylferrocen (**62**)

Zur Stille-Reaktion werden 1'-5'-Pentamethyl-1-tri-*n*-butylstannylferrocen (**62**) und 1,3,5-Triiodbenzol (**10**) über vierundzwanzig Stunden in Dimethylformamid erhitzt. Als Katalysatorvorstufe wird Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid zugegeben (Schema 31). Die Aufarbeitung erfolgt wässrig, die wässrige Phase zeigt eine grüne Farbe.

^[115] K. Jonas, P. Klusmann, R. Goddard, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 394-404

^[116] O. M. Heigel, M. A. Herker, W. Hiller, F. H. Köhler, A. Schell, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 574, 94-98

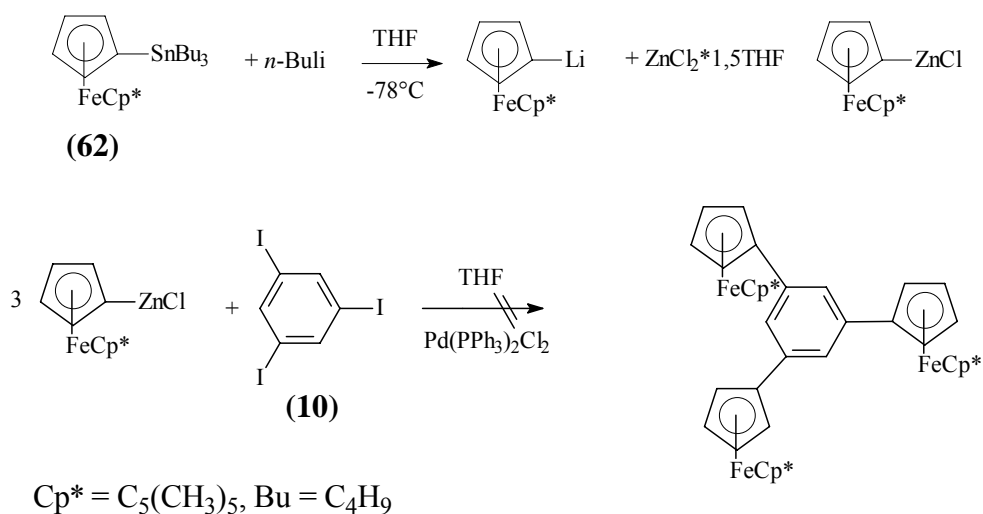
^[117] H. P. Fritz, C. G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.* **1964**, 1, 323-327



Schema 31: Versuch der Synthese von 1,3,5-Tris(1'-5'-pentamethylferrocenyl)benzol
über die Stille-Kreuz-Kupplung

Die Trennung erfolgt an Kieselgel mit Petrolether 60/70 als Eluens. Das als gelbe Lösung aufgetragene Rohprodukt verändert im Verlauf der Chromatographie seine Farbe und es bildet sich ein grünes Band in der Chromatographiesäule, dass nicht weiter eluiert werden kann. Aufgrund der Farbänderung wird angenommen, dass Oxidation stattgefunden hat.

In einen weiteren Ansatz wurde versucht, 1,3,5-Tris(1'-5'-pentamethylferrocenyl)benzol durch Negishi-Kupplung zu erhalten. Bei einer Temperatur von -78°C wird in einer Transmetallierungsreaktion die Tri-*n*-butylstannylgruppen an **62** gegen Lithium ausgetauscht. In einer weiteren Transmetallierung wird das Ferrocenylzinkderivat in situ erhalten. Als Katalysator wird Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid eingesetzt (Schema 32).



Schema 32: Versuch der Synthese von 1,3,5-Tris(1'-5'-pentamethylferrocenyl)benzol
über die Negishi-Kreuz-Kupplung-Reaktion

Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Aluminiumoxid kann **10** unverändert zurück erhalten werden. Als weiteres Produkt wird ein Pentamethylferrocenderivat erhalten bei dem eine Abspaltung der Tri-*n*-buthylgruppe stattgefunden hat. Mögliche Oxidation wird nicht beobachtet.

3.10 Vorstufen zu dendritischen NLO-Chromophoren

Von dendritischen Verbindungen spricht man, wenn Moleküle ein sternförmiges Grundgerüst aufweisen. Abbildung 3.2 zeigt ein mögliches Beispiel für solche für diese Verbindungs-klasse.

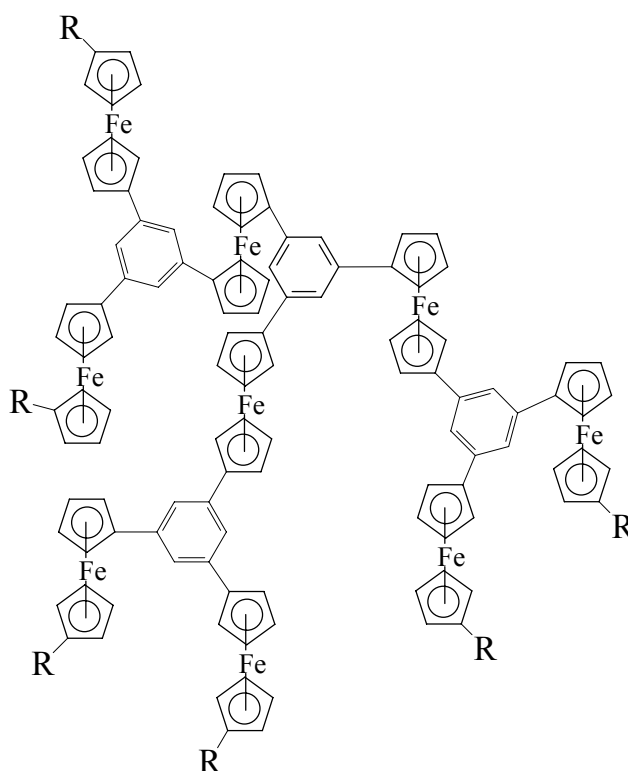
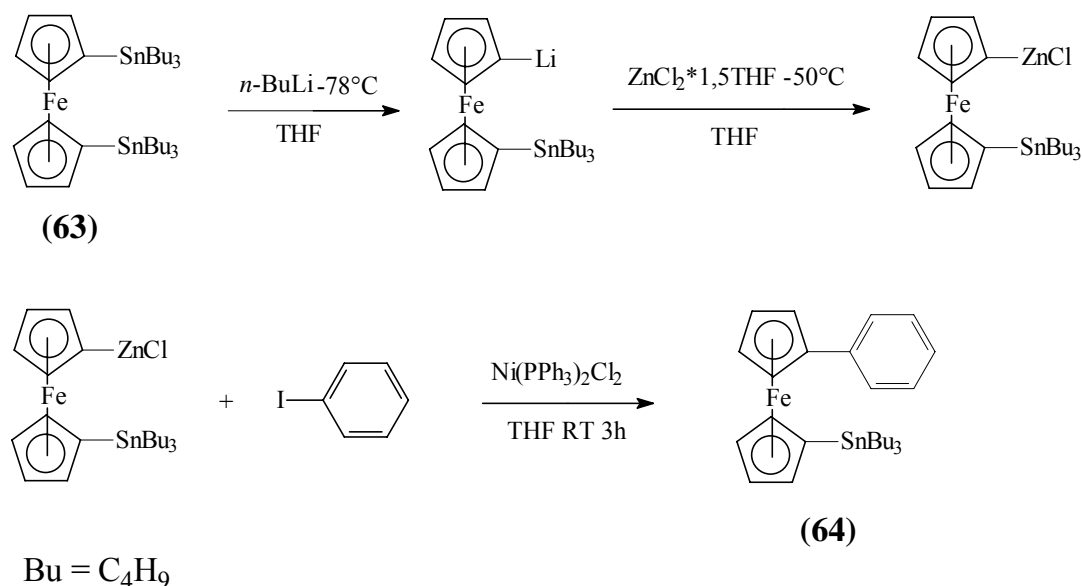


Abbildung 3.2: Beispielhaftes dendritisches Molekül

Derartige Verbindungen sind prinzipiell über zwei unterschiedliche Synthesewege zugänglich. So kann z. B. ein trisubstituiertes Benzolderivat über eine Cyclotrimerisierung mit entsprechenden Alkinen erhalten werden.^[31] Dies hat jedoch oft den Nachteil, dass nicht nur 1,3,5-substituierte Benzole gebildet werden sondern als Nebenprodukt z. B. auch 1,2,5-substituierte Benzolderivate, die nur schwer abzutrennen sind.^[78]

Eine elegantere Methode zum Aufbau dendritischer Moleküle bieten Kreuz-Kupplungs-Reaktionen, wie sie in jüngerer Zeit zum Aufbau von Dendrimeren beschrieben sind.^[118] Es soll versucht werden, organometallische Dendrimere aufzubauen, in denen Benzolringe in 1,3,5-Position über Metallocene verknüpft sind. Dabei soll die Verknüpfung so erfolgen, dass die Metallocene in 1,1'-Position verbrücken (Abbildung 3.2). Zum Aufbau dieser Systeme wird die Negishi-Reaktion gewählt, die sich in den Synthesen der Phenylmetallocene und Metallocenylethindiylnzol-Derivaten bewährt hat. Ausgegangen wird dabei von 1,1'-Bis(tri-*n*-butylstannyl)ferrocen (**63**), welches selektiv lithiiert werden kann.

Zum Aufbau der ferrocenhaltigen Dendrimere ist eine differenzierte Reaktivität der zwei Tri-*n*-butylstannyleinheiten nötig. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen ist eine selektive Transmetallierung möglich, in der nur eine Stannylgruppe gegen Lithium ausgetauscht wird. In einer weiteren Transmetallierung wird dann Lithium gegen Zinkchlorid substituiert und dabei die in der Negishi-Reaktion reaktive Spezies gebildet. Wie schon in Kapitel 3.2 beschrieben, können entweder Brom- oder Iodbenzolderivate zur Verknüpfung mit der Ferrocenspezies eingesetzt werden. Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde das leicht verfügbare und reaktive Iodbenzol eingesetzt. Als Katalysator wurde Bis(triphenylphosphin)nickel(II)chlorid verwendet (Schema 33).



Schema 33: Synthese von 1-Phenyl-1'-(tris-*n*-butylstannyl)ferrocen (**64**)

^[118] A. McDonagh, C. E. Powell, J. P. Morrall, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, *Organometallics* **2003**, 22, 1402-1413

Es hat sich gezeigt, dass der entscheidende Schritt der Reaktion die erste Transmetallierung ist, in der eine Stannylgruppe gegen Lithium ausgetauscht wird. Hier muss mit genauer Stöchiometrie gearbeitet werden. Ein Überschuss von *n*-Buthyllithium führt zu einem beträchtlichen Anteil an 1,1'-Dilithioferrocen, aus dem in der anschließenden Kupplungsreaktion 1,1'-Diphenylferrocen (**2**) gebildet wird. Als optimal hat sich ein leichter Unterschuss an *n*-Buthyllithium erwiesen. Das überschüssige 1,1'-Bis(tri-*n*-butylstannyl)ferrocen (**63**) lässt sich bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung leicht abtrennen.

4 Eigenschaften

4.1 Strukturelle Eigenschaften

Von den Komplexen **53** und **55** konnten Einkristalle für die Festkörperstrukturanalyse erhalten werden. Dazu wurde in Lösungen der Komplexe in Acetonitril Diethylether diffundiert. Die Festkörperstrukturen werden in Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 gezeigt.

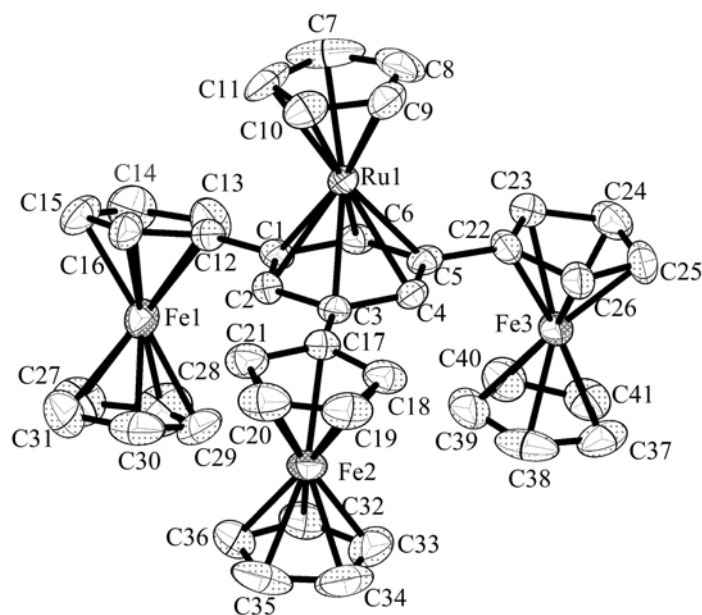


Abbildung 4.1: Festkörperstruktur von **53** (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und das Anion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

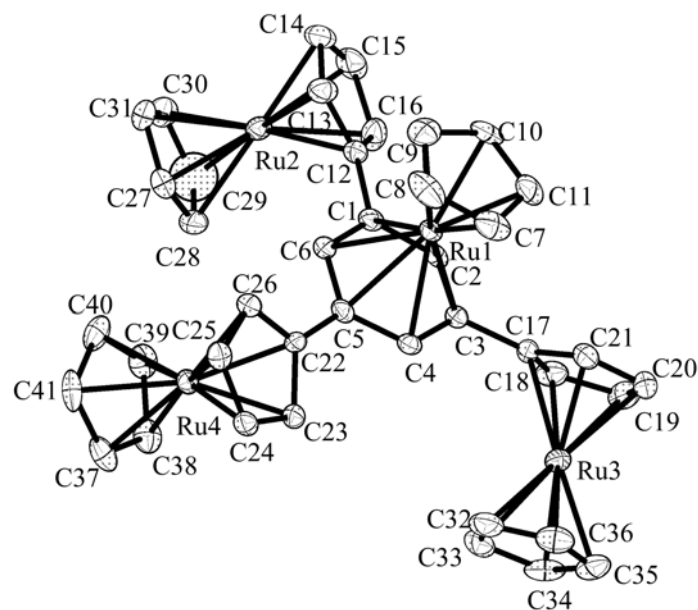


Abbildung 4.2: Festkörperstruktur von **55** (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und das Anion sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die C-C Bindungslängen im zentralen Benzolring sind etwas länger als im unsubstituierten Benzol, in diesem weisen alle Bindungen eine Länge von 139,7 pm auf.^[119] Die Bindungswinkel im Benzolring an denen die Metallocenylgruppen gebunden sind, sind etwas kleiner, die übrigen etwas größer als im unsubstituierten Benzol (120°) (Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2). Die Bindungslängen und -Winkel entsprechen in etwa dem des unkoordinierten 1,3,5-Trisferrocenylbenzol (**13**).^[78]

^[119] W. Walter, H. Bayer, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 2. Auflage, S. Hirzel, **1991**, 469

Tabelle 4.1: Bindungslängen in den Benzolringen [pm]

	53	55
C(1)-C(2)	141,7(8)	142,1(5)
C(2)-C(3)	142,4(8)	141,5(5)
C(3)-C(4)	140,8(8)	141,7(5)
C(4)-C(5)	141,4(8)	142,0(5)
C(5)-C(6)	142,3(8)	141,8(5)
C(6)-C(1)	141,2(8)	143,1(5)

Tabelle 4.2: Bindungswinkel in den Benzolringen [°]

	53	55
C(2)-C(1)-C(6)	119,8(5)	118,8(8)
C(1)-C(6)-C(5)	119,7(6)	120,5(3)
C(6)-C(5)-C(4)	119,7(6)	119,2(3)
C(5)-C(4)-C(3)	121,2(5)	121,3(3)
C(4)-C(3)-C(2)	118,5(5)	118,7(3)
C(3)-C(2)-C(1)	120,9(6)	121,4(3)

Bei der Betrachtung des kationischen Elektronenakzeptorfragments zeigen sich für die Komplexe **53** und **55** nur geringe Unterschiede in den Abständen des Rutheniumatoms vom Benzol- bzw. Cyclopentadienylring (Tabelle 4.3). Der Abstand des Rutheniumatoms zum Benzolring ist in der Größenordnung wie sie auch für organometallischsubstituierte Tropyliumkomplexe gefunden wurde.^[54]

Tabelle 4.3: Kohlenstoff-Rutheniumbindungslängen des kationischen Akzeptors [pm]

	53	55
Ru(1)-C(1)	222,3(6)	222,3(4)
Ru(1)-C(2)	221,8(6)	223,2(4)
Ru(1)-C(3)	225,9(6)	222,6(4)
Ru(1)-C(4)	222,6(6)	221,1(4)
Ru(1)-C(5)	224,1(6)	224,4(3)
Ru(1)-C(6)	221,0(6)	220,9(3)
Ru(1)-C(7)	216,6(7)	218,8(4)
Ru(1)-C(8)	217,2(6)	218,2(4)
Ru(1)-C(9)	217,1(6)	218,6(4)
Ru(1)-C(10)	216,6(6)	216,3(4)
Ru(1)-C(11)	217,3(7)	217,2(4)

Die Bindungslängen der Cp-Ringe der Metallocenesubstituenten liegen in den für diese Metallocene typischen Größenordnungen, die Bindungswinkel weichen etwas von den idealen 108° ab. Auch die Längen der Kohlenstoff-Metallbindungen (Ferrocen 204 pm, Ruthenocen 221 pm) liegen in der Größenordnung der unsubstituierten Metallocene. Der Abstand der Cp-Ringe entspricht auch in etwa den der unsubstituierten Metallocene (Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4: Bindungslängen in den Metallocenyleinheiten [pm]

Bindung	Verbindung		Bindung	Verbindung	
	53	55		53	55
C(12)-C(13)	143,8(9)	143,8(6)	C(12)-Fe(1)	202,1(6)	
			C(12)-Ru(2)		215,3(4)
C(13)-C(14)	141,6(1)	141,5(6)	C(13)-Fe(1)	204,0(7)	
			C(13)-Ru(2)		216,3(4)
C(14)-C(15)	141,8(1)	142,2(7)	C(14)-Fe(1)	201,6(7)	
			C(14)-Ru(2)		218,4(4)
C(15)-C(16)	139,0(9)	141,8(6)	C(15)-Fe(1)	201,6(7)	
			C(15)-Ru(2)		219,1(4)
C(16)-C(12)	144,4(9)	142,7(6)	C(16)-Fe(1)	203,5(6)	

			C(16)-Ru(2)		218,5(4)
C(17)-C(18)	143,8(9)	139,1(6)	C(27)-Fe(1)	202,9(8)	
			C(27)-Ru(2)		217,6(4)
C(18)-C(19)	142,5(1)	142,8(6)	C(28)-Fe(1)	204,8(8)	
			C(28)-Ru(2)		219,0(4)
C(19)-C(20)	142,8(1)	141,8(7)	C(29)-Fe(1)	203,5(8)	
			C(29)-Ru(2)		218,4(4)
C(20)-C(21)	142,8(1)	142,8(6)	C(30)-Fe(1)	204,9(8)	
			C(30)-Ru(2)		217,5(4)
C(21)-C(17)	143,1(8)	145,5(5)	C(31)-Fe(1)	203,0(8)	
			C(31)-Ru(2)		217,9(4)
C(22)-C(23)	142,0(8)	143,7(5)	C(17)-Fe(2)	201,2(6)	
			C(17)-Ru(3)		214,6(4)
C(23)-C(24)	142,6(9)	142,1(5)	C(18)-Fe(2)	203,1(8)	
			C(18)-Ru(3)		219,0(4)
C(24)-C(25)	139,6(9)	141,1(5)	C(19)-Fe(2)	203,4(8)	
			C(19)-Ru(3)		218,5(4)
C(25)-C(26)	142,8(9)	141,4(5)	C(20)-Fe(2)	204,4(8)	
			C(20)-Ru(3)		216,6(4)
C(26)-C(22)	144,0(8)	141,7(5)	C(21)-Fe(2)	202,0(7)	
			C(21)-Ru(3)		216,4(4)
C(27)-C(28)	139,2(1)	143,3(6)	C(32)-Fe(2)	204,3(1)	
			C(32)-Ru(3)		216,2(4)
C(28)-C(29)	138,8(1)	141,1(6)	C(33)-Fe(2)	203,2(1)	
			C(33)-Ru(3)		216,2(4)
C(29)-C(30)	143,2(1)	139,8(6)	C(34)-Fe(2)	1.997(1)	
			C(34)-Ru(3)		217,4(4)
C(30)-C(31)	141,2(1)	142,2(6)	C(35)-Fe(2)	202,8(1)	
			C(35)-Ru(3)		217,6(4)
C(31)-C(27)	141,8(1)	142,2(6)	C(36)-Fe(2)	203,5(1)	
			C(36)-Ru(3)		218,4(4)
C(32)-C(33)	143,4(2)	142,9(7)	C(22)-Fe(3)	203,1(6)	

			C(22)-Ru(4)	217,8(4)
C(33)-C(34)	140,5(2)	138,5(7)	C(23)-Fe(3)	203,9(7)
			C(23)-Ru(4)	218,8(4)
C(34)-C(35)	138,4(1)	142,9(6)	C(24)-Fe(3)	206,0(7)
			C(24)-Ru(4)	217,5(4)
C(35)-C(36)	141,0(2)	141,7(6)	C(25)-Fe(3)	203,2(7)
			C(25)-Ru(4)	218,6(4)
C(36)-C(32)	134,9(2)	138,4(6)	C(26)-Fe(3)	201,9(6)
			C(26)-Ru(4)	217,5(4)
C(37)-C(38)	141,8(1)	142,3(6)	C(37)-Fe(3)	203,6(7)
			C(37)-Ru(4)	219,4(4)
C(38)-C(39)	139,5(1)	142,4(6)	C(38)-Fe(3)	203,8(7)
			C(38)-Ru(4)	219,3(4)
C(39)-C(40)	138,4(9)	141,9(6)	C(39)-Fe(3)	203,1(6)
			C(39)-Ru(4)	217,7(4)
C(40)-C(41)	140,3(1)	141,9(6)	C(40)-Fe(3)	203,3(7)
			C(40)-Ru(4)	217,0(4)
C(41)-C(37)	141,2(1)	141,3(6)	C(41)-Fe(3)	201,8(7)
			C(41)-Ru(4)	218,2(4)

Tabelle 4.5: Bindungswinkel der Metallocenylgruppen [°]

	53	55
C(12)-C(13)-C(14)	105.8(7)	107,5(4)
C(13)-C(14)-C(15)	110.5(7)	108,3(4)
C(14)-C(15)-C(16)	107.2(7)	108,6(4)
C(15)-C(16)-C(12)	108.8(7)	107,5(4)
C(16)-C(12)-C(13)	107.6(6)	108,0(4)
C(27)-C(28)-C(29)	109.2(9)	107,7(4)
C(28)-C(29)-C(30)	108.5(9)	108,5(4)
C(29)-C(30)-C(31)	106.0(8)	108,9(4)
C(30)-C(31)-C(27)	108.9(9)	107,2(4)
C(31)-C(27)-C(28)	107.3(9)	107,7(4)

C(17)-C(18)-C(19)	107.6(7)	107,7(4)
C(18)-C(19)-C(20)	108.6(7)	108,8(4)
C(19)-C(20)-C(21)	107.1(7)	108,0(4)
C(20)-C(21)-C(17)	110.5(6)	106,3(4)
C(21)-C(17)-C(18)	106.1(6)	109,2(3)
C(32)-C(33)-C(34)	106.8(11)	107,5(4)
C(33)-C(34)-C(35)	107.7(13)	107,8(0)
C(34)-C(35)-C(36)	108.3(12)	107,0(4)
C(35)-C(36)-C(32)	108.8(14)	108.3(4)
C(36)-C(32)-C(33)	108.3(15)	108,6(4)
C(22)-C(23)-C(24)	108.2(6)	106,8(3)
C(23)-C(24)-C(25)	107.9(6)	108,7(3)
C(24)-C(25)-C(26)	109.5(6)	108,3(3)
C(25)-C(26)-C(22)	106.6(6)	108,0(3)
C(26)-C(22)-C(23)	107.8(5)	108,2(3)
C(37)-C(38)-C(39)	108.1(7)	107,4(4)
C(38)-C(39)-C(40)	109.0(7)	108,4(4)
C(39)-C(40)-C(41)	107.7(7)	107,7(4)
C(40)-C(41)-C(37)	108.8(7)	108,3(4)
C(41)-C(37)-C(38)	106.4(7)	108,2(4)

Im freien Liganden **13** sind die Metallocenylgruppen oberhalb und unterhalb des Benzolrings angeordnet.^[78] Im Komplex **53** sind die Ferrocenylgruppen zu einer Seite des Benzolrings ausgerichtet und dabei leicht gegeneinander verdreht. Dies zeigen die Interplanarwinkel zwischen der Ebene des Benzolrings und den Ebenen der an den Benzolring gebundenen Cp-Ringe. Im Ruthenocenkomples **55** ist die Verdrillung der Ruthenocenylgruppen weitaus größer (Tabelle 4.6).

Tabelle 4.6: Diederwinkel zwischen der besten Benzolebene und den Metallocenylgruppen und Winkel zwischen den Metallatomen der Metallocenylgruppen [°]

	53	55
C(12)-C(13)-Benzol	3,7	
C(7)-C(8)-Benzol		36,3
C(17)-C(18)-Benzol	5,4	
C(12)-C(13)-Benzol		54,0
C(22)-C(23)-Benzol	8,3	
C(17)-C(18)-Benzol		29,6
Fe(1)-Fe(2)-Fe(2)	56,9	
Fe(2)-Fe(1)-Fe(3)	60,6	
Fe(3)-Fe(2)-Fe(1)	62,3	
Ru(2)-Ru(3)-Ru(4)		46,8
Ru(3)-Ru(4)-Ru(2)		76,8
Ru(4)-Ru(2)-Ru(3)		56,3

Dies kommt auch im Winkel der Metallocenylmetallatome zum Ausdruck. Im Ferrocenkomplex **53** bilden die Eisenatome ein fast ideales Dreieck untereinander. Im Ruthenocenkomplex **55** weichen die Winkel deutlich von 60° ab.

4.2 NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Den ^1H -NMR-Spektren der Benzolderivate **1**, **3**, **5**, **6**, **8**, **9**, **13**, **15**, **27** und **30** bis **33**, deren chemische Verschiebungen in Tabelle 4.7 gezeigt ist, ist gemeinsam, dass die Protonen der Metallocenylsubstituenten ein ähnliches Signalmuster liefern. Die Protonen der unsubstituierten Cp-Ringe sind chemisch äquivalent und bilden ein Singulett, das bei den ruthenocenylierten Derivaten **3**, **6**, **16**, **31** und **33** gegenüber den ferrocenylierten **1**, **5**, **8**, **13**, **27**, **30**, **32** und **36** wegen der größeren Elektronendichte am Rutheniumatom etwas tieffeldverschoben ist. Die Protonen der substituierten Cp-Ringe sind paarweise chemisch äquivalent und zeigen zwei Signale in Form von Pseudotripletts, wobei das Signal der dem Benzolring benachbarten Protonen gegenüber den übrigen tieffeldverschoben ist. Die chemische Verschiebung dieser Protonen liegt zwischen $\delta = 4$ und $\delta = 5$ ppm.

Das Rutheniumatom führt auch hier zu einer Tieffeldverschiebung gegenüber den ferrocenylierten Derivaten. Die an den Benzolring gebundenen Protonen zeigen unterschiedliche Signalmuster je nach Symmetrie der Moleküle. Ihre chemische Verschiebung liegt in den für Benzolderivate typischen Bereich zwischen $\delta = 7$ bis $\delta = 8$ ppm. Bei den Komplexen **8**, **9**, **13** und **16** sind die an den Benzolring gebundenen Protonen chemisch äquivalent und zeigen ein Singulett.

Tabelle 4.7: Chemische Verschiebungen der metallocenylierten Benzolderivateim ^1H -NMR-Spektrum

Verbindung	Cp-unsubstituiert δ [ppm]	Cp-H-2,-5 δ [ppm]	Cp-H-3,-4 δ [ppm]	C_6H_n δ [ppm]
1 ^[a]	4,05	4,32	4,66	7,49
3 ^[a]	4,50	4,69	5,01	7,32
5 ^[b]	4,07	4,27	4,71	7,68 und 7,90
6 ^[a]	4,51	4,69	5,05	7,11 und 7,45
8 ^[b]	4,06	4,27	4,68	7,54
9 ^[b]	4,49	4,68	5,10	7,43
13 ^[a]	4,10	4,37	4,73	7,43
16 ^[a]	4,50	4,67	5,00	7,20
27 ^[b]	4,18	4,04	4,56	7,89
30 ^[b]	4,19	4,04	4,59	7,01
31 ^[b]	4,60	4,50	4,01	7,06 und 7,59
32 ^[b]	4,17	4,04	4,56	8,05
33 ^[b]	4,17	4,04	4,56	8,05

[a] Lösungsmittel CDCl_3 , [b] Lösungsmittel C_6D_6

Ein ähnliches Bild zeigt sich in den ^1H -NMR-Spektren der kationischen metallocenylierten Benzolkomplexen **41** bis **55** und **58** bis **59**. Durch die Koordination an das Rutheniumatom erfahren die an den Benzolring gebundenen Protonen eine Hochfeldverschiebung in einer Größenordnung von 0,5 ppm bis 1,0 ppm.

Dies wird auch als positive Koordinationsverschiebung bezeichnet. Als Grund dafür wird eine Verringerung des Ringstroms im Benzol durch die Koordination angenommen.^[120] Die Koordination von $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+$ führt zu einer größeren positiven Koordinationsverschiebung, der an den Benzolring gebundenen Protonen als $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$ (Abbildung 4.3). Die chemischen Verschiebungen der Protonen im ^1H NMR-Spektrum werden in Tabelle 4.8 gezeigt.

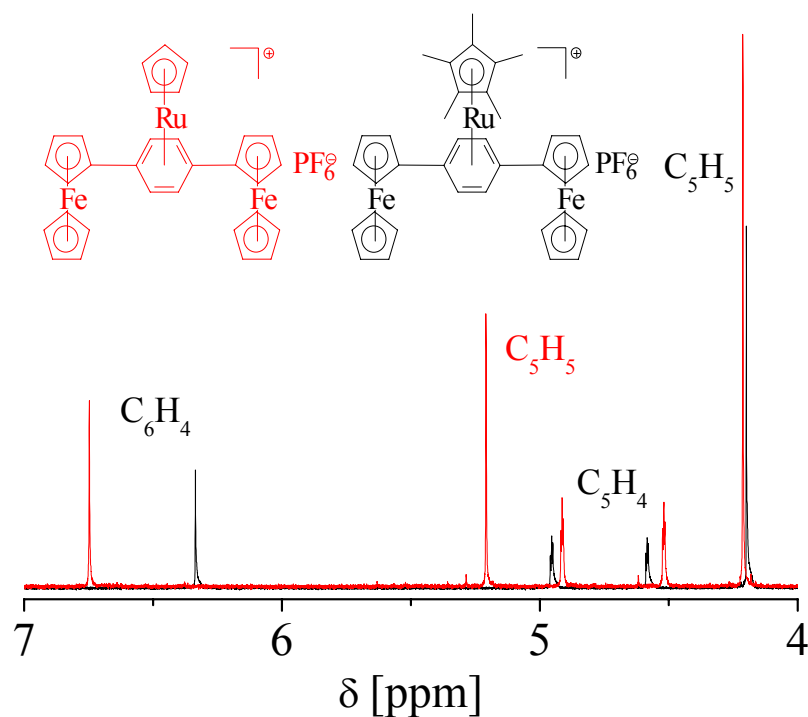


Abbildung 4.3: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren von **49** (rot) und **50** (schwarz) in $[\text{D}_6]$ Aceton

^[120] C. Elschenbroich, B. Spangenberg, H. Mellinghoff, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3165

Tabelle 4.8: Chemische Verschiebungen der kationischen metallocenyliertenBenzolderivate im $^1\text{H-NMR}$ - Spektrum

Verbindung	-Me δ [ppm]	Cp-unsubstituiert δ [ppm]	Cp-H-2,-5 δ [ppm]	Cp-H-3,-4 δ [ppm]	RuCp δ [ppm]	C_6H_n δ [ppm]
41 ^[a]	-	4,18	4,54	4,91	5,39	6,32; 6,40; 6,72
42 ^[a]	1,84	4,14	4,58	4,91	-	6,10
43 ^[a]	-	4,59	4,81	5,26	5,46	6,27; 6,63; 6,61
44 ^[a]	1,93	4,53	4,88	5,33	-	6,01; 6,26
45 ^[a]	-	4,25	4,56; 4,59	4,95; 5,19	5,21	6,44; 6,67; 7,02
46 ^[a]	1,65	4,25	4,60; 4,64	5,19; 5,25	-	6,13; 6,31; 6,51
47 ^[a]	-	4,61	4,82	5,26; 5,41	5,31	6,30; 6,51; 6,78
48 ^[a]	1,76	4,56	4,88; 4,93	5,33; 5,56	-	6,00; 6,91; 6,32
49 ^[a]	-	4,23	4,53	4,93	5,22	6,76
50 ^[a]	1,53	4,21	4,60	4,97	-	6,35
51 ^[a]	-	4,61	4,79	5,32	5,38	6,58
52 ^[a]	1,74	4,56	4,87	5,33	-	6,20
53 ^[b]	-	4,60	4,82	5,01	5,03	6,05
54 ^[a]	1,30	4,15	4,50	5,14	-	6,38
55 ^[c]	-	4,27	4,60	4,85	5,32	6,10
58 ^[a]	-	4,30	4,43	4,60	5,63	6,41; 6,45; 6,64
59 ^[a]	-	4,67	4,74	4,96	5,60	6,39; 6,47; 6,57

[a] Lösungsmittel $[\text{D}_6]$ Aceton, [b] Lösungsmittel CD_2Cl_2 [c] Lösungsmittel CD_3CN

In Tabelle 4.8 ist zu erkennen, dass die 1,3-Disubstituierten Komplexe **45** bis **48** auf der NMR-Zeitskala eine von den übrigen Komplexen abweichende Struktur aufweisen. Die Protonen, die an die substituierten Cp-Ringe der Metallocene gebunden sind, sind durch die Koordination der kationischen Cyclopentadienylrutheniumeinheit untereinander nicht länger chemisch äquivalent. Dies zeigt Abbildung 4.4 exemplarisch für die Verbindungen **5** und **46**. Daraus folgt eine Verringerung der Symmetrie durch die Koordination und es ergibt sich eine C_s -Symmetrie. Daraus folgt, dass die dem Benzolring benachbarten Cyclopentadienylprotonen durch die Koordination prochiral werden.

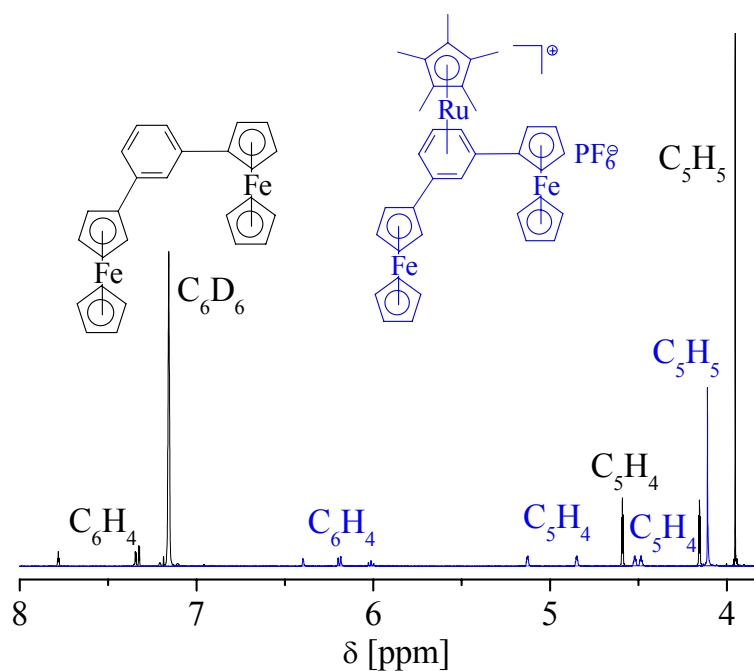


Abbildung 4.4: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren von **5** (schwarz) und **46** (blau) in $[\text{D}_6]$ Aceton

Bei dem Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (Abbildung 4.5) der Komplexe **39** und **51** fällt deutlich auf, dass sich diese Komplexe in ihrer Symmetrie unterscheiden. Die Protonen der Ferrocenylgruppen im Komplex **51** sind chemisch äquivalent. Es zeigen sich drei Resonanzsignale, die für eine gemittelte C_3 -Symmetrie des Komplex sprechen.

Bei dem Tropyliumderivat **39** werden diese Signale in zwei Gruppen mit einem Intensität Verhältnis von 2:1 aufgespalten.

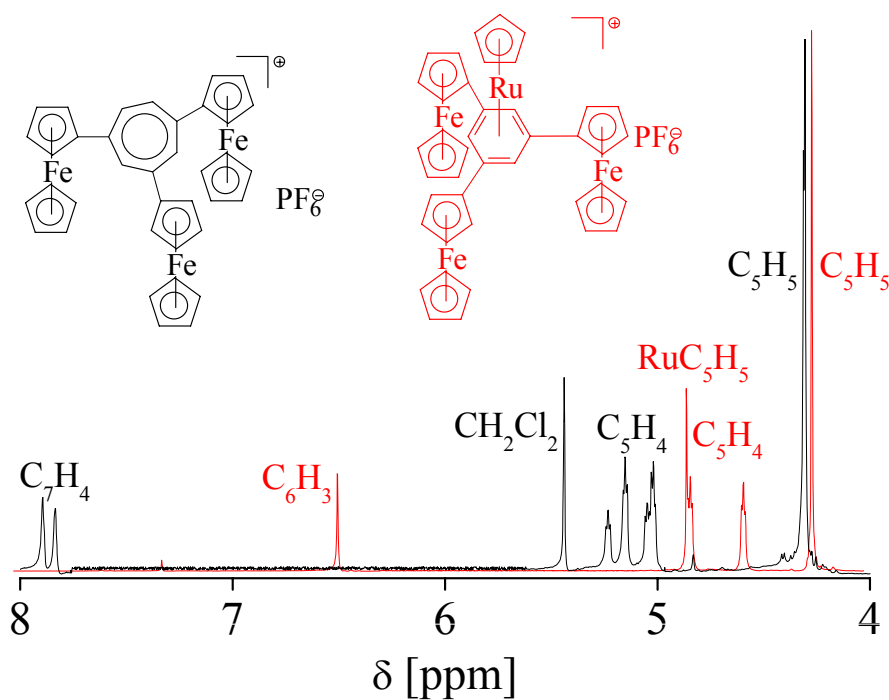


Abbildung 4.5: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren von **39** (schwarz) und **51** (rot) in $[\text{D}_3]$ Acetonitril

Abbildung 4.6 zeigt Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **41** und **58**. Die zusätzliche Ethinylgruppe in **58** führt zu einer Hochfeldverschiebung der an den Benzolring gebundenen Protonen. Gegenüber dem Komplex **41** mit direkt an den Benzolring gebundenem Ferrocen weisen die chemischen Verschiebungen der Signale der Protonen der Ferrocenylgruppe in **58** eine deutliche Hochfeldverschiebung auf. Dies deutet auf einen deutlich abnehmenden Ladungsausgleich zwischen Donator und Akzeptor.

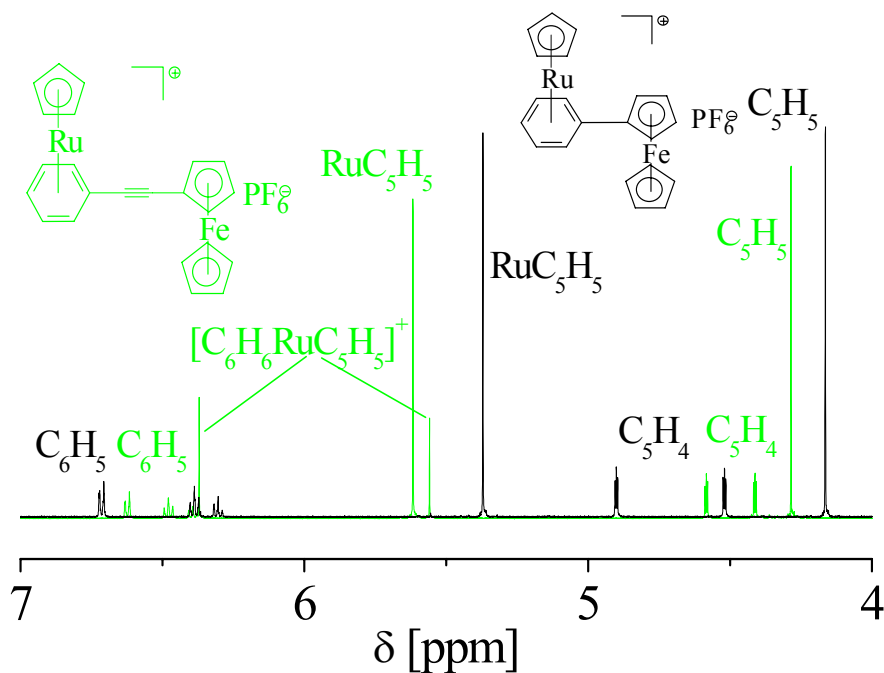


Abbildung 4.6: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren von **41** (schwarz) und **58** (grün) in $[\text{D}_6]$ Aceton

4.2.1 Ladungsabhängige Signalverschiebung in der ^1H NMR-Spektroskopie

Seit einigen Jahren wird in der Literatur über eine lineare Korrelation der chemischen Verschiebung spezieller Signale im ^1H -NMR-Spektrum und der Ladung im Molekül berichtet.^{[121][122]}

So besteht zwischen der π -Elektronendichte am Kohlenstoffatom und der chemischen Verschiebung der betrachteten CH-Bindung in aromatischen Monocyclen eine solche lineare Beziehung (Abbildung 4.7).^[123]

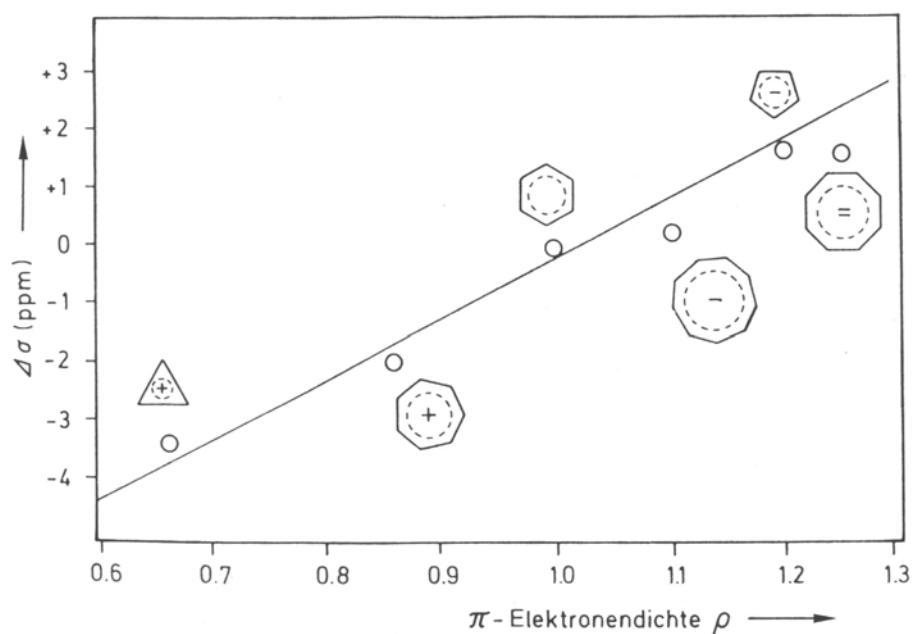


Abbildung 4.7: Zusammenhang zwischen der ^1H -Resonanzfrequenz relativ zu Benzol und der π -Ladungsdichte am Kohlenstoffatom in aromatischen Monocyclen

^[121] E. O. Fischer, C. Elschenbroich, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 162-172

^[122] Elschenbroich, F. Gerson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3556-3557

In der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Heck wurde eine lineare Korrelation zwischen der ^1H -Verschiebung des Cp-Resonanzsignals von Cyclopentadienylruthenium-Sandwich-Komplexen und dessen Ladung gefunden. Mit Hilfe dieser linearen Korrelationen konnte schließlich für ruthenocenthaltige, archetypische Sesquifulvalen-Komplexe ein Zusammenhang zwischen der ersten Hyperpolarisierbarkeit β und dem Ladungstransfer zwischen dem Tropyliumkation und der Ruthenocenyleinheit aufgedeckt werden.^[124]

Dazu wird die chemische Verschiebung der ^1H -NMR-Resonanzsignale der unsubstituierten Cyclopentadienylprotonen einiger ausgewählter Komplexe gegen die Komplexladung aufgetragen (Abbildung 4.8, Tabelle 4.9). Nach linearer Regression lässt sich dann über die erhaltene Geradengleichung mit Hilfe der experimentell erhaltenen ^1H -NMR-Verschiebungen die formale Ladung am Donator und Akzeptor berechnen.

^[123] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1992**, 72-73

^[124] T. Meyer-Friedrichsen, J. Heck, M. H. Prosenc, Publikation in Vorbereitung

Tabelle 4.9: Korrelation zwischen den ^1H -NMR-Daten der Cp-Ringe und der Ladung/H-Atom bei verschiedenen Rutheniumverbindungen

Verbindung ^[a]	Ladung/Komplex	$\delta(\text{Cp})$ [ppm]
Cp_2Ru	0	4,56
BzRuCp^+	1	5,45
TropRuCp^{2+}	2	6,37

[a]: Lösungsmittel CD_3NO_2

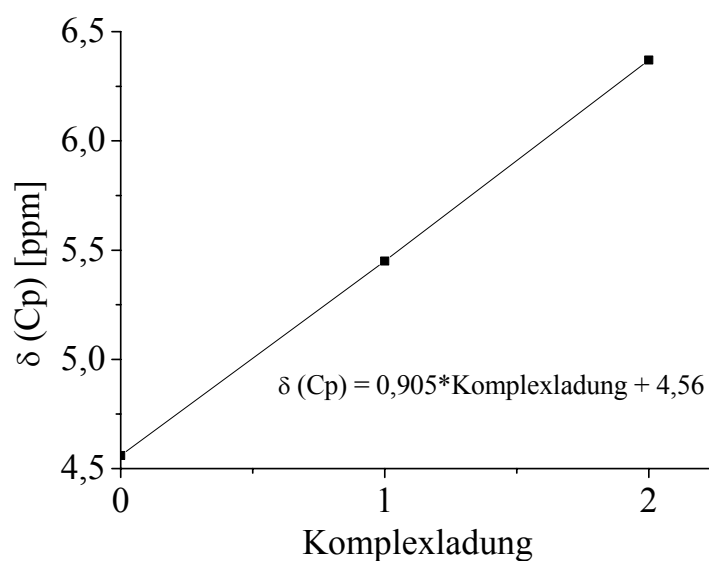
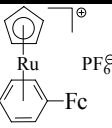
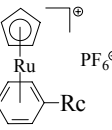
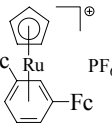
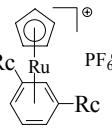
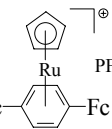
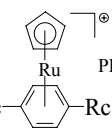
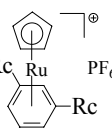


Abbildung 4.8: Korrelation zwischen der Ladung der Cyclopentadienylruthenium-Sandwichkomplexe und den ^1H -NMR-Verschiebungen des Cyclopentadienylliganden der Komplexe Cp_2Ru , BzRuCp^+ und TropRuCp^{2+}

Tabelle 4.10: Chemische Verschiebung des (C₅H₅)-Akzeptorliganden und die daraus berechnete Ladung für die Akzeptoreinheit

Verbindung	Akzeptor	δ Cp-Akzeptor [ppm] ^[a]	Ladung ^[b]
 <p>41</p>	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	5,31	0,83
 <p>43</p>	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	5,37	0,90
 <p>45</p>	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	5,13	0,63
 <p>47</p>	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	5,29	0,81
 <p>49</p>	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	5,15	0,65
 <p>51</p>	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	5,29	0,81
 <p>55</p>	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	5,21	0,72

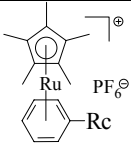
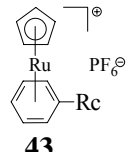
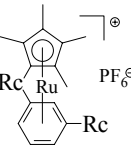
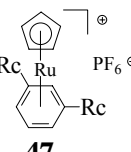
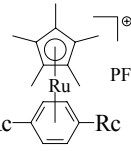
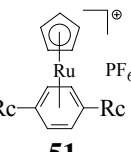
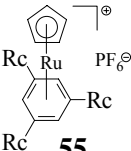
[a] gemessen in CD₃NO₂, [b] berechnete Ladung des Akzeptors

Tabelle 4.10 zeigt die für den Akzeptor berechnete Ladung. Mit zunehmender Donatorsubstitution am Benzol verringert sich Ladung am Akzeptor. Daraus folgt, dass die Ladung mehr auf die Donatoren delokalisiert wird. Auffällig ist auch, dass die Ladung des Akzeptors in den Ruthenocenverbindungen höher ist als in den Ferrocenverbindungen, was auf einen besseren Ladungsausgleich in den Ferrocenderivaten schließen lässt.

Dies deutet darauf hin, dass die Ferrocenylsubstituenten die stärkeren Donatorgruppen bilden. In Tabelle 4.10 ist zu erkennen, dass beim Vergleich der bisferrocenylierten Komplexe **40** und **44** der Ladungsausgleich im meta- Derivat besser ist als im *para*-Derivat.

Für die Ruthenocenylkomplexe können nach dieser Methode auch die Ladungen der Donatoreinheiten berechnet werden (Tabelle 4.11). Es ist zu erkennen, dass der $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$ Akzeptor zu einer größeren Ladung der Donatoren führt als der $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+$ Akzeptor. Dies entspricht einer Abnahme der Akzeptorstärke und steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die für die monoruthenocenylierten Tropyliumkomplexe gefunden wurden.^[54]

Tabelle 4.11: Chemische Verschiebung des Donatorliganden und die daraus berechnete Ladung für die Donatoreinheit

Verbindung	Akzeptor	δ Cp-Donator [ppm] ^[a]	Ladung/Ruthenocenyl-einheit ^[b]
 <p>44</p>	$\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+$	4,57	0,01
 <p>43</p>	$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$	4,62	0,07
 <p>48</p>	$\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+$	4,60	0,04
 <p>47</p>	$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$	4,64	0,09
 <p>52</p>	$\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+$	4,60	0,04
 <p>51</p>	$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$	4,63	0,08
 <p>55</p>	$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$	4,66	0,11

[a] gemessen in CD_3NO_2 , [b] berechnete Ladung des Donators

4.3 UV-vis spektroskopische Untersuchungen

Die UV-vis-Spektroskopie stellt ein einfaches und schnelles Mittel zur ersten Abschätzung nichtlinear optischen Verhaltens dar und gewährt Einsicht in die elektronische Struktur einer Verbindung. Sind die Dipolmomente im Grund- bzw. Anregungszustand voneinander verschieden (μ_g ungleich μ_e) so wird die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen von der Polarität des Lösungsmittels unterschiedlich beeinflusst.

Bei Molekülen mit polarem Grund- und weniger polarem angeregtem Zustand wird der Grundzustand energetisch stärker abgesenkt als der angeregte Zustand (Abbildung 4.9). Wird die Absorptionsbande mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels zu kürzeren Wellenlängen (hypsochrom) verschoben spricht man von negativer Solvatochromie.

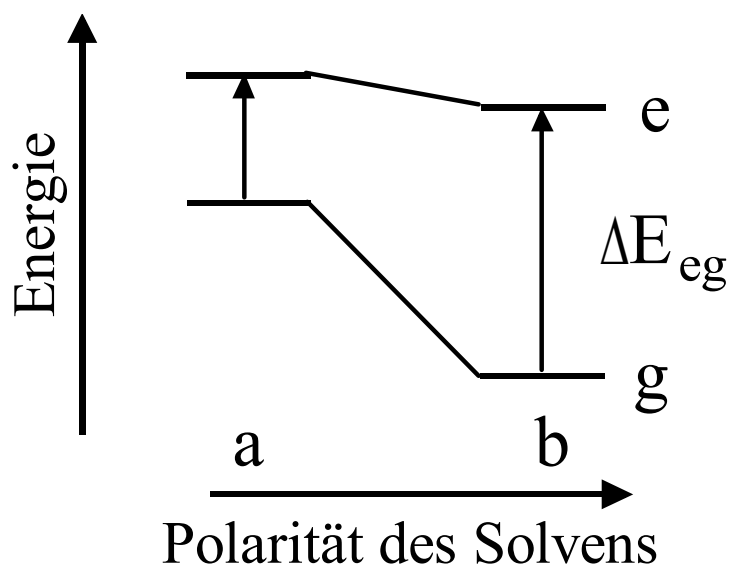


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung zur Solvatochromie: Grund- (g) und angeregten-Zustand (e) in in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität

Der umgekehrte Effekt führt zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums zu größeren Wellenlängen (bathochrom) und wird als positive Solvatochromie bezeichnet.

Daher machen sich Veränderungen der elektronischen Eigenschaften der Donator- oder Akzeptorgruppe bei potentiellen NLO-Chromophoren im UV-vis-Spektrum bemerkbar.

Über die Zuordnung der beiden Absorptionsbanden in dipolaren Ferrocenderivaten gibt es unterschiedliche Auffassungen.^{[125][126][11]}

^[125] D. R. Kanis, P. G. Lacroix, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10089-10102

Für *p*-Nitrophenyl-*E*-ethendiylferrocen wurden Dichte-Funktional-Rechnungen (DFT) durchgeführt.^[127] Diese Rechnungen ergaben, dass das HOMO hauptsächlich von den nichtbindenden d_z^2 , $d_x^2-d_y^2$ und d_{xy} -Orbitalen des Metallocens gebildet wird. Das HOMO-1 (L) enthält Anteile des C_5H_4 -Liganden und der π -Brücke. Diese Rechnungen ergaben weiter, dass das LUMO (A) weitgehend an der Nitrogruppe lokalisiert ist und auch noch Anteile der π -Brücke enthält.

Die beiden Absorptionsbanden im UV-vis-Spektrum können den Übergängen von den energetisch am höchsten liegenden besetzten Orbitalen (D und L) in das Akzeptororbital zugeschrieben werden. Dabei erfordert der DA-Übergang die geringere Energie, der LA-Übergang die höhere (Abbildung 4.10).

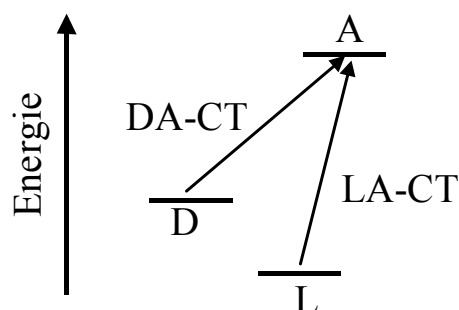


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung der elektronischen Übergänge im *p*-Nitrophenyl-*E*-ethendiylferrocen^[127]

Aus diesem Modell sollten sich folgende Konsequenzen für die elektronischen Übergänge in Metallocenyl- π -A-Molekülen ergeben:

- 1) Durch das höhere Ionisationspotential von Ruthenocen gegenüber Ferrocen sollte sich beim Austausch von Ferrocen gegen Ruthenocen eine deutliche hypsochrome Verschiebung des DA-Übergangs und eine schwächere des LA-Übergangs ergeben.
- 2) Eine Verlängerung der π -Brücke sollte zur energetischen Anhebung des HOMO und zur Absenkung des LUMO führen. Da es kaum Auswirkungen auf die Lage der Metallocenorbitale hat sollte es zu einer bathochromen Verschiebung des LA-Übergangs führen.
- 3) Eine Verstärkung des Akzeptors sollte zur energetischen Absenkung des LUMO führen und damit zu einer bathochromen Verschiebung beider Übergänge.
- 4) Die Solvatochromie sollte für beide Banden in ähnlicher Größenordnung liegen.

^[126] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10338-10357

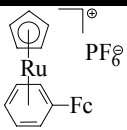
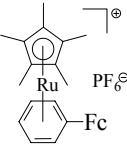
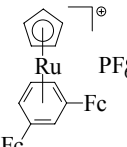
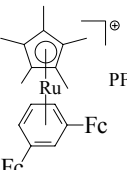
^[127] S. Barlow, H. E. Bunting, C. Ringham, J. C. Green, G. U. Bublitz, S. G. Boxer, J. W. Perry, S. R. Marder,

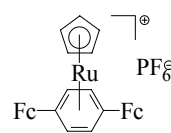
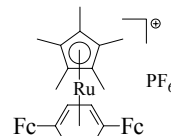
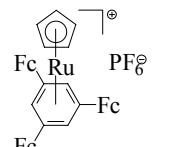
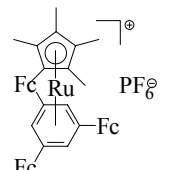
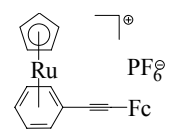
Eine gleiche Größenordnung der Solvatochromie sollte zur Folge haben, dass beide Übergänge zur statischen ersten Hyperpolarisierbarkeit β_0 beitragen.

Die Tabellen 4.12 und 4.13 zeigen die UV-vis-spektroskopischen Daten der kationischen Metallocenylbenzolkomplexe. Die Spektren der ferrocenylierten Komplexe weisen drei Banden auf, eine Bande im Bereich von 280 nm die dem LA-CT zugeschrieben werden kann, die zweite Bande liegt im Bereich von 340 nm und entspricht dem DA-CT. Eine dritte Bande liegt beim 450 nm. Die UV-Vis-Spektren der ruthenocenylierten Komplexe zeigen nur die Banden des LA-CT (um 260 nm) und die des DA-CT (um 320 nm).

Wie nach den oben beschriebenen Modellvorstellungen erwartet, führt ein Austausch von Eisen gegen Ruthenium zu einer hypsochromen Verschiebung die sowohl den DA- als auch den LA-CT betrifft. Die Verschiebung des DA-CT ist dabei größer. Es zeigt sich weiter, dass die Extinktionen des DA-CT bei den ruthenocenylierten Komplexen größer sind als bei den ferrocenylierten. Zur Verdeutlichung werden die UV-vis-Spektren von **41** und **43** in Abbildung 4.11 gezeigt. Bei den Unebenheiten im Bereich der Übergänge bei ca. 350 nm handelt es sich um gerätebedingte Ungenauigkeiten, nicht um elektronische Übergänge.

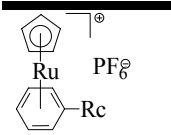
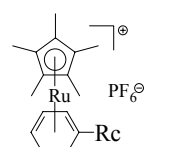
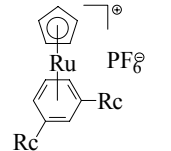
Tabelle 4.12: UV-vis Daten der ferrocenylierten Komplexe

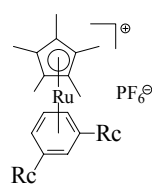
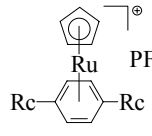
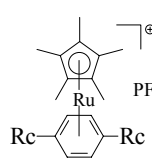
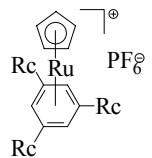
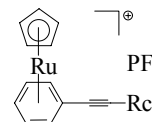
Verbindung	Nr.	$\lambda_{\max}^{[a]}$ (ϵ) ^[b]	$\lambda_{\max}^{[a]}$ (ϵ) ^[b]	$\Delta\tilde{\nu}^{[c]}$ [cm ⁻¹]
		CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	
	41	279 (7120)	276 (11100)	-
		356 (1500)	349 (2300)	-563
		452 (620)	451 (800)	-
	42	280 (13600)	278 (11500)	-
		341 (2800)	335 (2400)	-525
		448 (900)	453 (700)	246
	45	278 (16900)	275 (17400)	-
		357 (3900)	351 (4200)	-479
		453 (1800)	449 (1800)	-197
	46	278 (20100)	276 (13000)	-
		343 (5000)	345 (3000)	-
		453 (1800)	446 (1100)	-347

	49	282 (19700)	278 (17700)	-126
		355 (4500)	346 (4200)	-733
		453 (1900)	451 (1600)	-
	50	283 (21400)	281 (21300)	-
		350 (5700)	336 (5300)	-1191
		454 (2600)	452 (1600)	-
	53	357 (6500)		
		453 (2800)	451 (1400) ^{d)}	-
			377 (300) ^{d)}	
	54	344 (5400)		
		448 (1200)	447 (2600) ^{d)}	-
	58	305 (21300)	298 (11900)	-770
		357 (7440)	347 (5020)	-807
		466 (3640)	461 (2870)	-233

[a] in nm; [b] in Lmol⁻¹cm⁻¹; [c] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) - 1/\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN})$; d); gemessen in CH₃CN

Tabelle 4.13: UV-vis Daten der ruthenocenylierten Komplexe

Verbindung	Nr.	$\lambda_{\max}^{[a]} (\epsilon)^{[b]}$		$\Delta\tilde{\nu}^{[c]}$ [cm ⁻¹]
		CH ₂ Cl ₂	CH ₃ CN	
	43	264(8600)	256 (11700)	-1184
		340 (2400)	320 (2700)	-1838
	44	251 (12100)	252 (13400)	-
		331 (2200)	330 (2600)	-
	47	257 (23700)	252 (15800)	-772
		335 (5800)	320 (3800)	-1399

	48	257 (23400)	251 (12500)	-930
		334 (5500)	315 (2800)	-347
	51	268 (19000)	263 (14500)	-710
		349 (5800)	334 (4300)	-1287
	52	272 (11000)	268 (19100)	-548
		335 (3400)	331 (500)	-360
	55	259 (33525)	255 (26300)	-606
		339 (9600)	336 (6700)	-263
	59	295 (11430)	289 (11369)	-704
		354 (5378)	351 (4688)	-241

[a] in nm; [b] in $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$; [c] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) - 1/\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN})$

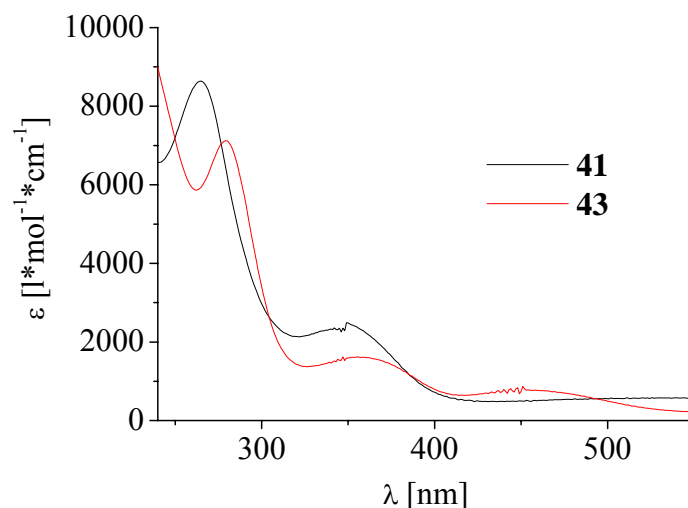


Abbildung 4.11: UV-vis-Spektren der Komplexe **41** und **43** in Dichlormethanlösungen

Der Austausch eines Cyclopentadienylliganden gegen einen Pentamethylcyclopentadienylliganden im Elektronenakzeptor führt sowohl bei den ruthenocenylierten als auch bei den ferrocenylierten Komplexen zu einer Verschiebung des DA-CT. Die ruthenocenylierten

Derivate zeigen zusätzlich eine ausgeprägte Verschiebung des LA-CT-Übergangs. Bei den Ferrocenderivaten liegt diese Verschiebung in den Fehlergrenzen des Geräts und kann daher nicht bestimmt werden. Dies wird in Abbildung 4.12 am Beispiel der ferrocenylierten Komplexe **49** und **50** gezeigt. Die bathochrome Verschiebung mit zunehmender Akzeptorstärke steht in guter Übereinstimmung mit den eingangs diskutierten Modellrechnungen.

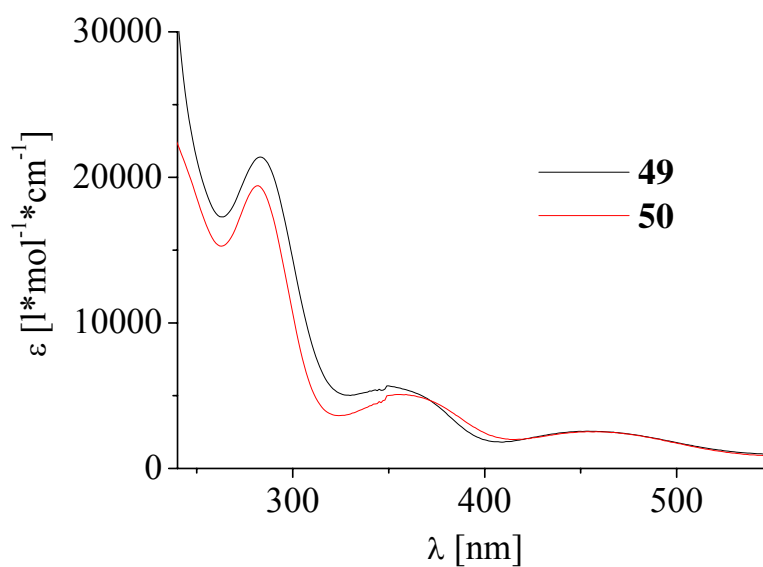


Abbildung 4.12: UV-vis-Spektren der Komplexe **49** und **50** in Dichlormethanolösungen

Es ist daher naheliegend, dass bei den ferrocenylierten Verbindungen im wesentlichen der DA-CT-Übergang zur statischen ersten Hyperpolarisierbarkeit β_0 beitragen sollte (Abbildung 4.13). Bei den ruthenocenylierten Komplexen sollten im Gegensatz dazu beide Übergänge einen Beitrag zur statischen ersten Hyperpolarisierbarkeit β_0 leisten. Auch diese Befunde sind in guter Übereinstimmung mit den oben diskutierten Modellvorstellungen.

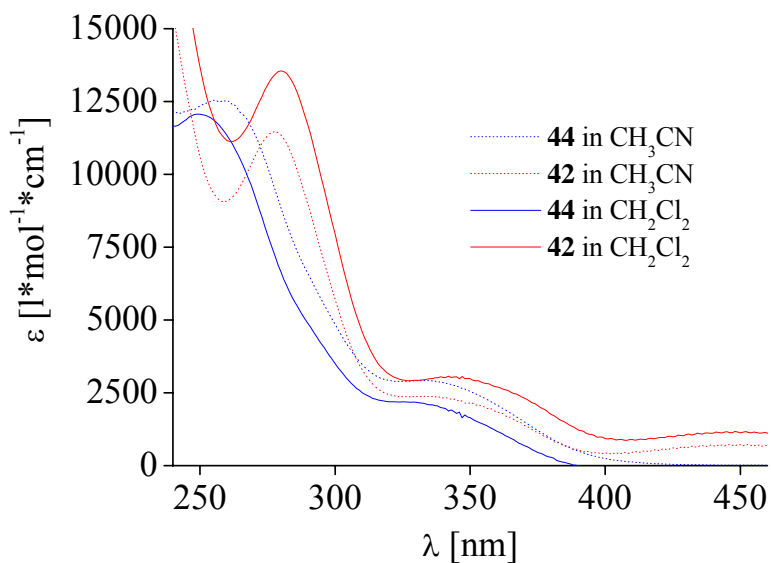


Abbildung 4.13: Solvatochromie des ferrocenylierten Komplexes **42** und des ruthenocenylierten Komplexes **44**

Die zusätzliche Alkin-Brücke zwischen dem Elektronendonator und dem Akzeptor in den Komplexen **58** und **59** führt zu der erwarteten bathochromen Verschiebung der CT-Übergänge im Vergleich zu den Komplexen mit direkt an den Benzolring gebundenen Metallocengruppen in **41** und **43** (Tabelle 4.12 und 4.13). Dieses Ergebnis ist im Einklang mit den oben diskutierten Modell, in dem die Verlängerung der π -Brücke eine energetische Anhebung des HOMO und eine Absenkung des LUMO bewirkt.

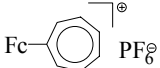
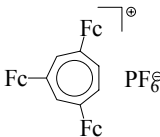
In Tabelle 4.14 werden die UV-vis-Daten des trisferrocenylierten Tropyliumkations **39** gezeigt. Im Vergleich zum monoferrocenylierten Tropyliumkation ist sowohl der DA-CT- als auch der LA-CT-Übergang bathochrom verschoben.

Wie Tabelle 4.14 und Abbildung 4.14 zeigen, weist **39** eine starke negative Solvatochromie auf, die deutlich größer ausfällt, als für das monoferrocenylierten Tropyliumkation.

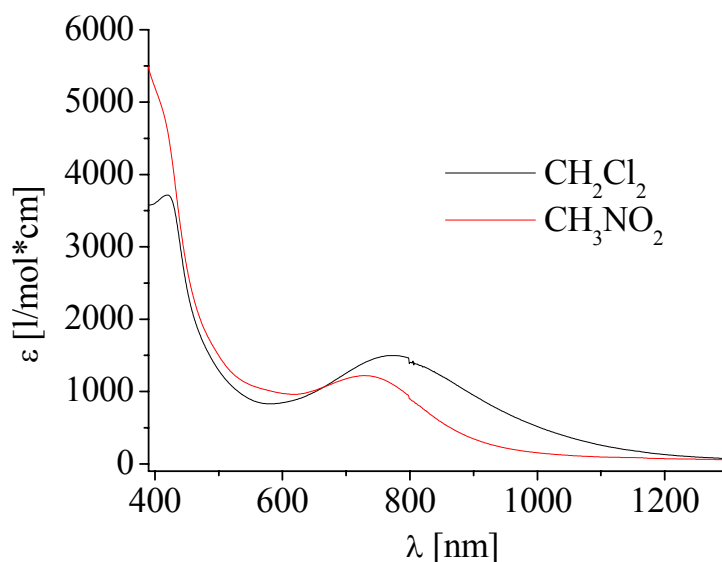
Dies ist ein Anhaltspunkt für eine bessere Polarisierbarkeit dieser Verbindung. Da die Solvatochromie mit der Änderung des Dipolmoment μ zwischen Grund- und angeregten Zustand zusammenhängt und diese mit der Größe der ersten Hyperpolarisierbarkeit β , sollte eine höhere erste Hyperpolarisierbarkeit zu erwarten sein. Die NLO-Eigenschaften des monoferrocenylierten Tropyliumkation befinden sich zur Zeit noch in der Untersuchung.

Erste Ergebnisse zum SHG-Verhalten dieser Verbindung im Nanosekunden HRS-Experiment bei 1064 nm deuten auf eine deutliche Überlagerung des HRS-Signals von einer zweiphotonenabsorptions-induzierten Fluoreszenz.^[54]

Tabelle 4.14: UV-vis Daten des trisferrocenylierten Tropyliumkations **37**

Verbindung	NR	$\lambda_{\max}^{[a]}$ (ϵ) ^[b]	$\lambda_{\max}^{[a]}$ (ϵ) ^[b]	$\Delta\tilde{\nu}^{[c]}$ [cm^{-1}]
		CH_2Cl_2	CH_3NO_2	
	[54]	400 (14700) 725 (13600)	395 (13400) 700 (3300)	-317 -493
	39	419 (3700) 771 (1500)	392 (5400) 728 (1300)	-1644 -766

[a] in nm; [b] in $\text{lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$; [c] $\Delta\tilde{\nu} = 1/\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) - 1/\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{NO}_2)$

**Abbildung 4.14:** UV-vis-Spektren des trisferrocenylierten Tropyliumkations **39**

Die NLO-Eigenschaften von **39** wurden in verschiedenen HRS-Experimenten (Nanosekunden HRS-Experiment bei 1064 nm und 1500 nm, Femtosekunden HRS-Experiment bei 800 nm) untersucht. Es konnte bisher kein Wert für die erste Hyperpolarisierbarkeit β bestimmt werden. Als mögliche Ursache dafür kommt die ausgeprägte Farbigkeit dieser Verbindung in Betracht, die zu einer starken Selbstabsorption führen kann.

4.4 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammogramme zeigen für alle Verbindungen reversible Oxidationen der Eisenzentren. Unabhängig davon, ob eine, zwei oder drei Ferrocenylgruppen an den Benzolring gebunden sind, wird für den Ferrocenbereich nur eine Redoxwelle gefunden. Das Oxidationspotential der Ferrocenylgruppen ist aufgrund der Elektronenakzeptoreigenschaft des kationischen Sandwichgerüst gegenüber Ferrocen anodisch verschoben. In Tabelle 4.15 ist zu erkennen, dass mit zunehmender Ferrocenylsubstitution die Oxidationspotentiale im Grossen und Ganzen kathodisch verschoben werden. Dies steht im Einklang mit einer Abnahme der Akzeptorstärke pro Ferrocenyleinheit mit zunehmender Ferrocenylsubstitution. Diese Tendenz wird sowohl für die Komplexe mit $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ als auch für die mit $\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+$ als Akzeptorgruppe beobachtet. Allerdings ist die kathodische Verschiebung der Oxidationspotentiale jedoch für die Komplexe mit dem $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ -Akzeptor durch den permethylierten Cyclopentadienylliganden stärker. Diese Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den ^1H -NMR- und UV-vis-spektroskopischen Untersuchungen.

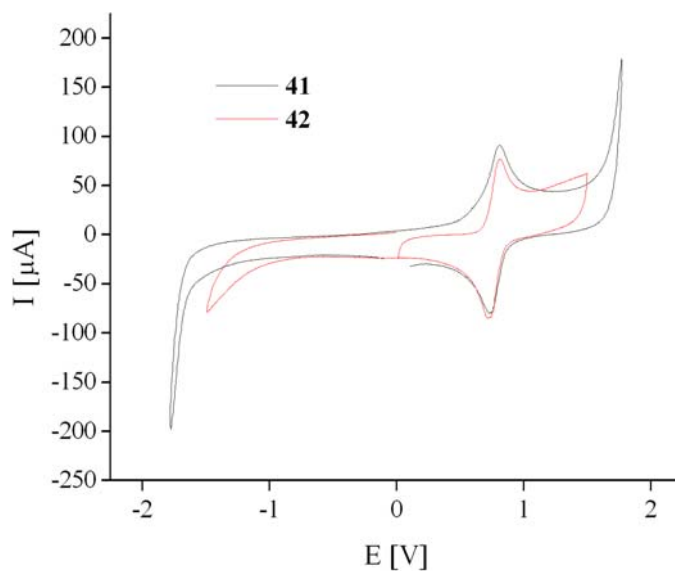
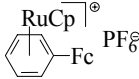
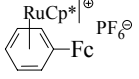
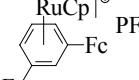
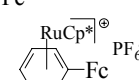
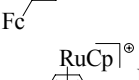
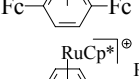
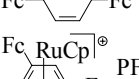
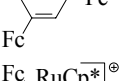
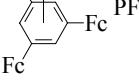


Abbildung 4.15: Cyclovoltammogramme von **41** und **42** in CH_2Cl_2 ,
Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s, gegen Ag/AgCl

Tabelle 4.15: Redoxpotentiale der kationischen Benzolkomplexe und des trisferrocenylierten Tropyliumkation

Verbindung	Nr.	$E_{1/2}^{[a][b]}$	$E_{pc}^{[a][b]}$	$E_{pa}^{[a][b]}$	$\Delta E^{[b][c]}$
	41	0,196	0,157	0,235	0,078
	42	0,198	0,160	0,235	0,075
	45	0,174	0,139	0,208	0,069
	46	0,162	0,102	0,227	0,125
	49	0,184	0,144	0,224	0,080
	50	0,191	0,133	0,248	0,115
	53	0,186	0,149	0,223	0,074
	54	0,154	0,116	0,192	0,076
	39	0,026	-0,029	0,081	0,110

[a] gegen $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]/[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$; [b] in Volt; [c] $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$, Lösungsmittel Dichlormethan, Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s, Leitsalz Tetrabutylammoniumperchlorat

Im Gegensatz zu unsubstituierten und monoferrocenylierten Tropyliumkationen zeigt **39** keine irreversible Einelektronenreduktion des Tropyliumrings (Abbildung 4.16). Dies kann seine Ursache in der Abschirmung der Tropyliumeinheit durch die drei Ferrocenylgruppen haben. Das Cyclovoltammogramm von **39** zeigt Einelektronenoxidation der Ferrocenylgruppen (Abbildung 4.16).

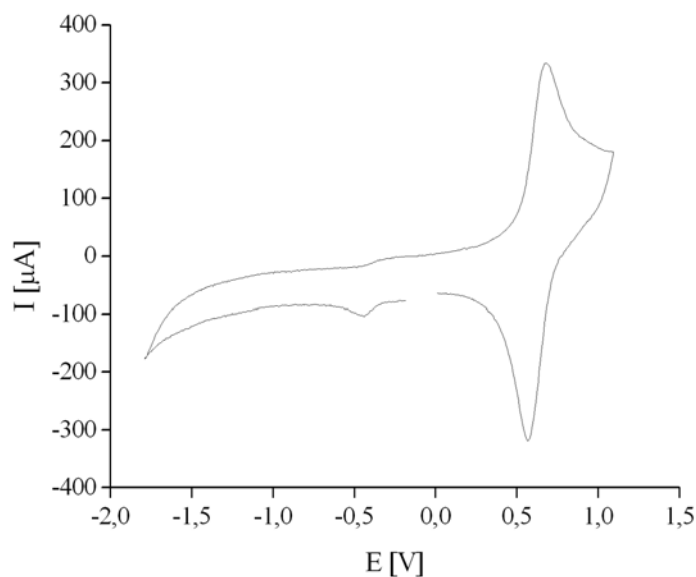


Abbildung 4.16: Cyclovoltammogramm von **39** in CH_2Cl_2 , Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s, gegen Ag/AgCl

Das Redoxpotential von **39** zeigt gegen über den trisferrocenylierten Benzolkomplexen **53** und **54** eine Verschiebung. Die Akzeptoreigenschaften des kationischen Tropyliumrings sind daher schwächer als die der $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ - und $\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+$ -Akzeptoren.

4.5 Mößbauer-Spektroskopie

Die ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie hat sich als Untersuchungsmethode fester, eisenhaltiger Systeme etabliert. Bei der Mößbauer-Spektroskopie handelt es sich 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 4.17).^[128]

^[128] A. Riedel, *Anorganische Chemie* **1990**, 2. Auflage, 592-595

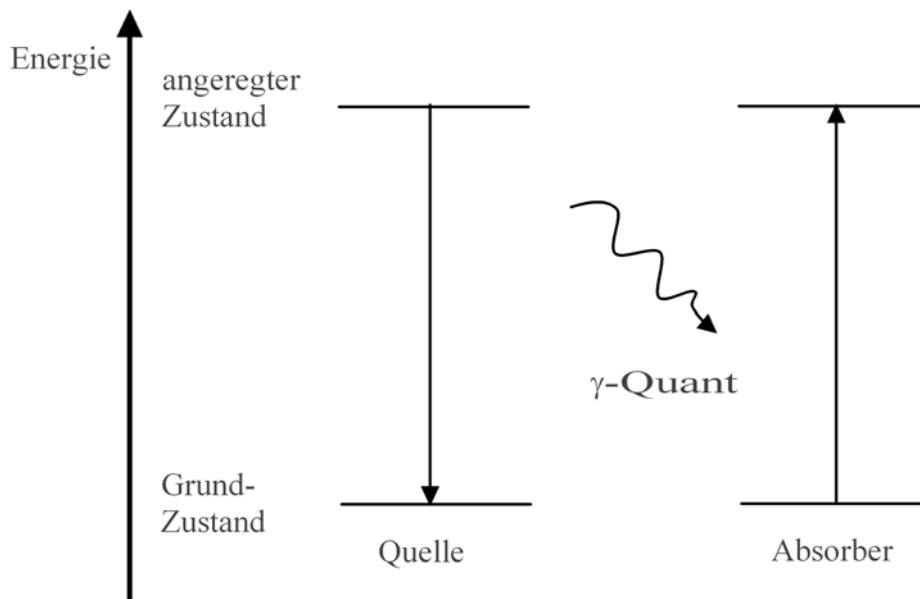


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung des Mößbauereffekts

Die Resonanz lässt sich nur beobachten, wenn diese rückstossfrei erfolgt. Das heisst der bei der Emission auf die Quelle übertragene Rückstossimpuls und ebenso der bei der 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.^[129]

Von *R. Mößbauer* wurde 1958 erkannt, dass die Resonanzabsorption dann beobachtet werden kann, wenn die beteiligten emittierenden und absorbierenden Atome in einen Festkörper eingebaut sind und der Rückstoßimpuls auf den gesamten Festkörper übertragen wird.^[130]

Ist die Energiedifferenz zwischen angeregtem Zustand der Quelle und Grundzustand des Absorbers nicht exakt 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, wird als Isomerieverschiebung δ bezeichnet. Die Aufspaltung zwischen den Peaks wird Quadrupolaufspaltung ΔE_q genannt.^[131]

^[129] H. H. Perkampus, *Lexikon Spektroskopie*, 1990, VCH Weinheim, 442

^[130] R. L. Mößbauer, *Naturwissenschaften*, 1958, 45, 538-539

^[131] P. Gülich, *Chemie in unserer Zeit*, 1970, 133, 133-144

Die Mößbauerspektren von Verbindungen die ausschließlich Eisen(II) oder Eisen(III) enthalten, unterscheiden sich deutlich in ihrer Quadrupolaufspaltung ΔE_q und nur wenig in ihrer Isomerieverschiebung δ . Das Mößbauerspektrum von Ferrocen besteht aus einem Dublett mit einer Isomerieverschiebung von $\delta = 0,44$ mm/s und einer Quadrupolaufspaltung $\Delta E_q = 2,34$ mm/s. Im Unterschied zum Ferrocen zeigt das Ferroceniumkation ein Dublett bei $\delta = 0,56$ mm/s mit einer sehr kleinen Quadrupolaufspaltung ΔE_q von etwa 0,1 mm/s.^[132] Die Mößbauerspektren von Verbindungen in denen Ferrocen und Ferroceniumkationen nebeneinander vorliegen zeigen zwei sich überlagernde Dubletts mit der für Ferrocen und der für das Ferroceniumkation typischen Quadrupolaufspaltung ΔE_q .^[58]

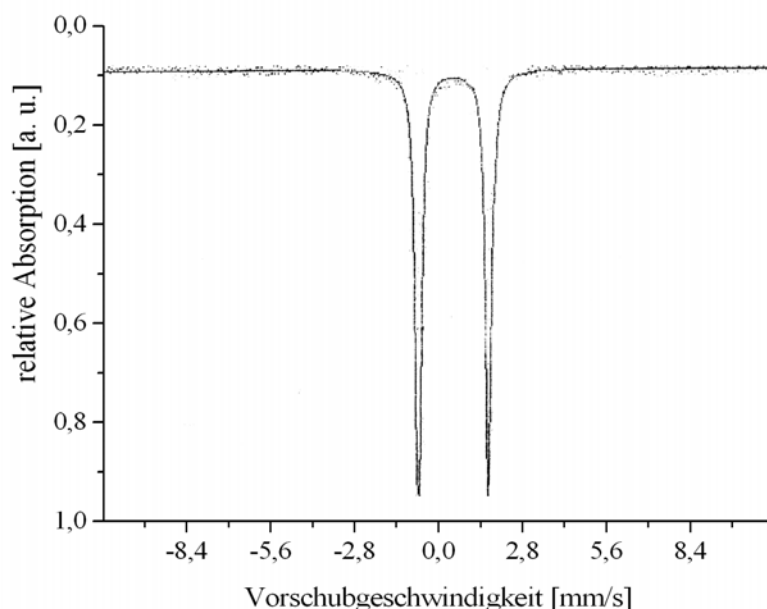


Abbildung 4.18: Mößbauerspektrum von **13**

^[132] T. Y. Dong, D. N. Hendrickson, C. G. Pierpoint, M. F. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 963

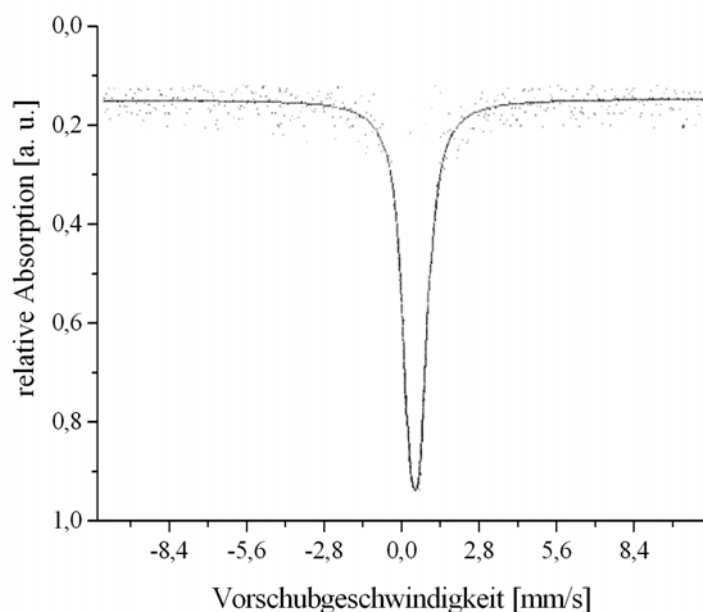


Abbildung 4.19: Mößbauerspektrum von **20**

Die Abbildungen 4.18 und 4.19 zeigen die Mößbauerspektren von neutralen trisferrocenylierten Benzolderivat **13** und dem trisferrocenylierten, trikationischen Benzolderivat **20**. Die Isomeriewerschiebungen δ beider Verbindungen liegen in dem für Ferrocenderivate typischen Bereich. Das Mößbauerspektrum von **13** zeigt ein dem Ferrocen vergleichbares Dublett mit der für Ferrocenderivate charakteristischen Quadrupolaufspaltung ΔE_q . Im Gegensatz dazu ist die Quadrupolaufspaltung ΔE_q bei **20** außerordentlich klein und typisch für Ferroceniumkationen (Tabelle 4.16).

Tabelle 4.16: Daten der Mößbauer-Spektroskopie für die Komplexe **13** und **20**

Verbindung	δ [mm/s]	ΔE_q [mm/s]
13	0,44	2,33
20	0,39	0,38

Wie Abbildung 4.19 und Tabelle 4.16 zeigen besitzt der Komplex **20** ausschließlich Ferroceniumsubstituenten, da das Mößbauer-Spektrum nur ein Dublett zeigt, liegen keine Ferrocengruppen vor. Alle Ferroceneinheiten sind in diesem Komplex oxidiert.

5 Untersuchungen zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β

5.1 Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β

Zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung. Erste Abschätzungen einer möglichen Frequenzverdoppelung können für dipolare Verbindungen z. B. durch Bestimmung der Dipolmomentdifferenz zwischen Grund- und ersten angeregten Zustand getroffen werden. Die nötigen Größen dazu können aus der Abhängigkeit der elektronischen Übergänge von der Polarität des Lösungsmittels ermittelt werden (Solvatochromie).^[133]

Die Fähigkeit von Feststoffen, die Frequenz eines auf sie einwirkenden Lichts zu verdoppeln, kann mit Hilfe der Kurtz-Pulver-Methode untersucht werden. Dazu wird die pulverförmige Probe mit einem Laser bestrahlt und die Intensität der frequenzverdoppelten Strahlung bestimmt und mit der einer Referenzsubstanz (z. B. Harnstoff) verglichen. Diese Methode liefert keinen absoluten Wert der Größe des Effekts, sondern nur einen relativen Wert bezüglich der Referenzsubstanz.^[134]

Von *Levine, Bethea und Mitarbeiter* wurde ein erstes Verfahren zur genauen Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β entwickelt. Bei der Methode der Electric-Field-Induced Second-Harmonic Generation (EFISHG) wird an eine Lösung der Probe ein elektrisches Feld angelegt, das zu einer Ausrichtung der neutralen dipolaren Moleküle in Feldrichtung führt. Die Lösungen werden dann mit einem Laser bestrahlt. Dies führt zu einer Wechselwirkung der Chromophormoleküle mit drei Feldern. Daraus folgt, dass im EFISHG-Experiment die zweite Hyperpolarisierbarkeit γ bestimmt wird.

Nach Gl. 17 kann dann die erste Hyperpolarisierbarkeit β ermittelt werden. Voraussetzung ist, dass das Molekül ein Dipolmoment μ parallel zur Molekülachse besitzt.

Gl. 17
$$\gamma^0 = \gamma \frac{\mu_z \beta_z}{5kT}$$

γ : zweite Hyperpolarisierbarkeit, μ_z : Dipolmoment parallel zur Molekülachse, β_z : Projektion des Hyperpolarisierbarkeitstensors auf die Dipolachse des Moleküls.

^[133] P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*, John Wiley & Sons, New York, **1991**.

Wie bereits ersichtlich ist, müssen einige Voraussetzungen erfüllt sein, damit Untersuchungen mit der EFISHG-Methode durchgeführt werden können. Bedingt durch das elektrische Feld dürfen die verwendeten Lösungen nicht elektrisch leitend sein. Damit sich die Moleküle in Feldrichtung ausrichten können, müssen sie ein Dipolmoment besitzen, dürfen aber nicht ionisch sein, da sonst Elektrolyse stattfinden kann. Ferner muss das Dipolmoment der Moleküle bestimmt werden.^{[135][136]}

Die modernste und auch weitestgehend einsetzbare Methode zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β ist die Hyper-Rayleigh-Streuungs-Methode (HRS). Sie erlaubt es auch ionische und unpolare Chromophore zu untersuchen.

5.1.1 Theoretische Grundlagen der Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS)

Im Rahmen dieser Arbeit wird zur Untersuchung der NLO-Eigenschaften die Hyper-Rayleigh-Streuungs-Methode angewendet, bei der durch Polarisation der Moleküle elastische Streuung von Licht erfolgt.^{[137][66]} Dieses Verfahren wurde von *Clays* und *Persoons* Anfang der 90er Jahre des 20. Jahrhunderts zur Bestimmung der ersten Hyper-polarisierbarkeit β eingeführt.^[138] Da es sich im Gegensatz zur EFISHG-Methode um einen inkohärenten 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 Pumpimpuls von $2 \cdot 10^{15}$ Photonen.^[139]

Ein elektromagnetisches Feld der Frequenz ω führt zur Polarisation der ihm ausgesetzten Moleküle. Durch die Polarisation des Moleküls wird bei Relaxation eine elektromagnetische Strahlung gleicher Frequenz ω emittiert. Während des Prozesses können sich translatorische und rotatorische Bewegungen des Moleküls in Richtung des elektromagnetischen Feldes ändern.

^[134] S. K. Kurtz, T. T. Perry, *J. Appl. Phys.* **1968**, 39, 3798-3813

^[135] B. F. Levine, C. G. Bethea, *Appl. Phys. Lett.* **1974**, 24, 445-449

^[136] B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 2666

^[137] R. W. Terhune, P. D. Maker, C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, 14, 681

^[138] K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, 63, 3285-3289

^[139] L. D. Morrison, R. G. Denning, W. M. Laidlaw, M. A. Stammers, *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, 67, 1445-1453

Für ein einzelnes Molekül mit Anisotropieachse und 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 nach Gl. 18 und Gl. 19.^{[140][138]}

$$\text{Gl. 18} \quad \langle I_{2\omega} \rangle_X = \frac{1}{105} (6\beta_{zzz}^2 - 8\beta_{xxz}\beta_{zzz} + 40\beta_{xxz}^2) \cdot G(r) I_Z^2$$

$I_{2\omega}$: Intensität der SHG, β_{xxx} und β_{zzz} : Tensorkomponenten in unterschiedlichen Richtungen, G: Faktor, I: Intensität

$$\text{Gl. 19} \quad \langle I_{2\omega} \rangle_Z = \frac{1}{105} (18\beta_{zzz}^2 - 28\beta_{xxz}\beta_{zzz} + 104\beta_{zzz}^2) \cdot G(r) I_Z^2$$

$I_{2\omega}$: Intensität der SHG, β_{xxx} und β_{zzz} : Tensorkomponenten in unterschiedlichen Richtungen, G: Faktor, I: Intensität

Bei Molekülen anderer Symmetriegruppen müssen entsprechend andere Tensorkomponenten berücksichtigt werden.

Der in den Gl. 18 und G.19 auftretende Faktor $G(r)$ ist vom Energiefluss eines ausstrahlenden Dipols abhängig, β_{xxz} und β_{zzz} sind unterschiedliche Elemente des dreidimensionalen β -Tensors, die die Moleküldipolachse in Z-Richtung beinhalten.

Für den makroskopischen Fall ergibt sich in allgemeiner Form mit $J=X$ oder Z :

$$\text{Gl. 20} \quad I_J(2\omega) = g B_{JZZ}^2 I_Z^2$$

In Gl. 20 beschreibt der Faktor g die Streugeometrie, d.h. Streuwinkel und fester Winkel der Detektoreinheit, dieser Faktor ist eine Gerätekonstante. Die Tensorkomponente entlang der Charge-Transfer-Achse β_{zzz} besitzt die größte Bedeutung, da die Polarisation eines dipolaren Moleküls entlang dieser Achse bevorzugt ist. Für das im HRS-Experiment gemessene Signal $I(2\omega)$ ergibt sich dann:

$$\text{Gl. 21} \quad I(2\omega) = G_J B^2 I_Z^2 = G_J \sum_s N_s \beta_{zzz,s}^2 I_Z^2$$

G_J : Gerätefaktor enthält g , N_s : Teilchendichte der Spezies

^[140] K. Clays, A. Persoons, *Modern Nonlinear Optics, Part 3*, John Wiley & Sons, Inc. **1993**, 455-498

Mit N_L als Teilchendichte des Lösungsmittels und N_s Anzahl der NLO-aktiven Teilchen (mit Symmetrie $C_{\infty v}$) einer Spezies wird Gl. 21 für das Zweikomponentensystem zu:

$$\text{Gl. 22} \quad I(2\omega) = G_J(N_L \beta_{zzz,L}^2 + N_s \beta_{zzz,s}^2) \cdot I_\omega^2$$

Aus Gl. 22 ist zu erkennen, dass im HRS-Experiment ein quadratischer Zusammenhang zwischen der Intensität der frequenzverdoppelten Strahlung und der Erregerstrahlung besteht. Mit zunehmender Konzentration des Chromophors nimmt die Steigung der Kurven zu. Es wird angenommen, dass dabei die Konzentration des Lösungsmittels wegen dessen grossen Überschuss bei kleinen Chromophorkonzentrationen konstant bleibt (Gl. 22 und Abbildung 5.1).

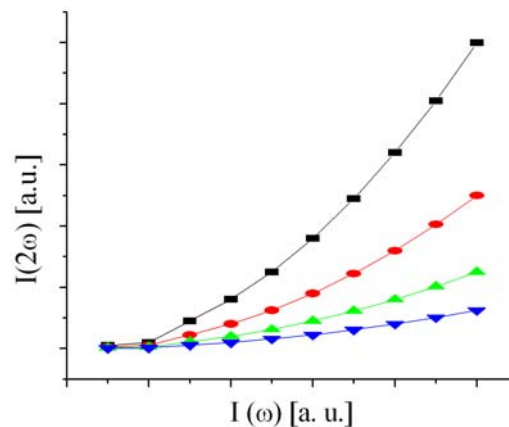


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der quadratischen Abhängigkeit $I(2\omega)$ zu $I(\omega)$ für verschiedene Chromophorkonzentrationen.

Zwischen den quadratischen Koeffizienten $G_J B^2$, der sich aus der Steigung der Kurven ergibt und der Teilchendichte N_s besteht ein linearer Zusammenhang, der bei der Auswertung des HRS-Experiment ausgenutzt wird (Abbildung 5.2).

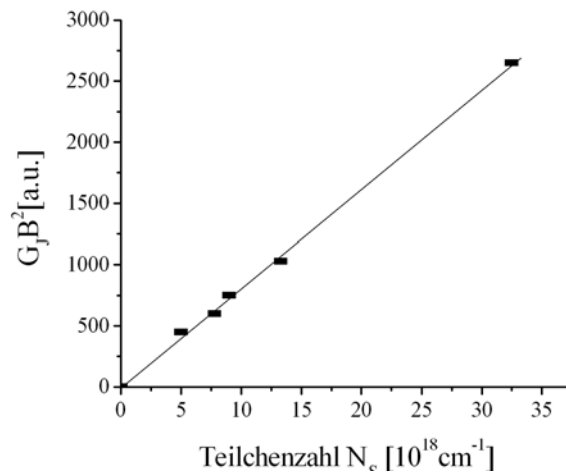


Abbildung 5.2: Lineare Abhängigkeit $G_J B^2$ von N_s

Die Messpunkte aus dem HRS-Experiment werden mit dem Computerprogramm, das auch zur Steuerung des Experiments dient, an eine quadratische Funktion angepasst.^[141]

Der in Abbildung 5.2 graphisch dargestellte lineare Zusammenhang wird in mathematischer Form durch Gl. 23 beschrieben.

Gl. 23
$$G_J B^2 = G_J N_L \beta_{ZZ,L}^2 + G_J N_S \beta_{ZZ,S}^2 = a + m \beta_{ZZ,S}^2$$

a: Ordinaten durchgang der Geraden, m: Geradensteigung

Gl. 23 bietet die Möglichkeit zur Ermittlung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β .

^[141] A. Scheelen **1989**, KU Leuven, update **1990** durch K. Clays KU Leuven

5.1.2 Aufbau und Funktion des HRS-Experiments mit Nanosekunden Laser

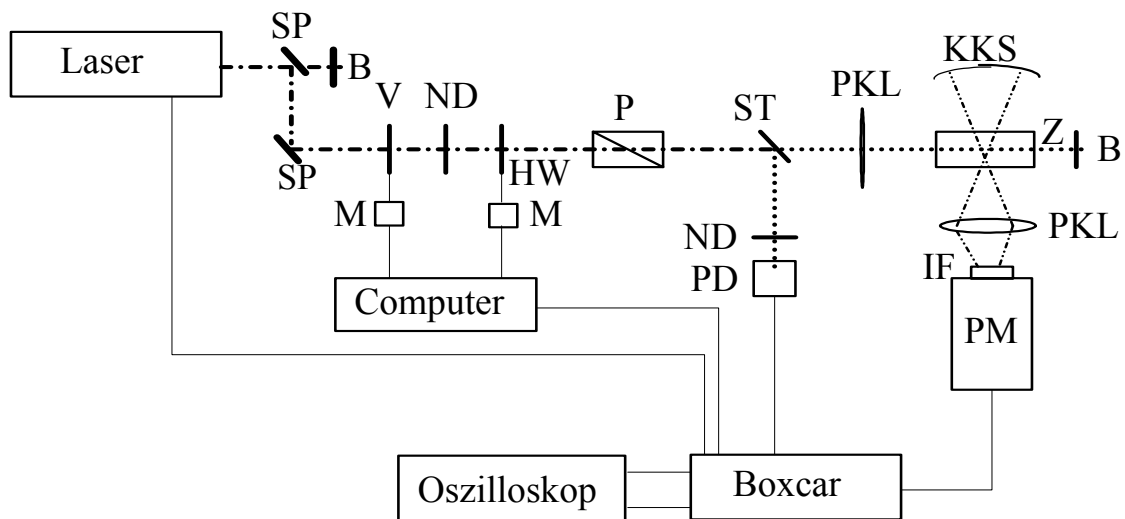
Das im Arbeitskreis von Prof. Heck eingesetzte HRS-Experiment, das in Abbildung 5.3 schematisch dargestellt ist, entspricht im wesentlichen dem vom *Persoons und Mitarbeiter* beschriebenen Aufbau.^[142]

Als Strahlungsquelle dient ein Nd:YAG-Laser, Infinity 40-100 der Firma Coherent, der für die Messungen bei einer Wellenlänge von 1064 nm mit einer Pulsenergie von 100 mJ betrieben wird. Dies ist notwendig, um eine hinreichende Stabilität des Laserpulses zu sichern. Die Pulsdauer beträgt in der Regel etwa 7 ns bei einer Pulsrate von 20 Hz. Die überschüssige Pulsenergie wird über einen Spiegel (SP) mit einem Transmissionsgrad von etwa 90% auf einen Beamstop (B) gelenkt. Mit einem zweiten Spiegel (SP) werden etwa 10 mJ zum eigentlichen HRS-Messaufbau gelenkt. Der eigentliche Messaufbau befindet sich zur Vermeidung von Hintergrundstrahlung unter einer Kunststoffabdeckung. Zusätzlich wird der Strahlengang des Streulichts mit einem schwarzen Tuch abgedeckt.

Der Strahlengang des Laserlichts kann mit einem Verschluss (V) geschlossen werden, dies bietet eine Möglichkeit zur Bestimmung der Hintergrundstrahlung. Die Intensität der vertikal polarisierten Strahlung kann durch eine Kombination von motorgetriebener Halbwellenplatte (HW) und Polarisator (P) stufenlos variiert werden.

Eine Drehung der Halbwellenplatte um 45° bewirkt eine Drehung der Polarisationssebene des Lichts um 90°. Der Polarisator ist nur für vertikalpolarisiertes Licht durchlässig, daher ist die Intensität des Lichts von der Stellung der Halbwellenplatte abhängig.

^[142] E. Hendrickx K. Clays, A. Persoons, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 675-683



SP: Spiegel, B: Beamstop, V: Verschluss, ND: Neutraldichtefilter, HW: Halbwellenplatte, M: Motor, P: Polarisator, ST: Strahlteiler, PD: Photodiode, PKL: Planokonvexlinse, KKS: Konkavspiegel, Z: Zelle, IF: Interferenzfilter, PM: Photomultiplier

Abbildung 5.3: Schematischer Aufbau des Nanosekunden-HRS-Experiments

Hinter dem Polarisator befindet sich ein Strahlteiler (ST), der einen konstanten Teil der Strahlung zur relativen Bestimmung der Intensität auf eine schnelle Germanium-Photodiode (PD) lenkt. Vor dieser Photodiode befindet sich ein Neutraldichtefilter (ND). Über eine Planokonvex-Linse (PKL) wird der Hauptteil des Strahls in der Messzelle (Z) fokussiert. Das austretende Streulicht wird über eine zweite Planokonvex-Linse (PKL) auf die Aktivschicht des Photomultipliers (PM) fokussiert. Vor dem Photomultiplier befindet sich senkrecht zur Einstrahlachse ein austauschbarer Interferenzfilter (IF) mit einer Transmission von 532 nm und einer Halbwertsbandbreite von 2 nm. Den Aufbau der Detektionseinheit zeigt das Foto in Abbildung 5.4.

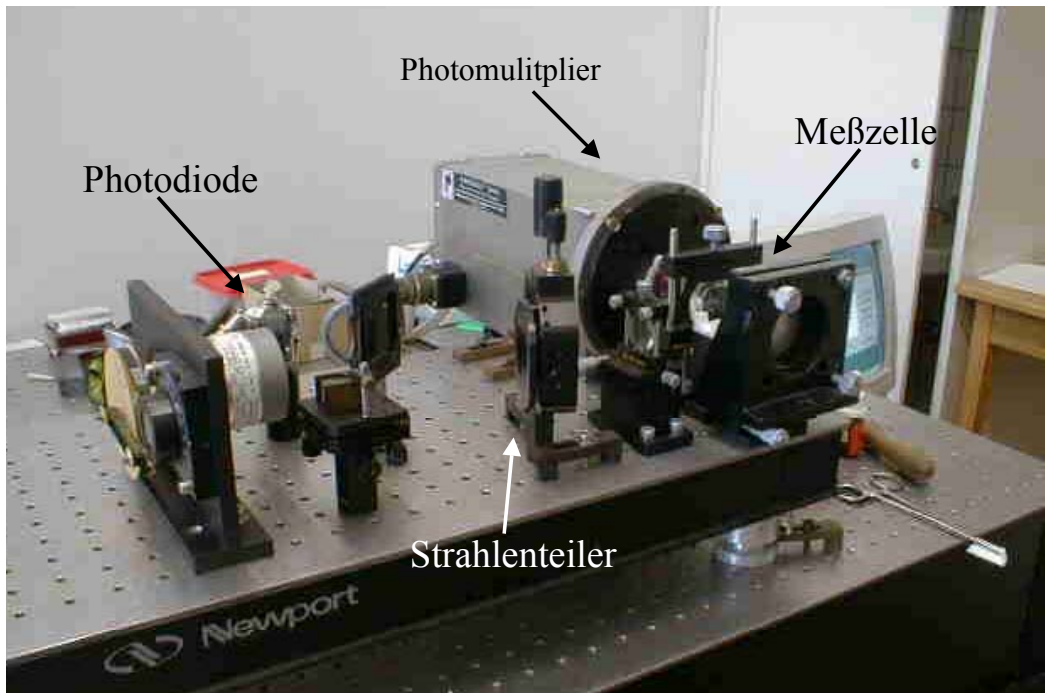


Abbildung 5.4: Detektionseinheit des HRS-Experiments

Ein Boxcar-Averager (gated-Integrator) dient zur Synchronisation von Laserpuls und der Messung der Streuintensität, sowie der Intensität der Fundamentalwelle. Mit Hilfe eines Oszilloskops wird ein 10 ns großes Messfenster so gelegt, dass sowohl die Eingangstrahlung des Laserpulses, als auch die frequenzverdoppelte Streustrahlung innerhalb dieses Zeitfensters gemessen werden.

Die Steuerung geschieht mit Hilfe eines Computers, dessen Steuerprogramm die Messwerte von Photodiode und Photomultiplier erfasst und über eine festgelegte Anzahl von Pulsen gleicher Intensität integriert.

5.1.3 Aufbau und Funktion des HRS-Experiments mit Femtosekunden Laser

Der Einsatz eines Femtosekunden-Lasers im HRS-Experiment bietet den Vorteil, dass eine Demodulation von Fluoreszenz und HRS möglich ist und damit Fluoreszenz bereinigte Werte der ersten Hyperpolarisierbarkeit β von fluoreszenten Chromophoren erhalten werden können.

Ein weiterer Vorteil dieser Methode besteht in der höheren Energie der einzelnen Laserpulse, so dass mit dieser Methode auch die erste Hyperpolarisierbarkeit β bei Verbindungen mit nur schwacher NLO-Aktivität bestimmt werden kann. ^{[143][144][145]}

Die hier beschriebenen Messungen mit dem Femtosekunden-Laser HRS-Experiment wurden an der Katholischen Universität Leuven, Belgien, durchgeführt. Der schematische Aufbau dieses Experiments wird in Abbildung 5.5 gezeigt. Es unterscheidet sich in einigen Bestandteilen deutlich vom Nanosekunden HRS-Experiment. Die Detektion der frequenzverdoppelten Strahlung und deren Auswertung sowie die eigentliche HRS-Messzelle (Strahlenteiler, Detektion von $I(\omega)$ mit Photodiode, Linsen und deren Anordnung, Detektion von $I(2\omega)$ mit Photomultiplier) entspricht hingegen weitgehend dem Aufbau im Nanosekunden HRS-Experiment.

Als Erregerquelle wird in Femtosekunden HRS-Experiment ein Ti^{3+} :Saphir Laser eingesetzt, durch die kürzere Lebensdauer der angeregten Zustände können kürzere Pulswiederholungsfrequenzen erhalten werden. Dies führt im Vergleich zum Nd^{3+} :YAG-Laser zu einer höheren Pulsenergie.^[146] Der Laser wird in der Regel mit einer Pulswiederholungsfrequenz von 80 MHz, bei 1W Durchschnittsenergie betrieben, die Pulsdauer beträgt dann 100 fs und es ergibt sich eine Peakenergie von 0.1 MW. Daraus folgt ein quasi kontinuierlicher Photonstrom.^[147] Wegen der im Vergleich zum Nanosekunden Laser größeren Energie, können die Küvetten für die Probenlösungen kleiner gestaltet werden (Dicke der Nanosekunden HRS-Küvette 1 cm, Femtosekunden HRS-Küvette 0,2 cm).

^[143] G. Olbrechts, R. Strobbe, K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, 69, 2233-2242

^[144] K. Wostyn, K. Binnemans, K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, 72, 3215-3219

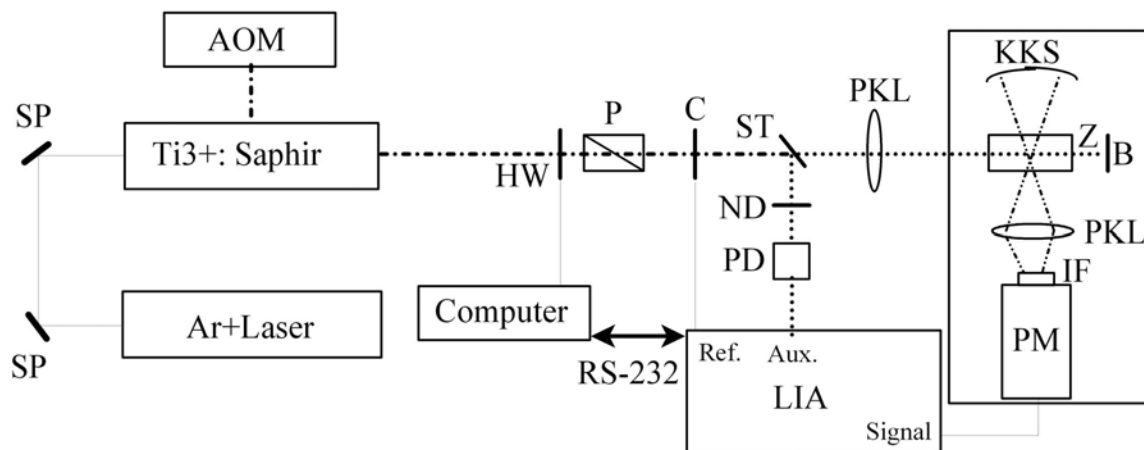
^[145] G. Olbrechts, K. Clays, A. Persoons, *J. Opt. Soc. Am. B*, **2000**, 17, 1867-1873

^[146] R. L. Fork, O. E. Martinez, J. P. Gordon, *Opt. Lett.* **1984**, 9, 150-152

^[147] K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1994**, 65, 2190-2194

Daher wird die Wahrscheinlichkeit für Selbstabsorption der frequenzverdoppelten Strahlung um den Faktor 5 kleiner, daraus ergibt sich weiter, dass die Konzentrationen der Lösungen dementsprechend erhöht werden können und daraus wiederum folgt, dass das erhaltene SHG-Signal (Steigung der Kurven $I(2\omega)/I(\omega)$) intensiver wird.

Im Endeffekt führt dies zu einer niedrigeren Nachweisgrenze für die erste Hyperpolarisierbarkeit β gegenüber dem Nanosekunden Laser HRS-Experiment.^[145]



AOM: Akustisch-Optischer-Modulator, Ti^{3+} : Saphir: Femtosekunden-Laser, SP: Spiegel, Ar^+ : Laser, RS-232: Schnittstelle zum Computer, LIA: Lock-In-Amplifier, Ref.: Vergleichseingang, Aux.: Hilfeingang A/D vom LIA, Signal: Eingang vom Photomultiplier: HW: Halbwellenplatte, P: Polarisator, C: Chopper, ST: Strahlenteiler, ND: Neutraldichtefilter, PD: Photodiode, PKL: Planokonvexlinse, KKS: Konkavspiegel, Z: Meßzelle, B: Beamstop, IF: Interferenzfilter, PM: Photomultiplier

Abbildung 5.5: Schematischer Aufbau des Femtosekunden HRS-Experiments

Das Femtosekunden-Laser HRS-Experiment wird schematisch in Abbildung 5.5 gezeigt. Der Femtosekunden-Laser wird von dem Argon-Laser gespeist. Durch den „dual“ Lock-In-Amplifier erfolgt eine phasenempfindliche Detektion, daher wird keine Hintergrundstrahlung detektiert. Es muß weder eine Korrektur vorgenommen werden, noch muß die Detektionseinheit abgedeckt werden. Die Daten werden über eine RS 232 Schnittstelle zum Computer, der das Experiment steuert, übertragen. Die Photodiode dient zur Überwachung der Stabilität und Intensität der Erregerstrahlung. Dies wird über eine analog zu digital Schnittstelle (A/D) zum Lock-In-Amplifier übertragen.

Das Computerprogramm zur Steuerung des Experiments ist das gleiche, das zur Steuerung des Nanosekunden HRS-Experiment verwendet wird, es ist nur etwas umgeschrieben, um die digital übertragenen Daten zu erfassen. Ein weiterer Vorteil aus dem quasi kontinuierlichen Photonenfluß mit phasenempfindlicher Detektion besteht darin, dass zur Überwachung des Messfensters kein Oszilloskop mehr nötig ist. Die Erregerwellenlänge beträgt 800 nm, daraus ergibt sich eine Wellenlänge der frequenzverdoppelten Strahlung von 400 nm.

Dies ist besonders bei Messungen organometallischer Verbindungen von Nachteil, da viele solcher Substanzen bei dieser Wellenlänge Absorption zeigen. Dieses Problem kann unter Verwendung eines Optisch-Parametrisch-Oszillators (OPO) umgangen werden, mit dem eine Erregerwellenlänge von 1550 nm erzeugt werden kann. Daraus folgt ein HRS-Signal bei 775 nm.^[147]

5.1.4 Auswertung der Daten aus dem HRS-Experiment

Zur Auswertung der Daten aus dem HRS-Experiment stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Wie bereits in Abbildung 5.2 gezeigt, besteht im HRS-Experiment ein linearer Zusammenhang zwischen den Koeffizienten b und der Teilchendichte. Dies kann bei der Auswertung genutzt werden. Bei der ältesten Methode wird ausgenutzt, dass die Lösungsmittelmoleküle selbst NLO-Aktivität besitzen, daher kann das Lösungsmittel als Referenzsubstanz verwendet werden (interne Referenzmethode). Diese Methode führt bei der Auswertung zu einem größeren Fehler, da die NLO-Aktivität der Lösungsmittelmoleküle eher klein ist.^[148]

Die interne Referenzmethode wurde von *Bräuchle und Mitarbeiter* weiter entwickelt, dabei wird die Intensität der frequenzverdoppelten Strahlung gegen die des reinen Lösungsmittels normalisiert (normalisierte interne Referenzmethode).^[149] Nach Gl. 24 ergibt sich dann:

Gl. 24
$$\frac{I(2\omega)_{S+L}}{I(2\omega)_S} = 1 + \frac{N_S \beta_S^2}{N_L \beta_L^2}$$

^[148] W. M. Laidlaw, R. G. Denning, T. Verbiest, E. Chauchard, A. Persoons, *Nature*, **1993**, 363, 58-60

^[149] S. Stadler, G. Bourhill, C. Bräuchle, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 6927-6934

Einen kleineren Fehler bei der Auswertung des HRS-Experimentes liefert die externe Referenzmethode, die von Wang und Mitarbeiter entwickelt wurde.^[150]

Dabei wird eine Konzentrationsreihe einer Verbindung mit bekannter erster Hyperpolarisierbarkeit β (z. B. *p*-Nitroanilin) in dem gleichen Lösungsmittel vermessen wie die zu untersuchenden Chromophore. Es ergeben sich dann zwei Geraden (Abbildung 5.6).

Da sich der Gerätefaktor GJ während des Experiment nicht verändert, folgt für die erste Hyperpolarisierbarkeit β der zu bestimmenden Substanz nach Gl. 24:

Gl. 25

$$\beta_S = \pm \sqrt{\beta_R^2 \cdot \frac{m_S}{m_R}}$$

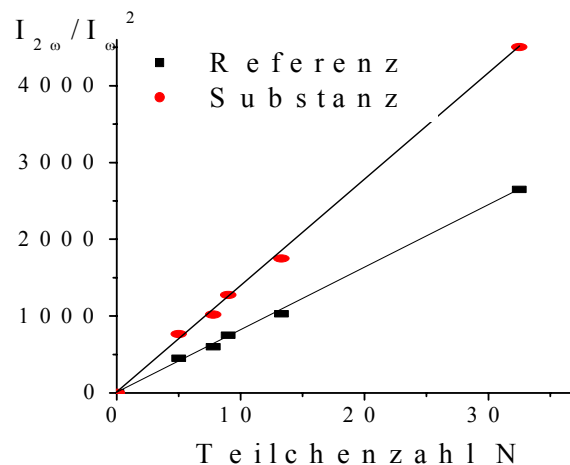


Abbildung 5.6: Darstellung zur Ermittlung des β_S -Wert

Die externe Referenzmethode wird auch im Rahmen dieser Arbeit zur Auswertung des HRS-Experiment angewendet, die Strukturformeln der wichtigsten externen Referenzsubstanzen werden in Abbildung 5.8 gezeigt.

Bei Messungen mit einer Anregerwellenlänge von 1064 nm wird *p*-Nitroanilin als externe Referenzsubstanz eingesetzt, diese Verbindung zeigt bei der frequenzverdoppelten Strahlung (532 nm) keine Absorption, ist kommerziell zu erwerben und kann durch Umkristallisation aus Wasser in ausreichend hoher Reinheit erhalten werden. Ein weiterer Vorteil von *p*-Nitroanilin besteht darin, dass die Werte ihrer ersten Hyperpolarisierbarkeit β in verschiedenen Lösungsmitteln bekannt sind (Tabelle 5.1).

^[150] M. A. Pauly, H. W. Guan, C. H. Wang, A. K. Y. Jen, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 7821-7829

Tabelle 5.1: Erste Hyperpolarisierbarkeit β von *p*NA in verschiedenen Lösungsmitteln, bestimmt mit HRS und EFISHG

	ϵ ^[151]	λ_{\max} [nm]	β_{HRS} ^[a] [10 ⁻³⁰ esu]	β_{EFISHG} ^[b] [10 ⁻³⁰ esu]
CHCl ₃	4,8	347	23 ^[d] / 34 ^{[i]/ [j]}	16,8 ^[h] / 23 ^[d]
THF	7,4	363	19,9 ^[e]	21,4 ^[h]
CH ₂ Cl 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^[152]; [d]Ref^[66]; [e] Ref^[153].

[f] Ref^[154]; [g] Ref^[155]; [h] Ref^[156]; [i] Ref^[157]; [j]Ref^[158]; [k] Ref^[159]

In Tabelle 5.1 ist zu erkennen, dass die Werte der ersten Hyperpolarisierbarkeit von *p*-Nitroanilin, die mit der HRS-Methode bzw. mit EFISHG bestimmt wurden, deutliche Unterschiede zeigen.

Dies liegt daran, dass in dem im HRS-Experiment bestimmten Werten der ersten Hyperpolarisierbarkeit β mehrere Tensorkomponenten eingehen, im EFISHG-Experiment werden hingegen nur die Tensorkomponenten bestimmt, die parallel zum Dipolmoment der Moleküle sind. Weiter fällt in Tabelle 5.1 auf, dass die Werte der ersten Hyperpolarisierbarkeit β aus unterschiedlichen Quellen leicht von einander abweichen.

^[151] ChemDat - Die Merck Chemie Datenbank, V. 2.2.5, Edition 2001'1 D

^[152] C. Dehu, F. Meyers, E. Hendrickx, K. Clays, A. Persoons, S. R. Marder, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10127-10128

^[153] T. Kodaira, A. Watanabe, O. Ito, M. Matsuda, K. Clays, A. Persoons, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3039-3044

^[154] T. Verbiest, K. Clays, C. Samyn, J. Wolff, D. Reinhoudt, A. Persoons, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9320-9323

^[155] J. N. Woodford, M. A. Pauley, C. H. Wang, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1989

^[156] M. Stähelin, D. M. Burland, J. E. Rice, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 245-250

^[157] 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

^[158] G. J. T. Heesink, A. G. T. Ruiters, N. F. van Hulst, B. Boelger, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 999

^[159] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2664-2668

Dies kann mit der Methode der Bestimmung erklärt werden. Zum einen können die Werte mit der internen Referenzmethode bestimmt werden. Wie bereits erwähnt führt dies methodenbedingt zu einem eher größeren Fehler. Zum anderen können die Werte der ersten Hyperpolarisierbarkeit β mit der externen Referenzmethode bestimmt werden. Dabei wird so vorgegangen, wie bei der Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β bei potentiellen Chromophoren. Es wird eine Verdünnungsreihe von *p*-Nitroanilin in einem Lösungsmittel vermessen, in dem die erste Hyperpolarisierbarkeit β bekannt ist und eine in dem Lösungsmittel, in dem sie bestimmt werden soll. Auf Grund der Streuung der Messwerte, insbesondere der des Lösungsmittels, kann dies zu Fehlern unterschiedlicher Größe führen und somit zu leicht von einander abweichenden Werten der ersten Hyperpolarisierbarkeit β .

Bei Messungen mit einer Anregerwellenlänge von 1500 nm hat sich Dispersionsrot 1 (DR 1) als externe Referenzsubstanz bewährt. Die Werte der ersten Hyperpolarisierbarkeit β von Dispersionsrot 1 in unterschiedlichen Lösungsmitteln sind in Tabelle 5.2 gezeigt.

Tabelle 5.2: Hyperpolarisierbarkeiten β_{1500} von DR 1 in verschiedenen Lösungsmitteln^[58]

$\beta_{\text{unkorr}} [10^{-30} \text{ esu}]$	$n_{589 \text{ nm}}$ ^[a]	$f(\omega)$	f_{korr}	$\beta_{\text{korr.}} [10^{-30} \text{ esu}]$	
CHCl_3 ^[58]	-	1,4460	1,3636	1	80
CH_2Cl_2 ^[58]	69	1,4240	1,3426	1,0156	70
MeCN ^{[b][58]}	104	1,3442	1,2690	1,058	110
MeNO_2 ^{[b][58]}	108	1,3818	1,3031	1,0303	111
DMSO ^[b]	263	1,4801	1,3968	0,9612	253

[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)

Die erste Hyperpolarisierbarkeit β von Dispersionsrot 1 in DMSO wurde im Rahmen dieser Arbeit bestimmt. Dazu werden Konzentrationsreihen von Dispersionsrot 1 in Dichlormethan und in Dimethylsulfoxid gemessen und wie bereits beschrieben, über die Steigungen der experimentellen Messkurven und die Teilchendichten der Wert der ersten Hyperpolarisierbarkeit β in Dispersionsrot 1 in DMSO bestimmt.

Es muss jedoch noch der Effekt der unterschiedlichen Brechungsindices der Lösungsmittel berücksichtigt werden. Die Korrektur erfolgt durch Anwendung des einfachen Lorenz Lokalfeld nach Gl. 26.^[160]

Gl. 26
$$f(\omega) = \frac{(n_{\omega}^2 + 2)}{3}$$

Der korrigierte Wert der ersten Hyperpolarisierbarkeit β_{korrr} wird dann durch Multiplikation des Werts der unkorrigierten ersten Hyperpolarisierbarkeit β_{unkorrr} mit den Korrekturfaktor f_{korrr} erhalten.

Gl. 27
$$f_{\text{korrr}} = \frac{f_{\omega}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)}{f_{\omega}(\text{DMSO})}$$

Wie Tabelle 5.2 zeigt, ist der Wert der ersten Hyperpolarisierbarkeit β von DR 1 in DMSO im Vergleich zu den Werten der ersten Hyperpolarisierbarkeit β dieser Verbindung in anderen Lösungsmitteln hoch. Dies führt im HRS-Experiment zu Kurven ($I(2\omega)$ gegen $I(\omega)$) mit einer größeren Steigung. Daraus ergibt sich der Vorteil, dass bei Messungen in DMSO auch noch eher kleine Werte der ersten Hyperpolarisierbarkeit β von Substanzen bestimmt werden können, die in anderen Lösungsmitteln unter der Nachweisgrenze liegen (Abbildung 5.7).

^[160] K. Clays, A. Persoons, L. De Meyer, *Adv. Chem. Phys., Modern Nonlinear Optics, Part 3*, **1993**, John Wiley & Sons, Inc. 455-498

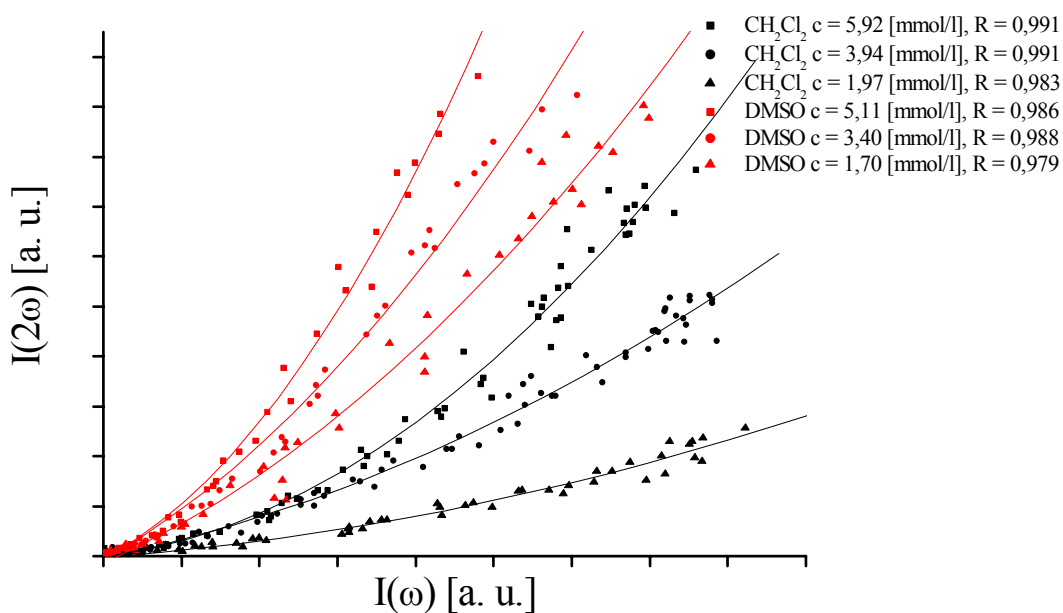


Abbildung 5.7: Beispielhafte Messkurven von Dispersrot 1 in Dichlormethan und DMSO

Ein Nachteil bei der Verwendung von DR 1 als externe Referenzsubstanz ist, dass diese Verbindung nur in eher polaren Lösungsmitteln löslich ist. Daher ist mit Dispersionsrot 1 als externe Referenzsubstanz nur die Untersuchung von polaren Verbindungen möglich. Die Untersuchung von unpolaren Verbindungen, die sich nur in Kohlenwasserstoffen lösen, ist somit nicht möglich. Dies ist ein besonderer Nachteil bei der Untersuchung von potentiellen 2D-NLO-Chromophoren, weil diese häufig unpolar sind und nur in unpolaren Lösungsmitteln löslich.

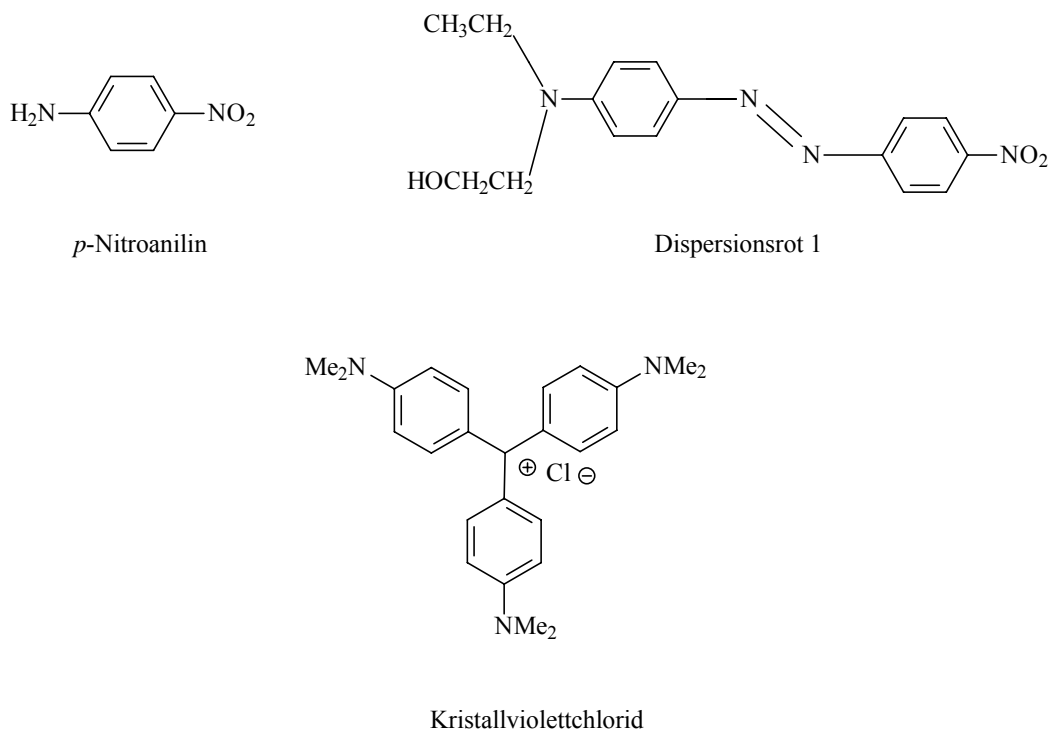


Abbildung 5.8: Strukturformeln der externen Referenzsubstanzen

Die Auswertung im Femtosekunden Laser HRS-Experiment erfolgt ebenfalls mit der externen Referenzmethode. Als externe Referenzsubstanz dient hier Kristallviolettchlorid (CV)^[70]. Kristallviolettchlorid weist den Vorteil auf, dass es sich bei dieser Verbindung um einen 2-D-NLO-Chromophor handelt. Da bei 2D-NLO-Chromophoren die Größe der ersten Hyperpolarisierbarkeit β von der Polarität des Lösungsmittels unabhängig ist, können für Referenzsubstanz und der zu untersuchenden Substanz unterschiedliche Lösungsmittel gewählt werden. In der Regel wird Kristallviolettchlorid in methanolischen Lösungen verwendet. Damit können die bereits beschriebenen Probleme mit Dispersionsrot 1 umgangen werden.

5.1.5 Absorptionskorrektur

Aus dem Zweiniveaumodell geht hervor, dass eine Absorption in der Nähe der frequenzverdoppelten Strahlung zu einer Resonanzverstärkung des SHG-Signals führt. Wenn der zur Absorption gehörige elektronische Übergang aber nicht zum SHG-Effekt beiträgt, ergibt sich der umgekehrte Fall. Das SHG-Signal wird durch die Absorption von umgebenden Molekülen im Grundzustand geschwächt, was dann zu einer kleineren ersten Hyperpolarisierbarkeit β führt.

In diesem Fall besteht kein linearer Zusammenhang zwischen den quadratischen Koeffizienten $G_j B^2$ und der Teilchendichte N_s . Dies muss dann durch Erweiterung von Gl. 22 mit einem exponentiellen Term berücksichtigt werden (Gl. 28).^[140]

$$\text{Gl. 28} \quad I(2\omega) = G_j (N_L \beta_{ZZZ,L}^2 + N_s \beta_{ZZZ,S}^2) \cdot I_Z^2 \cdot e^{-\varepsilon(2\omega) \cdot l \cdot N_s}$$

$I(2\omega)$: Extinktionskoeffizient der Substanz bei der Frequenz 2ω ,

I_Z : Intensität des anregenden Lichts

Durch Anpassung der Daten für den quadratischen Koeffizienten $b = I(2\omega)/I^2(\omega)$ gegen die Teilchendichte N_s mittels nichtlinearer Regression (Gl. 29) kann die Steigung m_s für den absorptionsfreien Fall erhalten werden und so direkt die erste Hyperpolarisierbarkeit β berechnet werden.^[161]

$$\text{Gl. 29} \quad f = (a + m_s x) \cdot 10^{-c \cdot x}$$

Mit: $a = G_j N_L \beta_{ZZZ,L}^2$, $m_s = G_j \beta_{ZZZ,S}^2$ und $c = 2,303 \cdot \varepsilon(2\omega) \cdot l$ mit $x = N_s$

5.1.6 Mehrphotonen-Induzierte Fluoreszenz

Ein grundlegendes Problem bei der Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β im HRS-Experiment stellt ein möglicher Beitrag einer Mehrphotonen induzierten Fluoreszenz (MPF) zum SHG-Signal dar. Dies kann zu überhöhten Werten bei der Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β führen. Dieses Problem ist erst seit Anfang der 90er Jahre des 20. Jahrhunderts bekannt, daher müssen Messungen der ersten Hyperpolarisierbarkeiten β , die vor 1990 publiziert wurden eher kritisch betrachtet werden. Im EFISHG-Experiment kann dieses Phänomen nicht auftreten.

Im HRS-Experiment handelt es sich um einen instantanen Streuprozess. Die gleichzeitige Aufnahmen von zwei Photonen der Frequenz ω führt zur sofortigen Abgabe eines Photons mit der Frequenz 2ω (Abbildung 5.9 oben).

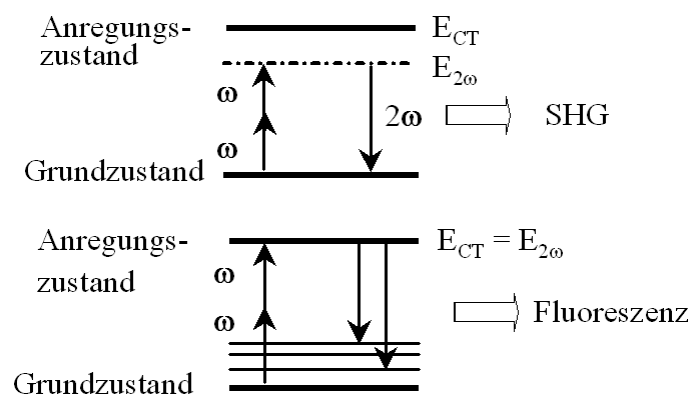


Abbildung 5.9: HRS und Fluoreszenz

Erfolgt jedoch die Anregung durch Aufnahme von zwei Photonen mit der Frequenz ω in eine reales Niveau mit einer endliche Lebensdauer, dann erfolgt Relaxation in unterschiedliche Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustands.

^[161] Anpassung mit dem Programm SigmaPlot[®] Vers. 3.06 der Firma Jandel corporation

Daraus folgt die Abgabe von Photonen unterschiedlicher Wellenlängen (Abbildung 5.9 unten). Dies wird als Zweiphotonenabsorptions-induzierte-Fluoreszenz (TPF) bezeichnet. Ein vergleichbares Phänomen kann auch durch die Aufnahme von drei oder mehr Photonen beobachtet werden. Als Konsequenz zeigt sich im Emissionsspektrum für SHG ein scharfes Signal, für Fluoreszenz in der Regel eine breite Bande.

Die Detektion von Multiphotonenabsorptions-induzierte Fluoreszenz kann mit verschiedenen Methoden geschehen.

5.1.6.1 Interferenzfiltermethode

Die einfachste und kostengünstigste Methode ist die Verwendung von Interferenzfiltern, die nur für Licht bestimmter Wellenlängen durchlässig sind. Die Interferenzfilter werden im HRS-Experiment vor den Eingang zum Photomultiplier gesetzt. Diese Methode wurde 1996 von *Bräuchle und Mitarbeiter* entwickelt.^[162] In diesem Experiment werden Emissionsspektren erhalten, deren Auflösung von der Anzahl der verwendeten Interferenzfilter unterschiedlicher Wellenlänge abhängt. Für Verbindungen, die keine Fluoreszenz zeigen, zeigt sich dann ein scharfes Signal bei der Wellenlänge der frequenzverdoppelten Strahlung (im HRS-Experiment mit Erregerwellenlänge von 1064 nm bei 532 nm). Die Verbindung *p*-Nitroanilin, die auch als Referenzsubstanz verwendet wird, zeigt ein solches Verhalten. Dessen mit Interferenzfiltern gemessenes Emissionsspektrum wird in Abbildung 5.10 gezeigt.

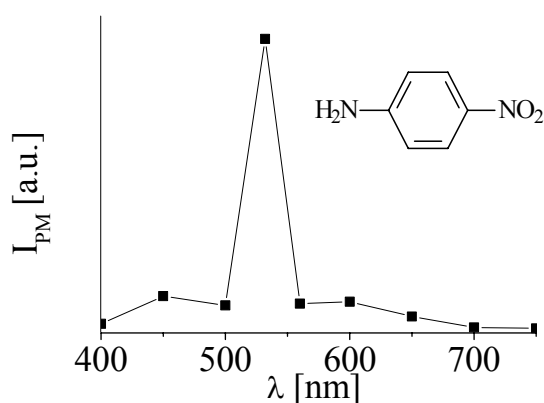


Abbildung 5.10: Emissionsspektrum von *p*-Nitroanilin

^[162] S. Stadler, G. Bourhill, C. Bräuchle, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6927-6934

Wenn Fluoreszenz vorhanden ist, kann eine mehr oder weniger ausgeprägte Bande das HRS-Signal überlagern. In den mit diesem Verfahren gemessenen Emissionsspektren kann zwischen der Zweiphotonenabsorptions-induzierten Fluoreszenz und der Dreiphotonenabsorptionsinduzierten Fluoreszenz unterschieden werden.

Im Fall der Zweiphotonenabsorption induzierten Fluoreszenz ist das Fluoreszenzmaximum gegenüber dem HRS-Signal bathochrom (zu größeren Wellenlängen) verschoben. Bei der Dreiphotonenabsorptions-induzierten Fluoreszenz ist das Fluoreszenzmaximum gegenüber dem HRS-Signal hypsochrom (zu kleineren Wellenlängen) verschoben. Dieses Verhalten zeigt z. B. *N,N*-Dimethylaminozimaldehyd (DMZA), dessen Emissionsspektrum in Abbildung 5.11 gezeigt ist.

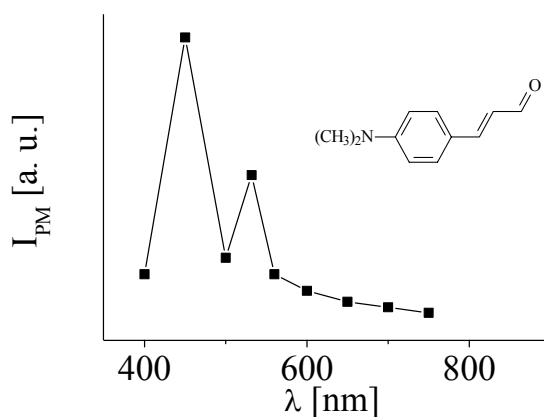


Abbildung 5.11: Emissionsspektrum von *N,N*-Dimethylaminozimaldehyd

In Abbildung 5.12 und 5.13 werden Beispiele für Verbindungen gezeigt, die eine Zweiphotonen induzierte Fluoreszenz aufweisen. Es ist zu erkennen, dass bei der Verbindung **Sim 1** die Fluoreszenz sehr deutlich das HRS-Signal überlagert. Hingegen ist bei **Sim 2** keine Fluoreszenz zu erkennen.

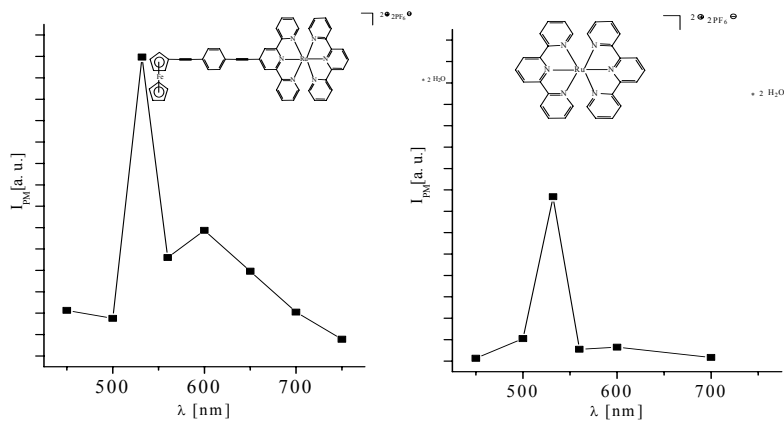


Abbildung 5.12: Emissionsspektren der Verbindungen **Sim 1** (links) und **Sim 2** (rechts)

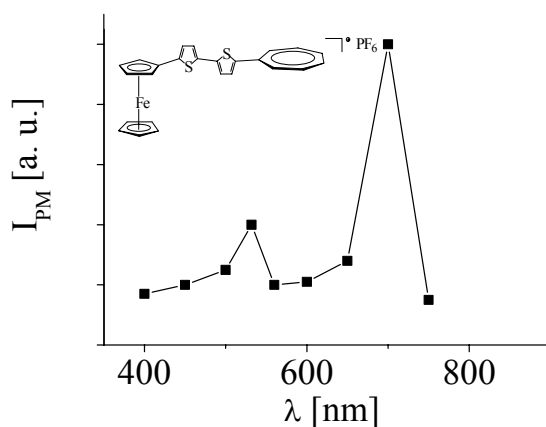


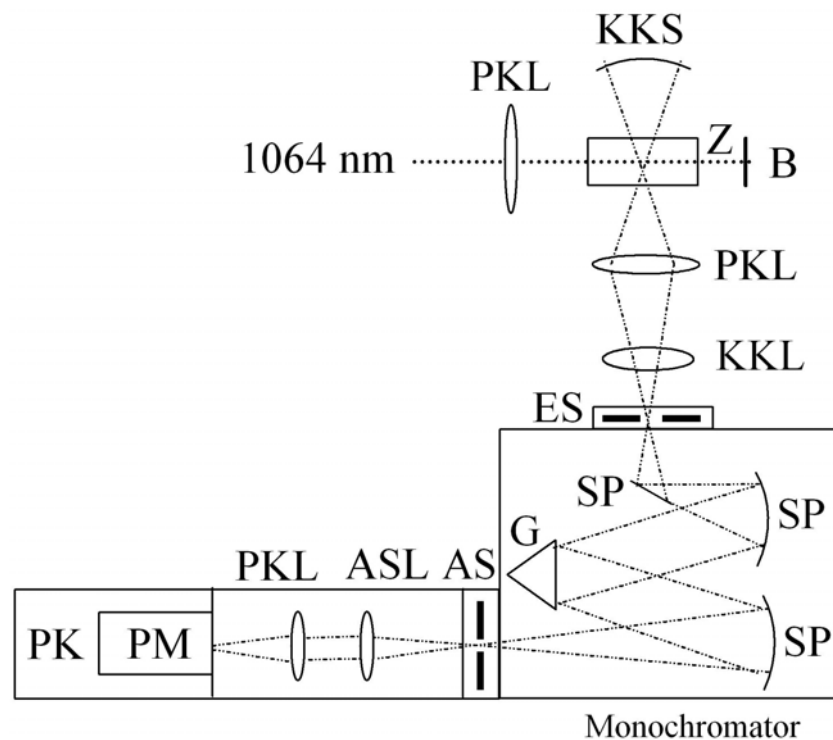
Abbildung 5.13: Emissionsspektrum mit Zweiphotonenabsorptions-induzierter Fluoreszenz

Eine Dreiphotonenabsorptions-Induzierte Fluoreszenz sollte im Prinzip auch schon im HRS-Experiment erkannt werden. In dem Fall sollten die Messkurven eher einen kubischen als einen quadratischen Verlauf zeigen.

5.1.6.2 Monochromator

Unter Verwendung eines Monochromators lassen sich Emissionsspektren mit einer Auflösung von 1 cm^{-1} erhalten.^{[163][164][165]}

Im Rahmen der Arbeiten *Meyer-Friedrichsens* wurde die Anlage für derartige Messungen mit einem Monochromator SpectraPro 300i der Firma Acton Research Corporation versehen. Wie Abbildung 5.14 zeigt, kann dieser Monochromator wahlweise in die Detektionseinheit der HRS-Anlage integriert werden.^[166]



PKL: Planikonvexlinse, Z: Messzelle, KKS: Konkavspiegel, B: Beamstop, KKL: Konvexkonvexlinse, ES: Eintrittsspalt; SP: Spiegel, G: Gitter, ASL: Austrittsspalt, ASL: aspherische Linse, PM: Photomultiplier; PK: Pelitierkühlung

Abbildung 5.14: Aufbau der Detektoreinheit im HRS-Experiment mit Monochromator

^[163] M. C. Filipse, R. de Jonge, R. H. Woudenberg, A. W. Marsman, C. A. van Walree, L. W. Jenneskens, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 254, 297-302

^[164] E. Hendrickx, C. Dehu, K. Claxs, J. I. Bredas, A. Persoons, *Polymers for Second-Order Nonlinear Optics*, **1995**, 82-84, ACS Symposium Series, American Chemical Society, (Hrsg.: G. A. Lindsay, K. D. Singer) Washington D. C.

^[165] N. W. Song, T. I. Kang, S. C. Jeoung, S. J. Jeon, B. R. Cho, D. Kim, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 261, 307-312

^[166] T. Meyer-Friedrichsen, *Hyper-Rayleigh-Streuungs-Experimente mit langwelliger Laserstrahlung und spektraler Auflösung des Antwortsignals im HRS-Versuch*, Projekt-Bericht, Universität Hamburg, **2000**

Die Breiten des Ein- bzw. Ausgangsspalt lassen sich von 0 bis 3,0 mm variieren. Die Variation des spektralen Auflösungsvermögens erfolgt durch Verwendung unterschiedlicher Gitter mit 1200 bzw. 300 Linien/cm. Die Steuerung des HRS-Experiments mit Monochromator erfolgt mit Hilfe eines Computers, das Programm zur Steuerung ist eine Ergänzung zum HRS-Steuerprogramm.^{[141][167]}

Ein großes Problem bei den Untersuchungen unter Verwendung des Monochromators stellen die Intensitätsverluste durch die zusätzlichen optischen Bauteile dar. Dies ist bei der Untersuchung von organometallischen Verbindungen besonders unangenehm, da die Intensität ihrer Signale im Vergleich zu organischen Verbindungen sehr klein ist.

Bei Verbindungen, die Selbstabsorption zeigen, kann die Intensität so stark geschwächt werden, dass eine Messung unter Verwendung des Monochromators nicht mehr möglich ist. In solchen Fällen muss mit Interferenzfiltern gearbeitet werden.

Bei großen Erregerwellenlängen wird die Wahrscheinlichkeit für Mehrphotonenabsorptionsinduzierte Fluoreszenz deutlich geringer. Weitere Vorteile bestehen zum einen in einer kleineren Selbstabsorption der Chromophorlösungen. Auch die Resonanzverstärkung, die sich aus dem Zweiniveaumodell ergibt, sollte durch den größeren energetischen Abstand zwischen den für den SHG-Effekt verantwortlichen angeregten virtuellen Zustand und dem realen ersten angeregten Zustand deutlich größer werden. Daraus folgt eine genauere Bestimmung der statischen ersten Hyperpolarisierbarkeit β_0 .

5.1.6.3 HRS-Experiment bei großen Wellenlängen

Erst vor etwa zehn Jahren wurde von *Bräuchle und Mitarbeiter* erstmals über die Nutzung längerwelliger Strahlung im HRS-Experiment berichtet.^[168] Sie erzeugten die langwellige Strahlung durch einen Umkehrprozess der Summenfrequenzbildung (SFG), dem Optischen parametrischen Oszillator (OPO). Bei SFG wird aus zwei Photonen der Frequenz ω ein Photon mit der Frequenz 2ω gebildet, im OPO hingegen zerfällt ein Photon zu zwei Photonen kleinerer Frequenz, also größerer Wellenlänge. Von *Bräuchle und Mitarbeiter* wurde dazu die zweite Oberschwingung eines Nd:YAG-Lasers verwendet.

^[167] Software *Spekl*, T. Meyer-Friedrichsen, 2000, Universität Hamburg

^[168] S. Stadler, R. Dietrich, G. Bourhill, C. Bräuchle, A. Pawlik, W. Grahn, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 247, 271

Im Rahmen dieser Arbeit wird zum Pumpen des OPO die erste Oberschwingung (532 nm) des Nd:YAG-Lasers verwendet, die durch einen NLO-aktiven Kristall generiert wird, der direkt in dem Laseraufbau eingesetzt wird, so dass aus dem Laser eine Strahlung mit einer Wellenlänge von 532 nm austritt.

Für den Zerfall des Photons im OPO gilt:

Gl. 30

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\text{Signal}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{Idler}}}$$

Das Signal besitzt unter diesen Voraussetzungen eine Wellenlänge von 824 nm, der Idler von 1500 nm, diese Strahlung wird dann im HRS-Experiment als Erregerstrahlung genutzt.

Der Zerfall des Photons geschieht in einem NLO-aktiven Medium. Verwendung finden dabei NLO-aktive anorganische Kristalle z. B. LiNbO₄ oder KH₂PO₄. Der Kristall befindet sich zwischen zwei Spiegeln, die die Strahlung zum Kristall zurückreflektieren und so einen Resonatorsystem bilden, das einen effektiven Zerfall der Photonen gewährleistet. Der Einkoppelspiegel reflektiert die Strahlung vollständig zurück zum NLO-Kristall, der Auskoppelspiegel zu 80%. Daraus soll sich nach Herstellerangaben eine Effizienz von 20% bis 40% bezogen auf die Signal/Idler-Intensität ergeben. Der Kristall muß drehbar angeordnet sein, da der Zerfall der eintreffenden Photonen von der Richtung der Kristallachse abhängt (Abbildung 5.15).

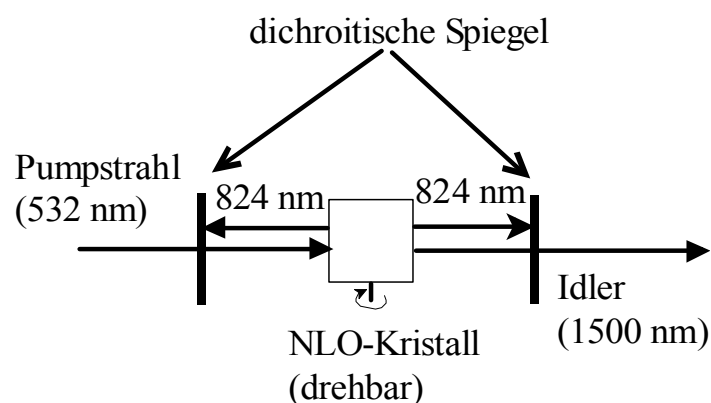
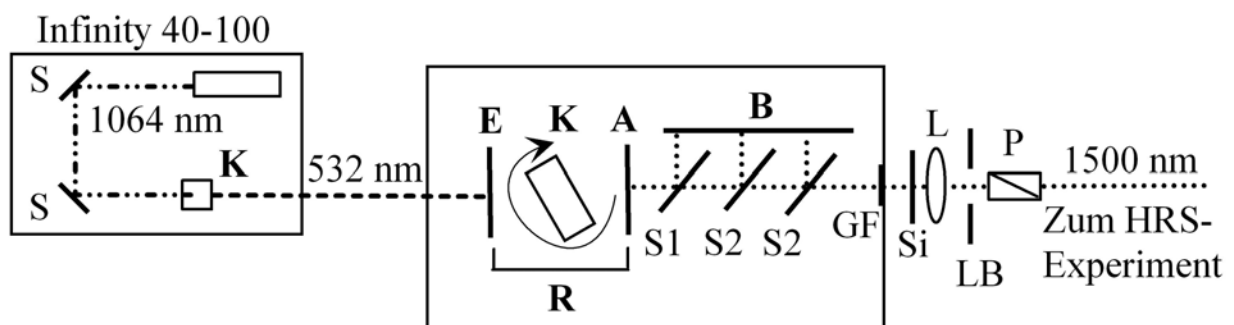


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung eines OPO

Wichtig ist daher eine optimale Ausrichtung des Kristalls. Dies geschieht dadurch, dass die Wellenlänge des Signals gemessen wird, während der Kristall gedreht wird. Nach Hersteller-

angaben kann die Optik des OPO-Resonators maximal mit einer Pulsenergie von 200 mJ betrieben werden. Dazu ist es nötig die Energie der Laserstrahlung am Ausgang des Lasers zu messen, da die Pulsenergie der 532 nm Strahlung entscheidend von der Qualität des sie generierenden NLO-Kristalls abhängt und von Kristall zu Kristall etwas variiert. Ein weiterer Faktor, der die Pulsenergie bestimmt, ist das Profil des Strahls. Die notwendige Energie wird mit einem NLO-Kristall bei einer Laserenergie von 450 mJ und einer Pulswiederholungsrate von 20 Hz erreicht.

Ein detaillierter Aufbau des HRS-Experiments bei einer Erregerwellenlänge von 1500 nm wird schematisch in Abbildung 5.16 gezeigt.



Infinity 40-100: Nd:YAG-Laser, S: Spiegel, K: NLO-Kristall, E: Einkoppelspiegel, A: Auskoppelspiegel, R: Resonator, Si: Siliciumfilter, L: Fokussierlinse, LB: Lochblende, P: Polarisator

Abbildung 5.16: Schematischer Aufbau zur Generierung einer Erregungswellenlänge von 1500 nm

Vom Infinity 40-100-Laser wird die Pumpstrahlung des OPO generiert. Der dichroitische Spiegel S1, hinter dem Resonator, trennt die noch vorhandene Pumpstrahlung von 532 nm ab. Die Entfernung des Signals (824 nm) erfolgt mit den Spiegeln S2 und S3, die Beseitigung der restlichen Strahlung von 532 nm und 824 nm erfolgt mit einem Grünfilter und einem Siliciumfilter.

Die Fokussierlinse gleicht die leichte Divergenz des Idlers-Strahls aus, mit einer Lochblende wird ein konzentrisches Strahlprofil hergestellt. Durch einen Glan-Taylor-Polarisator erfolgt die vertikale Polarisation der Erregerstrahlung von 1500 nm.

Durch Verluste an den optischen Bauteilen beträgt die Pulsenergie an der Messzelle nur noch 4-5 mJ. Die Streuungsintensität der HRS beträgt bei der Erregerwellenlänge von 1500 nm nur noch etwa 25 % im Vergleich zu der Erregerwellenlänge von 1064 nm. Auch die Empfindlichkeit des Photomultipliers nimmt bei 750 nm deutlich ab, so dass die detektierbare Quantenausbeute nur noch etwa $\frac{1}{4}$ gegenüber dem HRS-Experiment bei 1064 nm beträgt. Trotzdem hat sich dieses Experiment, insbesondere bei Verbindungen, die bei 532 nm Absorption zeigen, bewährt.

5.1.6.4 Frequenz aufgelöstes HRS-Experiment

Die aufwändigste und kostenträchtigste Methode zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β bei fluoreszenten Verbindungen, ist das frequenz aufgelöste HRS-Experiment. Damit sollte es prinzipiell möglich sein quantitative Werte für die erste Hyperpolarisierbarkeit β zu erhalten, auch wenn das HRS-Signal von einer Mehrphotonen-Induzierten Fluoreszenz überlagert wird. Ausgenutzt wird dabei die unterschiedliche Lebensdauer von HRS- und Fluoreszenzsignal.^[169] Fluoreszenz besitzt eine Lebensdauer in der Größenordnung von einigen Nanosekunden, bei HRS handelt es sich hingegen um einen instantanen Prozess. Daher kann im Nanosekunden-HRS-Experiment keine Auflösung von HRS und Fluoreszenz erzielt werden, dies ist jedoch unter Verwendung eines Pico- oder Femtosekundenlasers möglich. Wegen der höheren Peakenergie ist der Einsatz eines Femtosekundenlasers günstiger.^[169]

In der Frequenzdomäne bewirkt die endliche Lebensdauer der Fluoreszenz eine Phasenverschiebung zwischen Anregung und Emission, HRS ist wegen der Lebensdauer von Null immer in Phase mit der Anregung. Daraus folgt eine Demodulation der Fluoreszenz $M = M_F/M_R$. Die Größe der Demodulation in der Frequenzdomäne wird durch die Fluoreszenz Lebensdauer τ bestimmt (Gl. 31).

Gl. 31

$$M = \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}$$

Die Demodulation M und Phasenverschiebung ϕ geht gegen Null bzw. 90° für lange Fluoreszenzlebensdauern und / oder hohe Modulationsfrequenzen. Unter diesen Umständen spricht man von einer vollständigen Demodulation (Abbildung 5.17 und 5.18).

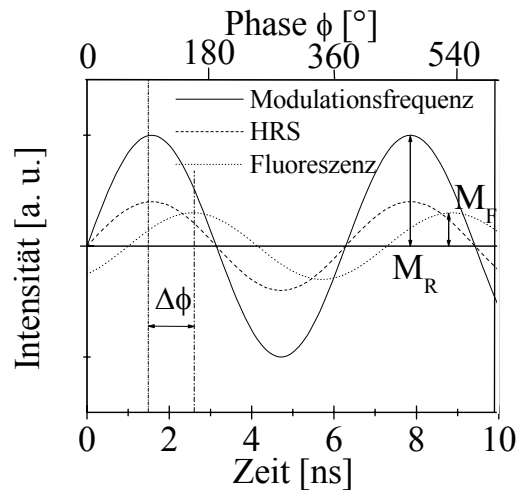


Abbildung 5.17: Phasenverschiebung zwischen HRS und Fluoreszenz: Modulationsfrequenz 80 MHz, Fluoreszenzlebensdauer 6 ns

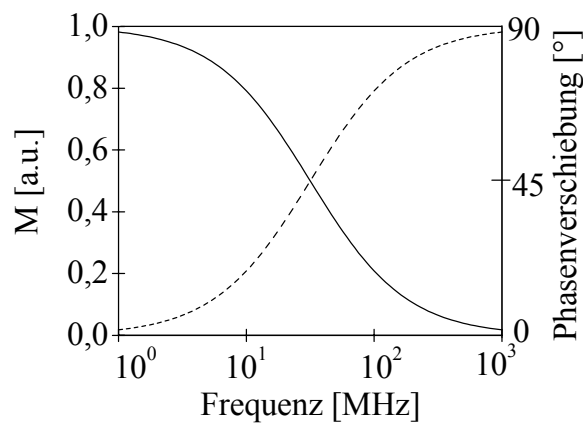


Abbildung 5.18: Phasenverschiebung ϕ und Demodulation M in Abhängigkeit der Modulationsfrequenz

Diese Abhängigkeit machten sich *Persoons und Mitarbeiter* im HRS-Experiment mit einem Femtosekundenlaser zu Nutze, um das HRS- vom Fluoreszenzsignal zu unterscheiden.^{[170][171]}

^[169] O. F. Noordman, N. F. v. Hulst, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 253, 145-150

^[170] K. Clays, G. Olbrechts, T. Munters, A. Persoons, *Polym. Prepr.* **1998**, 1131

Die Messungen erfolgen mit einer Pulsrate von 80 MHz, die Pulse weisen auf Grund der Heisenbergschen Unschärferelation eine große Anzahl größere harmonischer Frequenzen auf. Einzelne Messfrequenzen lassen sich durch Kreuz-Korrelation mit einem elektronischen Signal wählen, das 700 Hz über der gewählten Frequenz liegt. Es wird dann das niederfrequente Signal detektiert. So ist ein schneller Wechsel der Messfrequenz möglich.^[70]

Die Messungen werden so durchgeführt, dass die Chromophorlösungen und die Lösungen der Referenzsubstanz (Kristallviolettchlorid in Methanol) bei verschiedenen Messfrequenzen gemessen werden. Wie bereits in Kapitel 5.1.4 beschrieben, erfolgt dann die Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β für jede Messfrequenz. Wie Abbildung 5.19 zeigt, erhält man dann durch Auftragung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β gegen die Messfrequenz und Extrapolation auf vollständige Demodulation einen fluoreszenzfreien Wert für die erste Hyperpolarisierbarkeit β .

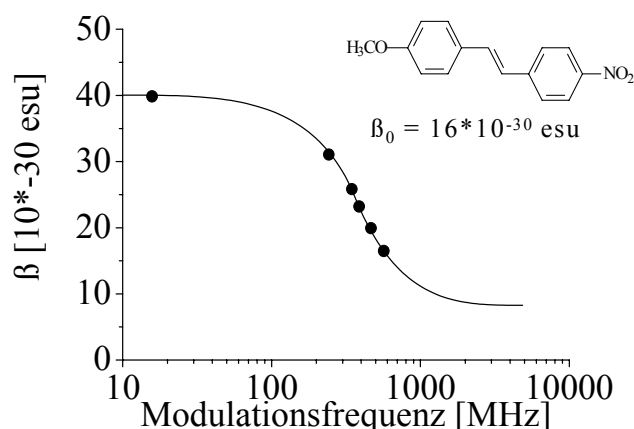


Abbildung 5.19: Demodulation der gemessenen ersten Hyperpolarisierbarkeit als Funktion der Modulationsfrequenz

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die in Abbildung 5.20 gezeigten sesquifulfalenartigen Kobaltkomplexe, bei denen eine Überlagerung des HRS-Signals von einer Mehrphotonenabsorptions-induzierten Fluoreszenz auf Grund der Ergebnisse aus dem HRS-Experiment mit Nanosekundenlaser vermutet wird, mit Hilfe des frequenz aufgelösten HRS-Experiments untersucht.

^[171] G. Olbrechts, R. Strobbe, K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, 2233-2241

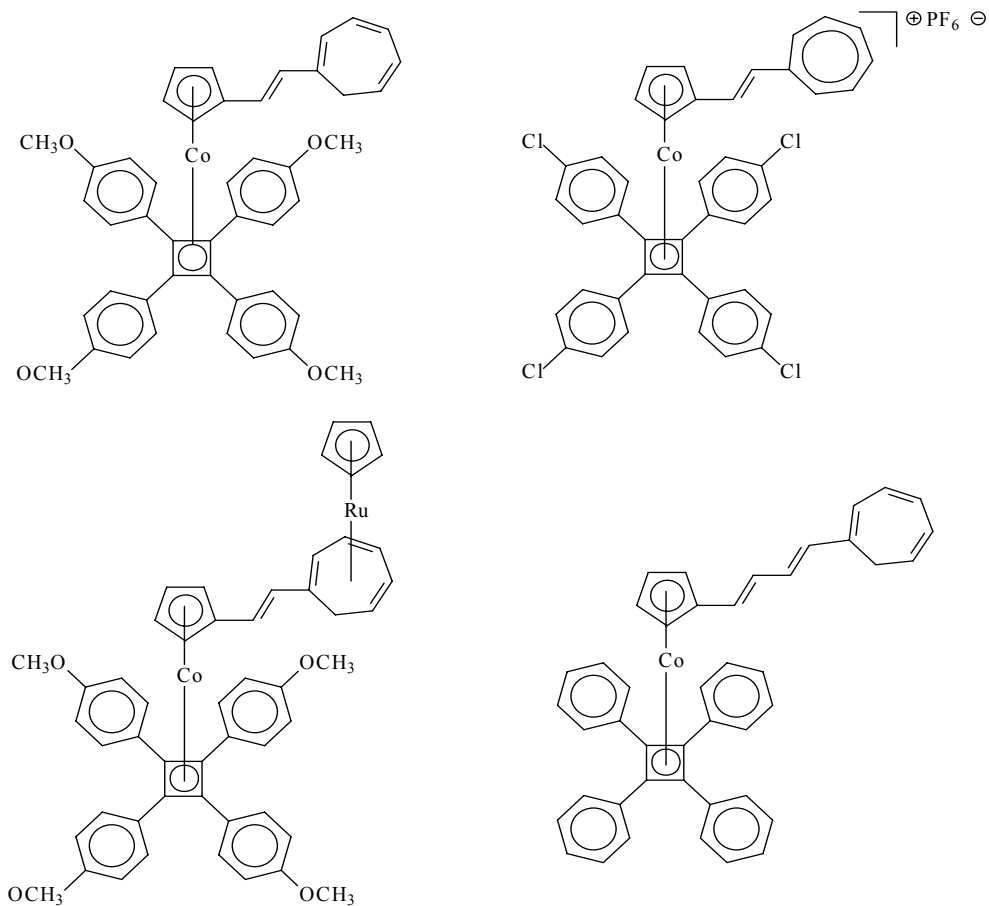


Abbildung 5.20: Sesquifulvalenartigen Kobaltkomplexe

Die Intensität der Signale dieser Komplexe hat sich leider als zu schwach herausgestellt, um bei einer ausreichenden Anzahl unterschiedlicher Frequenzen bestimmt zu werden. Es konnten keine fluoreszenzbereinigten Werte der ersten Hyperpolarisierbarkeit β erhalten werden. Dies zeigt die Grenzen des frequenz aufgelösten HRS-Experiment auf. Das frequenz aufgelöste HRS-Experiment ist nur bei Verbindungen anwendbar, die ein hinreichend starkes HRS-Signal zeigen.

5.2 Messergebnisse aus HRS-Experimenten

5.2.1 Messergebnisse aus HRS-Experiment bei 1500 nm

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Wolfram- und Chromcarbenkomplexe mit Metallpentacarbonyl als Elektronakzeptor untersucht. Diese Komplexe wurden von der Arbeitsgruppe Prof. H. Fischer der Universität Konstanz synthetisiert (Abbildung 5.21). Die Komplexe **F1** und **F2** wurden schon im Hause im HRS-Experiment bei 1064 nm in Lösungen von *N,N*-Dimethylformamid untersucht.^{[172][47]}

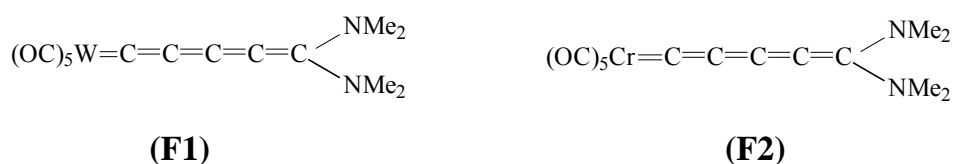


Abbildung 5.21: Pentacarbonylkumulenkomplexe

Bei den Komplexen **(F1)** und **(F2)** handelt es sich um typische dipolare 1D-NLO-Chromophore. Elektronendonator-Gruppe ist die *N,N*-Dimethyleinheit, als Elektronenakzeptor wirkt die Metallpentacarbonylgruppe.

Die Ergebnisse dieser Messungen und die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Ergebnisse der Messungen, die im HRS-Experiment bei 1500 nm in Dichlormethan durchgeführt wurden, zeigt Tabelle 5.3.

Tabelle 5.3: Erste Hyperpolarisierbarkeit β der Pentacarbonylkumulenkomplexe **F1** und **F2**

	1064 nm (DMF)		1500 nm (CH ₂ Cl ₂)		
	β [10^{-30} esu]	β_0 [10^{-30} esu]	β [10^{-30} esu]	β_0 [10^{-30} esu]	λ_{max} [nm] ^[a]
F1	102	31	48	27	464
F2	100	31	-	-	-

[a] Bestimmt in Dichlormethan

^[172] H. Fischer, N. Szesni, *Coordination Chemistry Reviews*, **2004**, 248, 1659-1677

Da DMF deutlich polarer ist als Dichlormethan und die Größe der ersten Hyperpolarisierbarkeit β bei 1D-NLO-Chromophoren von der Polarität des gewählten Lösungsmittels abhängt, ist es nicht verwunderlich, dass in dem Lösungsmittel eine etwas grössere erste Hyperpolarisierbarkeit β gefunden wird als in Dichlormethan. Im HRS-Experiment bei 1500 nm konnte für **F1** eine relativ kleine erste Hyperpolarisierbarkeit β von $48 \cdot 10^{-30}$ esu gefunden werden. Auch der Komplex **F2** zeigt in diesem Experiment NLO-Aktivität, diese ist jedoch unter diesen experimentellen Bedingungen so klein, dass die erhaltenen Messwerte an der experimentellen Nachweisgrenze liegen und nicht quantifiziert werden konnten. Dies bestätigt im Wesentlichen die Resultate die im Experiment bei 1064 nm erhalten wurden. In einer weiteren Messreihe wurden die in Abbildung 5.22 gezeigten Chrompentacarbonylferrocen-Komplexe untersucht. Elektronenakzeptorgruppe ist in diesen Komplexen Chrompentacarbonyl (wie auch bei **F2**). Im Wesentlichen wird die Elektronendonatorgruppe von der Ethynylferroceneinheit gebildet. Donator- und Akzeptorgruppe sind über *p*-Phenylthindiyleinheiten verbrückt.

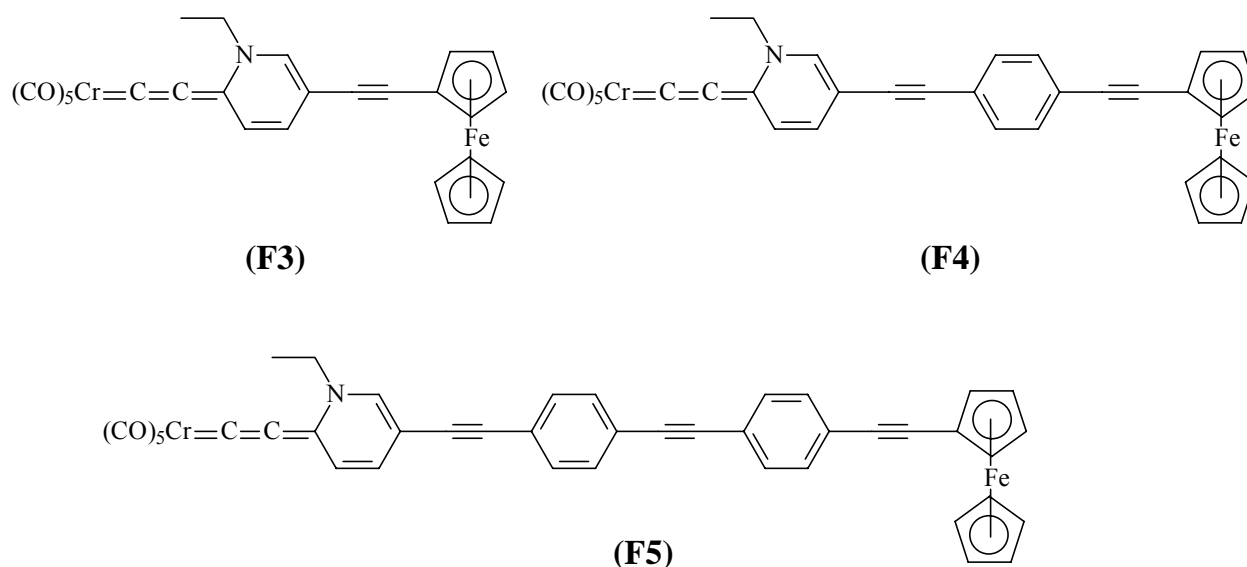


Abbildung 5.22: Chrompentacarbonylethynylferrocen-Komplexe **F3** bis **F5**

Die Untersuchungen, deren Ergebnisse in Tabelle 5.4 gezeigt sind, wurden in Dichlormethan als Lösungsmittel durch geführt. Wie aus den Absorptionsmaxima hervorgeht, ist eine Messung dieser Komplexe im HRS-Experiment bei 1064 nm wenig sinnvoll, da die Absorptionsmaxima in der Nähe der Wellenlänge der frequenzverdoppelten Strahlung (532 nm) liegen.

Tabelle 5.4: Erste Hyperpolarisierbarkeit β der Pentacarbonyl-ethindiylderferrocenkomplexe **F3** bis **F5**, bestimmt in Dichlormethanlösungen

	β [10^{-30} esu]	β_0 [10^{-30} esu]	λ_{\max} [nm] ^[a]
F3	-	-	-
F4	20	9	522
F5	73	33	522

[a] Bestimmt in Dichlormethan

Die Ergebnisse der Untersuchungen stimmen mit den Erwartungen gut überein und bestätigen die Berechnungen^[173]. In Tabelle 5.4 ist zu erkennen, dass die Größe der ersten Hyperpolarisierbarkeit β mit zunehmender Länge der π -Brücke zunimmt. So liegt bei dem Komplex **F3**, der keine *p*-Phenyl-ethindiyleinheit besitzt, der Wert der ersten Hyperpolarisierbarkeit β unterhalb der Nachweisgrenze. Komplex **F4** besitzt eine *p*-Phenyl-ethindiyleinheit zwischen der Donator- und Akzeptorfunktion und zeigt eine leichte SHG-Aktivität, dem gegenüber zeigt der Komplex **F5** auch immer noch eine kleine SHG-Aktivität, bedingt durch die weitere *p*-Phenyl-ethindiyleinheit jedoch eine größere als **F4**.

Die Zunahme des SHG-Effekts mit zunehmendem Abstand zwischen Donator- und Akzeptorgruppe ist typisch für 1D-NLO-Chromophore, da dadurch die Größe der Dipolmomentänderung $\Delta\mu_{CT}$ zunehmen sollten und sich damit die CT-Energiedifferenz verringern sollte^[174].

Für die Arbeitsgruppe H. Fischer wurden in einer weiteren Messreihe Komplexe mit Pentacarbonylwolfram bzw. Pentacarbonylchrom als Elektronenakzeptorgruppe und *N,N*-Dimethylamin als Elektronendonatorgruppe untersucht. Diese Komplexe werden in Abbildung 5.23 gezeigt, verbrückt sind Donator- und Akzeptorgruppen über unterschiedlich lange konjugierte Olefinketten.

^[173] Persönliche Mitteilung Prof. Dr. H. Fischer, Universität Konstanz

^[174] M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1091

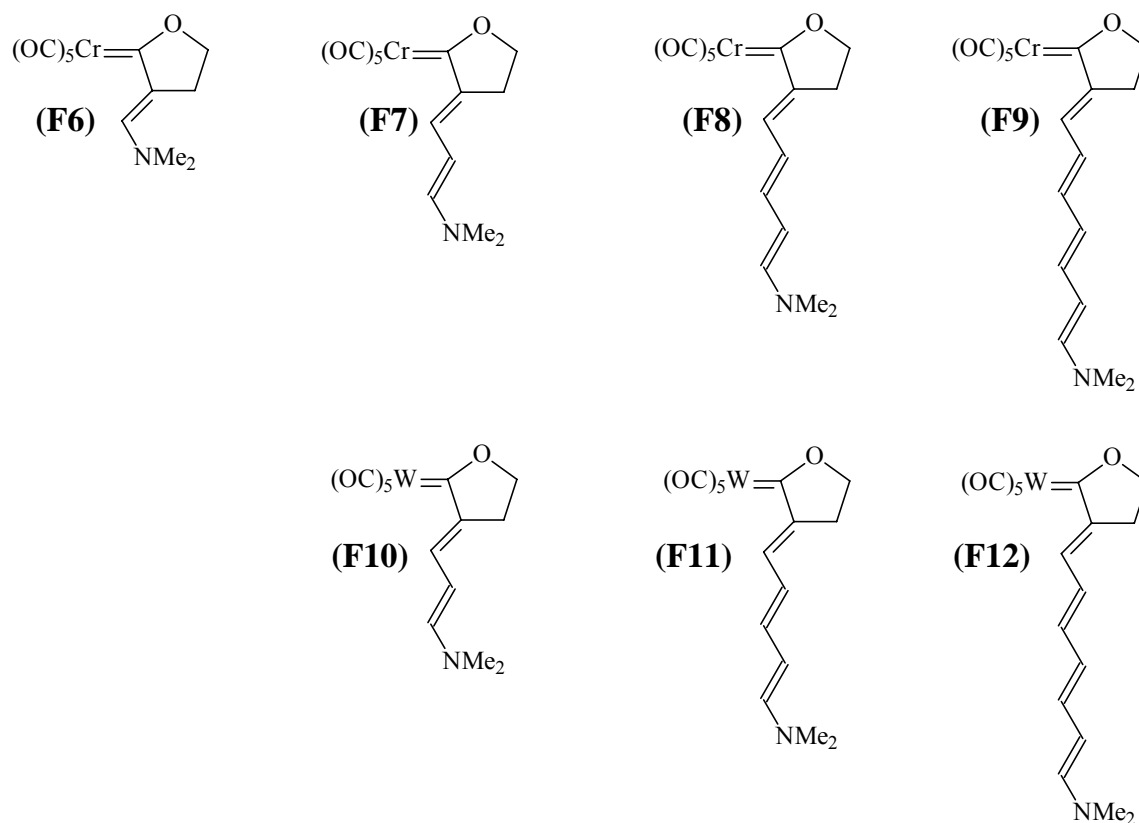


Abbildung 5.23: Carbenkomplexe mit *N,N*-Dimethylamin als Akzeptor und konjugierter Olefinkette als π -Brücke

Wie bei den Komplexen **F3** bis **F5** liegen die Absorptionsmaxima der Komplexe **F6** bis **F12** in der Nähe der für das HRS-Experiment wichtigen Wellenlänge von 532 nm, daher ist eine Untersuchung des SHG-Effekts im HRS-Experiment bei 1064 nm nicht möglich. Die Untersuchungen erfolgten deshalb im HRS-Experiment bei 1500 nm.

Die Messungen wurden ebenfalls in Dichlormethan als Lösungsmittel durchgeführt. Die Ergebnisse der HRS-Messungen und die zur Auswertung verwendeten Absorptionsmaxima werden in Tabelle 5.5 gezeigt.

Tabelle 5.5: Erste Hyperpolarisierbarkeit β der Carbenkomplexe **F6** bis **F12**, bestimmt in Dichlormethanolösungen

	β [10^{-30} esu]	β_0 [10^{-30} esu]	λ_{\max} [nm] ^[b]
F6	-	-	-
F7	-	-	-
F8	26	10	562
F9	-	-	-
F10	18	10	476
F11	58	42	362
F12	-	-	680 ^[a]

[a] Absorptionsbande bei 680 nm mit Ausläufern bis 750 nm, es kann Selbstabsorption nicht ausgeschlossen werden. [b] Bestimmt in Dichlormethan

Allgemein muss festgestellt werden, dass die Komplexe **F6** bis **F12** im HRS-Experiment bei 1500 nm nur sehr geringe SHG-Effekte zeigen, die teilweise nur knapp oberhalb der Nachweisgrenze liegen. Dies gilt besonders für die Chromkomplexe **F6** bis **F9**, dies kann mit der geringeren Akzeptorstärke des Chromatoms gegenüber den Wolframatom begründet werden. Interessant wären sicherlich weitere Untersuchungen dieser Verbindungen im Femtosekundenlaser HRS-Experiment. Wie bereits in Kapitel 5.2.3 erwähnt bietet das Femtosekundenlaser-HRS-Experiment einige Vorteile in Bezug auf die Nachweisgrenze.

Wie zu erwarten ist, zeigen die Wolframkomplexe **F10** und **F11**, die sich nur um eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung unterscheiden, dass die Größe der ersten Hyperpolarisierbarkeit β mit zunehmender Länge der π -Brücke zunimmt.

In einer weiteren Verbindungsreihe (**F13** bis **F16**) wird die Elektronenakzeptorgruppe wiederum von Chrompentacarbonyl bzw. Wolframpentacarbonyl gebildet. Elektron Donator ist *N,N*-Dibuthylamin im Unterschied zu den übrigen untersuchten Verbindungen beinhaltet die π -Brücke eine aromatische Furan- bzw. Thiophengruppe (Abbildung 5.24).

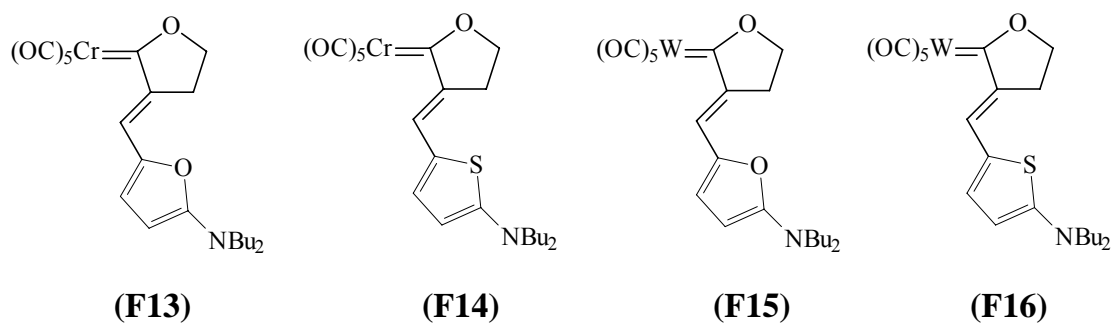


Abbildung 5.24: Carbenkomplexe mit einer heteroaromatischen π -Brücke

Tabelle 5.6 zeigt die Ergebnisse der HRS-Messungen bei 1500 nm in Dichlormethan der Komplexe **F13** bis **F16**. Das HRS-Signal der Chromkomplexe **F13** und **F14** ist sehr schwach, so dass für die Verbindung **F14** keine SHG-Aktivität festgestellt werden kann, das Signal des analogen Furanderivats **F13** liegt nur leicht über der Nachweisgrenze, so dass eine SHG-Aktivität festgestellt werden kann, aber keine erste Hyperpolarisierbarkeit β zu ermitteln ist. Es ist zu erwarten, dass der thiophenverbrückte Komplex **F14** eine höhere SHG-Aktivität als der furanverbrückt **F13** besitzen sollte. Da die Effekte nur sehr gering sind, liegen diese Effekte in den Fehlergrenzen des HRS-Experiments bei 1500 nm.

Tabelle 5.6: Erste Hyperpolarisierbarkeit^[a] der heteroaromaten verbrückten Komplexe **F13** bis **F16**

	β [10^{-30} esu]	β_0 [10^{-30} esu]	λ_{\max} [nm]
F13	- ^[b]	-	- ^[c]
F14	-	-	-
F15	44	18	543 ^[a]
F16	65	27	546 ^[a]

[a] bestimmt in Dichlormethan [b] SHG-Aktivität ist nicht quantifizierbar, [c] nicht bestimmt,

Die Ergebnisse der Wolframkomplexe **F15** und **F16** stimmen mit den Erwartungen gut überein. Der thiophenverbrückte Komplex **F16** zeigt eine größere erste Hyperpolarisierbarkeit β als der analoge furanverbrückte Komplex **F15**, da Thiophen selbst schon als Elektronendonator wirkt.

5.2.2 Messergebnisse aus HRS-Experiment bei 1064 nm

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Aluminium-, Titan- und Siliciumkomplexe die kein Symmetriezentrum besitzen, im HRS-Experiment bei 1064 nm untersucht. Diese Komplexe wurden von der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Lambert der Universität Würzburg synthetisiert (Abbildung 5.25).

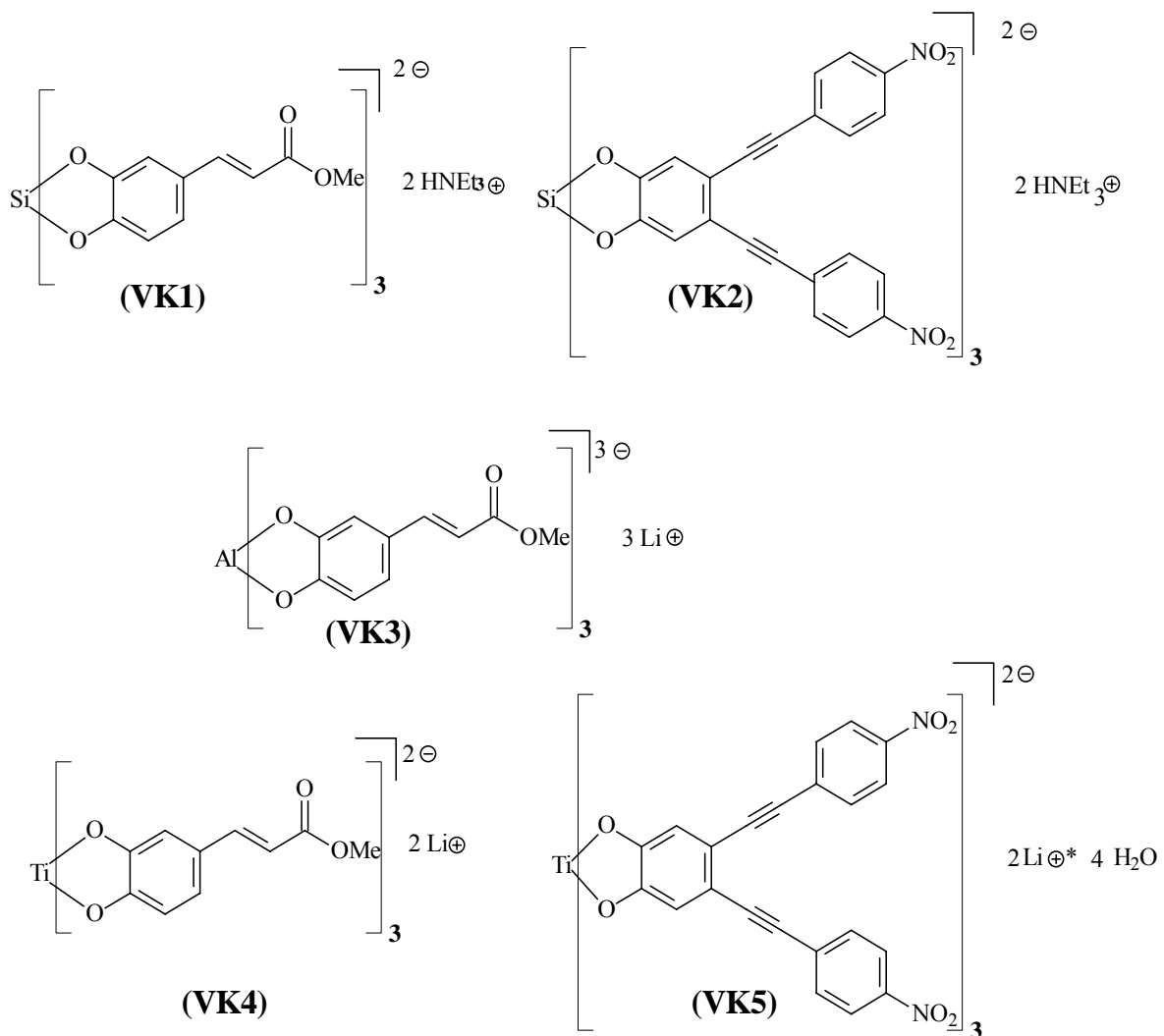


Abbildung 5.25: Oktaedrisch koordinierte „AT“-Komplexe des Siliciums, Aluminiums und Titans als NLO-Chromophore

Die HRS-Untersuchungen der in Abbildung 5.25 gezeigten Verbindungen wurden bei einer Erregerwellenlänge von $\lambda = 1064 \text{ nm}$ in Dimethylsulfoxid (DMSO) als Lösungsmittel durchgeführt und referenziert gegen *p*-Nitroanilin. Die Ergebnisse werden in Tabelle 5.7 gezeigt.

Tabelle 5.7: Erste Hyperpolarisierbarkeit β der Komplexe **VK1** bis **VK5**

	β [10^{-30} esu]	β_0 [10^{-30} esu]	λ_{\max} [nm]
VK1	31	11	394
VK2	-	-	442
VK3	26	10	395
VK4	_[a]	-	_[b]
VK5	193	41	458

[a] SHG-Aktivität ist nicht quantifizierbar,[b] nicht untersucht

Bei der Bewertung der Größen der ersten Hyperpolarisierbarkeit der Komplexe **VK1**, **VK3** und **VK5** muss berücksichtigt werden, dass die mit der Interferenzfiltermethode aufgenommenen Emissionsspektren der Verbindungen **VK1** und **VK3**, Fluoreszenz zeigen (Abbildung 5.26).

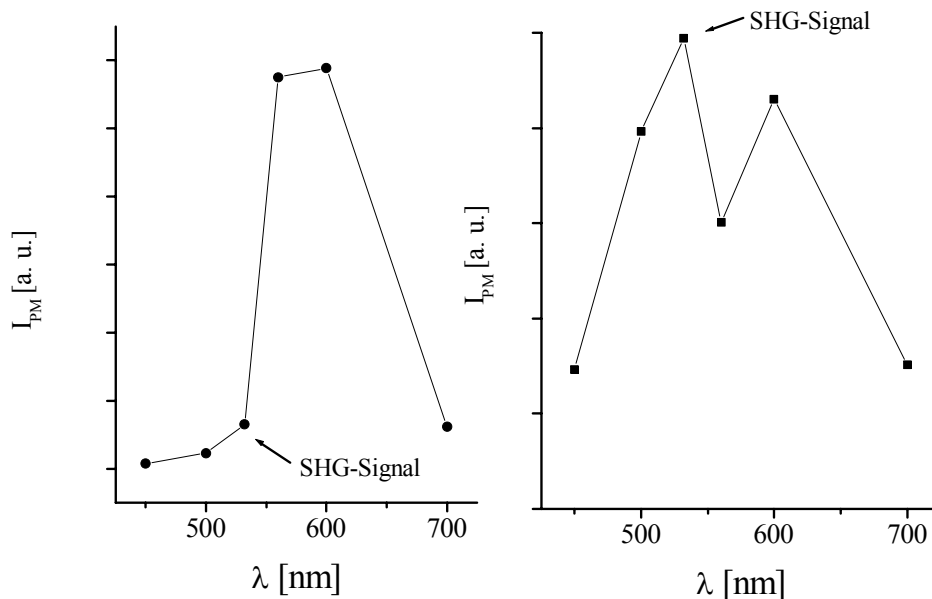
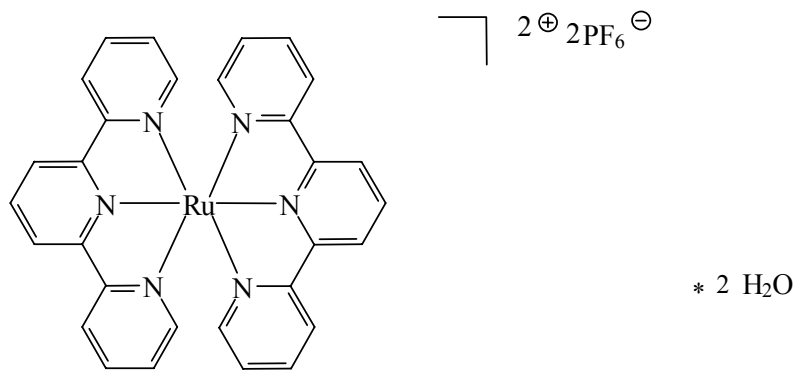


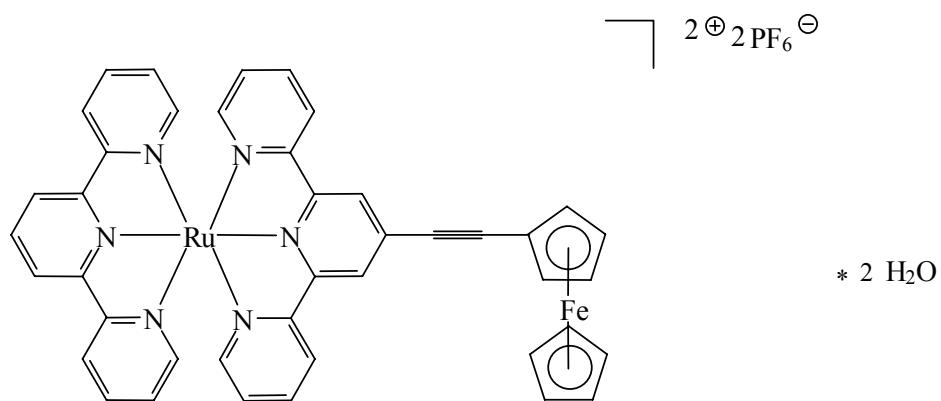
Abbildung 5.26: Emissionsspektren vom **VK3** (links) und **VK1** (Rechts)

Das HRS-Signal, das im Experiment bei 1064 nm bei einer Wellenlänge von 532 nm auftritt, liegt bei dem Komplex **VK1** möglicher Weise auf einer Fluoreszenzbande, beim Komplex **VK3** liegt das Signal, wie in Abbildung 5.26 zu erkennen ist, an der Flanke einer Fluoreszenzbande, die ihr Maximum bei etwa 600 nm besitzt. Beiden Verbindungen scheint gemeinsam, dass sie neben frequenzverdoppelten Eigenschaften auch eine Dreiphotonenabsorptions-induzierte Fluoreszenz zeigen. Die Komplexe **VK1**, **VK3** und **VK4** unterscheiden sich in ihren Elektronendonatorgruppen. Der Komplex **VK4**, mit einem Titanatom als Bestandteil der Elektronendonatorgruppe, zeigt ebenfalls eine SHG-Aktivität. Diese liegt nur schwach oberhalb der Nachweisgrenze, so dass eine Quantifizierung nicht möglich ist. Die Komplexe **VK2** und **VK5** besitzen ebenfalls ein vergleichbares Grundgerüst, Bestandteil der Elektronenakzeptorgruppe ist in **VK2** ein Siliciumatom, in **VK5** ein Titanatom. Die SHG-Aktivität für **VK2** liegt unterhalb der Nachweisgrenze. Der Komplex **VK5** (Tabelle 5.7) zeigt leichte frequenzverdoppelnde Eigenschaften.

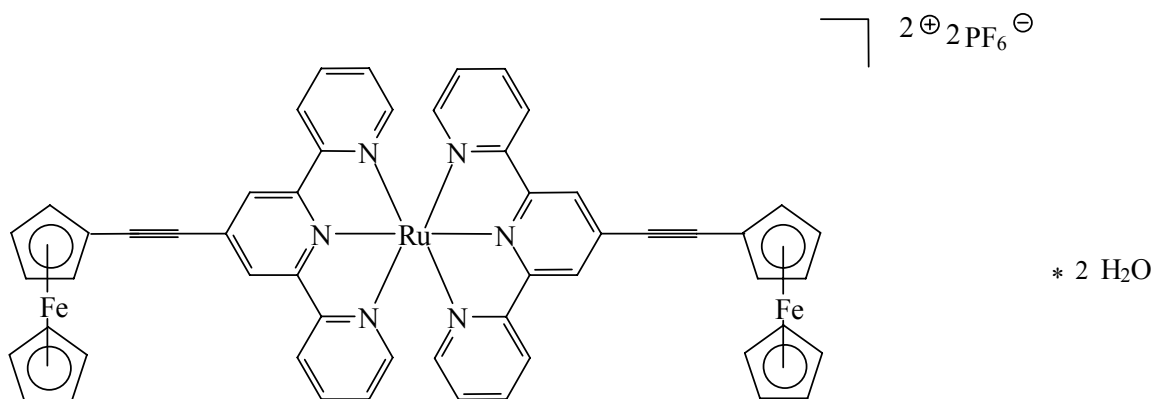
In einer weiteren Messreihe wurden Terpyridinkomplexe von Ruthenium bzw. deren Vorstufen untersucht, die von der Arbeitsgruppe von Prof. Siemeling (Universität Kassel) synthetisiert wurden (Abbildung 5.27 und 5.28).



Sim 1



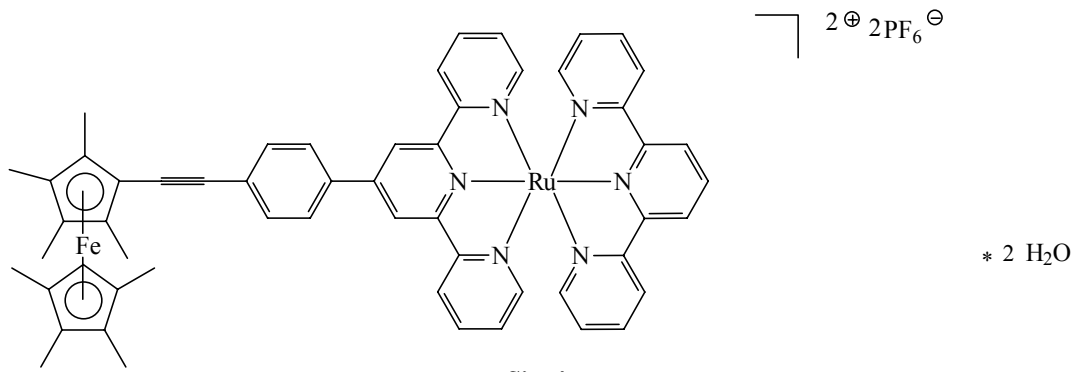
Sim 2



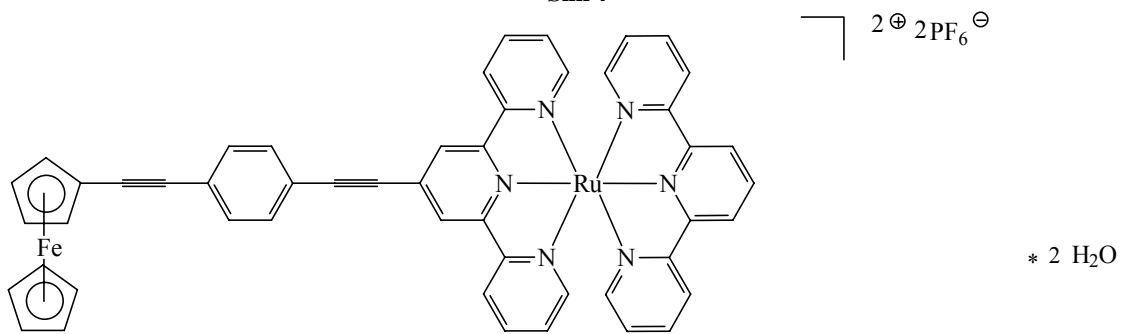
Sim 3

Abbildung 5.27: Terpyridinkomplexe I

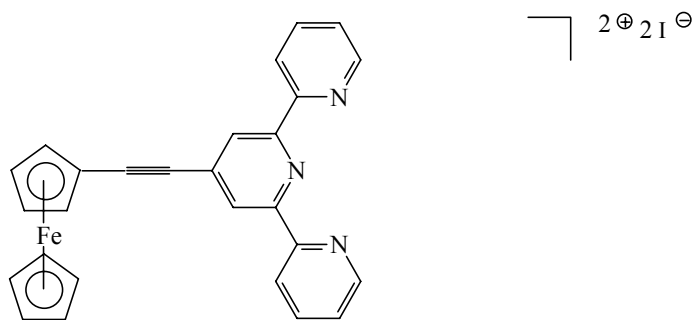
Die Ergebnisse des HRS-Experiment bei 1064 nm in Lösungen in Acetonitril an diesen Komplexen zeigt Tabelle 5.8.



Sim 4



Sim 5



Sim 6

Abbildung 5.28: Terpyridinkomplexe II

Tabelle 5.8: Erste Hyperpolarisierbarkeit β der Komplexe **Sim1** bis **Sim6**

	β [10^{-30} esu] ^[e]	β_0 [10^{-30} esu]	λ_{\max} [nm]
(Sim1)	319	_ ^[c]	_ ^[b]
(Sim2)	358	_ ^[c]	_ ^[b]
(Sim3)	250	_ ^[c]	_ ^[b]
(Sim4)	1947	210	494 ^[d]
(Sim5)	1196	_ ^[c]	_ ^[b]
(Sim6)	386	42	494 ^[e]

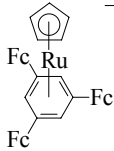
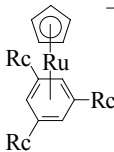
[a] SHG-Aktivität ist nicht quantifizierbar, [b] nicht untersucht, [c] nicht bestimmt, [d] bestimmt in CH₂Cl₂, [e] bestimmt in CH₃CN, [e] bestimmt durch nichtlineare Regression

Bei den in Tabelle 5.8 dargestellten Werten der ersten Hyperpolarisierbarkeit β zeigt sich, dass alle untersuchten Verbindungen NLO-Aktivität besitzen. Es ist zu erkennen, daß **Sim 4** mit $\beta_0 = 210,4 \cdot 10^{-30}$ esu eine große erste statische Hyperpolarisierbarkeit aufweist. Bei dieser Verbindung handelt es sich um einen 2D-Chromophor mit koordinierten Terpyridinliganden. Die leichte Polarisierbarkeit des ausgedehnten π -Elektronensystems sollte wesentlich zum SHG-Effekt beitragen, wobei der Einfluß in **Sim 4** des einen Liganden durch eine an ihm gebundene Ferrocenylgruppe verstärkend auf den NLO-Effekt wirkt.

5.2.3 Messergebnisse aus HRS-Experiment bei 800 nm

Erste Untersuchungen der Komplexe **53** und **55** im Nanosekunden-HRS-Experiment bei 1064 nm zeigten, dass eine SHG-Aktivität vorhanden sein sollte, die nur schwach oberhalb der Nachweisgrenze dieser Methode liegt. Daher konnte unter diesen Bedingungen keine Quantifizierung der NLO-Aktivität vorgenommen werden. Weitere Untersuchungen im Femtosekunden-HRS-Experiment, die in einem Forschungsaufenthalt an der Katholischen Universität Leuven, Belgien vorgenommen wurden (Kapitel 5.1.3), lieferten die in Tabelle 5.9 dargestellten Ergebnisse.

Tabelle 5.9: Erste Hyperpolarisierbarkeit β und statische erste Hyperpolarisierbarkeit β_0 der trismetallocenylierten Benzolkomplexe referenziert gegen Kristallviolettchlorid im Methanol

Verbindung	NR.	Lösungsmittel	λ_{\max} [nm]	β [10^{-30} esu]	β_0 [10^{-30} esu]
	53	CH ₃ NO ₂	451	46,7	14,5
	55	CH ₃ NO ₂	324	14,5	8,3

Der trisferrocenylierte Komplex **53** zeigt im Vergleich zum trisruthenocenylierten Komplex **55** die größere erste Hyperpolarisierbarkeit β . Bei sonst gleichen Molekülbau besitzt **53** mit drei Ferrocensubstituenten die stärkere Donatoreinheit.

6 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung mehrfach metallocenylierter 6π -Aromaten, deren zentrale Einheit die Rolle eines Elektronenakzeptors übernehmen sollte, während die Metallocensubstituenten die Elektronendonatorfunktion übernehmen. Die Funktionalisierung des zentralen 6π -Aromaten als Elektronenakzeptor sollte in Fortsetzung früherer Arbeiten zum einen durch Tropyliumbildung mit zusätzlicher Koordination kationischer Cyclopentadienylmetallfragmente erreicht werden, zum anderen durch die Bildung kationischer Benzolkomplexe. Derartige Komplexe sind Modellverbindungen für organometallische 2D- und 3D-NLO-Chromophore. Zur besseren Polarisierbarkeit und Hyperpolarisierbarkeit sollte eine zusätzliche Dreifachbindung als π -Brücke zwischen Metallocendonator und 6π -Aromatakteptor eingebaut werden.

Es hat sich gezeigt, dass der Weg zum 1,3,5-trisferrocenylierten Tropyliumderivat nicht durch stufenweisen Aufbau zum gewünschten Ziel führt, da die Addition von Ferrocenylanionen an ein bereits ferrocenyliertes Tropyliumkation nicht regiospezifisch erfolgt. Als Ausweg hat sich die Ringerweiterung mit Diazomethan am 1,3,5-trisferrocenylierten Benzol gezeigt. Nach der Hydridabstraktion wird selektiv das 1,3,5-trisferrocenylierte Tropyliumkation erhalten. Auf dem Weg zu 1,3,5-trismetallocenylierten Benzolderivaten waren zur Ausarbeitung optimaler Synthesebedingungen eine Reihe mono- und dimetallocenylierter Benzolderivate zu präparieren. Da diese selbst Bausteine für Komplexe mit potentiellen NLO-Eigenschaften sind, wurde auch deren Synthese systematisch untersucht. Sie lassen sich durch Koordination von $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$ und $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+$ an Metallocenylbenzol, 1,3-Bismetallocenylbenzol, 1,4-Bismetallocenylbenzol und 1,3,5-Trismetallocenylbenzol in die gewünschten dipolaren Komplexe überführen.

Als Metallocene wurden Ferrocen und Ruthenocen verwendet. Die metallocenylierten Benzolderivate wurden in einer Negishi-Reaktion ausgehend von entsprechenden Iodbenzolderivaten und Monolithiometalocen in befriedigenden bis hervorragenden Ausbeuten erhalten.

Der Aufbau der Komplexe mit zusätzlicher Ethindiyylgruppe als π -Brücke zwischen Metallocen und 6π -Aromat sollte auf vergleichbaren Weg erfolgen. Es hat sich gezeigt, dass Ferrocenyethindiyllbenzolderivate unter Anwendung der Negishi-Reaktion, ausgehend vom Ethinylferrocen und entsprechenden Iodbenzol nahezu quantitativ zu erhalten sind.

Bei mehrfach substituierten Benzolderivaten konnte die Bildung von nur teilweise substituierten Produkten nicht beobachtet werden. Die Koordination der kationischen Donatoreinheit $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$ schlug fehl.

Es wurde beinahe quantitativ $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ erhalten, der Mechanismus der zur Bildung dieses Produkt führt konnte noch nicht geklärt werden. Erfolgreich war dagegen die Bildung eines dipolaren kationischen ethindiyilverbrückten Zweikernkomplex durch Stille-Reaktion zwischen dem kationischen Iodbenzolkomplex $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_5\text{I})]^+$ und Tri-*n*-butylstannyl-ethindiyloccen. Damit eröffnet sich ein potentieller Weg zur Synthese von 1,3,5-tris(metalloccenylethindiyloccen)substituierter kationischer Benzolkomplexe.

In Erweiterung des Konzepts der organometallischen 2D- und 3D-NLO-Chromophore sollte ein Weg zu dendritischen Moleküle aufgezeigt werden. Dabei war gedacht an 1,3,5-trisubstituierten Benzoleinheiten die untereinander über 1,1'-disubstituierte Metalloccene verbrückt sind. In einer Negishi-Reaktion konnte, ausgehend von 1,1'-Bis(tri-*n*-butylstannyl)ferrocen, 1'-Tri(*n*-butylstannyl)-1-phenylferrocen erhalten werden. Mit derartigen Ferrocenderivaten sollten sich durch Kreuz-Kupplungsreaktionen weitere Benzoleinheiten verknüpfen lassen. Damit ist ein prinzipieller Weg zu 1,3,5-metalloccenylierten dendritischen Benzolderivaten aufgezeigt.

Die erhaltenen Verbindungen wurden mit NMR-, IR-, UV-vis-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Cyclovoltammetrie charakterisiert. Von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3,5-tris-ferrocenylbenzol})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat}$ und $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3,5-tris-ruthenocenylbenzol})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat}$, konnten die Struktur im Festkörper mittels Röntgenbeugung am Einkristall bestimmt werden. Es zeigt sich, dass durch die zusätzliche Koordination von $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$ -Fragment am zentralen Benzolring die Metalloccenylsubstituenten *cis*-ständig angeordnet sind, so dass insgesamt eine pyramidale Struktur gebildet wird.

Zur Charakterisierung der Donator-Akzeptor-Wechselwirkung wurden verschiedene Methoden herangezogen. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch konnte aufgrund einer linearen Beziehung zwischen der Verschiebung der Cyclopentadienylprotonen und der Ladung der Komplexe der Ladungsausgleich zwischen Donatormetalloccen und Akzeptor-Sandwich-einheit quantitativ erfasst werden. Es zeigt sich, dass mit zunehmender Metalloccenylsubstitution die positive Ladung auf der zentralen Cyclopentadienylruthenium(II)benzol-Einheit abnimmt. Dabei spielt die Stellung der Metallocceneinheiten am zentralen Benzolkomplex keine Rolle.

Die ferrocenylierten Komplexe zeigen im Cyclovoltammetrie-Experiment reversible Ein-Elektronen-Oxidationen. Über das Halbstufenpotential konnten die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Ergebnisse quantitativ bestätigt werden. Die Lage der elektronischen Übergänge in den UV-vis-Spektren der dipolaren metallocenylierten Benzolkomplexe zeigt solvatochromes Verhalten. Die ruthenocenylierten Komplexe zeigen zwei Banden im sichtbaren Bereich. Die hochenergetische Bande bei etwa 270 nm wird einem Ligand-Akzeptor-Übergang (LA-CT) zuzuordnen, die niederenergetische Bande bei etwa 320 nm einem Donatormetall-Akzeptor-Übergang (DA-CT). Die UV-vis-Spektren der ferrocenylierten Komplexe zeigen eine weitere Bande bei etwa 450 nm, die einem Metall-Ligand-Übergang wiedergeben sollte. Für die ferrocenylierten Komplexe zeigt der DA-CT die stärkste Solvatochromie, bei den ruthenocenylierten Komplexen sind beide Übergänge davon betroffen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die erste Hyperpolarisierbarkeit β in den Ferrocenkomplexen nur im wesentlichen von diesem Übergang betroffen ist. Hingegen scheinen bei den Ruthenocenkomplexen beide Übergänge zur ersten Hyperpolarisierbarkeit β beizutragen.

Mit $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3,5-trisferrocenylbenzol})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat}$ und $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3,5-trisruthenocenylbenzol})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat}$ wurden verschiedene Untersuchungen zum nichtlinear optischen Verhalten durchgeführt. Im Femtosekunden-HRS-Experiment konnte deren erste Hyperpolarisierbarkeit β bestimmt werden. Diese Komplexe wiesen relativ kleine erste Hyperpolarisierbarkeiten auf, die in einer typischen Größenordnung für organometallische NLO-Chromophore liegt. Die erste Hyperpolarisierbarkeit des ferrocenylierten Komplex $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3,5-trisferrocenylbenzol})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat}$ ist etwas höher als die des ruthenocenylierten $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3,5-trisferrocenylbenzol})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat}$ was für die größere Donatorstärke der ferrocenylierten Verbindung spricht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch HRS-Messungen im Nanosekunden-Experiment bei Erregerwellenlängen von 1064 nm und 1500 nm durchgeführt.

Bei Erregerwellenlängen von 1500 nm wurden verschiedene Wolfram- und Chromcarbenkomplexe untersucht, die unterschiedliche π -Elektronenbrücken zwischen der Elektronendonator- und Akzeptorgruppe besitzen. Im HRS-Experiment bei einer Erregerwellenlänge von 1064 nm wurden Terpyridinkomplexe vom Ruthenium mit unterschiedlichen Elektronendonatoren untersucht. In einer weiteren Messreihe wurden bei dieser Erregerwellenlänge verschiedene anionische Komplexe von Silicium, Aluminium und Titan untersucht.

Summary

The objective pursued in this thesis consisted in the synthesis and characterization of multiple metallocenylated 6π aromatic compounds, whose central unit was to take over the part of an electron acceptor, while the metallocene substitutions function as the electron donors. In continuance of previous work, functionalizing the central 6π -aromatic core as an electron acceptor was supposed to be achieved by tropylium formation with supplementary coordination of cationic cyclopentadienyl metal fragments on the one hand, and the formation of cationic benzene complexes on the other. Such complexes are model compounds for organometal 2D- and 3D- NLO chromophores. To achieve an improved polarization and hyperpolarization, an additional triple bond was to be inserted as a π -bridge between the metallocene donor and the 6π aromatic acceptor.

It showed that the pathway of stepwise synthesis to yield the 1,3,5-trisferrocenylated tropylium derivative did not produce the desired result, as the addition of ferrocene anions to an already ferrocenylated tropylium cation does not proceed with regioselectivity. The ring expansion with diazomethane on 1,3,5-trisferrocenylated benzene presented itself as the solution. After hydride abstraction, the 1,3,5-trisferrocenylated tropylium cation is selectively obtained. En route to yield 1,3,5-trisferrocenylated benzene derivatives, a series of monos and bimetallocenylated benzene derivatives had to be prepared in order to elaborate the optimum conditions for synthesis. As these constitute building blocks for complexes possessing potential NLO properties themselves, their synthesis was also systematically investigated. They can be transformed into the desired dipolar complexes by means of coordinating $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$ and $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+$ to metallocenylbenzene, 1,3-bimetallocenylbenzene, 1,4-bimetallocenylbenzene and 1,3,5-trismetallocenylbenzene.

Ferrocene and ruthenocene were used as metallocenes. Satisfactory to excellent yields of metallocenylated benzene derivatives were obtained in a Negishi-reaction, starting out from the corresponding iodobenzene derivatives and monolithiometallocenes.

The synthesis of complexes with an additional ethynyl as a π -bridge between the metallocene and the 6π -aromatic compound should proceed in the same way. By beginning with ethynyl ferrocene and corresponding iodobenzene, it showed that the ferrocenylethynylbenzene derivatives could almost be obtained in quantitative amounts, when the Negishi-reaction was applied.

In case of multiply substituted benzene derivatives, the formation of only partially substituted products could not be observed. Coordination of the cationic donor unit $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$ failed.

$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ was obtained in nearly quantitative amounts, however, the mechanism leading to the formation of this product could not be elucidated. Successful, in comparison, was the formation of a bipolar, cationic, ethindylbridged dinuclear complex by means of a Stille reaction between the cationic iodobenzene complex $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_5\text{I})]^+$ and tri-*n*-butylstannylethindylmetallocene. Thus, a potential pathway to synthesize 1,3,5-tris-(metallocenylethindyl)substituted, cationic benzene derivatives has been presented.

Extending the concept of organometal 2D- and 3D- NLO chromophores, a pathway leading to dendritic molecules was to be revealed. To this end, 1,3,5-trisubstituted benzene units were taken into consideration, which are linked to each other by means of 1,1'-disubstituted metallocenes. 1'-tri(*n*-butylstannyl)-1-phenylferrocene was obtained in a Negishi-reaction, starting out from 1,1'-bis(tri-*n*-butylstannyl)ferrocene. By using such ferrocene derivatives, it should be possible to bind other benzene units by means of cross-linking reactions. A principle pathway to yield 1,3,5-metallocenylated, dendritic benzene derivatives has thus been demonstrated.

The compounds obtained were characterized by means of NMR-, IR-, UV-vis spectroscopy, mass spectrometry, and cyclovoltammetry. In case of $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3,5-tris-ferrocenylbenzene})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphate}$ and $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3,5-trisruthenocenylbenzene})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphate}$, the solid-phase structures was solved by x-ray determination. It showed that the metallocenyl substituents were arranged in *cis*-configuration on account of the additional coordination of the $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$ fragment to the central benzene ring, so that an overall pyramidal structure was built.

Various methods were applied to characterize the donor/acceptor interactions involved. The charge balance between donor metallocene and the acceptor sandwich unit was determined quantitatively by means of $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy, based on the linear relationship between the shift of the resonance signals of the cyclopentadienyl protons and the charge of the complex. It showed that the positive charge of the central cyclopentadienyl-ruthenium(II)benzene unit decreases with increasing metallocene substitution. In this regard, the position of the metallocene units in the central benzene complex does not have any relevance.

In the cyclovoltammetry experiment, the ferrocenylated complexes revealed reversible single electron oxidations. Results obtained by ^1H NMR spectroscopy were quantitatively confirmed by the half-wave potentials. The position of the electron transitions in the UV-vis spectra of the dipolar metallocenylated benzene complexes displayed solvatochromic behavior. The ruthenocenylated complexes displayed two bands in the visible range. The high-energy band at approximately 270 nm may be assigned to a ligand-acceptor transition (LA-CT), the low-energy band at approximately 320 nm is probably a donor metal-acceptor transition (DA-CT). The UV-vis spectra of the ferrocenylated complexes displayed an additional band at about 450 nm, which should reflect a metal-ligand transition. In case of the ferrocenylated complexes, the DA-CT demonstrates the most pronounced solvatochromism, whereas both transitions are involved in case of the ruthenocenylated complexes. This indicates that the first hyperpolarisability β in the ferrocene complexes is only essentially involved in this transition. As for the ruthenocene complexes, both transitions appear to contribute to the first hyperpolarisability β .

Several experiments were carried out on the non-linear optical behavior by including $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3,5-tris-ferrocenylbenzene})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphate}$ and $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3,5-trisruthenocenylbenzene})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphate}$.

Their first hyperpolarisability β was determined in a femtosecond HRS experiment. These complexes display relatively small first hyperpolarisability which are in a order of magnitude which is characteristic of organometal NLO chromophores. The initial hyperpolarisability of the ferrocenylated complex $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3,5-tris-ferrocenylbenzene})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphate}$ is somewhat higher than it is in case of $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3,5-trisruthenocenylbenzene})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphate}$, which speaks in favor of a higher donor strength of the ferrocenylated compound.

In the scope of this thesis, HRS measurements in the nanosecond range were also conducted at excitation wavelengths of 1064 nm and 1500 nm.

Several tungsten and chromium carbene complexes were studied at excitatory wavelengths of 1500 nm, possessing various π -electron bridges between the electron donor and acceptor group. In the HRS experiment, terpyridine complexes of ruthenium were investigated at an excitation wavelength of 1064 nm, using various electron donors. Various anionic complexes of silicon, aluminum, and titan were studied in an additional series of measurements.

7 Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss in einer Stickstoffatmosphäre unter Verwendung der Standard-Schlenktechnik durchgeführt. Diethylether (Et₂O), Tetrahydrofuran (THF), Toluol, *n*-Heptan und *n*-Hexan wurden mit entsprechenden Alkalimetall oder Alkalimetalllegierungen getrocknet. Dichlormethan (CH₂Cl₂) und Acetonitril (MeCN) wurden über Calciumhydrid getrocknet.

NMR-Spektren wurden mit dem VARIAN GEMINI 200 BB sowie mit dem Bruker AVANCE 400 gemessen. Die Bearbeitung der FID's erfolgte mit MESTRE-C 2.3^[175]. 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 CH₂Cl₂ bei RT mit (n-Bu₄N)PF₆ (0,4M) bzw. Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz, einer (Ag/AgPF₆)-Elektrode als Referenzelektrode und [FcH/FcH⁺] als Standard durchgeführt. Die zur Kristallstrukturanalyse benutzten 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^[176] und die Verfeinerung mit SHELXL-97^[177]. Die gefundenen Atomlagen wurden zunächst isotrop und später anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in einem Abstand von 95 pm auf die fixierten Lagen angerechnet.

Mößbauer-Messungen wurden am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Nagorny durchgeführt.

^[175] <http://qobrue.usc.es/jsgroup/MestRe-C/MestRe-C.html>

^[176] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen **1997**

^[177] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen **1997**

Ruthenocen^[178], Ferrocenyllithium und Ruthenocenyllithium^[179], Tropyliumhexafluorophosphat^[180], Trityliumhexafluorophosphat^[181], 1,3,5-Triiodbenzol^[80], Di- μ -chlorobis[chloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium]^[182], Di- μ -chlorobis-[chloro(η^6 -benzol)ruthenium]^[183], Chloro(pentamethylcyclopentadienyl)(tetramethylethylendiamin)eisen(II)^[115], (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(trisacetonitril)ruthenium(II)hexafluorophosphat^[184], Tri(*n*-butyl)stannylethindiyferocen^[107] wurden entsprechend den Literaturvorschriften hergestellt. Zinkchlorid wurde durch mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluss in Thionylchlorid getrocknet. Alle angegebenen Ausbeuten sind jeweils auf die im Unterschuss vorliegenden und somit limitierenden Reagenzien bezogen.

7.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Negishi-Reaktion zur Synthese von metallocenylierten Benzolderivaten ohne Isolierung von Monolithiometalocen

Bei Raumtemperatur wird zu einer Lösung des Metallocens in THF eine Lösung von *t*-BuLi (1,6 M in *n*-Hexan) zugegeben. Anschließend wird über 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlung auf 0°C wird ZnCl₂*1,5THF zugegeben und über 60 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird das Halogenbenzol und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid bei Raumtemperatur zugegeben. Nach 3 Stunden wird auf ein Fünftel des Volumens eingengt und über Aluminiumoxid (neutral, desaktiviert mit 5% Wasser) filtriert. Der Rückstand wird mit Toluol gewaschen.

^[178] Brauer Ruthenocen

^[179] F. Rebier, O. Samuel, H. B. Kagan, *Tetr. Lett.* **1990**, 31, 3121-3124

^[180] K. Conrow, *Organic Synthesis*, **1979**, 1979, 101

^[181] G. A. Olah, J. J. Svoboda, J. A. Olah, *Synthesis* **1972**, 544

^[182] J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 5970-5977

^[183] R. A. Zelonka, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 44, 383-389

^[184] B. Steinmetz, W. A. Schenk, *Organometallics* **1999**, 18, 943-946

7.1.1 Synthese von Phenylferrocen (**1**)^[73]

Bei Raumtemperatur wird zu einer Lösung von Ferrocen (2,5 g, 13,5 mmol) in THF (20 ml) ein Überschuss von *t*-BuLi (9,3 ml, 1,6 M in Hexan, 14,9 mmol) über 10 Minuten zugegeben und weitere 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlung auf 0°C wird ZnCl₂*1,5THF (5,2 g, 22 mmol) zugegeben und über 60 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt, anschließend wird Iodbenzol (1,1 ml, 2,0 g, 10 mmol) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (600 mg, 1 mmol) zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral, desaktiviert mit 5 % Wasser) und Petrolether 60/70 als Eluens.

Als erste Fraktion wird nichtreagiertes Ferrocen (987 mg, 5,3 mmol) erhalten, die zweite Fraktion wird von Phenylferrocen (**1**) gebildet, als letzte Fraktion wird 1,1'-Diphenylferrocen (**2**) (300 mg, 0,9 mmol) erhalten.

Ausbeute 1,2 g (47 %) orangefarbener Feststoff.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.49 (m, 5 H C₆H₅), 4.66 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.32 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.05 (s, 5 H, C₅H₅).

¹³C-NMR (50 MHz, [D₆]Aceton, RT): δ [ppm] = 139.3 (C₆H₅), 128.3 (C₆H₅), 125.9 (C₆H₅), 125.7 (C₆H₅), 85.3 (C₅H₄), 69.4 (C₅H₅), 68.8 (C₅H₄), 66.3 (C₅H₄).

Anal [%]: C₁₆H₁₅Fe (M = 263 g/mol) ber. C 73.31, H 5.38; gef. C 73.75, H 5.61

7.1.2 Synthese von Phenylruthenocen (**3**)^[74]

Bei Raumtemperatur wird zu einer Lösung von Ruthenocen (1,7 g, 7,0 mmol) in THF (15 ml) ein Überschuss von *t*-BuLi (4,4 ml, 1,6 M in Hexan, 7,8 mmol) über 10 Minuten zugegeben und weitere 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlung auf 0°C wird ZnCl₂*1,5THF (2,7 g, 11,2 mmol) zugegeben und über 60 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt, anschließend wird Iodbenzol (468 µl, 857 mg, 4,2 mmol) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (230 mg, 0,4 mmol) zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral, deaktiviert mit 5 % Wasser) und Petrolether 60/70 als Eluens.

Als erste Fraktion wird nichtreagiertes Ruthenocen (287 mg, 1,2 mmol) erhalten, die Zweite Fraktion wird von Phenylruthenocen (**3**) gebildet, als letzte Fraktion wird 1,1'-Diphenylruthenocen (**4**) (243 mg, 0,6 mmol) erhalten. Ausbeute 1,2 g (88 %) gelber Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.32 (m, 5 H, C₆H₅), 5.01 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.69 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.50 (s, 5 H, C₅H₅).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]Aceton, RT): δ [ppm] = 138.5 (C₆H₅), 128.0 (C₆H₅), 126.4 (C₆H₄), 125.9 (C₆H₅), 90.0 (C₅H₄), 71.1 (C₅H₅), 70.6 (C₅H₄), 69.2(C₅H₄).

Anal [%]: C₁₆H₁₅Ru (M = 308 g/mol) ber. C 62.53, H 4.59; gef. C 62.61, H 4.76

7.1.3 Synthese von 1,3-Bisferrocenylbenzol (**5**)^{[73][75]}

Bei Raumtemperatur wird zu einer Lösung von Ferrocen (1,5 g, 8,0 mmol) in THF (20 ml) ein Äquivalent von *t*-BuLi (5,0 ml, 1,6 M in Hexan, 8,0 mmol) über 10 Minuten zugegeben und weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlung auf 0°C wird ZnCl₂*1,5THF (3,1 g, 13,0 mmol) zugegeben und über 60 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt, anschließend wird 1,3-Diiodbenzol (660 mg, 2,0 mmol) in THF (1,5 ml) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (210 mg, 0,3 mmol) in THF (1,5 ml) zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral, deaktiviert mit 5 % Wasser). Als erste Fraktion wird nichtreagiertes Ferrocen in Petrolether 60/70 eluiert. Die zweite Fraktion wird von 1,3-Bisferrocenylbenzol (**5**) gebildet und mit Toluol eluiert. Ausbeute 463 mg (52 %) orangefarbener Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, RT): δ [ppm] = 7.90 (t, *J* = 1.51 Hz, 1 H, C₆H₄), 7.68 (dd, *J* = 7.68 Hz, *J* = 2.01 Hz, 2 H, C₆H₄), 4.71 (pt, *J* = 1.6 Hz, 4 H, C₅H₄), 4.27 (pt, *J* = 1.6 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.07 (s, 5 H, C₅H₅).

7.1.4 Synthese von 1,3-Bisruthenocenylbenzol (**6**)

Die erfolgreich von *Iyoda und Mitarbeitern* u.a. zur Synthese von 1,3-Bisferrocenylbenzol (**5**) angewendete Reaktion wird abgewandelt auf die Synthese von 1,3-Bisruthenocenylbenzol (**6**) übertragen.

Bei Raumtemperatur wird zu einer Lösung von Ruthenocen (2,3 g, 10,0 mmol) in THF (30 ml) ein Äquivalent von *t*-BuLi (5,9 ml, 1,6 M in Hexan, 10,0 mmol) über 10 Minuten zugegeben und weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlung auf 0°C wird ZnCl₂*1,5THF (3,8 g, 16,0 mmol) zugegeben und über 60 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt, anschließend wird 1,3-Diiodbenzol (660 mg, 2,0 mmol) in THF (1,5 ml) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (210 mg, 0,3 mmol) in THF (1,5 ml) zugegeben.

Die Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral, deaktiviert mit 5 % Wasser). Als erste Fraktion wird nichtreagiertes Ruthenocen mit Petrolether 60/70 eluiert, die Zweite Fraktion wird von 1,3-Bisruthenocenylbenzol (**6**), 1-Iod-3-ruthenocenylbenzol (**7**) und Biruthenocen gebildet und in Toluol eluiert. Die Trennung der Mischfraktion erfolgt durch Sublimation im Vakuum bei 80°C. Das Sublimat wird von 1-Iod-3-ruthenocenylbenzol (**7**) und Biruthenocen gebildet, als Rückstand verbleibt 1,3-Bisruthenocenylbenzol (**6**). Ausbeute (**6**): 450 mg (42 %) gelbfarbener Feststoff.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.45 (t, *J* = 1.64 Hz, 1 H, C₆H₄), 7.21 (dd, *J* = 9.05 Hz, *J* = 1.89 Hz, 2 H, C₆H₄), 7.11 (dd, *J* = 8.31 Hz, *J* = 6.93 Hz, 1 H, C₆H₄), 5.05 (pt, *J* = 1.81 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.69 (pt, *J* = 1.83 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.51 (s, 5 H, C₅H₅).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 138.18 (C₆H₄), 127.96 (C₆H₄), 125.06 (C₆H₄), 124.72 (C₆H₄), 71.49 (C₅H₅), 71.46 (C₅H₄), 70.79 (C₅H₄), 69.65 (C₅H₄).

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3090, 1603, 1440, 1408, 1249, 1172, 1100, 1029, 996, 805, 693, 464, 433, 417.

UV-VIS (THF): λ_{max} [nm] (ε) [M⁻¹*cm⁻¹] = 313 (531).

UV-VIS (Toluol): λ_{max} [nm] (ε) [M⁻¹*cm⁻¹] = 313 (1340).

MS (EI): [*m/z* (%)] 537 (100) [M⁺].

7.1.5 Synthese von 1,4-Bisferrocenylbenzol (**8**)^{[73][75]}

Bei Raumtemperatur wird zu einer Lösung von Ferrocen (3,4 g, 18,0 mmol) in THF (40 ml) ein Äquivalent von *t*-BuLi (10,5 ml, 1,7 M in Pentan, 18,0 mmol) über 10 Minuten zugegeben und weitere 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlung auf 0°C wird ZnCl₂*1,5THF (6,9 g, 28,8 mmol) zugegeben und über 60 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt, anschließend wird 1,4-Diiodbenzol (990 mg, 3,0 mmol) in THF (3,0 ml) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (315 mg, 0,45 mmol) in THF (3,0 ml) zugegeben.

Die Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral, deaktiviert mit 5 % Wasser). Als erste Fraktion wird nichtreagiertes Ferrocen in Petrolether 60/70 eluiert, die zweite Fraktion wird von Biferrocen gebildet und in Petrolether 60/70/Toluol (1:1) eluiert. Als dritte Fraktion wird 1,4-Bisferrocenylbenzol (**8**) in Toluol eluiert. Ausbeute 270 mg (20 %) orangefarbener Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, RT): δ [ppm] = 7.54 (s, 4 H, C₆H₄), 4.68 (pt, *J* = 1.8 Hz, 4 H, C₅H₄), 4.27 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.06 (s, 5 H, C₅H₅).

7.1.6 Synthese von 1,4-Bisruthenocenylbenzol (9)^[76]

Die Synthese von 1,4-Bisruthenocenylbenzol (9) wurde von *Sato und Mitarbeitern* unter Anwendung der Suzuki-Miyaura-Reaktion durchgeführt. Hier wird der Negishi-Reaktion der Vorzug gegeben, weil dadurch die zusätzliche Vorstufe entfällt.

Bei Raumtemperatur wird zu einer Lösung von Ruthenocen (4,2 g, 18,0 mmol) in THF (40 ml) ein Äquivalent von *t*-BuLi (10,5 ml, 1,7 M in Pentan, 18,0 mmol) über 10 Minuten zugegeben und weitere 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlung auf 0°C wird ZnCl₂*1,5THF (6,9 g, 28,8 mmol) zugegeben und über 60 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt, anschließend wird 1,4-Diodbenzol (990 mg, 3,0 mmol) in THF (3,0 ml) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (315 mg, 0,45 mmol) in THF (3,0 ml) zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral, deaktiviert mit 5 % Wasser).

Als erste Fraktion wird nichtreagiertes Ruthenocen in Petrolether 60/70 eluiert, die zweite Fraktion wird von Biruthenocen und 1,4-Bisruthenocenylbenzol (9) gebildet und in Toluol eluiert. Die Trennung der Mischfraktion erfolgt durch Sublimation im Vakuum bei 80°C. Als Sublimat wird Biruthenocen erhalten, der Rückstand wird von 1,4-Bisruthenocenylbenzol (9) gebildet. Ausbeute 389 mg (24 %) gelbfarbener Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, RT): δ[ppm] = 7.43 (s, 4 H, C₆H₄), 5.10 (pt, *J* = 1.9 Hz, 4 H, C₅H₄), 4.68 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.49 (s, 5 H, C₅H₅).

7.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Negishi-Reaktion zur Synthese von 1,3,5-trismetallocenylierten Benzolderivaten über isoliertes Monolithiometalloccen^[75]

Eine Suspension von Metallocenyllithium wird auf 0°C gekühlt, zu dieser Suspension wird ZnCl₂*1,5THF gegeben und über 1 Stunde auf Raumtemperatur erwärmt. Zu dieser Lösung wird eine Lösung von 1,3,5-Trihalogenbenzol in THF und anschließend eine Suspension von Pd(PPh₃)₂Cl₂ in THF gegeben. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird mit 2M Salzsäure versetzt. Nach Waschen mit einer gesättigten Lösung von NaHCO₃ wird die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die Vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

7.2.1 Synthese von 1,3,5-Trisferrocenylbenzol (**13**) ausgehend von 1,3,5-Tribrombenzol

Eingesetzte Mengen: Ferrocenyllithium (4,32 g, 22,5 mmol) in THF (70 ml), $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,5\text{THF}$ (10,75 g, 45 mmol), 1,3,5-Tribrombenzol (2,36 g, 7,5 mmol) in THF (6 ml) und $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (527 mg, 0,75 mmol) in THF (6 ml).

Die Produkte werden durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, neutral, desaktiviert mit 5 % Wasser) getrennt. Die ersten beiden Fraktionen, die nichtreagiertes Ferrocen und **11** enthalten, werden mit Petrolether 60/70 eluiert, die dritte Fraktion, die **12** enthält, wird mit Petrolether 60/70 / Toluol (1:1) eluiert, die letzte Fraktion enthält **13** und wird mit Toluol eluiert.

Ausbeute **11**: 504 mg (16%) orangefarbener Feststoff. Ausbeute **12**: 1847 mg (47%) orangefarbener Feststoff. Ausbeute **13**: 633 g (35%) orangefarbener Feststoff.

^1H NMR: 11 (200 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 7.50 (d, $J = 1.6$ Hz, 2 H, C_6H_3), 7.46 (t, $J = 1.8$ Hz, 1 H, C_6H_3), 4.60 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.37 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.06 (s, 5 H, C_5H_5).

^{13}C NMR: 11 (50 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 144.22 (C_6H_3), 131.26 (C_6H_3), 127.72 (C_6H_3), 123.5 (C_6H_3), 82.40 (C_5H_4), 70.11 (C_5H_5), 70.01 (C_5H_4), 66.96 (C_5H_4).

IR: 11 (KBr) ν [cm^{-1}] = 3087, 1583, 1545, 1418, 1408, 1104, 1036, 1023, 987, 831, 818, 740, 682.

UV-VIS: 11 (THF): λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$] = 284 (12552), 343 (5263), 452 (568).

UV-VIS: 11 (Toluol) : λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$] = 342 (1815), 450 (552).

MS (EI): **11** [m/z (%)] 419 (100) [M^+], 340 (31) [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 262 (8) [$\text{M}^+ - 2 \text{Br}$], 139 (30) [$\text{C}_{11}\text{H}_7^+$].

Anal 11 [%]: $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{FeBr}_2$ (M = 420 g/mol) ber. C 45.95, H 2.89; gef. C 46.23, H 3.09.

^1H NMR: 12 (200 MHz, CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 7.5 (t, $J = 1.6$ Hz, 1 H, C_6H_3), 7.42 (d, $J = 1.4$ Hz, 2 H, C_6H_3), 4.66 (pt, $J = 1.8$ Hz, 4 H, C_5H_4), 4.36 (pt, $J = 1.8$ Hz, 4 H, C_5H_4), 4.08 (s, 10 H, C_5H_5).

^{13}C NMR: 12 (50 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 144.84 (C_6H_3), 126.56 (C_6H_3), 122.83 (C_6H_3), 122.56 (C_6H_3), 84.11 (C_5H_4), 70.04 (C_5H_5), 69.59 (C_5H_4), 66.90 (C_5H_4).

IR: 12 (KBr) ν [cm^{-1}] = 3086, 1599, 1563, 1427, 1408, 1381, 1296, 1248, 1104, 1034, 999, 815, 735, 687.

UV-VIS: 12 (THF) λ_{\max} [nm] (ϵ) [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$] = 286 (22445), 326 (3434), 449 (910).

UV-VIS: 12 (Toluol) λ_{\max} [nm] (ϵ) [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$] = 325 (3319), 450 (858)

MS (EI): **12** [m/z (%)] 525 (100) [M^+], 460 (8) [$M^+ - C_5H_5$], 404 (6) [$M^+ - C_5H_5Fe$], 203 (35) [$C_6H_{11}^+$].

Anal: 12 [%]: $C_{26}H_{21}Fe_2Br$ ($M = 525$ g/mol) ber. C 59.55, H 4.04; gef. C 59.78, H 4.51.

1H NMR: 13 (200 MHz, $CDCl_3$, RT): δ [ppm] = 7.43 (s, 3 H, C_6H_3), 4.73 (pt, $J = 1.8$ Hz, 6 H, C_5H_4), 4.37 (pt, $J = 1.8$ Hz, 6 H, C_5H_4), 4.10 (s, 15 H, C_5H_5).

^{13}C NMR: 13 (50 MHz, $CDCl_3$, RT): δ [ppm] = 139.25 (C_6H_3), 122.10 (C_6H_3), 85.85 (C_5H_4), 69.95 (C_5H_5), 69.16 (C_5H_4), 66.96 (C_5H_4).

IR: 13 (KBr) ν [cm^{-1}] = 3090, 1594, 1562, 1411, 1385, 1105, 1036, 1001, 922, 820, 730, 692.

UV-VIS: 13 (THF) λ_{\max} [nm] (ϵ) [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$] = 284 (30703), 451 (1281).

UV-VIS: 13 (Toluol): λ_{\max} [nm] (ϵ) [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$] = 341 (6204), 450 (1370).

MS (EI): **13** [m/z (%)] 630 (100) [M^+], 509 (3) [$M^+ - C_5H_5Fe$], 388 (3) [$M^+ - C_{10}H_{10}Fe_2$], 265 (3) [$C_{21}H_{15}^+$].

7.2.2 Synthese von 1,3,5-Trisferrocenylbenzol (13) ausgehend von 1,3,5-Triiodbenzol

Eingesetzte Mengen: Ferrocenyllithium (160 mg, 0,84 mmol) in THF (10 ml), $ZnCl_2 \cdot 1,5THF$ (400 mg, 1,68 mmol), 1,3,5-Triiodbenzol (**10**) (97 mg, 0,24 mmol) in THF (0,5 ml) und $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (14,7 mg, 0,02 mmol) in THF (6 ml).

Die Produkte werden durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, neutral, desaktiviert mit 5 % Wasser) getrennt. Die ersten zwei Fraktionen, die Ferrocen und **17** enthalten, werden mit Petrolether 60/70 eluiert, die dritte Fraktion, die **18** enthält, wird mit Petrolether 60/70 / Toluol (1:1) eluiert, die letzte Fraktion enthält **13** und wird mit Toluol eluiert.

Ausbeute **17**: 13 mg (12%) orangefarbener Feststoff. Ausbeute **18**: 26 mg (21%) orangefarbener Feststoff. Ausbeute **13**: 89 g (67%) orangefarbener Feststoff.

1H NMR: 17 (200 MHz, $CDCl_3$, RT): δ [ppm] = 7.40 (d, $J = 1.6$ Hz, 2 H, C_6H_3), 7,36 (t, $J = 1.8$ Hz, 1 H, C_6H_3), 4.68 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.34 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.07 (s, 5 H, C_5H_5).

¹H NMR: 18 (200 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.45 (t, *J* = 1.6 Hz, 1 H, C₆H₃), 7.38 (d, *J* = 1.4 Hz, 2 H, C₆H₃), 4.66 (pt, *J* = 1.8 Hz, 4 H, C₅H₄), 4.36 (pt, *J* = 1.8 Hz, 4 H, C₅H₄), 4.09 (s, 10 H, C₅H₅).

¹H NMR: 13 (200 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.43 (s, 3 H, C₆H₃), 4.73 (pt, *J* = 1.8 Hz, 6 H, C₅H₄), 4.37 (pt, *J* = 1.8 Hz, 6 H, C₅H₄), 4.10 (s, 15 H, C₅H₅).

7.2.3 Synthese von 1,3,5-Trisruthenocenylnbenzol (16) ausgehend vom 1,3,5-Tribrombenzol

Eingesetzte Mengen: Ruthenocenyllithium (4,32 g, 22,5 mmol), ZnCl₂*1,5THF (10,75 g, 45 mmol), 1,3,5-Tribrombenzol (2,36 g, 7,5 mmol) in THF (6 ml) und Pd(PPh₃)₂Cl₂ (527 mg, 0,75 mmol) in THF (6 ml).

Die Produkte werden durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, neutral, desaktiviert mit 5 % Wasser) getrennt. Die ersten beiden Fraktionen, die nichtreagiertes Ruthenocen und **14** enthalten, werden in Petrolether 60/70 eluiert. Die Dritte Fraktion, die **15** enthält, wird in Petrolether 60/70 / Toluol (1:1) eluiert. Die letzte Fraktion enthält **16** und wird in Toluol eluiert. Ausbeute **14**: 410 mg (42%) gelbfarbener Feststoff. Ausbeute **15**: 575 mg (45%) gelbfarbener Feststoff. Ausbeute **16**: 169 mg (13%) gelbfarbener Feststoff.

¹H NMR: 14 (200 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.42 (m, 3 H, C₆H₃), 4.97 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.67 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.47 (s, 5 H, C₅H₅).

¹³C NMR: 14 (50 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 140.8 (C₆H₃), 127.3 (C₆H₃), 123.7 (C₆H₃), 122.2 (C₆H₃), 88.4 (C₅H₄), 71.9 (C₅H₅), 71.27 (C₅H₄), 69.8 (C₅H₄).

IR: 14 (KBr) ν [cm⁻¹] = 2922, 2853, 1586, 1551, 1406, 1100, 1036, 1021, 985, 867, 842, 740, 722.

UV-VIS: 14 (THF) λ_{\max} [nm] (ϵ) [M⁻¹*cm⁻¹] = 320 (1914).

UV-VIS: 14 (Toluol) λ_{\max} [nm] (ϵ) [M⁻¹*cm⁻¹] = 322 (1893).

MS (EI): 14 [*m/z* (%)] 466 (100) [M⁺], 387 (2) [M⁺-Br], 308 (25) [M⁺-2 Br].

¹H NMR: 15 (200 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.29 (m, 3 H, C₆H₃), 4.99 (pt, *J* = 1.8 Hz, 4 H, C₅H₄), 4.67 (pt, *J* = 1.8 Hz, 4 H, C₅H₄), 4.49 (s, 10 H, C₅H₅).

¹³C NMR: 15 (50 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 147.9 (C₆H₃), 131.1 (C₆H₃), 127.6 (C₆H₃), 122.5 (C₆H₃), 86.7 (C₅H₄), 71.7 (C₅H₅), 71.3 (C₅H₄), 69.3 (C₅H₄).

IR: 15 (KBr) ν [cm⁻¹] = 3084, 1600, 1564, 1409, 1381, 1292, 1102, 1029, 996, 815, 732, 686.

UV-VIS: 15 (THF) λ_{\max} [nm] (ϵ) [M⁻¹*cm⁻¹] = 319 (916).

UV-VIS : 15 (Toluol) λ_{\max} [nm] (ϵ) [M⁻¹*cm⁻¹] = 319 (1864).

MS (EI): 15 [*m/z* (%)] 615 (35) [M⁺].

Anal 15 [%]: C₂₆H₂₁Ru₂Br (M = 616 g/mol) ber. C 50.66, H 3.44; gef. C 51.11, H 3.85.

¹H NMR: 16 (200 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.20 (s, 3 H, C₆H₃), 5.00 (pt, *J* = 1.8 Hz, 6 H, C₅H₄), 4.67 (pt, *J* = 1.8 Hz, 6 H, C₅H₄), 4.50 (s, 15 H, C₅H₅).

¹³C NMR: 16 (100 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 140.7 (C₆H₃), 127.3 (C₆H₃), 88.9 (C₅H₄), 71.9 (C₅H₅), 71.6 (C₅H₄), 69.8 (C₅H₄).

IR: 16 (KBr) ν [cm⁻¹] = 3094, 2924, 2853, 1598, 1463, 1426, 1384, 1101, 1032, 955, 922, 867, 820, 757.

UV-VIS: 16 (THF): λ_{\max} [nm] (ϵ) [M⁻¹*cm⁻¹] = 318 (1072).

UV-VIS: 16 (Toluol): λ_{\max} [nm] (ϵ) [M⁻¹*cm⁻¹] = 319 (599), 450 (1370).

MS (EI): 16 [*m/z* (%)] 766 (100) [M⁺].

Anal 16 [%]: C₃₆H₃₀Ru₃ (M = 768 g/mol) ber. C 56.46, H 3.95; gef. C 56.21, H 3.98.

7.2.4 Synthese von 1,3,5-Trisruthenocenylnbenzol (16) ausgehend vom 1,3,5-Triiodbenzol

Eingesetzte Mengen: Ruthenocenyllithium (1,31 g, 5,44 mmol), ZnCl₂*1,5THF (2,60 g, 11 mmol), 1,3,5-Triiodbenzol (780 mg, 1,7 mmol) in THF (3 ml) und Pd(PPh₃)₂Cl₂ (113 mg, 0,16 mmol) in THF (3 ml).

Die Produkte werden durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, neutral, desaktiviert mit 5 % Wasser) getrennt. Die erste Fraktion, die nichtreagiertes Ruthenocen enthält, wird in Petrolether 60/70 eluiert. Die zweite Fraktion, die **19** enthält, wird in Petrolether 60/70 / Toluol (1:1) eluiert. Die letzte Fraktion enthält **16** und wird in Toluol eluiert.

Ausbeute **19**: 462 mg (41%) gelbfarbener Feststoff. Ausbeute **16**: 522 mg (40%) gelbfarbener Feststoff.

¹H NMR: 19 (200 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.01 (m, 3 H, C₆H₃), 4.93 (pt, *J* = 1.8 Hz, 4 H, C₅H₄), 4.64 (pt, *J* = 1.8 Hz, 4 H, C₅H₄), 4.49 (s, 10 H, C₅H₅).

¹H NMR: 16 (200 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.20 (s, 3 H, C₆H₃), 5.00 (pt, *J* = 1.8 Hz, 6 H, C₅H₄), 4.67 (pt, *J* = 1.8 Hz, 6 H, C₅H₄), 4.50 (s, 15 H, C₅H₅).

7.3 Synthese von (1,3,5-Trisferrocenyliumbenzol)-tris(tetrafluoroborat) (20)

Zu einer Lösung von 1,3,5-Trisferrocenylbenzol (**13**) (400 mg, 0,64 mmol) in Dichlormethan (20 ml) wird bei RT NOBF₄ (239 mg, 2,0 mmol) Dichlormethan (5 ml) gegeben und 2 Stunden bei RT gerührt. Anschließend wird kurz zum Sieden erhitzt und über Nacht bei RT weiter gerührt. Das Rohprodukt wird mit Diethylether gefällt, filtriert und mit Diethylether gewaschen. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Nitromethan durch Fällung mit Diethylether. Ausbeute 383 mg (67%) grüner, paramagnetischer, Feststoff.

¹H-NMR (200 MHz, CD₃NO₂, RT): δ [ppm] = 30.5 (C₅H₄FeC₅H₅), - 41.0 (C₆H₃).

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3434, 312, 1789, 1599 1490, 1419, 1391, 1298, 1083, 855, 728, 683, 522, 503, 453, 421.

MS (FAB): [*m/z* (%)] 630 (12) [M⁺].

Anal [%] ber. für C₃₆H₃₀Fe₃B₃F₁₂ (M = 891 g/mol) 3(CH₃NO₂) C 43.57, H 3.66, N 3.91; gef. C 41.98, H 3.76, N 3.80

7.4 Synthese von Formylferrocen (21)^{[82][185]}

Zu Phosphorylchlorid (33,75 g, 20,3 ml, 223 mmol) wird *N*-Methylformanilid (30,2 g, 33 ml, 223 mmol) bei RT gegeben und dreißig Minuten gerührt. Zu dem entstandenen weißen Feststoff wird Chlorbenzol gegeben, nach Lösung des Feststoffs wird Ferrocen (20,13 g, 110 mmol) über 30 Minuten gegeben und 60 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird Eis (150 g) und Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wird mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral, deaktiviert mit 5 % Wasser) und Toluol als Eluens.

Ausbeute 11,10 g (48 %) braunorangefarbene Kristalle.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 9.96 (s, 1H, CHO), 4.80 (pt, *J* = 2.0 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.61 (pt, *J* = 2.0 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.28 (s, 5 H, C₅H₅).

7.5 Synthese von Formylruthenocen (22)^[83]

Bei -78°C werden zu Ruthenocen (6,0 g, 26 mmol) und KO-*t*-Bu (360 mg, 3,2 mmol) im THF (650 ml) über 30 Minuten *t*-BuLi (32,3 ml, 1,6 M in Pentan, 51,68 mmol) zugegeben. Nach weiteren 45 Minuten Rühren bei -78°C wird DMF (5,2 ml, 65,6 mmol) über 10 Minuten zugegeben und auf -40°C erwärmt. Die Lösung wird mit Wasser (100 ml) hydrolysiert. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral, deaktiviert mit 5 % Wasser) und Dichlormethan / Diethylether (2:1) als Eluens.

Ausbeute 5,05 g (75 %) gelbfarbene Kristalle.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 9.76 (s, 1H, CHO), 5.11 (pt, *J* = 2.0 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.89 (pt, *J* = 2.0 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.68 (s, 5 H, C₅H₅).

^[185] *Organikum*, 20. Auflage, Johann Ambrosius Barth, Heidelberg, 1996

7.6 Synthese von *E/Z*-1-Chloro-2-ferrocenylethen (**23**)^[86]

Bei 0°C wird zu einer Suspension von (Chlormethyl)triphenylphosphoniumchlorid (30,69 g, 88 mmol) in THF (80 ml) KO-*t*-Bu (8,8 g mg, 88 mmol) gegeben und 30 Minuten bei 0°C gerührt. Anschließend wird Formylferrocen (**21**) (13,6 g, 63 mmol) in THF (60 ml) über 60 Minuten bei 0°C zugegeben und über Nacht auf RT erwärmt. Nach Filtration erfolgte die Reinigung säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral, desaktiviert mit 5 % Wasser) und Toluol als Eluens. Ausbeute 13,74 g (90 %) orangebraune Kristalle.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, RT) (Isomeregemisch): δ [ppm] = 6.31 (m, CH=CHCl), 6.14 (m, CH=CHCl), 4.68 (pt, *J* = 2.00 Hz, 2H, C₅H₄), 4.45 (pt, *J* = 2.00 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.22 (s, 5 H, C₅H₅).

7.7 Synthese von *E/Z*-1-Chloro-2-ruthenocenylethen (**24**)^[86]

Bei 0°C werden zu einer Suspension von (Chlormethyl)triphenylphosphoniumchlorid (8,06 g, 23 mmol) in THF (30 ml) KO-*t*-Bu (2,5 g mg, 25 mmol) gegeben und 30 Minuten bei 0°C gerührt. Anschließend wird Formylruthenocen (**22**) (4,0 g, 15,4 mmol) in THF (15 ml) über 60 Minuten bei 0°C zugegeben und über Nacht auf RT erwärmt. Nach Filtration erfolgte die Reinigung säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral, desaktiviert mit 5 % Wasser) und Dichlormethan als Eluens. Ausbeute 4,50 g (99 %) gelber Feststoff.

¹H-NMR (*E* **24**) (400 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 6.45 (d, *J* = 14.5 Hz, 1 H, CH=CHCl), 6.21 (d, *J* = 14.5 Hz, 1 H, CH=CHCl), 4.72 (pt, *J* = 2.00 Hz, 2H, C₅H₄), 4.60 (pt, *J* = 2.00 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.58 (s, 5 H, C₅H₅).

¹H-NMR (*Z* **24**) (400 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 6.31 (d, *J* = 8.43 Hz, 1 H, CCl=CH₂), 5,93 (d, *J* = 8.43 Hz, 1 H, CCl=CH₂), 5.08 (pt, *J* = 2.00 Hz, 2H, C₅H₄), 4.65 (pt, *J* = 2.00 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.57 (s, 5 H, C₅H₅).

7.8 Synthese von Ethinylferrocen (**25**)^[186]

Bei -10°C wird zu einer Lösung von *E/Z*-1-Chloro-2-ferrocenylethen (**23**) (13,67 g, 56 mmol) in Diethylether (250 ml) über 90 Minuten *n*-BuLi (70,6 ml 1,6 M in *n*-Hexan, 112 mmol) gegeben und über Nacht auf RT erwärmt. Die Lösung wird mit Wasser (2 ml) hydrolysiert und über Aluminiumoxid (neutral, deaktiviert mit 5 % Wasser) filtriert.

Ausbeute 11,39 g (96,5 %) orangebrauner Feststoff.

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, RT): δ [ppm] = 4.35 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C₅H₄), 4.04 (s, 5 H, C₅H₅), 3.83, (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C₅H₄), 2.46, (s, 1H, C=CH).

7.9 Synthese von Ethinylruthenocen (**26**)^{[84][87][88][186]}

Zur Darstellung von **26** wird die in Kapitel 3.3.1 beschriebene Synthese angewendet, die gegenüber den in der Literatur beschriebenen Synthesen den Vorteil einer weitaus höheren Ausbeute, bezogen auf Ruthenocen bietet.

Bei -10°C wird zu einer Lösung von *E/Z*-1-Chloro-2-ruthenocenylethen (**24**) (4,61 g, 15,44 mmol) in Diethylether (70 ml) über 90 Minuten *n*-BuLi (20,0 ml, 1,6 M in *n*-Hexan, 32 mmol) gegeben und über Nacht auf RT erwärmt. Die Lösung wird mit Wasser (1 ml) hydrolysiert und über Aluminiumoxid (neutral, deaktiviert mit 5 % Wasser) filtriert. Die Auftrennung erfolgt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral, deaktiviert mit 5 % Wasser) und Petrolether 60/70 / Diethylether (12:1). Zuerst wird nicht-umgesetztes *E*-1-Chloro-2-ruthenocenylethen (isomerenrein) (**E-24**) eluiert, dann Ethinylruthenocen (**26**).

Ausbeute an **26** 2,81 g (71,4 %) gelber Feststoff.

Ausbeute an **E-24** 586 mg (13 %) gelber Feststoff.

¹H-NMR: **26** (400 MHz, C₆D₆, RT): δ [ppm] = 4.94 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C₅H₄), 4.54 (s, 5 H, C₅H₅), 3.38, (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C₅H₄), 2.53, (s, 1H, C=CH).

¹H-NMR: **E-24** (400 MHz, C₆D₆, RT): δ [ppm] = 6.17 (d, $J = 15.6$ Hz, 1 H, CH=CHCl), 5.90 (dt, $J = 15.6$ Hz, $J = 7.3$ Hz, 1 H, CH=CHCl), 4.86 (pt, $J = 1.8$, 2 H, Hz, C₅H₄), 4.61 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C₅H₄), 4.59 (s, 5 H, C₅H₅).

¹⁸⁶ M. D. Rausch, A. Siegel, *J. Org. Chem* **1969**, *34*, 1974-1976

7.10 Versuch der Synthese von 1,3,5-Tris(ferrocenylethindiy)benzol (27) unter Anwendung der Sonogashira-Kupplung

Die Sonogashira-Reaktion erfolgt mit Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 1,3,5-Triiodbenzol (**10**) unter gleichen Bedingungen. Nur die Reaktionsdauer wird verändert. Die Reaktionsdauer bei der Umsetzung mit Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid beträgt 3 Tage, mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) 2 Stunden. Eine Suspension von CuI (115 mg, 0,6 mmol), Palladium(II)acetat (133 mg, 0,6 mmol) und Triphenylphosphin (393 mg, 1,5 mmol) in Diisopropylamin wird 10 Minuten bei 0°C gerührt, anschließend wird Ethinylferrocen (**25**) (1,58 g, 7,5 mmol) und 1,3,5-Triiodbenzol (**10**) (1,20 g, 2,6 mmol) zugegeben und weitere 60 Minuten bei 0°C gerührt. Es wird 2 Stunden zum Sieden erhitzt und über Aluminiumoxid (neutral, deaktiviert mit 5 % Wasser) filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral, deaktiviert mit 5 % Wasser) als stationäre Phase und Petrolether 60/70 / Dichlormethan (4:1) als Eluens aufgearbeitet. Es werden Fraktionen ähnlicher Zusammensetzung erhalten, die nicht weiter aufgetrennt werden können.

7.11 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung von Ethinylmetallocen mit Halogenbenzol unter Anwendung der Negishi-Kupplung

Bei -78°C wird zu einer Lösung des Ethinylmetallocens in THF ein Überschuss von *n*-BuLi (1,6 M in *n*-Hexan) zugegeben und über 30 Minuten auf -50°C erwärmt. Nach Zugabe von ZnCl₂*1,5THF wird über eine Stunde auf RT erwärmt und Halogenbenzol und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid in THF zugegeben. Nach 3 Stunden wird auf ein Drittel des Volumens eingeeengt und über Aluminiumoxid (neutral, deaktiviert mit 5 % Wasser) filtriert, der Rückstand wird mit Toluol gewaschen. Wenn nicht anders beschrieben wird bei der Filtration das überschüssige Ethinylmetallocen als erste Fraktion abgetrennt.

7.11.1 Umsetzung von Ethinylferrocen (25) mit Iodbenzol zu Ferrocenyl-ethindiylobenzol (30)

Eingesetzte Mengen: Ethinylferrocen (25) (486 mg, 2,3 mmol) werden in THF (70 ml) vorgelegt, *n*-BuLi (2,3 ml, 3,68 mmol), ZnCl₂*1,5THF (1,10 g, 4,6 mmol), Iodbenzol (223 μ, 408 mg, 2 mmol) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (140 mg, 0,2 mmol) in THF (2 ml) werden zugesetzt.

Ausbeute 562 mg (98,2 %) orangefarbener Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, RT): δ [ppm] = 7.65 (m, 2 H, C₆H₅), 7.01 (m, 3 H, C₆H₅), 4.59 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.19 (s, 5 H, C₅H₅), 4.04 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄).

7.11.2 Umsetzung von Ethinylferrocen (25) mit Brombenzol

Eingesetzte Mengen: Ethinylferrocen (25) (486 mg, 2,3 mmol) werden in THF (70 ml) vorgelegt, *n*-BuLi (2,3 ml, 3,68 mmol), ZnCl₂*1,5THF (1,10 g, 4,6 mmol), Brombenzol (223 μ, 408 mg, 2 mmol) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (140 mg, 0,2 mmol) in THF (2 ml) werden zugesetzt. Es wird Ethinylferrocen (20) nahezu quantitativ zurück erhalten (475 mg, 2,2 mmol).

7.11.3 Umsetzung von Ethinylferrocen (25) mit 1,4-Dibrombenzol

Eingesetzte Mengen: Ethinylferrocen (25) (972 mg, 4,6 mmol) werden in THF (70 ml) vorgelegt, *n*-BuLi (4,8 ml, 7,7 mmol), ZnCl₂*1,5THF (2,20 g, 9,2 mmol), 1,4-Dibrombenzol (468 mg, 2 mmol) in THF (5 ml) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (280 mg, 0,4 mmol) in THF (3 ml) zugegeben. Die Produktzusammensetzung wird ¹H-NMR-Spektroskopisch im Verhältnis zu 1,4-Dibrombenzol bestimmt.

Ausbeute: 35 (1,5 %), 36 (6 %).

¹H-NMR: 35 (400 MHz, C₆D₆, RT): δ [ppm] = 7.26 (m, 4 H, C₆H₄), 4.38 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.05 (s, 5 H, C₅H₅), 3.09 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄).

¹H-NMR: 36 (400 MHz, C₆D₆, RT): δ [ppm] = 7.28 (m, 4 H, C₆H₄), 4.56 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.18 (s, 5 H, C₅H₅), 4.04 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄).

7.11.4 Umsetzung von Ethinylferrocen (25) mit 1,4-Diiodbenzol

Eingesetzte Mengen: Ethinylferrocen (25) (972 mg, 4,6 mmol) werden in THF (70 ml) vorgelegt, *n*-BuLi (4,8 ml, 7,7 mmol), ZnCl₂*1,5THF (2,20 g, 9,2 mmol), 1,4-Diiodbenzol (660 mg, 2 mmol) in THF (5 ml) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (280 mg, 0,4 mmol) in THF (3 ml) werden zugesetzt. Die Abtrennung des überschüssigen Ethinylferrocens (25) erfolgt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral, desaktiviert mit 5 % Wasser) mit Petrolether 60/70 als Eluens.

Ausbeute 940 mg (95 %) orangefarbener Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, RT): δ [ppm] = 6.97 (s, 4 H, C₆H₅), 4.46 (pt, *J* = 1.6 Hz, 4 H, C₅H₄), 4.13 (s, 10 H, C₅H₅), 3.95 (pt, *J* = 1.6 Hz, 4 H, C₅H₄).

7.11.5 Umsetzung von Ethinylferrocen (25) mit 1,3-Diiodbenzol zu 1,3-Bis(ferrocenylethindiy)benzol (32)

Eingesetzte Mengen: Ethinylferrocen (25) (972 mg, 4,6 mmol) werden in THF (70 ml) vorgelegt, *n*-BuLi (4,8 ml, 7,7 mmol), ZnCl₂*1,5THF (2,20 g, 9,2 mmol), 1,3-Diiodbenzol (660 mg, 2 mmol) in THF (5 ml) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (280 mg, 0,4 mmol) in THF (3 ml) werden zugesetzt. Zur Reinigung wird aus *n*-Heptan umkristallisiert. Ausbeute 963 mg (97 %) orangefarbener Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, RT): δ [ppm] = 8.05 (t, *J* = 1.9 Hz, 1 H, C₆H₄), (dd, *J* = 7.7 Hz, *J* = 1.9 Hz, 2 H, C₆H₄), (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H, C₆H₄), 4.56 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.17 (s, 5 H, C₅H₅), 4.04 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 134.2 (C₆H₄), 130.5 (C₆H₄), 128.4 (C₆H₄), 124.2 (C₆H₄), 89.0 (C₂), 85.4 (C₂), 71.6 (C₅H₄), 70.2 (C₅H₄), 69.0 (C₅H₅), 65.1 (C₅H₄).

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3102, 3088, 2215, 1594, 1104, 1001, 952, 827, 817, 691, 690, 499, 485 .

UV-VIS (THF): λ_{max} [nm] (ε) [M⁻¹*cm⁻¹] = 446 (1192).

UV-VIS (Toluol): λ_{max} [nm] (ε) [M⁻¹*cm⁻¹] = 447 (1082).

MS (EI): [*m/z* (%)] 494 (100) [M⁺]

Anal [%]: C₃₀H₂₂Fe₂ (M = 494 g/mol) ber. C 72.91, H 4.49; gef. C 72.60, H 4.61.

7.11.6 Umsetzung von Ethinylferrocen (25) mit 1,3,5-Triiodbenzol (10) zu 1,3,5-Tris(ferrocenylethindiy)benzol (27)

Eingesetzte Mengen: Ethinylferrocen (25) (696 mg, 3,3 mmol) werden in THF (45 ml) vorgelegt, *n*-BuLi (3,3 ml, 5,3 mmol), ZnCl₂*1,5THF (1,56 g, 6,6 mmol), 1,3,5-Triiodbenzol (10) (455 mg, 1 mmol) in THF (3 ml) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (210 mg, 0,3 mmol) in THF (2 ml) werden zugesetzt. Zur Reinigung wird aus *n*-Heptan umkristallisiert. Ausbeute 970 mg (95 %) orangefarbener Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, RT): δ [ppm] = 7.89 (s, 3 H, C₆H₃), 4.56 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.18 (s, 5 H, C₅H₅), 4.04 (pt, *J* = 1.8 Hz, 6 H, C₅H₄).

7.11.7 Umsetzung von Ethinylruthenocen (26) mit Iodbenzol zu Ruthenocenylethindiybenzol (31)

Eingesetzte Mengen; Ethinylruthenocen (26) (293 mg, 1,15 mmol) werden in THF (15 ml) vorgelegt, *n*-BuLi (1,2 ml, 3,68 mmol), ZnCl₂*1,5THF (1,10 g, 1,9 mmol), Iodbenzol (112 μ, 204 mg, 1 mmol) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (70 mg, 0,1 mmol) in THF (1 ml) werden zugesetzt. Zur Reinigung wird aus *n*-Heptan umkristallisiert. Ausbeute 291 mg (88 %) gelber Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, RT): δ [ppm] = 7.59 (m, 2 H, C₆H₅), 7.06 (m, 3 H, C₆H₅), 4.01 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.60 (s, 5 H, C₅H₅), 4.50 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄).

7.11.8 Umsetzung von Ethinylruthenocen (**26**) mit 1,3-Diiodbenzol zu 1,3-Bis(ruthenocenylethindiyl)benzol (**33**) und Ruthenocenylethindiyl-3-iodbenzol (**34**)

Eingesetzte Mengen: Ethinylruthenocen (**26**) (458 mg, 1,8 mmol) werden in THF (20 ml) vorgelegt, *n*-BuLi (1,8 ml, 2,9 mmol), ZnCl₂*1,5THF (860 mg, 3,6 mmol), 1,3-Diiodbenzol (264 mg, 0,8 mmol) in THF (3 ml) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (140 mg, 0,2 mmol) in THF (2 ml) werden zugesetzt. Zur Reinigung wird **26** durch Sublimation entfernt und aus *n*-Heptan umkristallisiert. Ausbeute **34** 256 mg (70 %) graugelber Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, RT): δ [ppm] = 8.05 (t, *J* = 1.9 Hz, 1 H, C₆H₄), (m, 2 H, C₆H₄), (t, *J* = 7.7 Hz, 1 H, C₆H₄), 4.56 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.17 (s, 5 H, C₅H₅), 4.04 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄).

¹³C NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 139.7 (C₆H₄), 136.4 (C₆H₄), 130.3 (C₆H₄), 129.9 (C₆H₄), 125.9 (C₆H₄), 88.9 (C₂), 83.7 (C₂), 73.6 (C₅H₄), 71.8 (C₅H₅), 67.9 (C₅H₄).

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3093, 1578, 1545, 1483, 1444, 1395, 1162, 1101, 1063, 1024, 991, 923, 892, 815, 783, 685, 661, 488.

MS (EI): [*m/z* (%)] 457 (100) [M⁺]

7.12 1,3,5-Trismetalloceniylierte Tropyliumkationen ^{[95][96]}

7.12.1 Ringerweiterung an 1,3,5-Trisferrocenylbenzol (**13**)

Die Herstellung der Diazomethanlösung erfolgt durch Zugabe von *p*-Tolylsulfonylmethylnitrosoamid (17,14 g, 75 mmol) in Dichlormethan (100 ml) zu einer Mischung aus KOH (4,5 g, 94 mmol), Wasser (9 ml), Carbinol (30 ml) und Dichlormethan (50 ml) in einer Destillationsapparatur. Bei 75°C wird über 15 Minuten die Diazomethanlösung in einem auf -15°C gekühlten Auffangkolben destilliert. Die gelbe Lösung von Diazomethan wird zu einer siedenden Lösung von 1,3,5-Trisferrocenylbenzol (**13**) (2,847 g, 4,5 mmol) und CuBr (641 mg, 4,5 mmol) in Dichlormethan (50 ml) über 60 Minuten gegeben. Nach zweistündigen Erhitzen wird mit 5 ml konzentrierter Essigsäure versetzt. CuBr wird durch Filtration über Celite entfernt, die Lösung wird mit 2M NaOH neutralisiert. Nach Trocknung über MgSO₄ wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Menge am 1,3,5-trisferrocenylierten Cycloheptatrien **37** wird mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie abgeschätzt, und beträgt etwa 30 %.

7.12.2 Ringerweiterung an 1,3,5-Trisruthenocenylbenzol (**16**)

Die Herstellung der Diazomethanlösung erfolgt durch Zugabe von *p*-Tolylsulfonylmethylnitrosoamid (17,14 g, 75 mmol) in Dichlormethan (100 ml) zu einer Mischung aus KOH (4,5 g, 94 mmol), Wasser (9 ml), Carbinol (30 ml) und Dichlormethan (50 ml) in einer Destillationsapparatur. Bei 75°C wird über 15 Minuten die Diazomethanlösung in einem auf -15°C gekühlten Auffangkolben destilliert. Die gelbe Lösung von Diazomethan wird zu einer siedenden Lösung von 1,3,5-Trisruthenocenylbenzol (**16**) (375 mg, 0,49 mmol) und CuBr (70 mg, 4,5 mmol) in Dichlormethan (70 ml) über 60 Minuten gegeben. Nach zweistündigen Erhitzen wird mit 5 ml konzentrierter Essigsäure versetzt. CuBr wird durch Filtration über Celite entfernt, die Lösung wird mit 2M NaOH neutralisiert. Nach Trocknung über MgSO₄ wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Menge am 1,3,5-trisruthenocenylierten Cycloheptatrien **38** wird mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie abgeschätzt, und beträgt etwa 25 %.

7.12.3 Synthese von 1,3,5-(Trisferrocenyl)cycloheptatrienylium-hexafluorophosphat (39)

Das Rohprodukt der Ringerweiterung wird in Dichlormethan (60 ml) gelöst, zu der Lösung wird eine Lösung von Trityliumhexafluorophosphat (427 mg, 1,1 mmol) in Dichlormethan (10 ml) gegeben und anschließend 30 Minuten bei RT gerührt. Der Komplex wird durch Fällung mit Et₂O erhalten, die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation durch Diffusion von Et₂O in eine gesättigte CH₂Cl₂ Lösung. Ausbeute bezogen auf das in 7.12.1 eingesetzte 1,3,5-Trisferrocenylbenzol (**13**) 821 mg (29 %) schwarzgrünfarbene Kristalle.

¹H NMR (200 MHz, CD₃CN, RT): δ [ppm] = 7.89 (s, 2 H, C₇H₄), 7.84 (s, 2 H, C₇H₄), 5,23 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 5.15 (pt, *J* = 1.8 Hz, 4 H, C₅H₄), 5.05 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 5.02 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.31 (s, 5 H, C₅H₅), 4.30 (s, 10 H, C₅H₅).

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 2924, 1596, 1516, 1489, 1384, 1279, 1106, 1033, 1002, 841, 558.

UV-VIS (CH₃NO₂): λ_{max} [nm] (ε) [M⁻¹*cm⁻¹] = 392 (5402), 728 (1252).

UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε) [M⁻¹*cm⁻¹] = 419 (3704), 771 (1505).

MS (FAB): [*m/z* (%)] 643 (10) [M⁺], 401 (8) [C₂₇H₂₁Fe⁺], 281 (100) [C₂₂H₁₆⁺].

7.12.4 Versuch der Synthese von 1,3,5-(Trisruthenocenyl)cycloheptatrienylium-hexafluorophosphat

Das Rohprodukt der Ringerweiterung wird in Dichlormethan (30 ml) gelöst. Dazu wird eine Lösung von Trityliumhexafluorophosphat (186 mg, 0,48 mmol) in Dichlormethan (10 ml) gegeben und anschließend 3 Stunden bei RT gerührt. Bei Zugabe von Diethylether Abscheidung eines weißen Feststoffs. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Aluminiumoxid (neutral, desaktiviert mit 5 % Wasser) mit Toluol als Eluens wird **16** unverändert zurückerhalten 325 mg (86 %).

7.12.5 Versuch der Synthese von $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^7\text{-1,3,5-trisferrocenylcycloheptatrienyl})\text{ruthenium(II)}]\text{-bis(hexafluorophosphat)}$

Eine Lösung von 1,3,5-(Trisferrocenyl)cycloheptatrienyl(II)-hexafluorophosphat (**39**) (95 mg, 0,12 mmol) in Dichlormethan wird mit $\eta^5\text{-Cyclopentadienyl(trisacetonitril)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat}$ (52 mg, 0,12 mmol) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Der gebildete Feststoff wird abfiltriert. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen der erhaltenen Produkte deuten auf nicht näher zu identifizierende Zersetzungsprodukte des Tropyliumkations **39**.

7.12.6 Versuch der Synthese von $[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^7\text{-1,3,5-trisferrocenylcycloheptatrienyl})\text{ruthenium(II)}]\text{-bis(hexafluorophosphat)}$

Eine Lösung von 1,3,5-(Trisferrocenyl)cycloheptatrienyl(II)-hexafluorophosphat (**39**) (95 mg, 0,12 mmol) in Dichlormethan wird mit $\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl(trisacetonitril)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat}$ (61 mg, 0,12 mmol) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Der gebildete Feststoff wird abfiltriert. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen der erhaltenen Produkte deuten auf nicht näher zu identifizierende Zersetzungsprodukte des Tropyliumkations **39**.

7.13 Synthese von Cyclohepta-2,4,6-trien-1-ylruthenocen (**40**)^[54]

Bei -15°C wird zu einer Lösung von Ruthenocenyllithium (866 mg, 3,6 mmol) in Diethylether (30 ml) Tropyliumhexafluorophosphat (939 mg, 3,96 mmol) in kleinen Portionen gegeben. Nach vollständiger Zugabe wird langsam auf RT erwärmt und weitere 3 Stunden bei RT gerührt. Nach Einengen des Lösungsmittels auf ein Drittel des Volumens wird über Nacht mit Petrolether 60/70 extrahiert. Nach Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (neutral, deaktiviert mit 5 % Wasser) als stationäre Phase und Petrolether 60/70 als Eluens wird das Produkt als gelbefarbener Feststoff erhalten. Ausbeute 520 mg (45%) gelber Feststoff.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 6.68 (t, $J = 3.1$ Hz, 2 H, C₇H₅), 6.16 (d, $J = 9.0$ Hz, 2 H, C₇H₅), 5.27 (dd, $J = 8.9$, $J = 3.4$ Hz, 2 H, C₇H₅), 4.67 (pt, 2 H, C₅H₄), 4.57 (s, 5 H, C₅H₅), 2.28 (t, $J = 5.3$ Hz, 1 H, C₇H₅).

7.14 Versuch der Hydridabstraktion mit B(C₆F₅)₃

Zu einer Lösung von Cyclohepta-2,4,6-trien-1-ylruthenocen (**40**) (200 mg, 0,6 mmol) in Toluol (10 ml) wird bei RT B(C₆F₅)₃ (350 mg, 0,68 mmol) gegeben und 60 Minuten bei RT gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum zeigen die NMR-spektroskopischen Untersuchungen keine definierten Produkte.

7.15 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese monokationischer Metallocenylbenzolkomplexe

Eine Lösung von η^5 -Cyclopentadienyl(trisacetonitril)ruthenium(II)-hexafluorophosphat bzw. η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl(trisacetonitril)ruthenium(II)hexafluorophosphat in 1,2-Dichlorethan wird mit Metallocenylbenzol versetzt und über Nacht zum Sieden erhitzt. Nach Einengen auf ein Drittel des Volumens wird mit Diethylether gefällt, der erhaltene Feststoff wird mit Diethylether gewaschen.

7.15.1 Synthese von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-ferrocenylbenzol})\text{-ruthenium(II)-hexafluorophosphat (41)}$

Eingesetzte Mengen: $\eta^5\text{-Cyclopentadienyl}(\text{trisacetonitril})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat}$ (434 mg, 1,0 mmol) in 1,2-Dichlorethan (15 ml), Phenylferrocen (**1**) (290 mg, 1,1 mmol). Zur Reinigung wird aus 1,2-Dichlorethan / Diethylether umkristallisiert. Ausbeute 201 mg (35 %) orangefarbener Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, RT): δ [ppm] = 6.72 (d, $J = 6.4$ Hz, 2 H, C_6H_5), 6.40 (t, $J = 6.1$ Hz, 2 H, C_6H_5), 6.32 (t, $J = 5.3$ Hz, 1 H, C_6H_5), 5.39 (s, 5 H, RuC_5H_5) 4.91 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.54 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.18 (s, 5 H, C_5H_5).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3NO_2 RT): δ [ppm] = 6.54 (d, $J = 6.04$ Hz, 2 H, C_6H_5), 6.26 (t, $J = 6.55$ Hz, 2 H, C_6H_5), 6.17 (t, $J = 4.4$ Hz, 1 H, C_6H_5), 5.30 (s, 5 H, RuC_5H_5) 4.81 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.55 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.20 (s, 5 H, C_5H_5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, RT): δ [ppm] = 104.8 (C_6H_5), 85.1 (C_6H_5), 84.2 (C_6H_5), 83.2 (C_6H_5), 80.5 (RuC_5H_5), 78.7 (C_5H_4), 70.7 (C_5H_4), 70.0 (C_5H_5), 67.5 (C_5H_4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3NO_2 , RT): δ [ppm] = 104.9 (C_6H_5), 85.4 (C_6H_5), 84.5 (C_6H_5), 83.5 (C_6H_5), 80.6 (RuC_5H_5), 78.6 (C_5H_4), 70.7 (C_5H_4), 70.0 (C_5H_5), 67.3 (C_5H_4).

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3938, 3435, 3100, 2264, 1797, 1718, 1576, 1500, 1478, 1393, 1283, 1217, 1153, 1082, 969, 951, 739, 695, 594, 460, 426.

UV-VIS (CH_3CN): λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] = 276 (11077), 349 (2330), 451 (802).

UV-VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] = 356 (1464), 452 (615).

MS (FAB): [m/z (%)] 429 (100) [M^+].

Anal [%]: $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{FeRuPF}_6$ ($M = 573$ g/mol) ber. C 44.00, H 3.34; gef. C 44.16, H 3.60.

7.15.2 Synthese von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -ferrocenylbenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (42)

Eingesetzte Mengen: η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl(trisacetonitril)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (256 mg, 0,5 mmol) in 1,2-Dichlorethan (6 ml) Phenylferrocen (**1**) (131 mg, 0,6 mmol) Eine weitere Reinigung ist nicht notwendig. Ausbeute 302 mg (93 %) orangefarbener Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, RT): δ [ppm] = 6.10 (m, 5 H, C_6H_5), 4.91 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.58 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.14 (s, 5 H, C_5H_5), 1.84 (s, 15 H, CH_3).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3NO_2 , RT): δ [ppm] = 6.00 (m, 5 H, C_6H_5), 4.82 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.62 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.20 (s, 5 H, C_5H_5), 1.85 (s, 15 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, RT): δ [ppm] = 103.7 (C_6H_5), 96.8 (C_6H_5), 88.0 (C_6H_5), 87.5 (C_6H_5), 77.9 (C_5H_4), 71.2 (C_5H_4), 70.7 (C_5H_5), 67.5 (C_5H_4), 10.3 (CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3NO_2 , RT): δ [ppm] = 102.7 (C_6H_5), 96.2 (C_6H_5), 88.8 (C_6H_5), 86.2 (C_6H_5), 83.4 (C_5H_4), 71.5 (C_5H_4), 70.3 (C_5H_5), 69.7 (C_5H_4), 8.9 (CH_3).

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3434, 3096, 2966, 2912, 1630, 1537, 1477, 1455, 1434, 1386, 1284, 1154, 1084, 1005, 740, 712, 695, 671, 499.

UV-VIS (CH_3CN): λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] = 278 (11496), 335 (2365), 453 (728).

UV-VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] = 341 (2767), 448 (894).

MS (FAB): [m/z (%)] 499 (100) [M^+].

Anal [%]: $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{FeRuPF}_6$ ($M = 643$ g/mol)*($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) ber. C 45.3, H 4.48; gef. C 44.68, H 4.32.

7.15.3 Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -ruthenocenylbenzol)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat (43)

Eingesetzte Mengen: η^5 -Cyclopentadienyl(trisacetonitril)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (390 mg, 0,9 mmol) in 1,2-Dichlorethan (10 ml), Phenylruthenocen (**3**) (313 mg, 1,0 mmol). Der erhaltene Feststoff wird mit Toluol und Diethylether gewaschen. Zur Reinigung wird aus Acetonitril / Diethylether umkristallisiert. Ausbeute 342 mg (62 %) hellgelbfarbener Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, RT): δ [ppm] = 6.61 (dd, $J = 6.5$ Hz, $J = 0.9$ Hz, 2 H, C_6H_5), 6.63 (m, 2 H, C_6H_5), 6.27 (dt, $J = 5.8$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 1 H, C_6H_5), 5.46 (s, 5 H, RuC_5H_5), 5.26 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.81 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.59 (s, 5 H, C_5H_5).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3NO_2 , RT): δ [ppm] = 6.46 (d, $J = 5.6$ Hz, 2 H, C_6H_5), 6.19 (t, $J = 5.9$ Hz, 2 H, C_6H_5), 6.12 (t, $J = 5.9$ Hz, 1 H, C_6H_5), 5.38 (s, 5 H, RuC_5H_5), 5.16 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.82 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.62 (s, 5 H, C_5H_5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, RT): δ [ppm] = 103.5 (C_6H_5), 85.1 (C_6H_5), 84.4 (C_6H_5), 84.3 (C_6H_5), 80.6 (RuC_5H_5), 71.9 (C_5H_4), 71.6 (C_5H_5), 70.1 (C_5H_4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3NO_2 , RT): δ [ppm] = 103.7 (C_6H_5), 85.0 (C_6H_5), 84.4 (C_6H_5), 84.3 (C_6H_5), 80.6 (RuC_5H_5), 71.9 (C_5H_4), 71.8 (C_5H_5), 70.1 (C_5H_4).

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3845, 3436, 3090, 3065, 1795, 1538, 1502, 1482, 1434, 1416, 1396, 1380, 1282, 1208, 1160, 1102, 1079, 1058, 1028, 1002, 878, 835, 740, 692, 670, 557, 488.

UV-VIS (CH_3CN): λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] = 256 (11663), 320 (2729).

UV-VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] = 264 (8631), 340 (2380).

MS (FAB): [m/z (%)] 475 (100) [M^+].

Anal [%]: $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{Ru}_2\text{PF}_6$ ($M = 619$ g/mol) ber. C 40.78, H 3.10 gef. C 40.27, H 3.20 .

7.15.4 Synthese von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -ruthenocenyl-benzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (44)

Eingesetzte Mengen: η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl(trisacetonitril)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (310 mg, 0,61 mmol) in 1,2-Dichlorethan (7 ml), Phenylruthenocen (**3**) (222 mg, 0,61 mmol). Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Acetonitril mit Diethylether. Ausbeute 54 mg (11 %) hellgelbfarbener Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton. RT): δ [ppm] = 6.26 (d, $J = 5.79$ Hz, 2 H, C_6H_5), 6.01 (m, 3 H, C_6H_5), 5.33 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.88 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.53 (s, 5 H, C_5H_5), 1.93 (s, 15 H, CH_3).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3NO_2 . RT): δ [ppm] = 6.02 (d, $J = 6.42$ Hz, 2 H, C_6H_5), 5.84 (m, 3 H, C_6H_5), 5.21 (pt, $J = 1.7$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.91 (pt, $J = 1.7$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.53 (s, 5 H, C_5H_5), 1.91 (s, 15 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, RT): δ [ppm] = 101.9 (C_6H_5), 96.0 (C_6H_5), 87.1 (C_6H_5), 86.6 (C_6H_5), 80.1 (C_5H_4), 72.3 (C_5H_4), 71.8 (C_5H_5), 68.8 (C_5H_4) 9.5 (CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3NO_2 , RT): δ [ppm] = 96.3 (C_6H_5), 86.7 (C_6H_5), 86.1 (C_6H_5), 83.3 (C_5H_4), 72.2 (C_5H_4), 71.9 (C_5H_5), 68.9 (C_5H_4) 9.1 (CH_3).

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3098, 2965, 2910, 1626, 1537, 1477, 1455, 1434, 1412, 1387, 1281, 1244, 1153, 1101, 1080, 1032, 1007, 837, 670, 558, 467, 422.

UV-VIS (CH_3CN): λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] = 252 (13368), 330 (2618).

UV-VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] = 251 (12083), 331 (2163).

MS (FAB): [m/z (%)] 545 (100) [M^+].

Anal [%]: $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{Ru}_2\text{PF}_6$ ($M = 689$ g/mol) ber. C 45.35, H 4.24; gef. C 44.90, H 4.50.

7.15.5 Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,3-bisferrocenylbenzol)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat (45)

Eingesetzte Mengen: η^5 -Cyclopentadienyl(trisacetonitril)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (143 mg, 0,33 mmol) 1,2-Dichlorethan (5 ml), 1,3-Bisferrocenylbenzol (**5**) (163 mg, 0,36 mmol). Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Acetonitril mit Diethylether. Ausbeute 154 mg (61 %) orangefarbener Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, [D₆] Aceton, RT): δ [ppm] = 7.02 (s, 1 H, C₆H₄), 6.67 (d, *J* = 5.29 Hz, 2 H, C₆H₄), 6.44 (t, *J* = 5.29 Hz, 1 H, C₆H₄), 5.21 (s, 5 H, RuC₅H₅), 5.19 (pt, *J* = 1.4 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.95 (pt, *J* = 1.4 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.59 (pt, *J* = 1.4 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.56 (pt, *J* = 1.4 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.25 (s, 10 H, C₅H₅).

¹H-NMR (400 MHz, CD₃NO₂, RT): δ [ppm] = 6.79 (s, 1 H, C₆H₄), 6.49 (d, *J* = 5.03 Hz, 2 H, C₆H₄), 6.30 (t, *J* = 5.80 Hz, 1 H, C₆H₄), 5.15 (s, 5 H, RuC₅H₅), 4.98 (pt, *J* = 1.4 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.85 (pt, *J* = 1.4 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.59 (pt, *J* = 1.4 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.58 (pt, *J* = 1.4 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.27 (s, 10 H, C₅H₅).

¹³C-NMR (50 MHz, [D₆] Aceton, RT): δ [ppm] = 104,9 (C₆H₄), 85.5 (C₆H₄), 82.6 (C₆H₄), 81.8 (RuC₅H₅), 81.0 (C₆H₄), 71.7 (C₅H₄), 71.5 (C₅H₄), 70.8 (C₅H₅), 68.6 (C₅H₄), 68.2 (C₅H₄).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃NO₂, RT): δ [ppm] = 104,1 (C₆H₄), 85.3 (C₆H₄), 81.6 (C₆H₄), 80.9 (RuC₅H₅), 80.1 (C₆H₄), 78.6 (C₅H₄), 70.8 (C₅H₄), 70.7 (C₅H₅), 67.4 (C₅H₄), 67.3 (C₅H₄).

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3104, 1731, 1629, 1523, 1468, 1415, 1382, 1299, 1253, 1158, 1106, 1081, 1036, 1002, 838, 740, 721, 693, 676, 654, 558, 499, 463, 451, 430, 414.

UV-VIS (CH₃CN): λ_{max} [nm] (ε) [M⁻¹*cm⁻¹] = 275 (17365), 351 (4228), 449 (1755).

UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε) [M⁻¹*cm⁻¹] = 278 (16861), 357 (3938), 453 (1749).

MS (FAB): [*m/z* (%)] 613 (67) [M⁺].

Anal [%]: C₃₁H₂₇Fe₂PF₆ (M = 757 g/mol) ber. C 49.10, H 3.72; gef. C 48.46, H 3.85.

7.15.6 Synthese von (η⁵-Pentamethylcyclopentadienyl)(η⁶-1,3-bisferrocenylbenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (46)

Eingesetzte Mengen: η⁵-Pentamethylcyclopentadienyl(trisacetonitril)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (153 mg, 0,30 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 ml), 1,3-Bisferrocenylbenzol (**5**) (150 mg, 0,34 mmol). Eine weitere Reinigung ist nicht erforderlich. Ausbeute 115 mg (47 %) orangefarbener Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, [D₆] Aceton, RT): δ [ppm] = 6.52 (s, 1 H, C₆H₄), 6.31 (dd, *J* = 5.91 Hz, *J* = 1.26 Hz, 2 H, C₆H₄), 6.13 (t, *J* = 5.97 Hz, 1 H, C₆H₄), 5.19 (pt, *J* = 1.4 Hz, 2 H, C₅H₄), 5.25 (pt, *J* = 1.26 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.64 (pt, *J* = 1.27 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.60 (pt, *J* = 1.26 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.25 (s, 10 H, C₅H₅), 1.65 (s, 15 H, -CH₃).

¹H-NMR (400 MHz, CD₃NO₂, RT): δ [ppm] = 6.20 (s, 1 H, C₆H₄), 6.08 (dd, *J* = 5.91 Hz, *J* = 1.26 Hz, 2 H, C₆H₄), 5.95 (t, *J* = 6.05 Hz, 1 H, C₆H₄), 4.97 (pt, *J* = 1.4 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.85 (pt, *J* = 1.26 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.65 (pt, *J* = 1.27 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.63 (pt, *J* = 1.26 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.27 (s, 10 H, C₅H₅), 1.65 (s, 15 H, -CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆] Aceton, RT): δ [ppm] = 95.1 (C₆H₄), 86.9 (C₆H₄), 83.0 (C₆H₄), 79.9 (C₆H₄), 71.0 (C₅H₄), 70.9 (C₅H₄), 69.9 (C₅H₅), 67.1 (C₅H₄), 66.7 (C₅H₄), 9.0 (CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃NO₂, RT): δ [ppm] = 102.5 (C₆H₄), 95.4 (C₆H₄), 86.5 (C₆H₄), 82.7 (C₆H₄), 79.6 (C₆H₄), 70.1 (C₅H₄), 66.8 (C₅H₄), 66.7 (C₅H₅), 65.3 (C₅H₄), 8.6 (CH₃).

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3095, 2973, 2912, 2867, 1630, 15455, 1524, 1475, 1454, 1426, 1411, 1385, 1314, 1299, 1277, 1258, 1154, 1106, 1082, 1060, 1035, 1016, 1001, 910, 882, 839, 7740, 721, 693, 676, 656, 558, 499, 467, 447, 422.

UV-VIS (CH₃CN): λ_{max} [nm] (ε) [M⁻¹*cm⁻¹] = 276 (12913), 345 (2995), 446 (1095).

UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε) [M⁻¹*cm⁻¹] = 278 (20771), 343 (4995), 453 (1827).

MS (FAB): [*m/z* (%)] 683 (100) [M⁺].

Anal [%]: C₃₆H₃₇Fe₂RuPF₆ (M = 827 g/mol) 1/2(C₂H₄Cl₂) ber. C 50.68, H 4.48; gef. C 50.41, H 4.70.

7.15.7 Synthese von (η⁵-Cyclopentadienyl)(η⁶-1,3-bisruthenocenylobenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (47)

Eingesetzte Mengen: η⁵-Cyclopentadienyl(trisacetonitril)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (100 mg, 0,23 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 ml), 1,3-Bisruthenocenylobenzol (**6**) (135 mg, 0,25 mmol). Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Acetonitril mit Diethylether. Ausbeute 27 mg (14 %) hellgelbfarbener Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, [D₆] Aceton, RT): δ [ppm] = 6.78 (s, 1 H, C₆H₄), 6.51 (dd, *J* = 5.79 Hz, *J* = 1.13 Hz, 2 H, C₆H₄), 6.30 (t, *J* = 5.79 Hz, 1 H, C₆H₄), 5.41 (pt, *J* = 1.4 Hz, 2 H, C₅H₄), 5.34 (s, 5 H, RuC₅H₅), 5.26 (pt, *J* = 1.4 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.82 (m, 4 H, C₅H₄), 4.61 (s, 10 H, C₅H₅).

¹H-NMR (400 MHz, CD₃NO₂, RT): δ [ppm] = 6.62 (s, 1 H, C₆H₄), 6.36 (dd, *J* = 6.17 Hz, *J* = 1.38 Hz, 2 H, C₆H₄), 6.17 (t, *J* = 5.66 Hz, 1 H, C₆H₄), 5.28 (s, 5 H, RuC₅H₅), 5.25 (pt, *J* = 1.4 Hz, 2 H, C₅H₄), 5.16 (pt, *J* = 1.4 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.85 (pt, *J* = 1.4 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.84 (pt, *J* = 1.4 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.64 (s, 10 H, C₅H₅).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆] Aceton, RT): δ [ppm] = 102.7 (C₆H₄), 83.8 (C₆H₄), 82.9 (C₆H₄), 72.0 (C₅H₄), 72.0 (C₅H₄), 71.9 (C₅H₅), 70.6 (C₅H₄), 70.2 (C₅H₄).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃NO₂, RT): δ [ppm] = 102.7 (C₆H₄), 84.1 (C₆H₄), 83.4 (C₆H₄), 82.8 (C₅H₄), 82.4 (C₅H₄), 81.7 (C₅H₅), 70.2 (C₅H₄), 70.1 (C₅H₄).

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3100, 2926, 2227, 1689, 1635, 1544, 1523, 1415, 1250, 1153, 1101, 1056, 998, 836, 716, 557, 436, 416.

UV-VIS (CH₃CN): λ_{max} [nm] (ε) [M⁻¹*cm⁻¹] = 252 (15762), 320 (3838).

UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε)[M⁻¹*cm⁻¹] = 257 (23728), 335 (5762).

MS (FAB): [m/z (%)] 704(100) [M⁺].

7.15.8 Synthese von (η⁵-Pentamethylcyclopentadienyl)(η⁶-1,3-bis-ruthenocenylbenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (48)

Eingesetzte Mengen: η⁵-Pentamethylcyclopentadienyl(trisacetonitril)ruthenium(II)hexafluorophosphat (205 mg, 0,4mmol) in 1,2-Dichlorethan (7 ml), 1,3-Bisruthenocenylbenzol (**6**) (241 mg, 0,45 mmol). Der erhaltene Feststoff wird zur Entfernung des überschüssigen Benzolderivats mit Toluol (6 ml) und Diethylether (6 ml) gewaschen. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus 1,2-Dichlorethan mit Diethylether. Ausbeute 60 mg (18 %) hellgelbfarbener Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, [D₆] Aceton, RT): δ [ppm] = 6.32 (s, 1 H, C₆H₄), 6.19 (dd, *J* = 6.04 Hz, *J* = 1.51 Hz, 2 H, C₆H₄), 6.00 (t, *J* = 6.04 Hz, 1 H, C₆H₄), 5.56 (pt, *J* = 1.01 Hz, 2 H, C₅H₄), 5.33 (pt, *J* = 1.01 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.92 (pt, *J* = 1.06 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.88 (pt, *J* = 1.06 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.56 (s, 10 H, C₅H₅), 1.76 (s, 15 H, -CH₃).

¹H-NMR (400 MHz, CD₃NO₂, RT): δ [ppm] = 6.04 (s, 1 H, C₆H₄), 5.97 (dd, *J* = 5.54 Hz, *J* = 1.01 Hz, 2 H, C₆H₄), 5.83 (t, *J* = 5.79 Hz, 1 H, C₆H₄), 5.30 (pt, *J* = 1.01 Hz, 2 H, C₅H₄), 5.22 (pt, *J* = 1.01 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.93 (pt, *J* = 1.06 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.90 (pt, *J* = 1.06 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.60 (s, 10 H, C₅H₅), 1.78 (s, 15 H, -CH₃).

¹³C-NMR (50 MHz, [D₆] Aceton, RT): δ [ppm] = 102.5 (C₆H₄), 98.9 (C₆H₄), 96.1 (C₆H₄), 87.4 (C₆H₄), 83.5 (C₅H₄), 81.9 (RuC₅Me₅), 80.5 (C₅H₄), 73.2 (C₅H₄), 72.7 (C₅H₅), 70.1 (C₅H₄), 69.8 (C₅H₄), 9.9 (CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃NO₂, RT): δ [ppm] = 101.3 (C₆H₄), 95.5 (C₆H₄), 86.2 (C₆H₄), 82.5 (C₆H₄), 80.3 (C₅H₄), 79.5 (RuC₅Me₅), 72.4 (C₅H₄) 72.3 (C₅H₄), 71.9 (C₅H₅), 68.8 (C₅H₄), 68.7 (C₅H₄) 8.8 (CH₃).

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 2975, 2914, 1625, 1546, 1523, 1454, 1423, 1410, 1384, 1314, 1296, 1275, 1243, 1155, 1101, 1076, 1060, 1034, 998, 906, 880, 847, 740, 717, 689, 672, 655, 558.

UV-VIS (CH₃CN): λ_{max} [nm] (ε) [M⁻¹*cm⁻¹] = 277 (20326), 315 (8478).

UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε) [M⁻¹*cm⁻¹] = 257 (23374), 334 (5521).

MS (FAB): [m/z (%)] 774 (100) [M⁺].

Anal [%]: C₃₆H₃₇Ru₃PF₆ (M = 920 g/mol) ber. C 46.80, H 4.69; gef. C 46.33, H 4.66.

7.15.9 Synthese von (η⁵-Cyclopentadienyl)(η⁶-1,4-bisferrocenylbenzol)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat (49)

Eingesetzte Mengen: η⁵-Cyclopentadienyl(trisacetonitril)ruthenium(II)hexafluorophosphat (61 mg, 0,15 mmol) in 1,2-Dichlorethan (3 ml), 1,4-Bisferrocenylbenzol (**8**) (75 mg, 0,17 mmol). Der erhaltene Feststoff wird zur Entfernung des überschüssigen Benzolderivats mit Toluol (5 ml) und Diethylether (5 ml) gewaschen. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Acetonitril mit Diethylether.

Ausbeute 48 mg (42 %) orangefarbener Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, [D₆] Aceton, RT): δ [ppm] = 6.76 (s, 4 H, C₆H₄), 5.22 (s, 5 H, RuC₅H₅), 4.93 (pt, *J* = 2.1 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.53 (pt, *J* = 2.1 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.23 (s, 10 H, C₅H₅).

¹H-NMR (400 MHz, CD₃NO₂, RT): δ [ppm] = 6.58 (s, 4 H, C₆H₄), 5.12 (s, 5 H, RuC₅H₅), 4.81 (pt, *J* = 2.0 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.54 (pt, *J* = 2.0 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.24 (s, 10 H, C₅H₅).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆] Aceton, RT): δ [ppm] = 103.3 (C₆H₄), 82.8 (C₆H₄), 81.0 (RuC₅H₅), 78.8 (C₅H₄), 70.7 (C₅H₄), 69.9 (C₅H₅), 67.5 (C₅H₄).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃NO₂, RT): δ [ppm] = 103.7 (C₆H₄), 82.6 (C₆H₄), 80.8 (RuC₅H₅), 70.6 (C₅H₄), 70.0 (C₅H₄), 67.4 (C₅H₄).

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3091, 1636, 1554, 1519, 1430, 1416, 1373, 1288, 1106, 1093, 155, 1036, 1009, 841, 703, 665, 628, 557, 520, 483, 468, 450, 434, 423, 413.

UV-VIS (CH_3CN): λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] = 278 (17690), 346 (4213), 451 (1624).

UV-VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] = 282 (19729), 355 (4492), 453 (1920).

MS (FAB): [m/z (%)] 613 (100) [M^+].

Anal [%]: $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{Fe}_2\text{RuPF}_6$ ($M = 757$ g/mol) ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) ber. C 46.29, H 3.65; gef. C 46.24, H 3.59.

7.15.10 Synthese von $(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,4-bisferrocenylbenzol})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat (50)}$

Eingesetzte Mengen: $\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl}(\text{trisacetonitril})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat}$ (113 mg, 0,22 mmol) in 1,2-Dichlorethan (6 ml), 1,4-Bisferrocenylbenzol (**8**) (110 mg, 0,25 mmol). Der erhaltene Feststoff wird zur Entfernung des überschüssigen Benzolderivats mit Toluol (5 ml) und Diethylether (5 ml) gewaschen. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus 1,2-Dichlorethan mit Diethylether.

Ausbeute 48 mg (26 %) orangefarbener Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, [D_6] Aceton, RT): δ [ppm] = 6.35 (s, 5 H, C_6H_4), 4.97 (pt, $J = 1.41$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.60 (pt, $J = 1.41$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.21 (s, 10 H, C_5H_5), 1.53 (s, 15 H, $-\text{CH}_3$).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3NO_2 , RT): δ [ppm] = 6.10 (s, 5 H, C_6H_4), 4.84 (pt, $J = 1.41$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.40 (pt, $J = 1.41$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.23 (s, 10 H, C_5H_5), 1.63 (s, 15 H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, [D_6] Aceton, RT): δ [ppm] = 101.9 (C_6H_4), 95.2 (C_6H_4), 77.3 (C_5H_4), 70.8 (C_5H_4), 69.9 (C_5H_5), 66.7 (C_5H_4) 9.9 (CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3NO_2 , RT): δ [ppm] = 101.7 (C_6H_4), 95.3 (C_6H_4), 83.4 (C_5H_4), 70.8 (C_5H_4), 69.9 (C_5H_5), 66.7 (C_5H_4) 8.6 (CH_3).

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3097, 2978, 2912, 1692, 1637, 1551, 1520, 1477, 1454, 1429, 1385, 1287, 1216, 1153, 1107, 1093, 1072, 1032, 1008, 877, 838, 707, 558, 527, 514, 482, 463, 447, 422, 414.

UV-VIS (CH_3CN): λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] = 281 (21322), 336 (5268), 452 (1614).

UV-VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] = 283 (21377), 350 (5674), 454 (2561).

MS (FAB): [m/z (%)] 683 (100) [M^+].

7.15.11 Synthese von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,4-bisruthenocenyl-benzol})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat (51)}$

Eingesetzte Mengen: $\eta^5\text{-Cyclopentadienyl}(\text{trisacetonitril})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat}$ (113 mg, 0,26 mmol) in 1,2-Dichlorethan (5 ml), 1,4-Bisruthenocenylbenzol (**9**) (155 mg, 0,29 mmol). Der erhaltene Feststoff wird zur Entfernung des überschüssigen 1,4-Bisruthenocenylbenzol (**9**) mit Toluol (5 ml) und Diethylether (5 ml) gewaschen. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Acetonitril mit Diethylether.

Ausbeute 130 mg (59 %) hellgelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, RT): δ [ppm] = 6.58 (s, 4 H, C_6H_4), 5.38 (s, 5 H, RuC_5H_5), 5.23 (pt, $J = 1.6$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.79 (pt, $J = 1.6$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.61 (s, 10 H, C_5H_5).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3NO_2 , RT): δ [ppm] = 6.42 (s, 4 H, C_6H_4), 5.29 (s, 5 H, RuC_5H_5), 5.13 (pt, $J = 1.6$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.80 (pt, $J = 1.6$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.63 (s, 10 H, C_5H_5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, RT): δ [ppm] = 102.3 (C_6H_4), 84.0 (C_6H_4), 83.9 (C_5H_4), 81.5 (RuC_5H_5), 71.9 (C_5H_5), 70.4 (C_5H_4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3NO_2 , RT): δ [ppm] = 102.3 (C_6H_4), 84.0 (C_6H_4), 83.6 (C_5H_4), 81.2 (RuC_5H_5), 71.9 (C_5H_5), 70.3 (C_5H_4).

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3093, 1624, 1557, 1523, 1431, 1415, 1380, 1290, 1280, 1220, 1101, 1091, 1065, 1030, 1009, 997, 957, 907, 838, 739, 700, 664, 629, 557, 491, 434.

UV-VIS (CH_3CN): λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] = 263 (14504), 334 (4260).

UV-VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] = 268 (19011), 349 (4762).

MS (FAB): (m/z (%)) 704 (100) [M^+].

Anal [%]: $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{Ru}_3\text{PF}_6$ ($M = 850$ g/mol) ber. C 43.87, H 3.33; gef. C 43.89, H 3.29.

7.15.12 Synthese von (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -1,4-bis-ruthenocenylbenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (52)

Eingesetzte Mengen: η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl(trisacetonitril)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (98 mg, 0,20 mmol) in 1,2-Dichlorethan (7 ml), 1,4-Bisruthenocenylbenzol (**9**) (156 mg, 0,23 mmol). Der erhaltene Feststoff wird zur Entfernung des überschüssigen Benzolderivats mit Toluol (10 ml) und Diethylether (10 ml) gewaschen. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Acetonitril durch Fällung mit Diethylether. Ausbeute 118 mg (64 %) hellgelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, RT): δ [ppm] = 6.20 (s, 5 H, C_6H_4), 5.33 (pt, $J = 2.52$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.87 (pt, $J = 2.52$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.56 (s, 10 H, C_5H_5), 1.74 (s, 15 H, $-\text{CH}_3$).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3NO_2 , RT): δ [ppm] = 5.98 (s, 5 H, C_6H_4), 5.20 (pt, $J = 2.52$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.90 (pt, $J = 2.52$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.59 (s, 10 H, C_5H_5), 1.74 (s, 15 H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, RT): δ [ppm] = 106.0 (C_6H_4), 100.6 (C_6H_4), 86.5 (C_5H_4), 77.4 (C_5H_4), 77.0 (C_5H_5), 74.0 (C_5H_4) 14.3 (CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3NO_2 , RT): δ [ppm] = 106.0 (C_6H_4), 95.5 (C_6H_4), 83.1 (C_5H_4), 81.0 (C_5H_4), 72.1 (C_5H_5), 71.7 (C_5H_4) 8.7 (CH_3).

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3100, 2978, 2912, 1629, 1552, 1519, 1478, 155, 1430, 1411, 1380, 1303, 1284, 1245, 1102, 1089, 1067, 1030, 999, 876, 837, 704, 666, 558, 431.

UV-VIS (CH_3CN): λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] = 236 (20827), 368 (19080), 321 (5540).

UV-VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] = 239 (12132), 272 (11047), 335 (3555).

MS (FAB): [m/z (%)] 775 (100) [M^+].

Anal [%]: $\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{Ru}_3\text{PF}_6$ ($M = 920$ g/mol) ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) ber. C 44.89, H 4.06; gef. C 44.97, H 4.05.

7.15.13 Synthese von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3,5-trisferrocenylbenzol})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat (53)}$

Eingesetzte Mengen: $\eta^5\text{-Cyclopentadienyl(trisacetonitril)ruthenium(II)-hexafluorophosphat}$ (347 mg, 0,80 mmol) in 1,2-Dichlorethan (15 ml), 1,3,5-Trisferrocenylbenzol (**13**) (300 mg, 0,48 mmol). Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird zur Entfernung von nicht umgesetzten (**13**) mit Toluol / *n*-Hexan (1:1) extrahiert. Zur Reinigung wird aus Dichlormethan / Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute 43 mg (9,5%) orangefarbener Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 6.05 (s, 3 H, C_6H_3), 5.01 (pt, $J = 2.0$ Hz, 6 H, C_5H_4), 5.03 (s, 5 H, RuC_5H_5), 4.82 (pt, $J = 2.0$ Hz, 6 H, C_5H_4) 4.60 (s, 15 H, C_5H_5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (40 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 103.8 (C_6H_3), 81.7 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}$), 79.0 (C_6H_3), 78.4 (C_5H_4), 71.5 (C_5H_4), 70.0 (C_5H_5), 67.2 (C_5H_4).

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3093, 2922, 2853, 1542, 1489, 1455, 1414, 1383, 1322, 1255, 1106, 1040, 1002, 863, 727, 693, 674, 557, 491, 460, 426.

UV-VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] = 357 (6525), 453 (2769).

UV-VIS (CH_3CN): λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] = 451 (1423), 677 (256).

MS (FAB): [m/z (%)] 797 (100) [M^+], 676 (33) [$\text{M-FeC}_5\text{H}_5^+$].

Anal [%]: $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{Fe}_3\text{RuPF}_6$ (M = 950 g/mol) ber. C 52.23, H 3.75; gef. C 52.69, H 4.20.

7.15.14 Synthese von $(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3,5-trisferrocenylbenzol})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat (54)}$

Eingesetzte Mengen: $\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl(trisacetonitril)ruthenium(II)-hexafluorophosphat}$ (350 mg, 0,68 mmol) in 1,2-Dichlorethan (15 ml), 1,3,5-Trisferrocenylbenzol (**13**) (285 mg, 0,45 mmol). Nach Entfernung des Lösungsmittels in Vakuum wird zur Entfernung von nicht umgesetzten (**13**) mit Toluol / *n*-Hexan (1:1) extrahiert. Zur Reinigung wird aus Nitromethan / Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute 96 mg (22 %) orangefarbener Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, [D₆] Aceton, RT): δ [ppm] = 6.38 (s, 3 H, C₆H₃), 5.14 (pt, *J* = 2.0 Hz, 6 H, C₅H₄), 4.50 (pt, *J* = 2.0 Hz, 6 H, C₅H₄) 4.15 (s, 15 H, C₅H₅), 1.30 (s, 15 H, CH₃).

¹H-NMR (400 MHz, CD₃NO₂, RT): δ [ppm] = 6.23 (s, 3 H, C₆H₃), 5.02 (pt, *J* = 2.0 Hz, 6 H, C₅H₄), 4.67 (pt, *J* = 2.0 Hz, 6 H, C₅H₄) 4.32 (s, 15 H, C₅H₅), 1.46 (s, 15 H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆] Aceton, RT): δ [ppm] = 104.3 (C₆H₃), 95.9 (C₆H₃), 80.6 (C₅H₄), 78.7 (C₅H₄), 72.6 (C₅H₄), 71.7 (C₅H₅), 68.8 (C₅H₄), 10.3 (CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃NO₂, RT): δ [ppm] = 102.5 (C₆H₃), 94.7 (C₆H₃), 78.9 (C₅H₄), 77.1 (C₅H₄), 71.1 (C₅H₄), 70.2 (C₅H₅), 66.9 (C₅H₄), 8.3 (CH₃).

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3431, 3090, 2920, 2854, 1653, 1544, 1473, 1453, 1410, 1383, 1256, 1157, 1108, 1040, 1001, 838, 729, 692, 476.

UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε)[M⁻¹*cm⁻¹] = 344 (5441), 448 (1179).

UV-VIS (CH₃NO₂): λ_{max} [nm] (ε) [M⁻¹*cm⁻¹] = 447 (2603).

MS (FAB): [*m/z* (%)] 867 (65) [M⁺], 745 (12) [M-FeC₅H₅⁺].

Anal [%]: C₄₆H₄₅Fe₃RuPF₆ (M = 1012 g/mol) (C₂H₄Cl₂) ber. C 51.89, H 4.45; gef. C 51.94, H 4.94

7.15.15 Synthese von (η⁵-Cyclopentadienyl)(η⁶-1,3,5-trisruthenocenylbenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (55)

Eingesetzte Mengen: η⁵-Cyclopentadienyl(trisacetonitril)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (282 mg, 0,65 mmol) in 1,2-Dichlorethan (10 ml), 1,3,5-Trisruthenocenylbenzol (**16**) (300 mg, 0,39 mmol). Nach Entfernung des Lösungsmittels in Vakuum wird zur Entfernung von nichtumgesetzten (**16**) mit Toluol / n-Hexan (1:1) extrahiert. Zur Reinigung wird aus Dichlormethan / Diethylether umkristallisiert. Ausbeute 75 mg (20,5%) weißer Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN, RT): δ [ppm] = 6.10 (s, 3 H, C₆H₃), 5.33 (s, 5 H, RuC₅H₅), 4.85 (pt, *J* = 2.0 Hz, 6 H, C₅H₄), 4.60 (pt, *J* = 2.0 Hz, 6 H, C₅H₄) 4.27 (s, 15 H, C₅H₅).

¹H-NMR (400 MHz, CD₃NO₂, RT): δ [ppm] = 6.54 (s, 3 H, C₆H₃), 5.26 (pt, *J* = 2.0 Hz, 6 H, C₅H₄), 5.20 (s, 5 H, RuC₅H₅), 4.86 (pt, *J* = 2.0 Hz, 6 H, C₅H₄) 4.66 (s, 15 H, C₅H₅).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ [ppm] = 103.8 (C₆H₃), 81.7 (C₅H₅Ru), 79.0 (C₆H₃), 78.4 (C₅H₄), 71.5 (C₅H₄), 70.4 (C₅H₅), 67.2 (C₅H₄).

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3096, 1626, 1541, 1492, 1455, 1415, 1382, 1317, 1252, 1101, 1058, 1026, 999, 836, 724, 692, 557, 434.

UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{\max} [nm] (ϵ) [M⁻¹*cm⁻¹] = 259 (3348), 344 (932).

UV-VIS (CH₃CN): λ_{\max} [nm] (ϵ) [M⁻¹*cm⁻¹] = 255 (2627), 340 (624).

MS (FAB): [*m/z* (%)] 933 (15) [M⁺].

Anal [%]: C₄₁H₃₅Ru₄PF₆ (M = 1077 g/mol) 2(C₂H₄Cl₂) ber. C 42.40, H 3.40; gef. C 42.23, H 3.44.

7.15.16 Synthese von [η^5 -Cyclopentadienyl](η^6 -iodbenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (57)^[102]

Eingesetzte Mengen: η^5 -Cyclopentadienyl(trisacetonitril)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (736 mg, 1,50 mmol) in 1,2-Dichlorethan (30 ml), Iodbenzol (379 μ l, 694 mg, 1,60 mmol). Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird zur Entfernung von nichtumgesetzten Iodbenzol mit *n*-Hexan extrahiert.

Ausbeute 725 mg (98 %) hellrosa Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN, RT): δ [ppm] = 6.61 (d, *J* = 6.55 Hz, 2 H, C₆H₅) 6.16 (t, *J* = 5.79, 1 H, C₆H₅), 6.07 (dd, *J* = 6.55 Hz, *J* = 1.53 Hz, 2 H, C₆H₅), 5.41 (s, 5 H, C₅H₅).

7.16 Versuche zur Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -metallocenylethindiylobenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat-Komplexe durch Koordination

7.16.1 Versuche zur Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -ferrocenylethindiylobenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**58**)

Zum Versuch der Darstellung von [(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -ferrocenylethindiylobenzol)]-ruthenium(II)-hexafluorophosphat wurden nur die Reaktionsbedingungen variiert, nicht aber die Ansatzgröße.

Eine Lösung von η^5 -Cyclopentadienyl(trisacetonitril)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (360 mg, 0,83 mmol) in 1,2-Dichlorethan (10 ml) wird mit Ferrocenylethindiylobenzol (**30**) (143 mg, 0,50 mmol) versetzt. Nach Einengen auf ein Drittel des Volumens wird mit Diethylether gefällt, der erhaltene Feststoff wird mit Diethylether gewaschen.

Erhitzen über 2 Stunden zum Sieden. Ausbeute: (η^6 -Benzol)(η^5 -cyclopentadienyl)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**56**) 150 mg (77 %) hellrosa Feststoff.

Erhitzen über 1 Stunde zum Sieden. Ausbeute: **56** 143 mg (73 %) hellrosafarbiger Feststoff.

Über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Ausbeute: **56** 160 mg (82 %) hellrosa Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 6.13 (s, 6 H, C_6H_6), 5.34 (s, 5 H, C_5H_5).

7.16.2 Versuch zur Synthese von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,3,5-trisferrocenylethindiylobenzol})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat}$

Eine Lösung von $\eta^5\text{-Cyclopentadienyl(trisacetonitril)ruthenium(II)-hexafluorophosphat}$ (282 mg, 0,65 mmol) in 1,2-Dichlorethan (10 ml) wird mit 1,3,5-Tris(ferrocenylethindiylobenzol) (**27**) (280 mg, 0,40 mmol) versetzt und über Nacht zum Sieden erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels in Vakuum wird zur Entfernung der unpolaren Nebenprodukte mit Toluol / *n*-Hexan (1:1) extrahiert. Zur Reinigung wird aus Dichlormethan / Diethylether umkristallisiert. Ausbeute: $(\eta^6\text{-Benzol})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat}$ (**56**) 148 mg (95%) hellrosa Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ [ppm] = 6.13 (s, 6 H, C_6H_6), 5.34 (s, 5 H, C_5H_5).

7.17 Versuche zur Kreuz-Kupplung am koordinierten Iodbenzol (**57**)

7.17.1 Versuch zur Synthese von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-ferrocenylethindiylobenzol})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat}$ (**58**) unter Anwendung der Negishi-Kupplung

Bei -78°C wird zu einer Lösung von Ethynylferrocen (**25**) (93 mg, 0,44 mmol) in THF (15 ml) über 10 Minuten im Überschuss *n*-BuLi (0,5 ml, 1,6 M in *n*-Hexan, 0,8 mmol) zugegeben und über 30 Minuten auf -50°C erwärmt. Nach Zugabe von $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,5\text{THF}$ (215 mg, 0,9 mmol) wird über eine Stunde auf RT erwärmt und $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-iodbenzol})]\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat}$ (**57**) (196 mg, 0,4 mmol) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (28 mg, 0,04 mmol) zugegeben. Nach 3 Stunden wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, in Petrolether 60/70 aufgenommen und Filtriert. Es werden die Ausgangsverbindungen unverändert zurück erhalten. Ethynylferrocen (**25**): 71 mg (77 %), $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-iodbenzol})]\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat}$ (**57**): 74 mg (15 %)

7.17.2 Versuch zur Synthese von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-ferrocenylethindiybenzol})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat (58)}$ unter Anwendung der Sonogashira-Reaktion mit $\text{Pd(PPh)}_4 / \text{CuI}$ als katalytischem System

Bei Raumtemperatur wird zu einer Lösung von Ethinylferrocen (**25**) (253 mg, 1,2 mmol) in Triethylamin (10 ml) Kupfer(I)iodid (9,5 mg, 0,05 mmol) zugegeben und 15 Minuten bei RT gerührt. Nach Zugabe von $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-iodbenzol})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat (57)}$ (196 mg, 0,4 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (92 mg, 0,08 mmol) wird 20 Stunden bei RT gerührt. Nach Einengen auf ein Drittel des Volumens im Vakuum wird mit Diethylether gefällt. Es werden die Ausgangsverbindungen unverändert zurück erhalten. Ethinylferrocen (**25**): 253 mg (93 %)

7.17.3 Versuch zur Synthese von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-ferrocenylethindiybenzol})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat (58)}$ mit $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 / \text{AsPh}_3$ als katalytischem System bei 40°C

Bei Raumtemperatur wird zu einer Lösung von $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-iodbenzol})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat (57)}$ (95 mg, 0,19 mmol) in Triethylamin (5 ml) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (39 mg, 0,04 mmol) und AsPh_3 (24 mg, 0,08 mmol) zugegeben und 5 Minuten bei RT gerührt. Nach Zugabe von Ethinylferrocen (**25**) (224 mg, 0,8 mmol) in Triethylamin (1 ml) wird 4 Stunden bei 40°C gerührt. Nach Abkühlung auf RT und Einengen auf ein Drittel des Volumens im Vakuum wird mit Diethylether gefällt und der Niederschlag mit Diethylether gewaschen. Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beträgt die Bildung von **58** etwa 60 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, RT): δ [ppm] = 6.64 (d, $J = 6.42$ Hz, 2 H, C_6H_5) 6.45 (t, $J = 6.67$, 2 H, C_6H_5), 6.41 (t, $J = 6.17$ Hz, 1 H, C_6H_5), 5.63 (s, 5 H, RuC_5H_5), 4.60 (pt, $J = 1.89$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.43 (pt, $J = 1.89$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.30 (s, 5 H, C_5H_5).

7.17.4 Versuch zur Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -ferrocenylethindiybenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**58**) mit $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ / AsPh_3 bei RT

Bei Raumtemperatur wird zu einer Lösung von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -iodbenzol)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**57**) (245 mg, 0,5 mmol) in Triethylamin (10 ml) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (98 mg, 0,1 mmol) und AsPh_3 (60 mg, 0,2 mmol) zugegeben und 5 Minuten bei RT gerührt. Nach Zugabe von Ethinylferrocen (**25**) (562 mg, 2,0 mmol) wird 4 1/2 Stunden bei RT gerührt. Nach Einengen auf ein Drittel des Volumens im Vakuum wird mit Diethylether gefällt, und der Niederschlag mit Toluol gewaschen. Es werden die Ausgangsverbindungen unverändert zurück erhalten. (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -iodbenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**57**): 220 mg (91 %)

7.17.5 Versuch zur Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -ferrocenylethindiybenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**58**) unter Anwendung der Stille-Reaktion mit $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ / AsPh_3 als katalytisches System mit einem Überschuss von (**60**)

Bei Raumtemperatur wird zu einer Lösung von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -iodbenzol)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**57**) (105 mg, 0,21 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (6 ml) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (19 mg, 0,02 mmol) und AsPh_3 (22 mg, 0,07 mmol) zugegeben und 5 Minuten bei RT gerührt. Nach Zugabe von Tri-*n*-butylstannylethindiyferocen (**60**) (200 mg, 0,4 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (1,5 ml) wird 23 Stunden bei RT gerührt. Nach Einengen auf ein Drittel des Volumens im Vakuum wird mit Diethylether gefällt, und der Niederschlag mit Diethylether gewaschen. Nach dem ^1H -NMR-Spektrum beträgt die Bildung von **58** etwa 60 %.

^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, RT): δ [ppm] = 6.64 (d, J = 6.42 Hz, 2 H, C_6H_5) 6.45 (t, J = 6.67, 2 H, C_6H_5), 6.41 (t, J = 6.17 Hz, 1 H, C_6H_5), 5.63 (s, 5 H, RuC_5H_5), 4.60 (pt, J = 1.89 Hz, 2 H, C_5H_4), 4.43 (pt, J = 1.89 Hz, 2 H, C_5H_4), 4.30 (s, 5 H, C_5H_5).

7.17.6 Synthese von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-ferrocenylethindiylobenzol})\text{ruthenium(II)-hexafluorophosphat (58)}$ unter Anwendung der Stille-Reaktion mit $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 / \text{AsPh}_3$ als katalytisches System mit einem Unterschuss von (60)

Bei Raumtemperatur werden zu einer Lösung von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-iodbenzol})\text{ruthenium(II)hexafluorophosphat (57)}$ (210 mg, 0,43 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (15 ml) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (38 mg, 0,04 mmol) und AsPh_3 (44 mg, 0,14 mmol) zugegeben und 5 Minuten bei RT gerührt. Nach Zugabe von Tri-*n*-butylstannylethindiylderrocen (60) (210 mg, 0,42 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (3 ml) wird 24 Stunden bei RT gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird in Acetonitril (3 ml) aufgenommen und mit Diethylether gefällt. Der Niederschlag wurde mit Diethylether und Toluol gewaschen. Zur Reinigung wird aus Acetonitril / Diethylether umkristallisiert. Ausbeute 18 mg (7 %) rötlicher Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, RT): δ [ppm] = 6.64 (d, $J = 6.42$ Hz, 2 H, C_6H_5) 6.45 (t, $J = 6.67$, 2 H, C_6H_5), 6.41 (t, $J = 6.17$ Hz, 1 H, C_6H_5), 5.63 (s, 5 H, RuC_5H_5), 4.60 (pt, $J = 1.89$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.43 (pt, $J = 1.89$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.30 (s, 5 H, C_5H_5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, RT): δ [ppm] = 94.1, 89.7, 89.2, 87.8, 87.0, 83.7 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}$), 73.8 (C_5H_4), 72.0 (C_5H_5), 71.8 (C_5H_4), 70.2 (C_5H_4).

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3099, 2930, 2226, 1691, 1530, 1473, 1441, 1273, 1163, 1107, 1052, 1036, 1005, 839, 739, 700, 558, 501, 486.

UV-VIS (CH_3CN): λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] = 298 (11938), 347 (5024), 461 (2870).

UV-VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$] = 305 (21321), 357 (7440), 466 (3645).

7.17.7 Synthese von Tri-*n*-butylstannylethindiylrutenocen (**61**)^[107]

Zur Synthese von Tri-*n*-butylstannylethindiylrutenocen (**61**) wird die Methode zur Darstellung von Tri-*n*-butylstannylethindiylderrocen (**60**) übertragen.

Bei -78°C wird zu einer Lösung von Ethinylruthenocen (1100 mg, 4,3 mmol) in THF (70 ml) ein Überschuss von *n*-BuLi (3,9 ml, 1,6 M in *n*-Hexan, 6,2 mmol) über 30 Minuten zugegeben, anschließend wird weitere 3 Stunden bei -78°C gerührt. Nach Zugabe von Tri-*n*-butylstannylchlorid (1,6 ml, 1,92 g, 5,9 mmol) in THF (5 ml) wird über Nacht auf RT erwärmt. Anschließend wird Diethylether (200 ml) zugegeben und mit Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt als gelbes Öl erhalten. Ausbeute 1520 mg (65 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , RT): δ [ppm] = 4.93 (pt, $J = 1.80$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.57 (s, 5 H, C_5H_5), 4.32 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4) 1.15 (m, 27 H, C_4H_9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6 , RT): δ [ppm] = 107.5 (C_2), 88.5 (C_2), 74.0 (C_5H_4), 71.3 (C_5H_5), 70.4 (C_5H_4), 70.2 (C_5H_4), 29.3 (C_4H_9), 28.2 (C_5H_9) 15.2 (C_4H_9) 11.5 (C_4H_9).

7.17.8 Synthese von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -ruthenocenylethindiylderbenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**59**) unter Anwendung der Stille-Reaktion mit $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ / AsPh_3 als katalytisches System

Bei Raumtemperatur wird zu einer Lösung von (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -iodbenzol)ruthenium(II)-hexafluorophosphat (**57**) (210 mg, 0,43 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (15 ml) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (38 mg, 0,04 mmol) und AsPh_3 (43 mg, 0,14 mmol) zugegeben und 5 Minuten bei RT gerührt. Nach Zugabe von Tri-*n*-butylstannylethindiylderrocen (**61**) (224 mg, 0,42 mmol) in *N,N*-Dimethylformamid (3 ml) wird 24 Stunden bei RT gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird in Acetonitril (3 ml) aufgenommen und mit Diethylether gefällt. Der Niederschlag wurde mit Diethylether und Toluol gewaschen. Zur Reinigung wird aus Acetonitril / Diethylether umkristallisiert. Ausbeute 154 mg (54 %) rotfarbener Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, [D₆] Aceton, RT): δ [ppm] = 6.57 (d, *J* = 6.30 Hz, 2 H, C₆H₅) 6.47 (t, *J* = 6.65, 2 H, C₆H₅), 6.49 (t, *J* = 6.01 Hz, 1 H, C₆H₅), 5.60 (s, 5 H, RuC₅H₅), 4.96 (pt, *J* = 1.80 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.74 (pt, *J* = 1.80 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.67 (s, 5 H, C₅H₅).

¹³C-NMR (100 MHz, [D₆] Aceton, RT): δ [ppm] = 89.6, 89.0, 87.1, 86.9, 83.6 (C₅H₅Ru), 75.7 (C₅H₄), 73.9 (C₅H₅), 73.4 (C₅H₄), 72.1 (C₅H₄).

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3435, 3116, 2929, 2229, 1634, 1531, 1513, 1494, 1450, 1418, 1202, 1162, 1101, 1065, 1028, 999, 838, 755, 702, 620, 558, 489, 430.

UV-VIS (CH₃CN): λ_{max} [nm] (ε) [M⁻¹*cm⁻¹] = 283 (11369), 351 (4688).

UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ε) [M⁻¹*cm⁻¹] = 295 (11430), 354 (5378).

Anal [%]: C₂₃H₁₉Ru₂PF₆ (M = 642 g/mol)*(C₂H₄Cl₂) ber. C 40.50, H 3.13; gef. C 40.43, H 3.30.

7.18 Dikationische Benzolkomplexe

7.18.1 Versuch zur Synthese von (η⁵-Pentamethylcyclopentadienyl)(η⁶-1,3,5-trisferrocenylbenzol)iridium(III)-bis(hexafluorophosphat)

Eine Lösung von η⁵-Pentamethylcyclopentadienyl(trisacetonitril)iridium(III)bis(hexafluorophosphat) (496 mg, 0,86 mmol) in 1,2-Dichlorethan (15 ml) wird mit 1,3,5-Trisferrocenylbenzol (**13**) (630 mg, 1,0 mmol) versetzt und über 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Es wird ein dunkler kristalliner Feststoff abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Die Produkte können nicht identifiziert werden.

7.18.2 Versuch zur Synthese von $(\eta^6\text{-Benzol})(\eta^6\text{-1,3,5-trisferrocenylbenzol})\text{ruthenium(II)-bis(tetrafluoroborat)}$

Zu einer Suspension von Bis[$\eta^6\text{-benzolrutheniumdichlorid}$] (108 mg, 0,5 mmol) in Aceton (8 ml) wird bei RT Silbertetrafluoroborat (279 mg, 1,2 mmol) gegeben, 30 Minuten bei RT gerührt und anschließend filtriert. Zu dem Filtrat wird 1,3,5-Trisferrocenylbenzol (**13**) (315 mg, 0,5 mmol) und Trifluoressigsäure (1 ml) gegeben und 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach Filtration wird ein paramagnetischer grüner Feststoff erhalten.

7.18.3 Versuch der Synthese von $(\eta^6\text{-benzol})(\eta^6\text{-(1,3,-bistruthenocenyl-5-brombenzol)})\text{ruthenium(II)-bis(tetrafluoroborat)}$

Zu einer Suspension von Bis[$\eta^6\text{-benzolrutheniumdichlorid}$] (68 mg, 0,16 mmol) in Aceton (5 ml) wird bei RT Silbertetrafluoroborat (116 mg, 0,5 mmol) gegeben, 30 Minuten bei RT gerührt und anschließend filtriert. Zu dem Filtrat wird 1,3,-Bistruthenocenyl-5-brombenzol (**15**) (185 mg, 0,3 mmol) und Trifluoressigsäure (0,5 ml) gegeben und 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach Filtration wird ein gelber Feststoff und eine rote Lösung erhalten. Bei dem gelben Feststoff handelt es sich um 1,3,-Bistruthenocenyl-5-brombenzol (**15**). Die Ausgangsverbindungen werden unverändert zurück erhalten. 1,3,-Bistruthenocenyl-5-brombenzol (**15**): 148 mg (80 %)

7.19 1,3,5-Tris(1'-5'-pentamethylmetallocen-1-yl)benzol

7.19.1 Versuch zur Synthese von 1,3,5-Tris(1'-5'-pentamethylruthenocen-1-yl)benzol

Zu einer Suspension bei 0°C von Cyclopentadienyllithium (54 mg, 0,75 mmol) in THF (10 ml) wird ZnCl₂*1,5THF (358 mg, 1,5 mmol) gegeben und über eine Stunde auf RT erwärmt. Nach Zugabe von 1,3,5-Triiodbenzol (**10**) (114 mg, 0,25 mmol) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (53 mg, 0,075 mmol) wird 4 Stunden bei RT gerührt. Nach Abkühlung auf 0°C wird Natriumbistrimethylsilylamid (0,75 ml, 1M in THF, 0,75 mmol) zugegeben und 90 Minuten bei 0°C gerührt. Nach Kühlung auf -78°C wird η⁵-Pentamethylcyclopentadienyl(trisacetonitril)ruthenium(II)-hexafluorphosphat (284 mg, 0,61 mmol) zugegeben und über Nacht auf RT erwärmt. Nach Filtration wird säulenchromatographische an Aluminiumoxid (neutral, desaktiviert mit 5 % Wasser) als stationäre Phase und Petrolether 60/70 als Eluens aufgearbeitet. Es wird (**10**) zurück erhalten (82 mg, 72 %), die übrigen Produkte können nicht näher identifiziert werden.

7.19.2 Synthese von 1'-5'-Pentamethyl-1-tri-*n*-butylstannylferrocen (**62**)^{[116][117]}

Bei 0°C wird zu einer Lösung von Tri-*n*-butylstannylcyclopentadien (2,66 g, 7,5 mmol) in THF (100 ml) Natriumbistrimethylsilylamid (8,0 ml, 1M in THF, 8 mmol) zugegeben und 90 Minuten bei 0°C gerührt. Nach Kühlung auf -78°C wird Cp*Fe(tmeda)Cl (6,43 g, 18,75 mmol) zugegeben und 4 Stunden bei -78°C gerührt, anschließend wird über Nacht erwärmt und über Aluminiumoxid (neutral, desaktiviert mit 5 % Wasser) filtriert und mit Petrolether 60/70 gewaschen.

Ausbeute 4,03 g (98%) orangefarbenes Öl.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, RT): δ = [ppm] 4.17 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 3.69 (pt, *J* = 1.8 Hz, 3 H, C₅H₄), 1.58 – 0.86 (m, 27 H, Sn(C₄H₉)) 4.27 (s, 15 H, CH₃).

7.19.3 Versuch zur Synthese von 1,3,5-Tris(1'-5'-pentamethylferrocen-1-yl)benzol unter Anwendung der Stille-Reaktion

Vorlage von 1'-5'-Pentamethyl-1-tri-*n*-butylstannylferrocen (**62**) (3,8 g, 7,0 mmol), 1,3,5-Triiodbenzol (**10**) (1,05 g, 2,3 mmol) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (140 mg, 0,21 mmol) in Dimethylformamid (50 ml) und über Nacht zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung auf RT wird 2N Salzsäure (200 ml) zugegeben und die wässrige Phase mit Petrolether 60/70 extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel F60 als stationäre Phase und Petrolether 60/70 als Eluens. Es wird kein Produkt erhalten. Im Verlauf der Chromatographie bildet sich ein grünes Band in der Chromatographiesäule, das nicht weiter eluiert werden kann.

7.19.4 Versuch zur Synthese von 1,3,5-Tris(1'-5'-pentamethylferrocen-1-yl)benzol unter Anwendung der Negishi-Reaktion

Bei -78°C wird zu einer Lösung von 1'-5'-Pentamethyl-1-tri-*n*-butylstannylferrocen (**60**) (2,60 g, 4,5 mmol) in THF (40 ml) über 30 Minuten im Überschuss *n*-BuLi (4,5 ml, 1,6 M in *n*-Hexan, 7,2 mmol) zugegeben. Nach 30 Minuten wird ZnCl₂*1,5THF (1,60 mg, 6,75 mmol) zugegeben, innerhalb einer Stunde auf -10°C erwärmt anschließend wird 1,3,5-Triiodbenzol (**10**) (683 mg, 1,5 mmol) und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (140 mg, 0,2 mmol) zugegeben und über eine Stunde auf RT erwärmt. Nach Zugabe von Wasser (20 ml) wird mit Petrolether 60/70 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Filtration über Aluminiumoxid (neutral, deaktiviert mit 5 % Wasser) und Petrolether 60/70 als Eluens, wird **10** (605 mg, 89 %) unverändert zurück erhalten. Als weitere Fraktion wird 1'-5'-Pentamethyl-1-tri-*n*-butylstannylferrocen (**62**) (1930 mg, 79 %) erhalten.

7.20 Vorstufen zu dendritischen Chromophoren

7.20.1 1,1'-Bis(tri-*n*-butylstannyl)ferrocen (**63**)^{[187][188]}

Bei RT wird zu einer Lösung von TMEDA (11,1 ml, 74 mmol) in *n*-Hexan (10 ml) *n*-BuLi (47 ml, 1,7 M in *n*-Hexan, 80 mmol) über 30 Minuten zugegeben und weitere 30 Minuten bei RT gerührt. Anschließend wird Ferrocen (5,7 g, 31 mmol, in 250 ml *n*-Hexan) über 60 Minuten bei RT zugegeben und weitere 16 Stunden bei RT gerührt. Nach Entfernung von *n*-Hexan im Vakuum wird der Rückstand in Diethylether (120 ml) aufgenommen und auf 0°C gekühlt. Anschließend erfolgt Zugabe einer Lösung von Tri-*n*-butylstannylchlorid (16,2 g, 13,5 ml, 50 mmol) in Diethylether (90 ml) über 2 Stunden bei 0°C. Nach 16 Stunden wird mit Wasser (10 ml) hydrolysiert, nach Trocknung über MgSO₄ wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral, desaktiviert mit 10% Wasser). Eluiert wird mit Petrolether 60/70. Ausbeute 8,9 g (46 %) orangefarbenes Öl.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 4.25 (pt, *J* = 1.6 Hz, 4 H, C₅H₄), 3.98 (pt, *J* = 1.6 Hz, 4 H, C₅H₄), 1.20 (m, 54 H, C₄H₉).

7.20.2 1-Phenyl-1'-(tri-*n*-butylstannyl)ferrocen (**64**)

Zu einer Lösung von 1,1'-Bis(tri-*n*-butylstannyl)ferrocen (**63**) (3,37 g, 3,1 mmol) in THF (70 ml) wird bei -78°C *n*-BuLi (2,2 ml, 1,6 M in *n*-Hexan, 3,1 mmol) über 10 Minuten zugegeben und weitere 30 Minuten bei -78°C gerührt. Nach Zugabe von ZnCl₂*1,5THF (1,14 g, 4,8 mmol) wird über 1 Stunde auf -20°C erwärmt und anschließend Iodbenzol (647 mg, 353 µl, 3,1 mmol) und Bis(triphenylphosphin)nickel(II)chlorid (143 mg, 0,21 mmol) zugegeben und über 16 Stunden auf RT erwärmt. Nach Einengen auf ein Drittel des Volumens im Vakuum wird mit Petrolether 60/70 (60 ml) extrahiert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

^[187] M. E. Wright, *Organometallics* **1990**, *9*, 853-856

^[188] T. Sammakia, H. A. Latam *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1629-1635

Die Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral, desaktiviert mit 10 % Wasser). Eluiert wird mit Petrolether 60/70. Als erste Fraktion wird tri-*n*-Butylferrocen erhalten, die zweite Fraktion wird von nichtumgesetzten **63** gebildet. Als dritte Fraktion wird das gewünschte Produkt **64** eluiert, als letzte Fraktion wird Phenylferrocen (**1**) erhalten. Ausbeute 788 mg (46 %) orangefarbenes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 7.53 (dd, *J* = 8.31 Hz, *J* = 1.26 Hz, 2 H, C₆H₅), 7.34 (dt, *J* = 7.31 Hz, *J* = 2.0 Hz, 2 H, C₆H₅), 7.24 (tt, *J* = 7.05 Hz, *J* = 1.5 Hz, 1 H, C₆H₅), 4.64 (pt, *J* = 1.7 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.29 (pt, *J* = 1.7 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.22 (pt, *J* = 1.7 Hz, 2 H, C₅H₄), 3.93 (pt, *J* = 1.7 Hz, 2 H, C₅H₄), 1.40 (m, 27 H, C₄H₉).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = 139.2 (C₆H₅), 128.3 (C₆H₅), 126.2 (C₆H₅), 125.9 (C₆H₅), 85.2 (C₅H₄), 75.6 (C₅H₄), 73.0 (C₅H₄), 69.3 (C₅H₄), 68.9 (C₅H₄), 66.4 (C₅H₄), 29.1 (C₄H₉), 27.4 (C₄H₉), 13.7 (C₄H₉), 10.2 (C₄H₉).

¹¹⁹Sn-NMR (150 MHz, CDCl₃, RT): δ [ppm] = -19.3 (Sn).

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3088, 3065, 3029, 2955, 2926, 2870, 2852, 1603, 1414, 1453, 1417, 1376, 1279, 1183, 1137, 1072, 1028, 961, 888, 825, 762, 693.

UV-VIS (CH₃CN): λ_{max} [nm] (ε) [M⁻¹*cm⁻¹] = 240 (12482), 279 (8413), 449 (106).

UV-VIS (*n*-Hexan): λ_{max} [nm] (ε) [M⁻¹*cm⁻¹] = 240 (14417), 279 (8220), 448 (110).

MS (EI): [*m/z* (%)] 552 (54) [M⁺].

Anal [%]: C₂₈H₄₀SnFe (M = 551 g/mol) ber. C 60.85, H 7.30; gef. C 61.18, H 7.23.

7.21 Bisferrocenylcycloheptatrien (CHT)

Ferrocenyllithium (1,53 g, 8 mmol) wird in Diethylether (20 ml) suspendiert und auf -20°C gekühlt. Zu dieser Suspension wird in der Kälte [Ferrocenylcycloheptatrienylium]-hexafluorophosphat (750 mg, 2 mmol) in kleinen Portionen über 15 Minuten zugegeben und 20 Minuten in der Kälte gerührt, dabei färbt sich die Lösung dunkelbraun. Bei Raumtemperatur wird weitere 3 Stunden gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird mit *n*-Hexan extrahiert. Die Hexanphase wird auf ein Fünftel des Volumens im Vakuum eingengt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (neutral, desaktiviert mit 5 % Wasser) als stationäre Phase und Petrolether 60/70 als Eluens. Ausbeute 353 mg (38 %), rotes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , RT) (1,4-Bisferrocenylcyclohepta-2,4,6-trien): δ [ppm] = 6.91 (d, $J = 6.0$ Hz, 1 H, H-5), 6.55 (d, $J = 9.5$ Hz, 1 H, H-3), 6.17 (dd, $J = 6.0$ Hz, $J = 9.1$ Hz, 1 H, H-6), 5.66 (dd, $J = 5.7$ Hz, 1 H, H-2), 5.60 (dd, $J = 5.7$ Hz, 1 H, H-7), 4.12 (pt, 4 H, C_5H_4), 4.10 (s, 5 H, C_5H_4), 4.02 (pt, 4 H, C_5H_4), 3.99 (s, 5 H, C_5H_4), 2.90 (t, 1 H, H-1).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , RT) (1,3-Bisferrocenylcyclohepta-2,4,6-trien): δ [ppm] = 6.24 (dd, 1 H, H-5), 6.15 (m, 2 H, H-4,6), 5.75 (d, $J = 5.6$ Hz, 1 H, H-2), 5.56 (dd, $J = 5.6$, $J = 9.1$ Hz, 1 H, H-7), 4.16 (pt, 4 H, C_5H_4), 4.05 (pt, 4 H, C_5H_4), 4.04 (s, 5 H, C_5H_5), 3.95 (s, 5 H, C_5H_5), 2.75 (t, 1 H, H-1).

7.22 Bisferrocenylcycloheptatrienylium-hexafluorophosphat (TROP)

Unter Rühren wird Bisferrocenylcycloheptatrien (CHT) (289 mg, 0,63 mmol) in Dichlormethan (20 ml) vorgelegt und tropfenweise Trityliumhexafluorophosphat (241 mg, 0,62 mmol) in Dichlormethan (10 ml) zugegeben, dabei färbt sich die vorher rote Lösung grünblau. Die Lösung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird durch Zugabe von Diethylether als dunkelgrüne Kristalle ausgefällt, abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Ausbeute 94 mg (25 %) grün-farbener Feststoff.

¹H-NMR (500 MHz, [D₆] Aceton, RT) ([1,4-Bisferrocenylcycloheptatrienylium]-hexafluorophosphat): δ [ppm] = 8.30 (s, 2 H, C₇H₅), 8.37 (d, *J* = 10.1 Hz, 2 H, C₇H₅), 8.10 (t, *J* = 10.1 Hz, 1 H, C₇H₅), 5.38 (pt, 4 H, C₅H₄), 5.23 (pt, 4 H C₅H₄'), 4.36 (s, 10 H C₅H₅).

¹H-NMR (500 MHz, [D₆] Aceton, RT) ([1,3-Bisferrocenylcycloheptatrienylium]-hexafluorophosphat): δ [ppm] = 8.20 (m, 4 H, C₇H₇), 5.50 (pt, 4 H), 5.27 (pt, 4 H, C₅H₄), 4.39 (s, 10 H, C₅H₅).

8 Anhang

8.1 Verwendete Geräte in HRS-Experimenten

8.1.1 Verwendete Geräte im Nanosekunden HRS-Experiment

- Nd:YAG-Laser, Infinity 40-100 der Firma Coherent GmbH
λ=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 Stanford 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

8.1.2 Verwendete Geräte im Femtosekunden HRS-Experiment

- Ti³⁺: Saphir Laser, Tsunami der Firma Spectra Physics
- All-Line Argonion Laser, Modell 2980 der Firma Spectra Physics
- Signalgenerator, Modell SMG der Firms Rohde & Schwarz
- Lock-in Detektor, Modell RS830 der Firma Stanford Research System
- Photomultiplier, Modell XP 2020Q der Firma Philips

8.2 Sicherheitsdaten

Substanz	R/S-Sätze	Gefahrensymbol
Aceton	R:11 S:9-16-23.2-33	F
Acetonitril	R:11-23/24/25 S:16-27-44	F, T
Benzol	R:45.2-11-23/24/25-48-53 S:53-16-29-44	F, T
Brombenzol	R:10-38-51/53 S:61	Xi, N
<i>n</i> -Butyllithium	R:11-14-17-23/24/25 S:16-26-36/37/39-44	F, T, C
<i>t</i> -Butyllithium	R:11-14/15-17-34-48/20 S:6.1-7/9-26-33-36/37/39-45	F, C, Xn
Chlorbenzol	R:20/21/22-51/53 S:28.1-61	Xn, N
Chloroform	R:23/24/25 S:36/37	Xn
1,4-Dibrombenzol	R:36/37/38 S:-	Xi
Dichlormethan	R:40 S:23.2-24/25-36/37	Xn
Dicyclopentadien	R:11-20/22-36/37/38-51/53 S:36/37-61	F, Xn
Diethylether	R:12-19 S:9-16-29-33	F+
1,4-Diiodbenzol	-	-
1,3Diiodbenzol	-	-
Dimethylformamid	R:61-20/21-36 S:53-45	T
Dimethylsulfoxid	R:36/38 S:26	Xi

Ethanol	R:11 S:7-16	F
Ferrocen	R:22-52/53 S:61	Xn, N
<i>n</i> -Hexan	R:11-48-20 S:9-16-24/25-29-51	F, Xn
Kalium	R:14/15-34 S:5.3-8-43.7-45	F, C
Kaliumcarbonat	R:22-36/37/38 S:22-26	Xn
Kaliumhydroxid	R:35 S:26-37/39-45	C
Kaliumpermanganat	R:8-22-50/53 S:60-61	O, Xn, N
Kalium- <i>tert.</i> -butylat	R:11-14-22-35 S:8-16-26-36/37/39-43.3-45	F, C
Kupfer(I)bromid	R:22 S:22	Xn
Natrium	R:14/15-34 S:5.3-8-43.7-45	F, C
Natriumhydrid		
Natriumhydroxid	R:35 S:26-37/39-45	C
Nitromethan	R:5-10-22 S:41	Xn
<i>n</i> -Heptan	R:11-38-50/53-65-67 S:9-16-29-33-60-61-62	F, Xn
<i>n</i> -Hexan	R:11-38-48/20-51/53-62-65-67 S:9-16-33-36/37-61-62	F, Xn, N
Petrolether 30/50	R: 12-65 S:9-16-23.2-24-33-62	F+, Xn
Petrolether 60/70	R:11-52/53-65 S:9-16-23.2-24-33-62	F, Xn

Petrolether 70/90	R:11-65 S: 9-16-23.2-24-33-62	F, Xn
<i>n</i> -Pentan	R:11 S:9-16-29-33	F
Phosphorylchlorid	R:14-22-26-35-48/23 S:7/8-26-36/37/39-45	T+, C
Rutheniumchloridtrihydrat	R:22-34 S:26-36/37/39-45	C
Schwefelsäure	R:35 S:26-30-45	C
Tetrahydrofuran	R:11-19-36/37 S:16-29-33	F, Xi
Thionylchlorid	R:14-20/22-29-35 S:26-36/37/39-45	C
Tributylzinnchlorid	R:21-25-36/38-48/23/25 S:35-36/37/39-45	T
Toluol	R:11-20 S:16-29-33	F, Xi
1,3,5-Tribrombenzol	-	-
Triethylamin	R:11-20/21/22-35 S:3-16-26-29-36/37/39-45	F, C
Tritylhexafluorophosphat	R:34 S:26-36/37/39-45	C
Tropyliumhexafluorophosphat	R:34 S:26-36/37/39-45	C
Zinkchlorid	R:22-36/37/38 S:26	Xn

8.3 Spektren

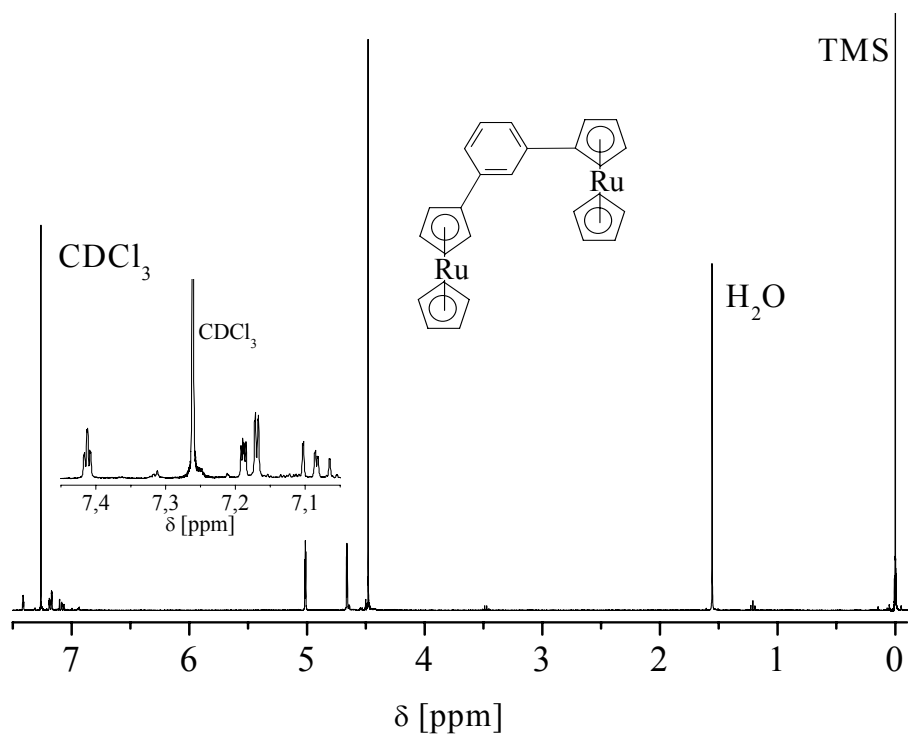


Abbildung 8.1: ¹H-NMR von **6** (400 MHz, CDCl₃/TMS, RT)

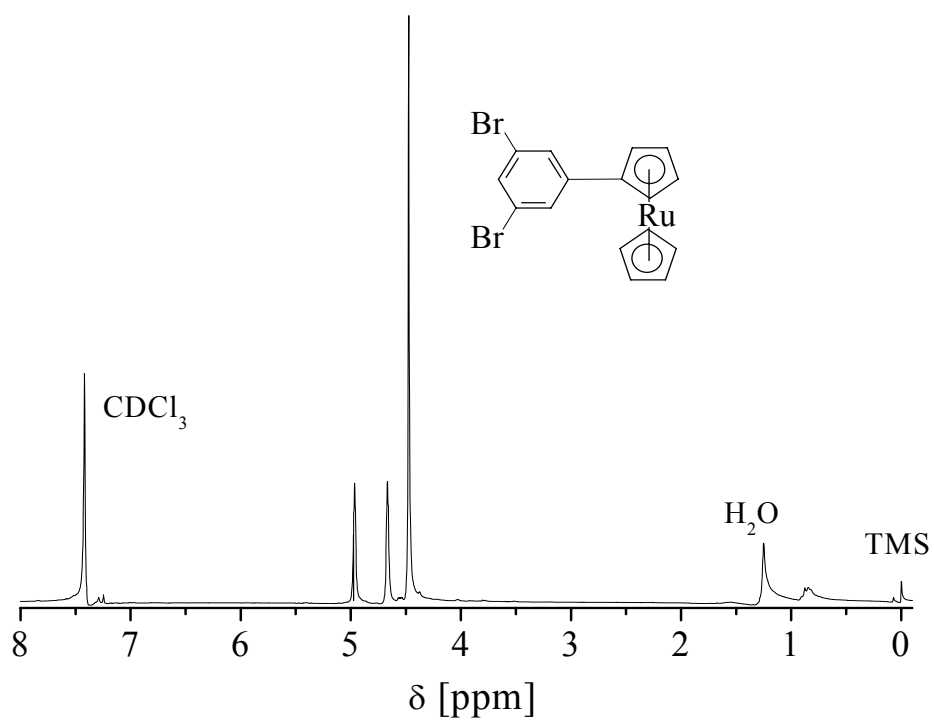


Abbildung 8.2: ¹H-NMR von (**14**) (200 MHz, CDCl₃/TMS, RT)

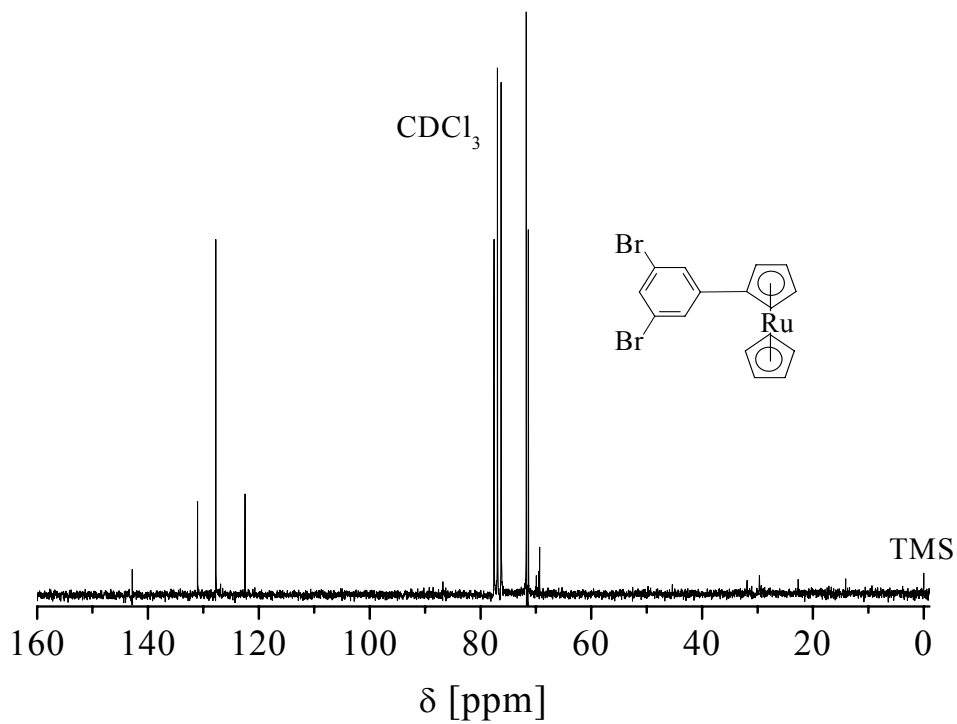


Abbildung 8.3: $^{13}\text{C-NMR}$ von **14** (50 MHz, CDCl_3/TMS , RT)

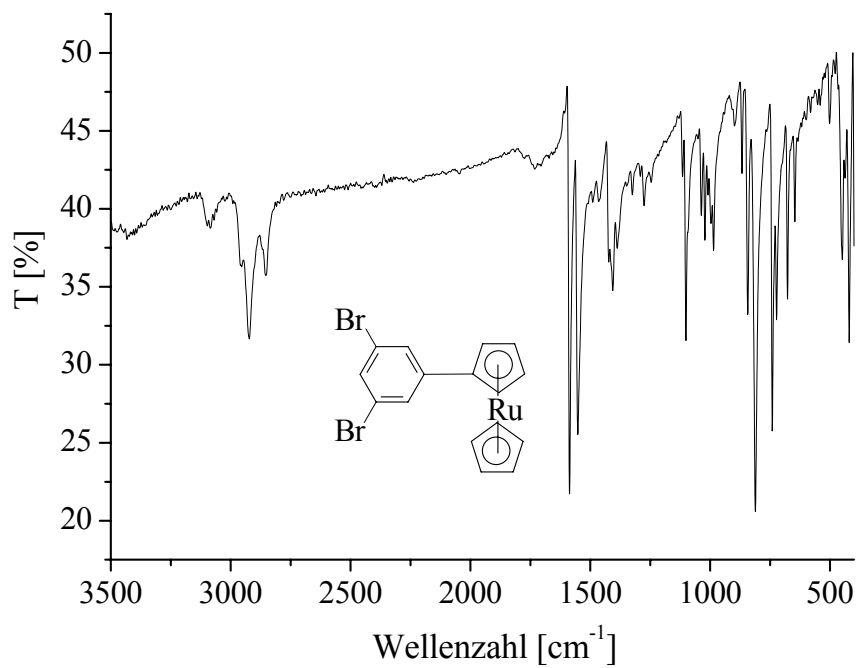


Abbildung 8.4: IR-Spektrum von **14** (KBr-Pressling)

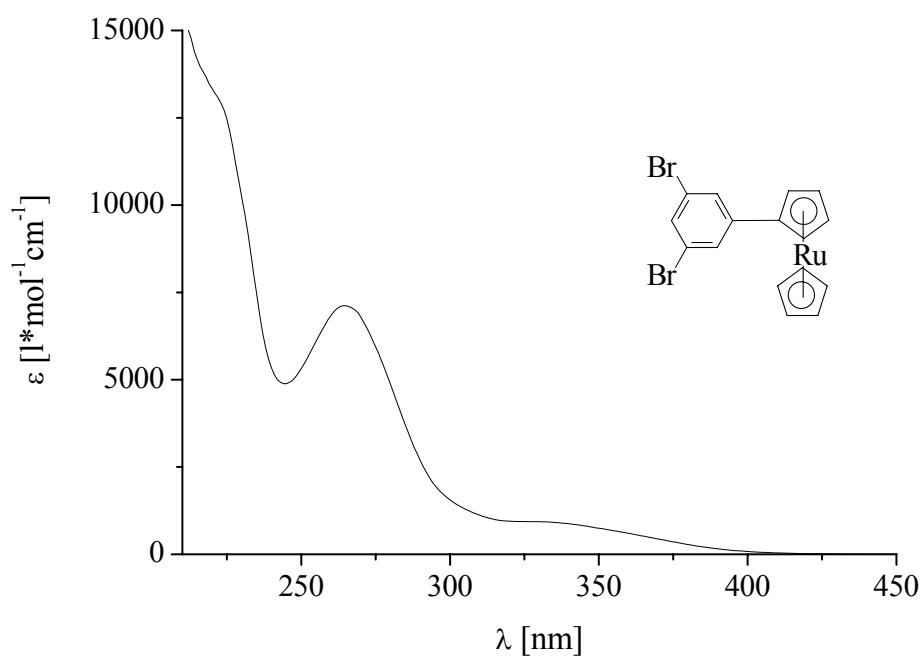


Abbildung 8.5: UV-vis-Spektrum von **14** in THF

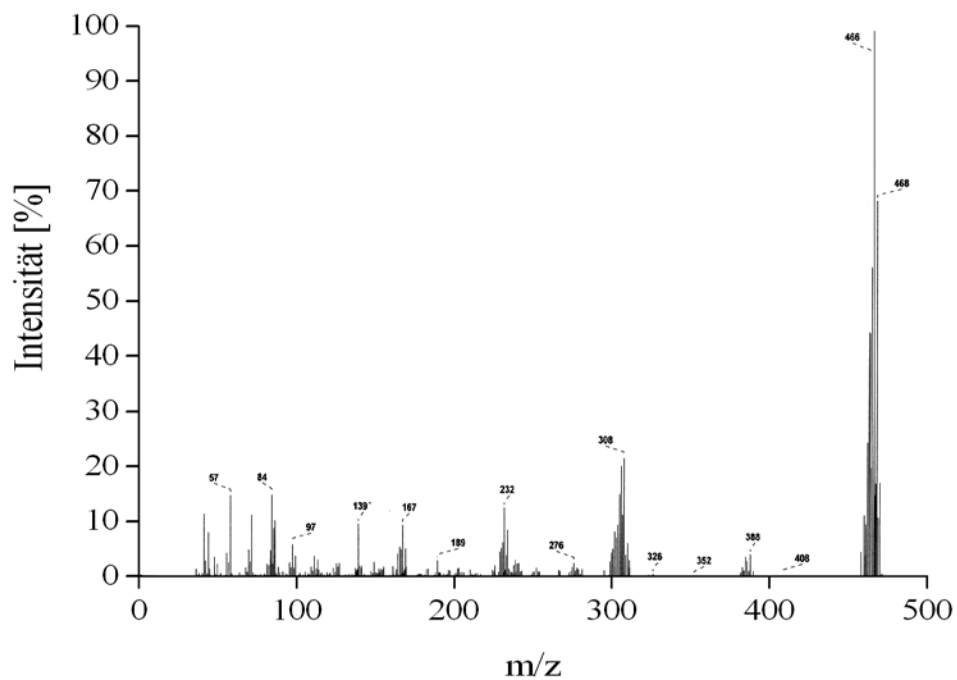


Abbildung 8.6: EI-Massenspektrum von **14**

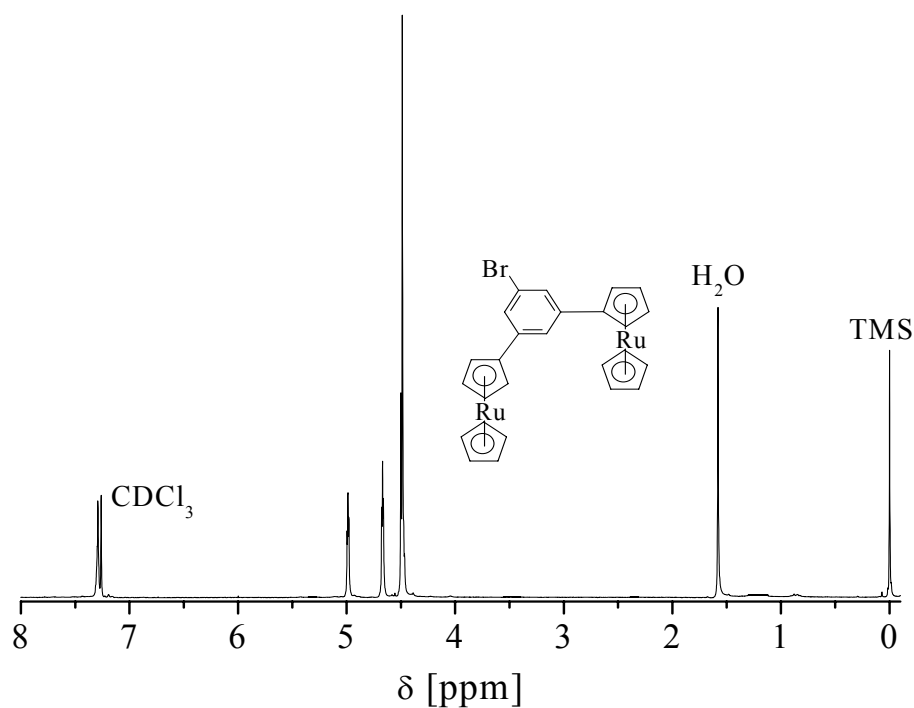


Abbildung 8.7: ^1H -NMR von **15** (200 MHz, CDCl_3 , RT)

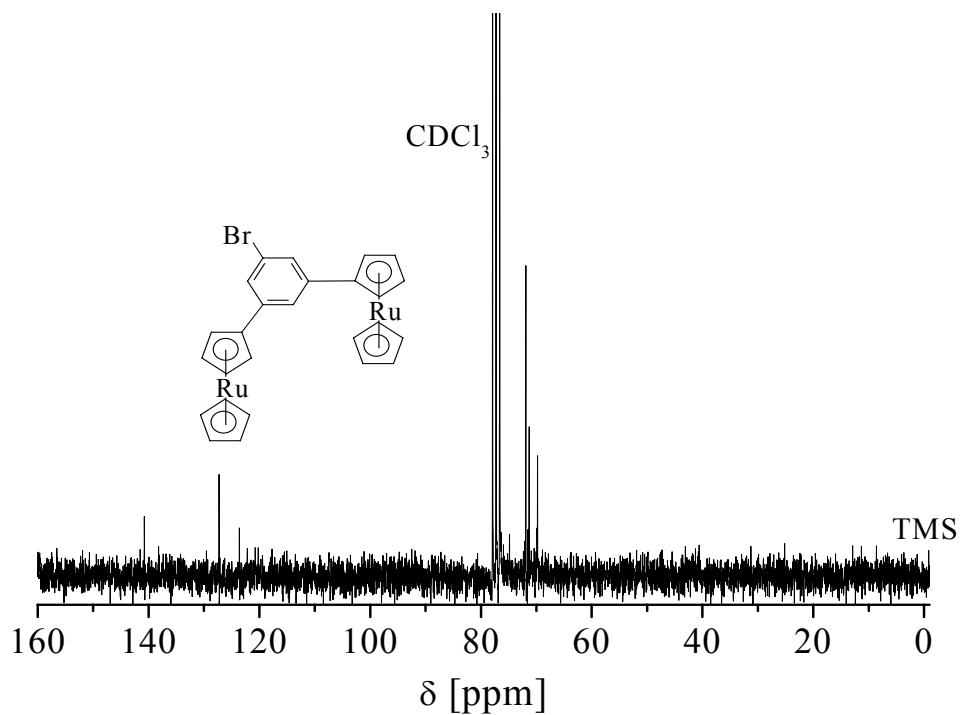


Abbildung 8.8: ^{13}C -NMR von **15** (50 MHz, CDCl_3 , RT/TMS)

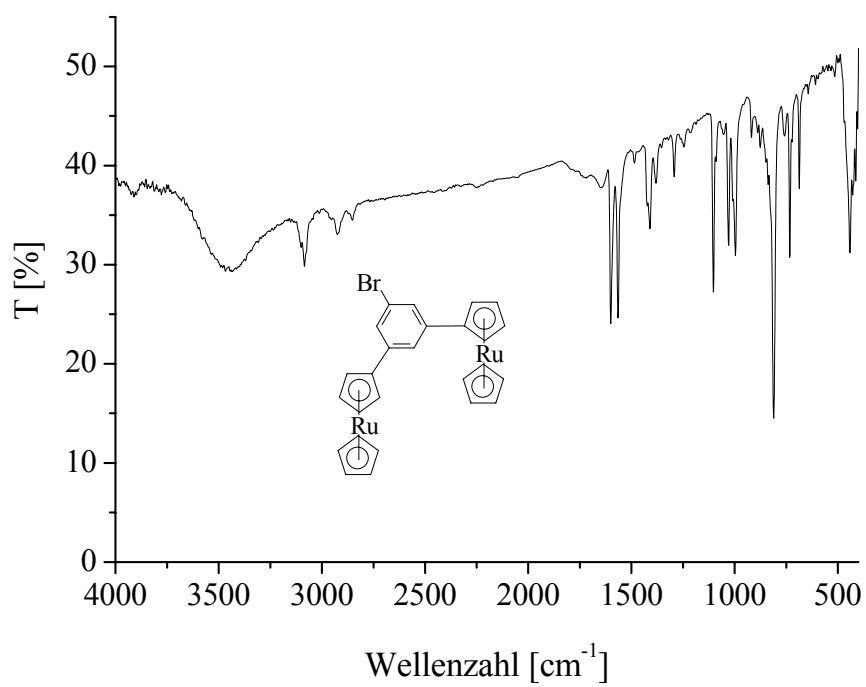


Abbildung 8.9: IR-Spektrum von **15** (KBr-Pressling)

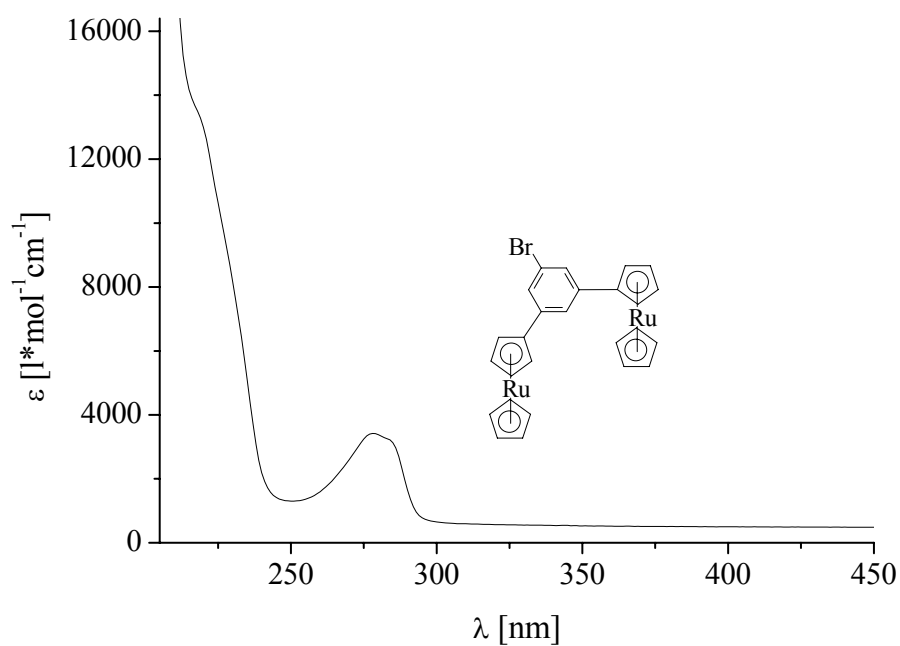


Abbildung 8.10: UV-vis-Spektrum von **15** in THF

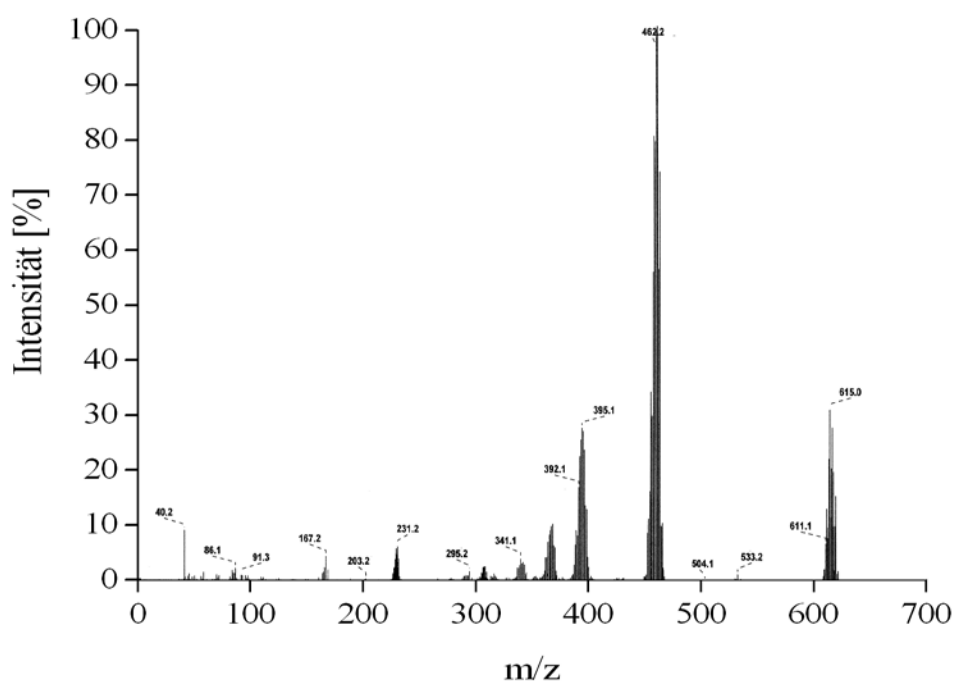


Abbildung 8.11: EI-Massenspektrum von **15**

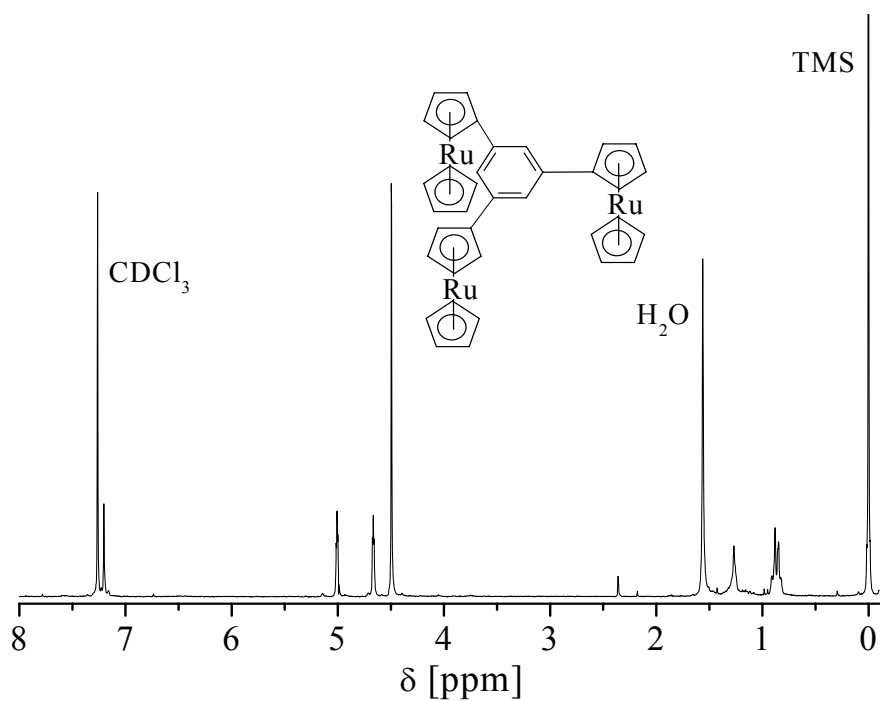


Abbildung 8.12: ¹H-NMR von **16** (200 MHz, CDCl₃/TMS, RT)

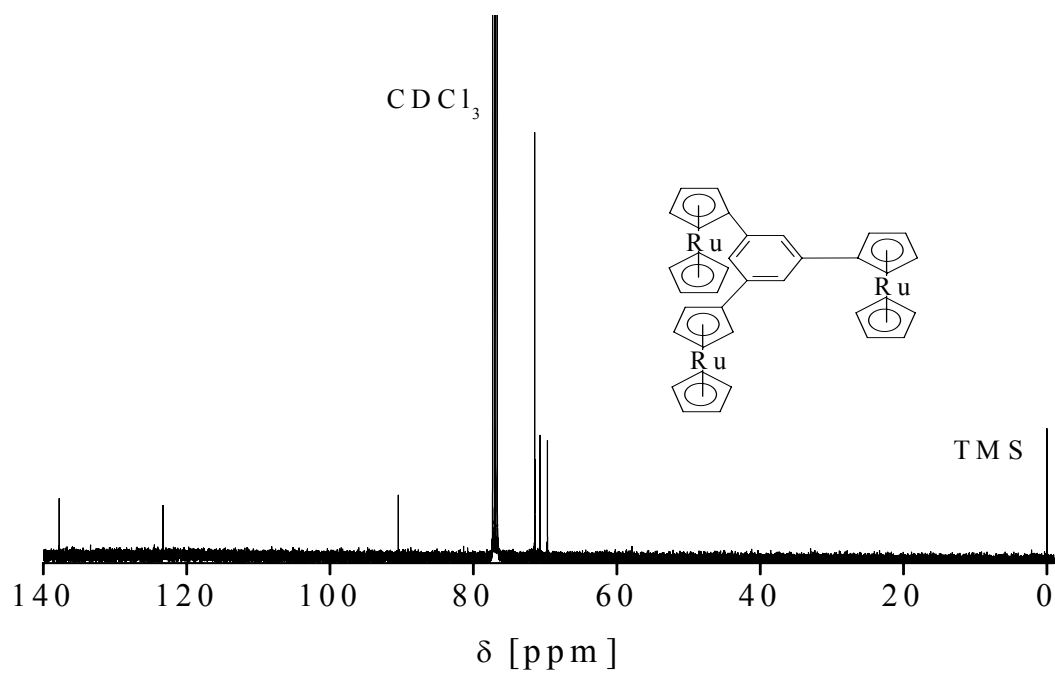


Abbildung 8.13: ^{13}C -NMR von **16** (100 MHz, CDCl_3/TMS , RT)

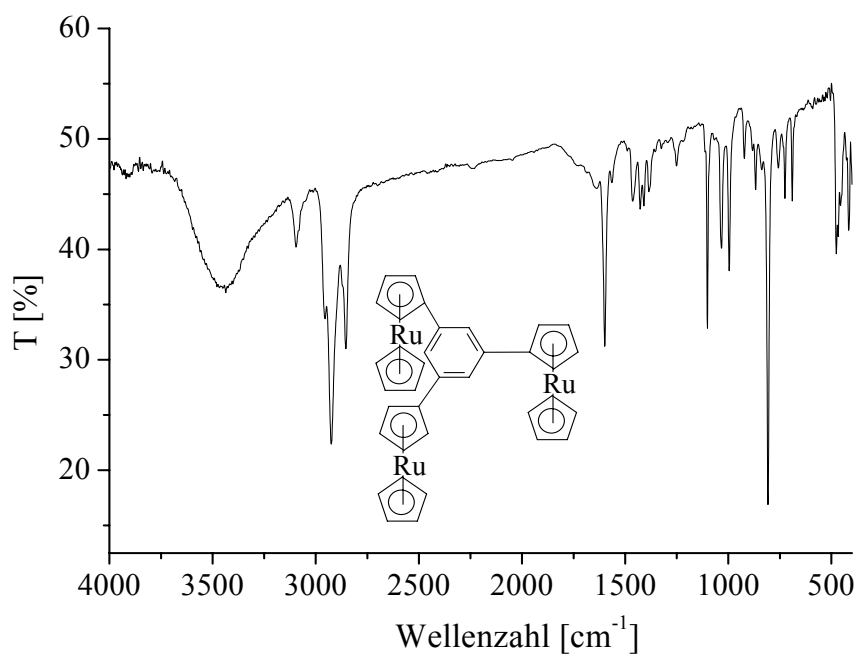


Abbildung 8.14: IR-Spektrum von **16** (KBr-Pressling)

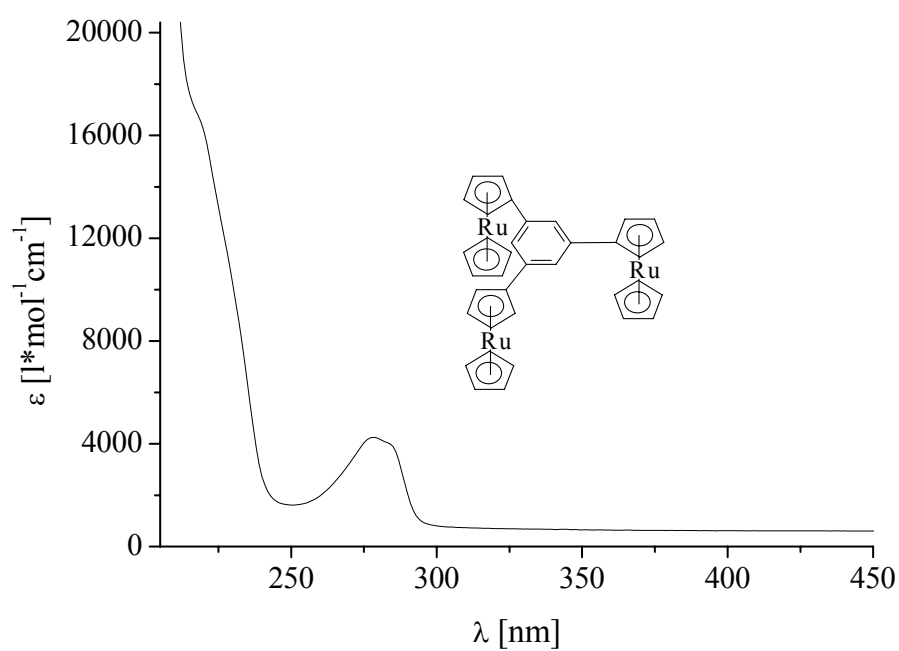


Abbildung 8.15: UV-vis-Spektrum von **16** in THF

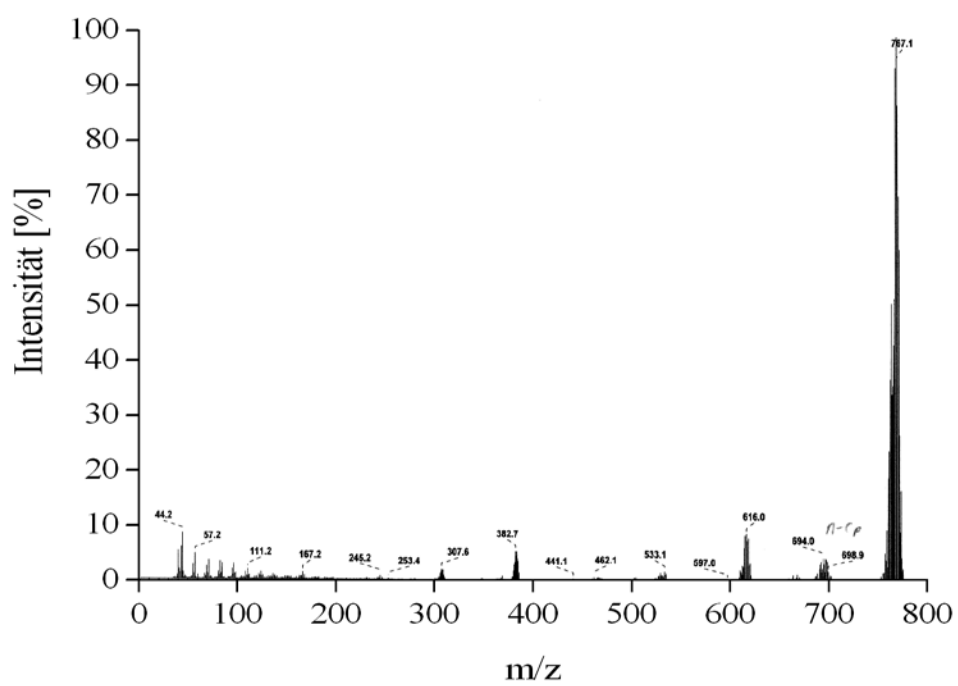


Abbildung 8.16: EI-Massenspektrum von **16**

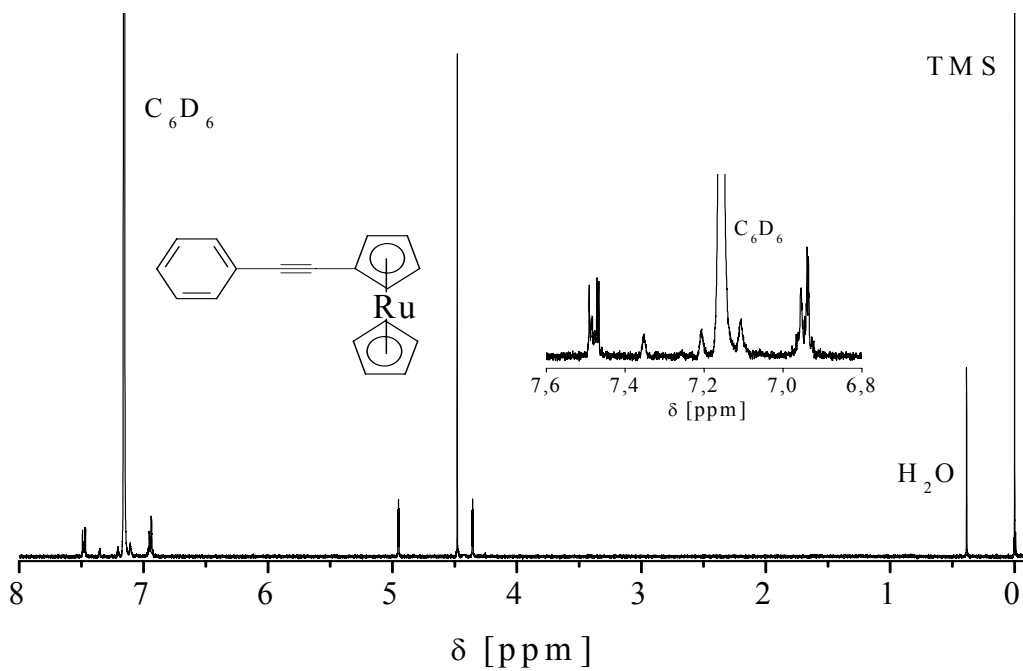


Abbildung 8.17: $^1\text{H-NMR}$ von **31** (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$, RT)

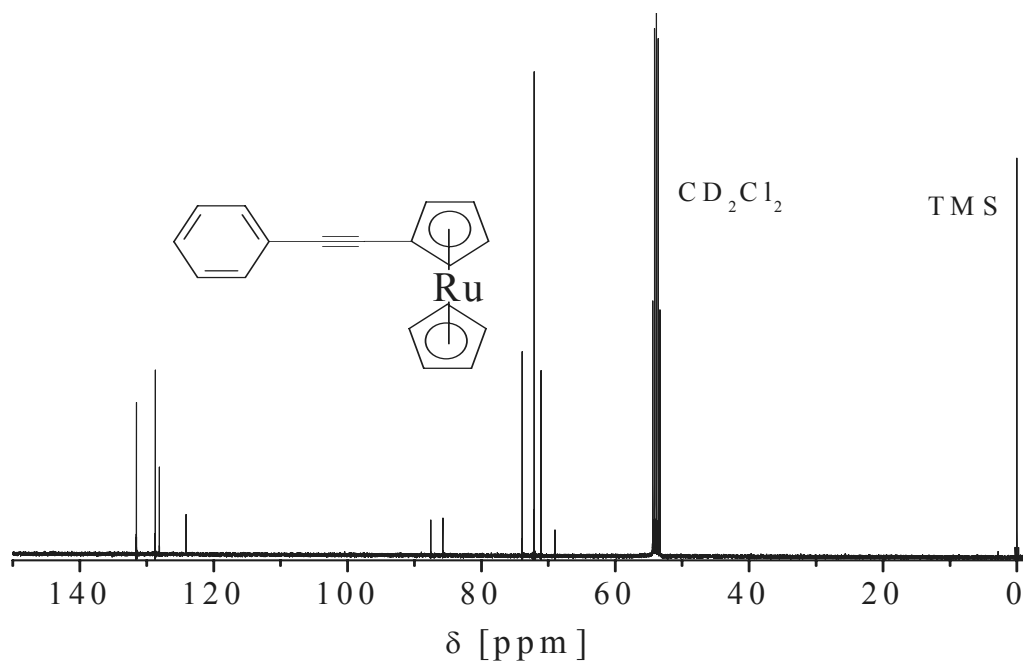


Abbildung 8.18: $^1\text{H-NMR}$ von **31** (100 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$, RT)

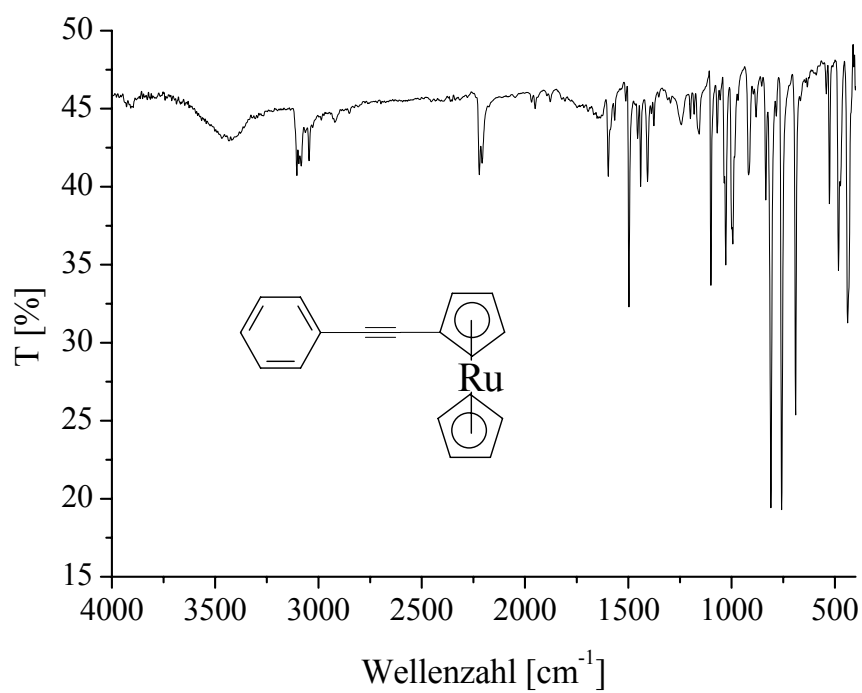


Abbildung 8.19: IR-Spektrum von **31** (KBr-Pressling)

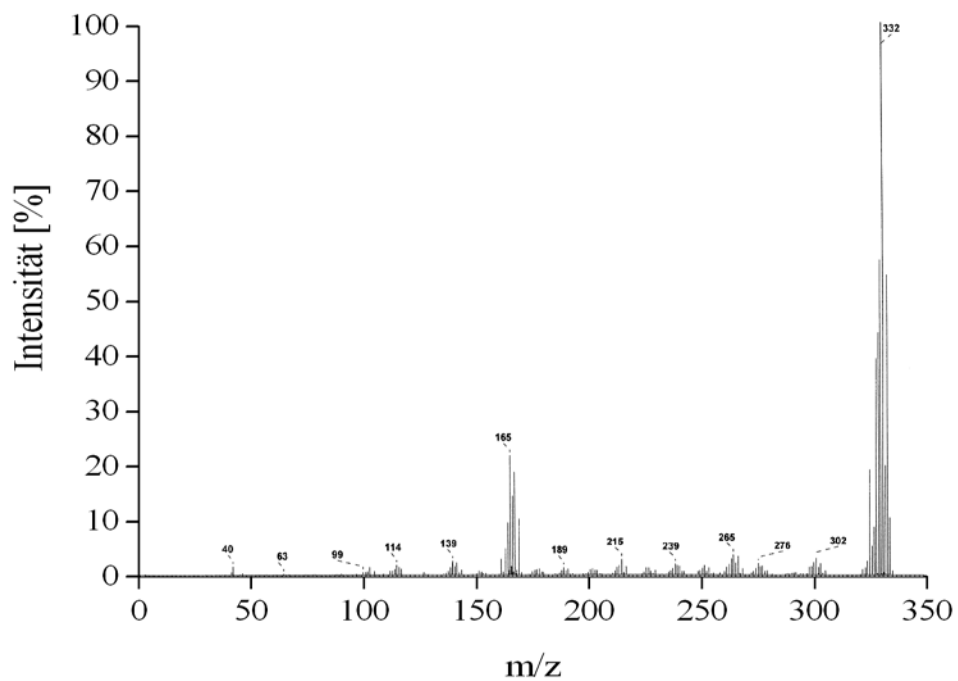


Abbildung 8.20: EI-Massenspektrum von **31**

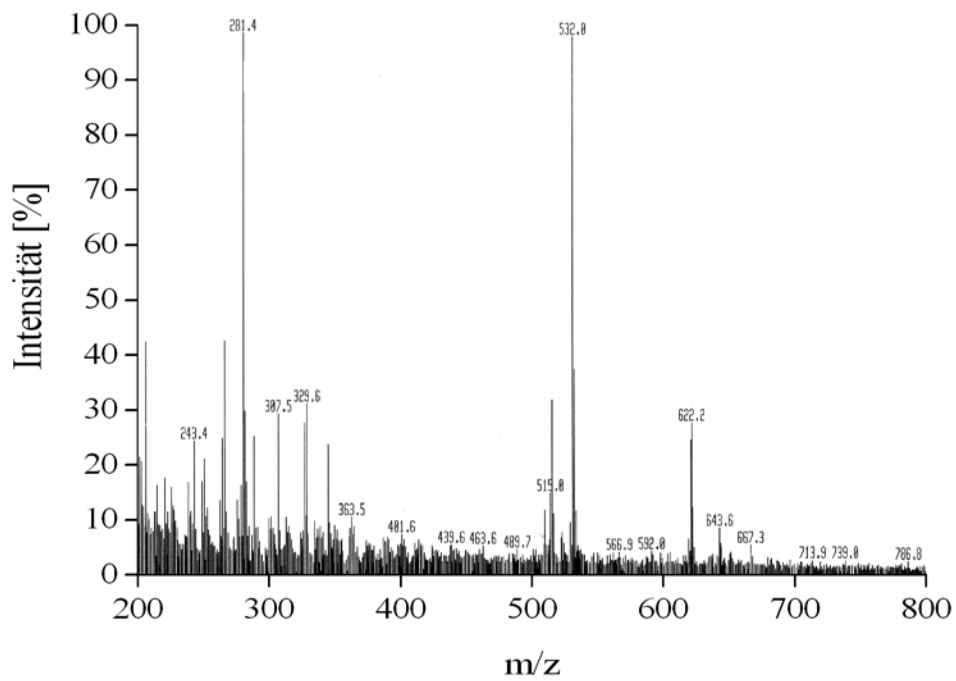


Abbildung 8.21: FAB-Massenspektrum von 39

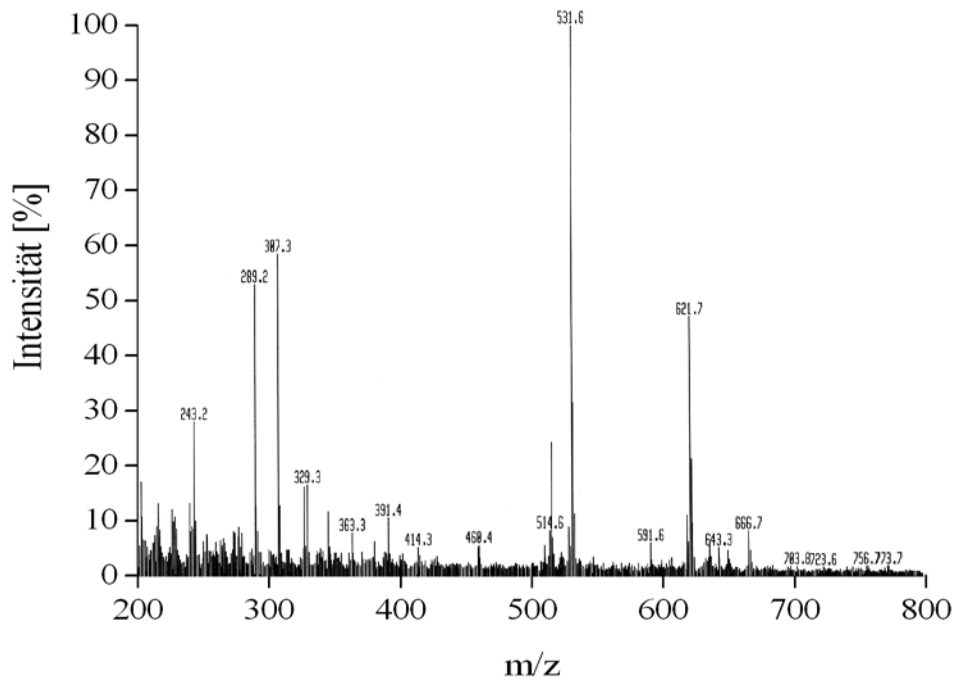


Abbildung 8.22: FAB-Massenspektrum der *m*-Nitrobenzylalkohl-Matrix

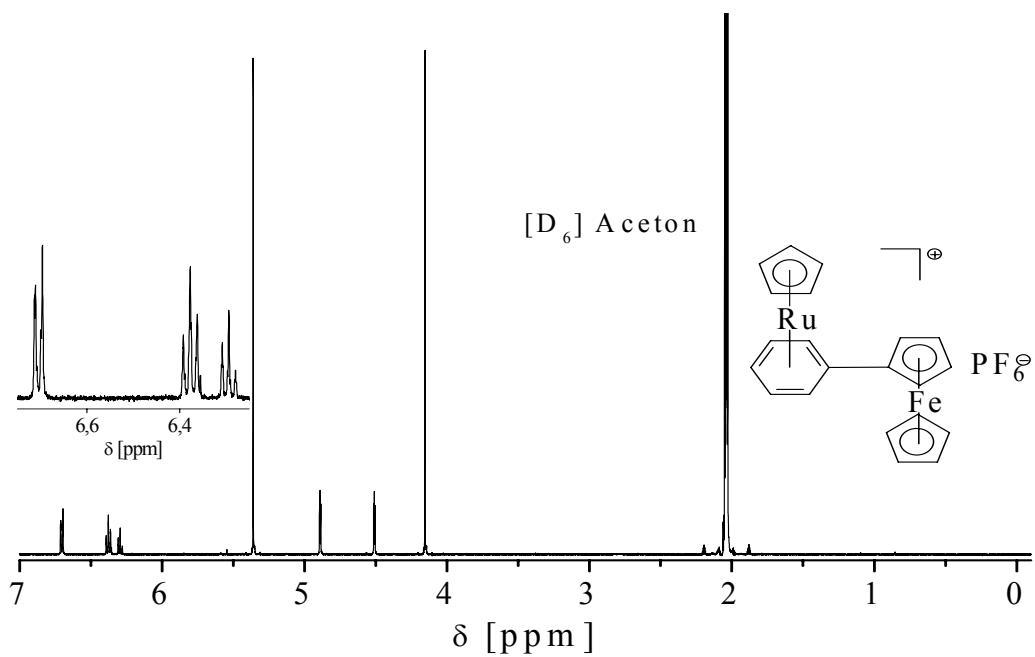


Abbildung 8.23: ¹H-NMR von **41** (400 MHz, [D₆] Aceton, RT)

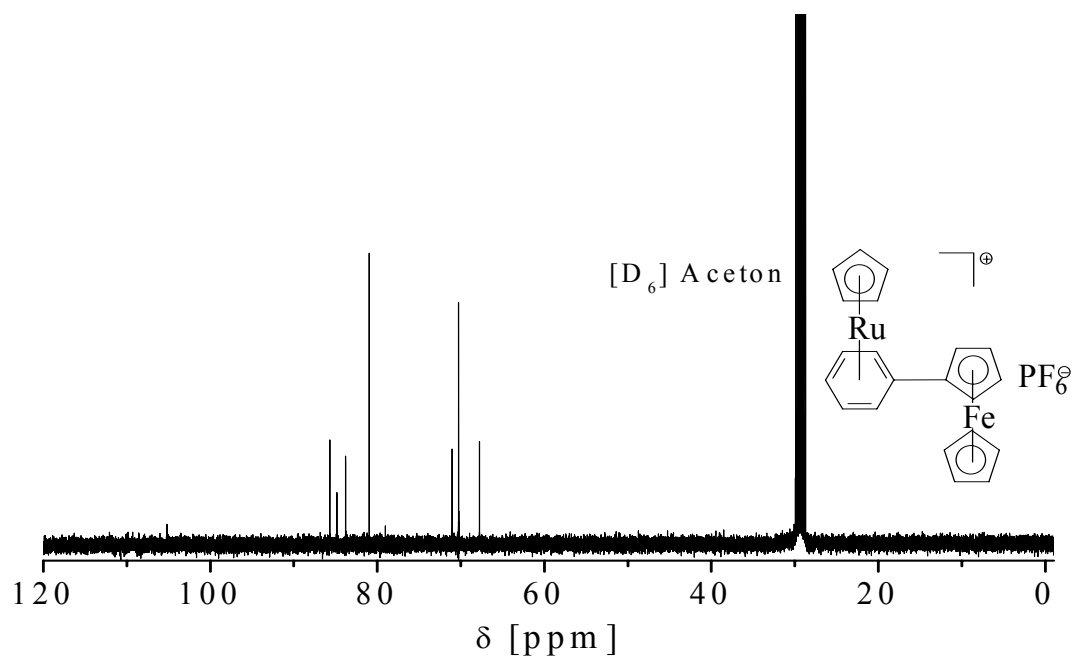


Abbildung 8.24: ¹³C-NMR von **41** (100 MHz, [D₆] Aceton, RT)

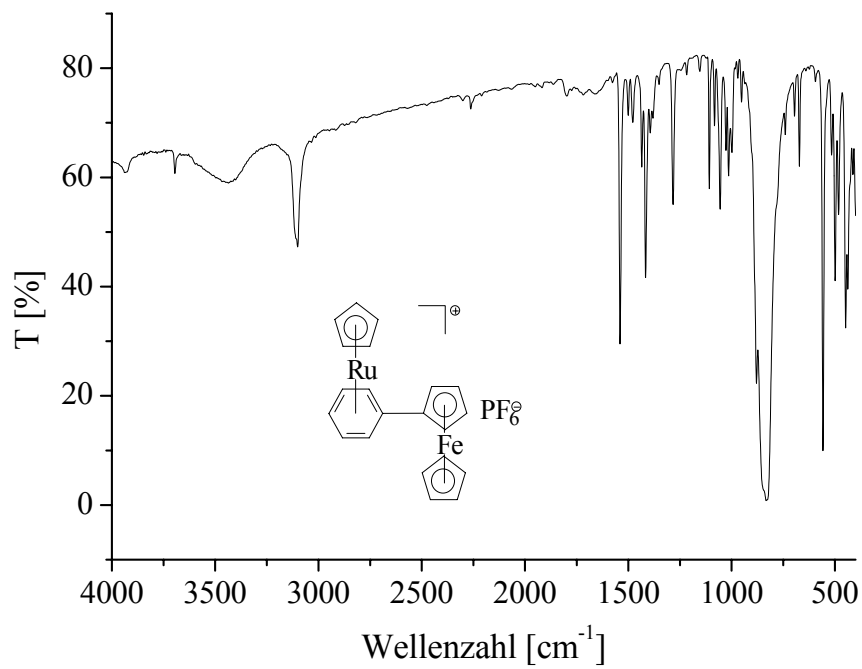


Abbildung 8.25: IR-Spektrum von **41** (KBr-Pressling)

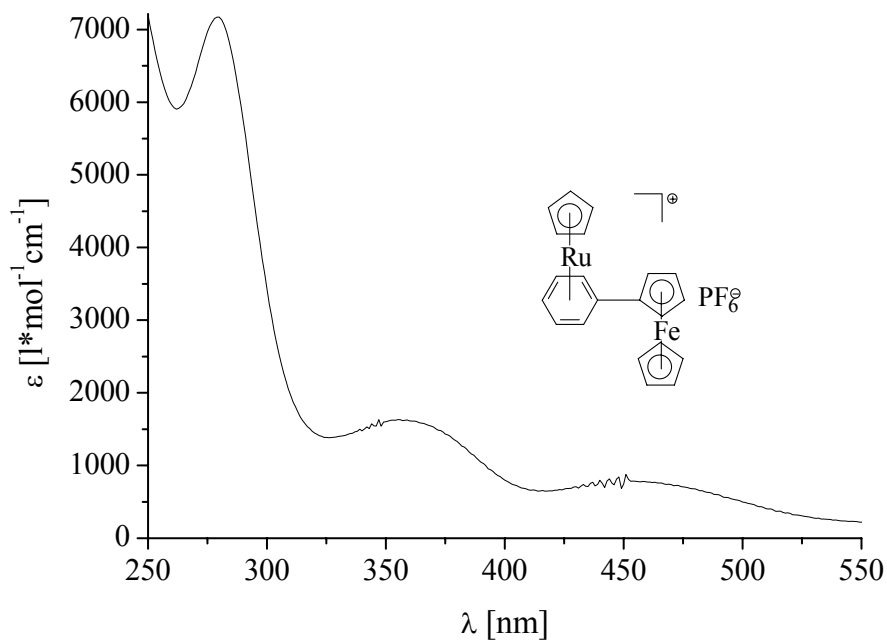


Abbildung 8.26: UV-vis-Spektrum von **41** in Dichlormethan

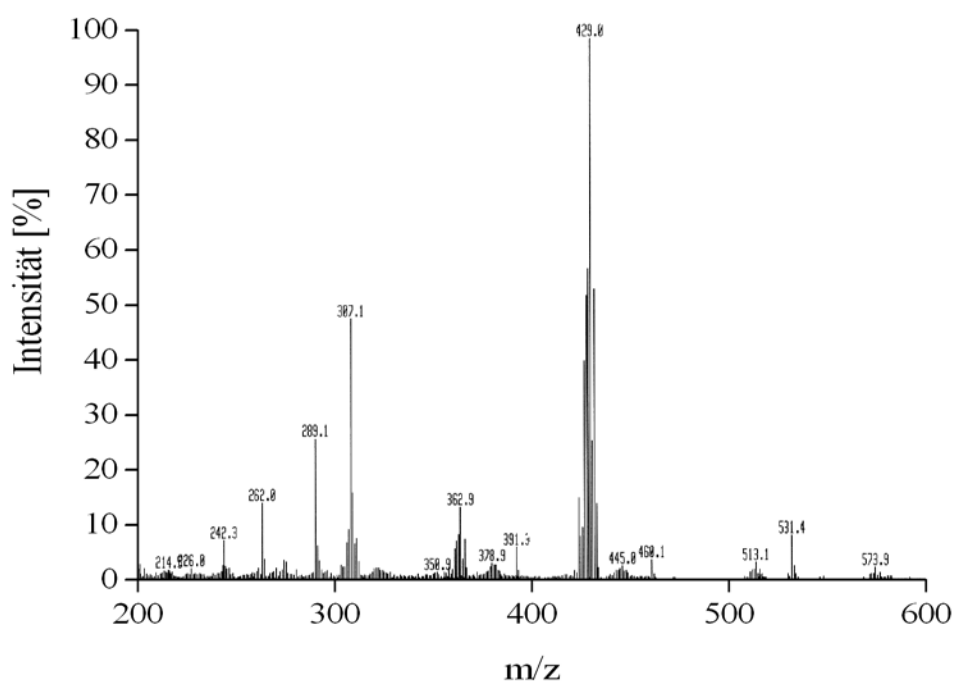


Abbildung 8.27: FAB-Massenspektrum von **41**, Matrix siehe Abbildung 8.22

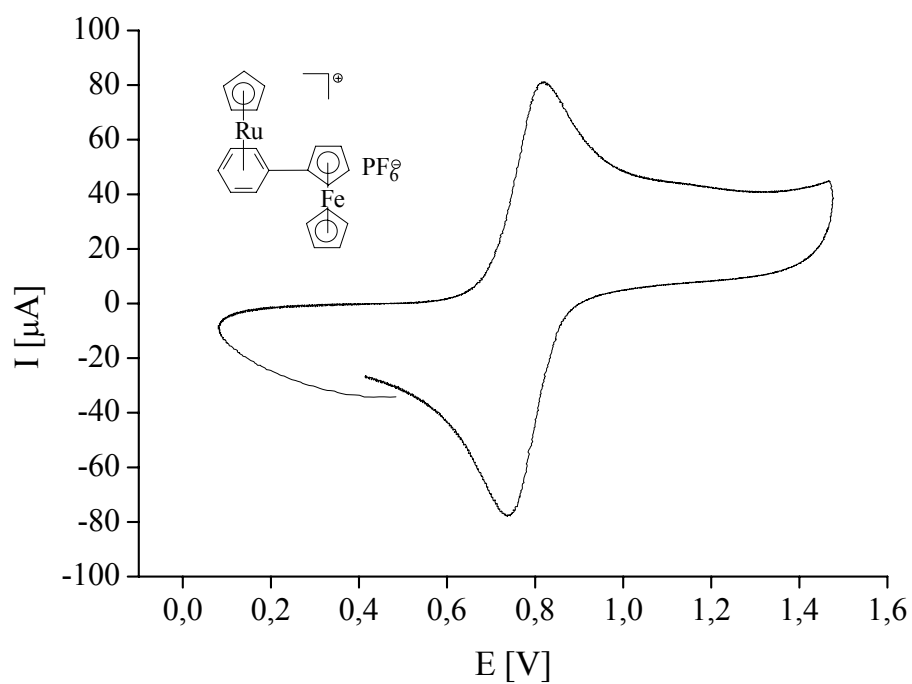


Abbildung 8.28: Cyclovoltammogramm von **41** mit Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s

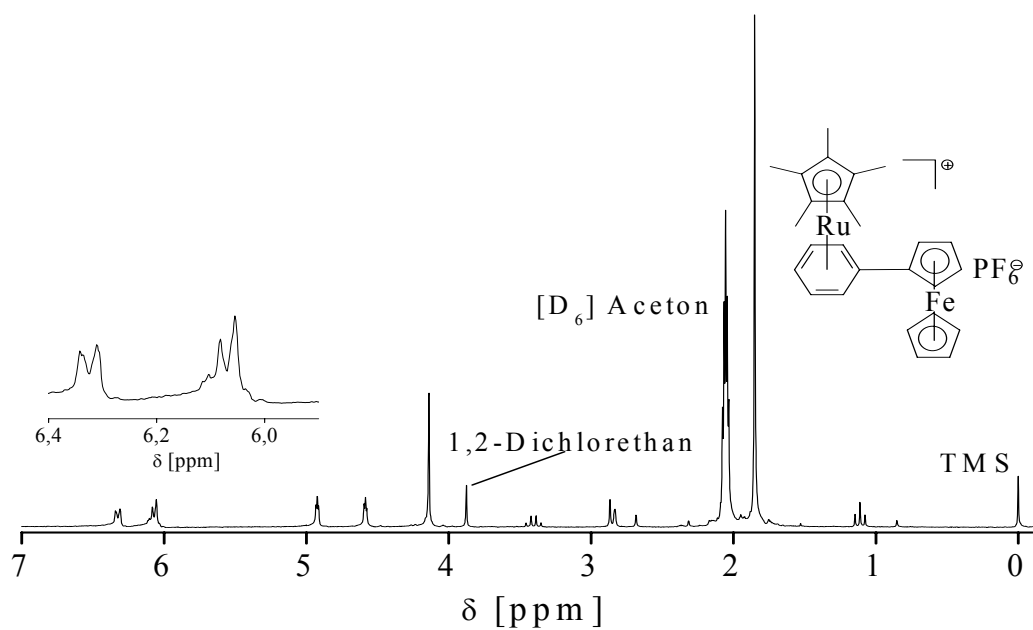


Abbildung 8.29: $^1\text{H-NMR}$ von **42** (200 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton/TMS, RT)

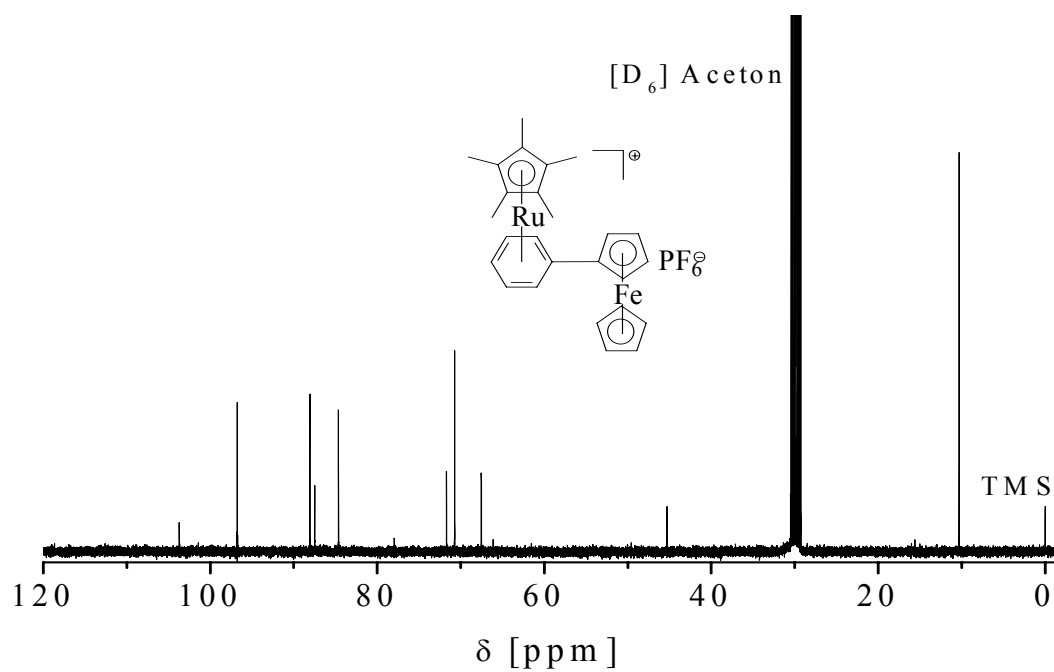


Abbildung 8.30: $^{13}\text{C-NMR}$ von **42** (100 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton/TMS, RT)

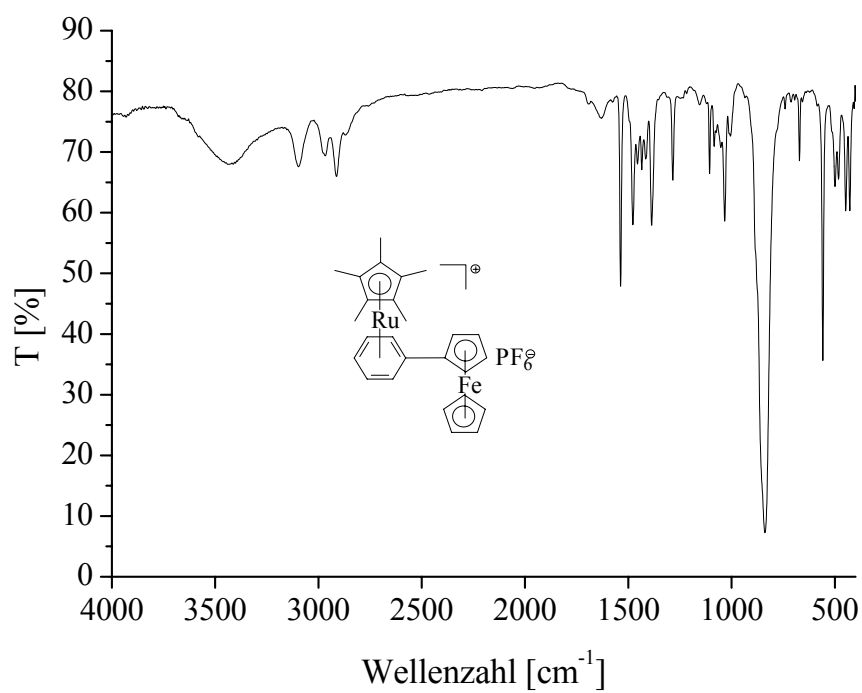


Abbildung 8.31: IR-Spektrum von **42** (KBr-Pressling)

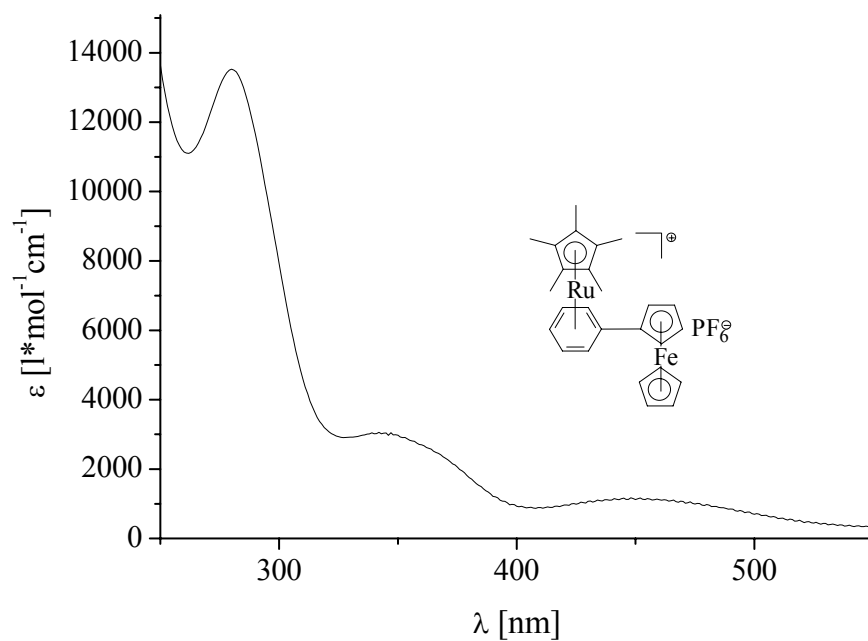


Abbildung 8.32: UV-vis-Spektrum von **42** in Dichlormethan

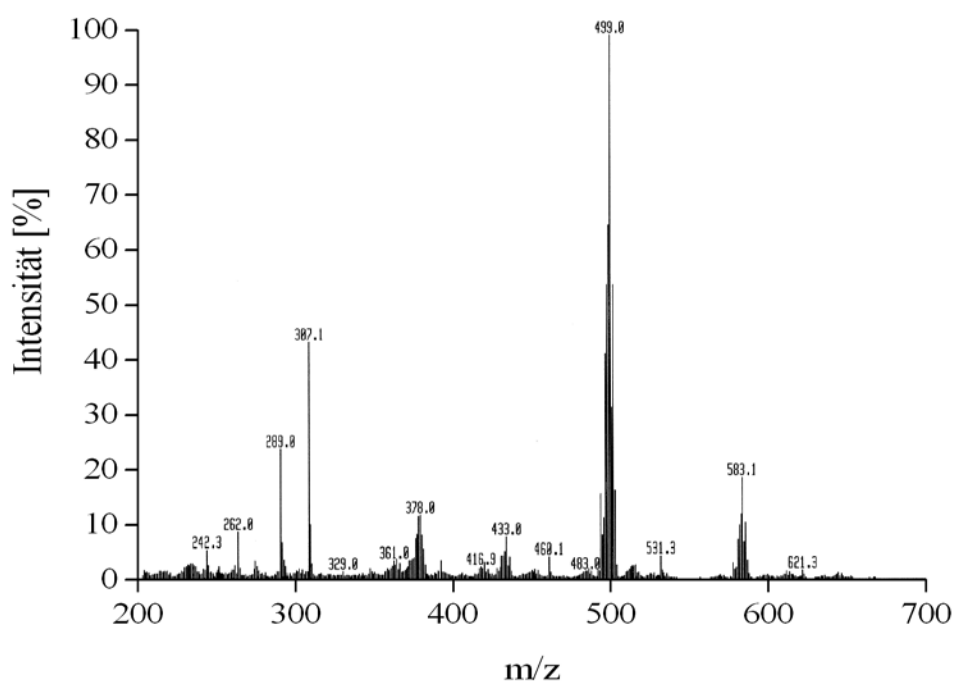


Abbildung 8.33: FAB-Massenspektrum von **42**, Matrix siehe Abbildung 8.22

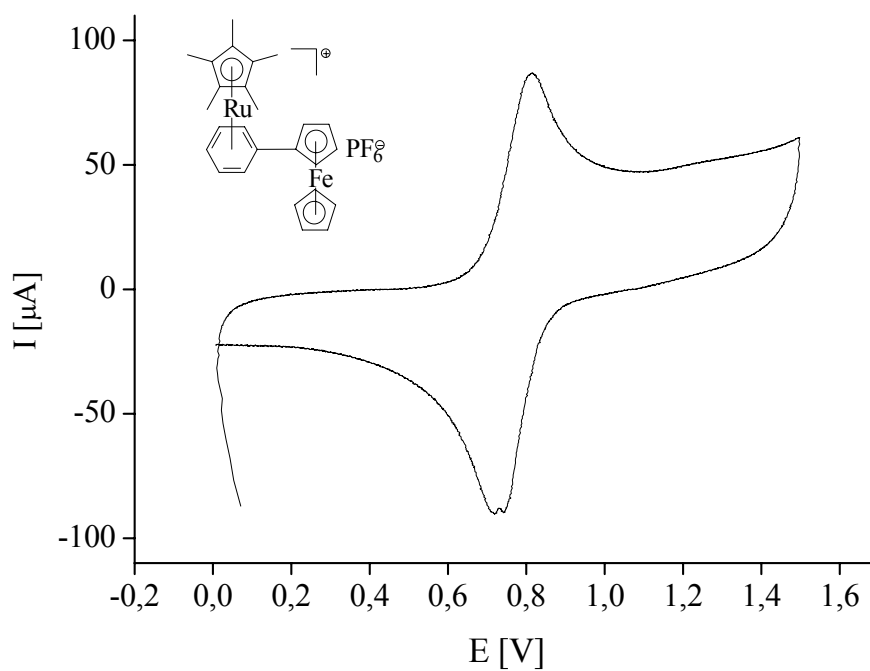


Abbildung 8.34: Cyclovoltammogramm von **42** mit Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s

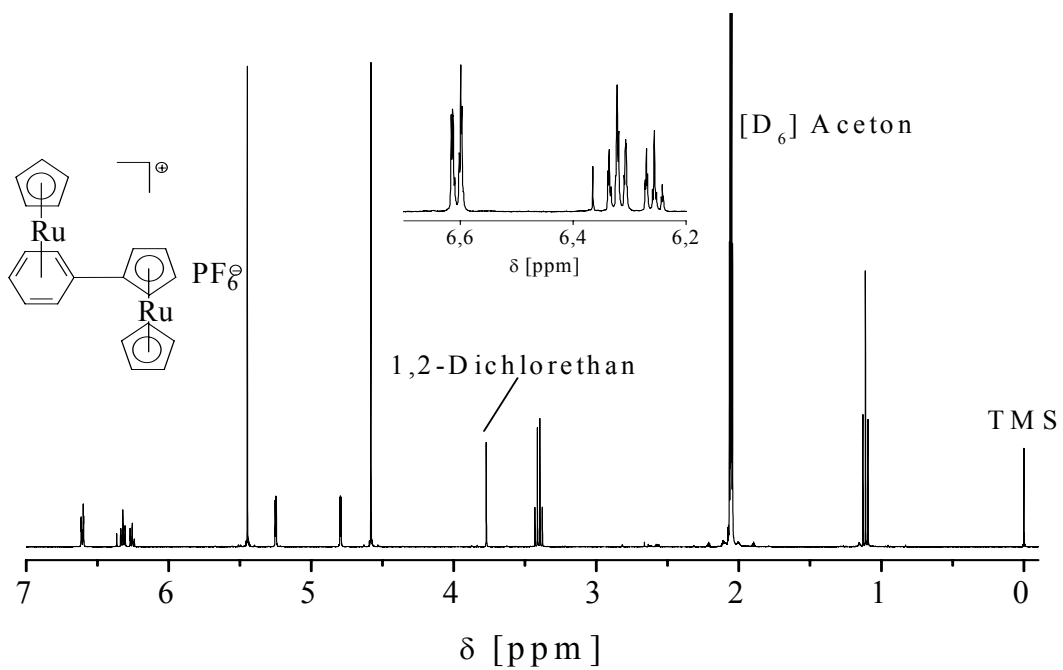


Abbildung 8.35: $^1\text{H-NMR}$ von **43** (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton/TMS, RT)

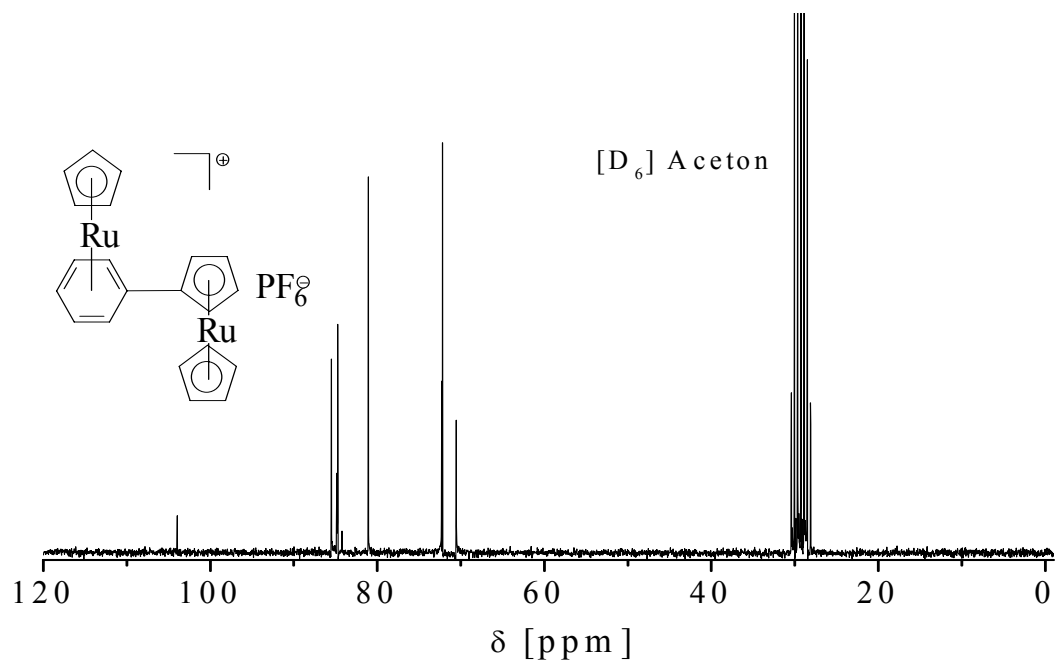


Abbildung 8.36: $^{13}\text{C-NMR}$ von **43** (50 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, RT)

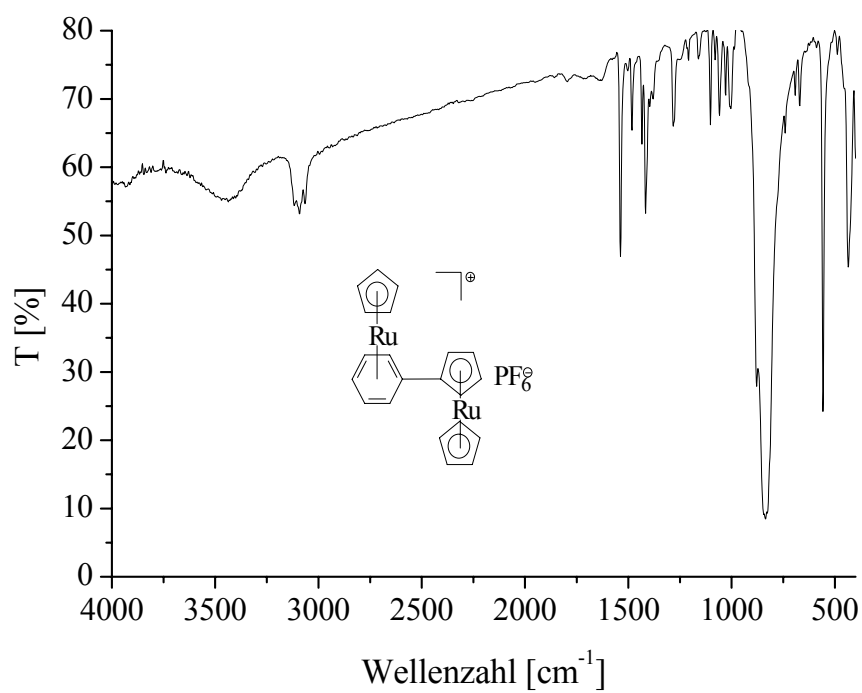


Abbildung 8.37: IR-Spektrum von **43** (KBr-Pressling)

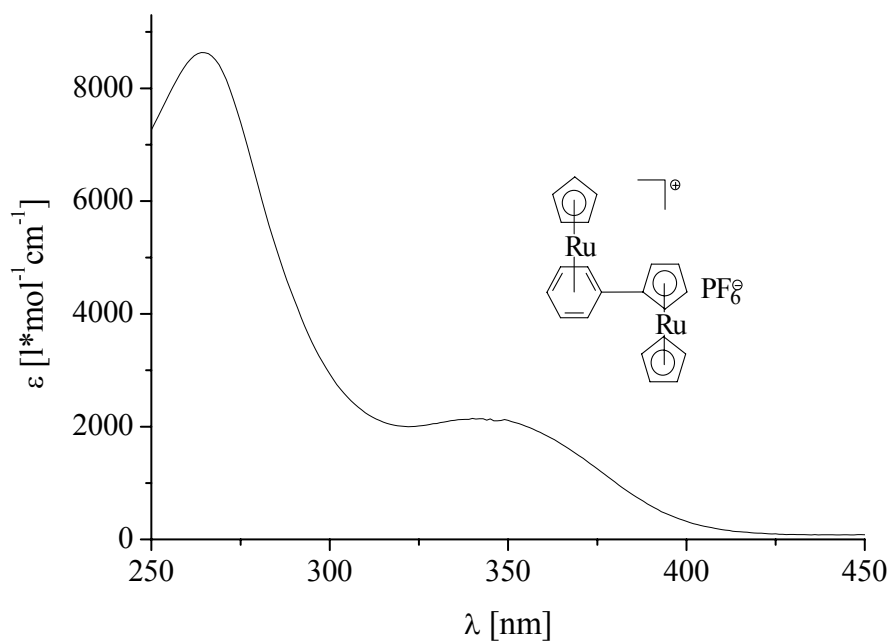


Abbildung 8.38: UV-vis-Spektrum von **43** in Dichlormethan

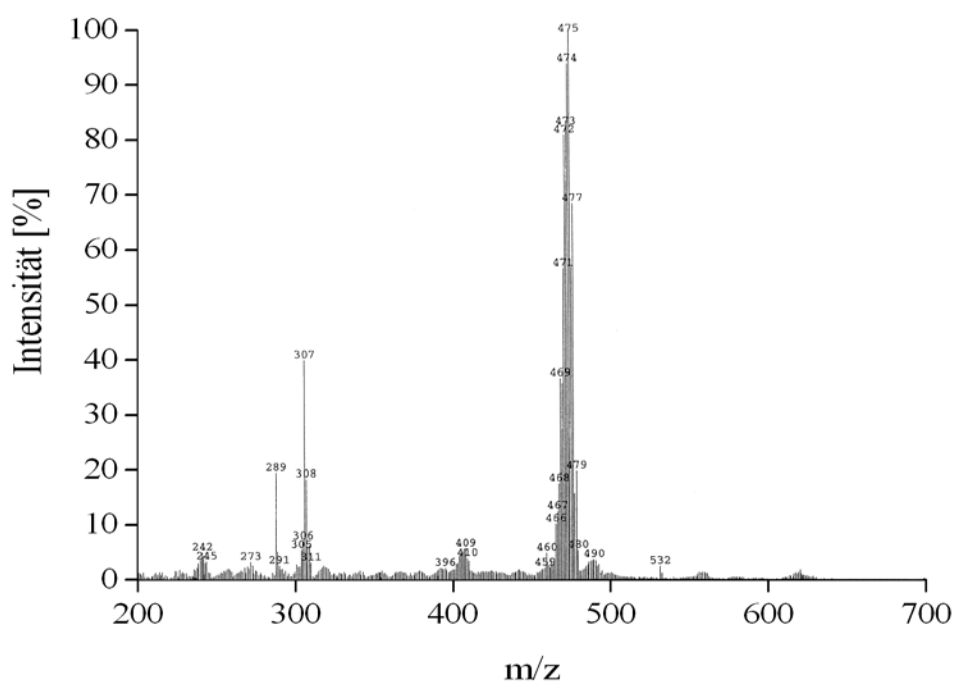


Abbildung 8.39: FAB-Massenspektrum von **43**, Matrix siehe Abbildung 8.22

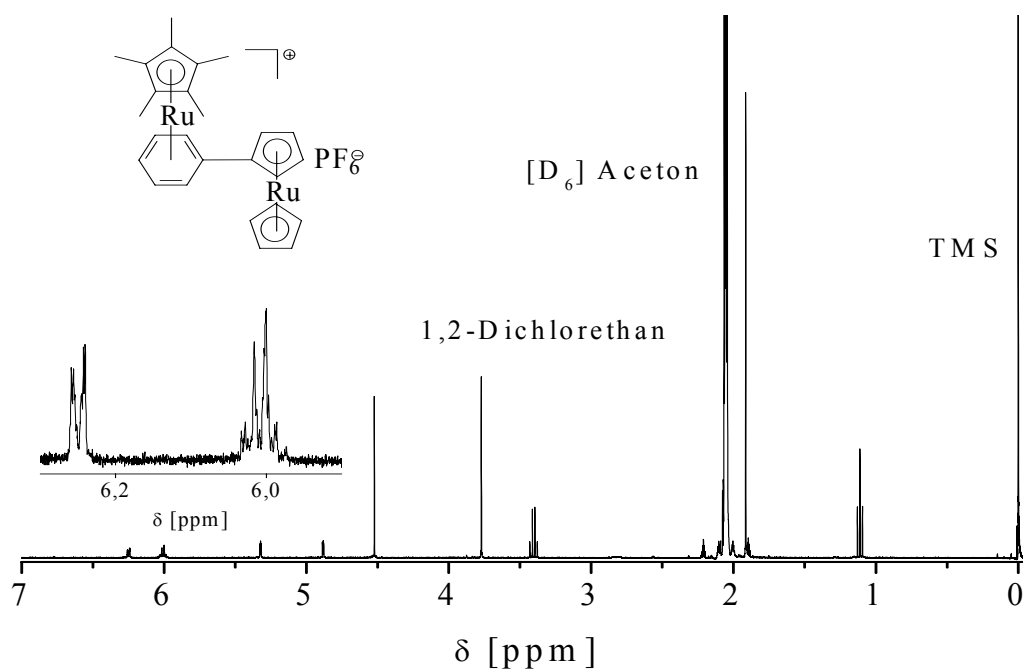


Abbildung 8.40: ¹H-NMR von **44** (400 MHz, [D₆] Aceton/TMS, RT)

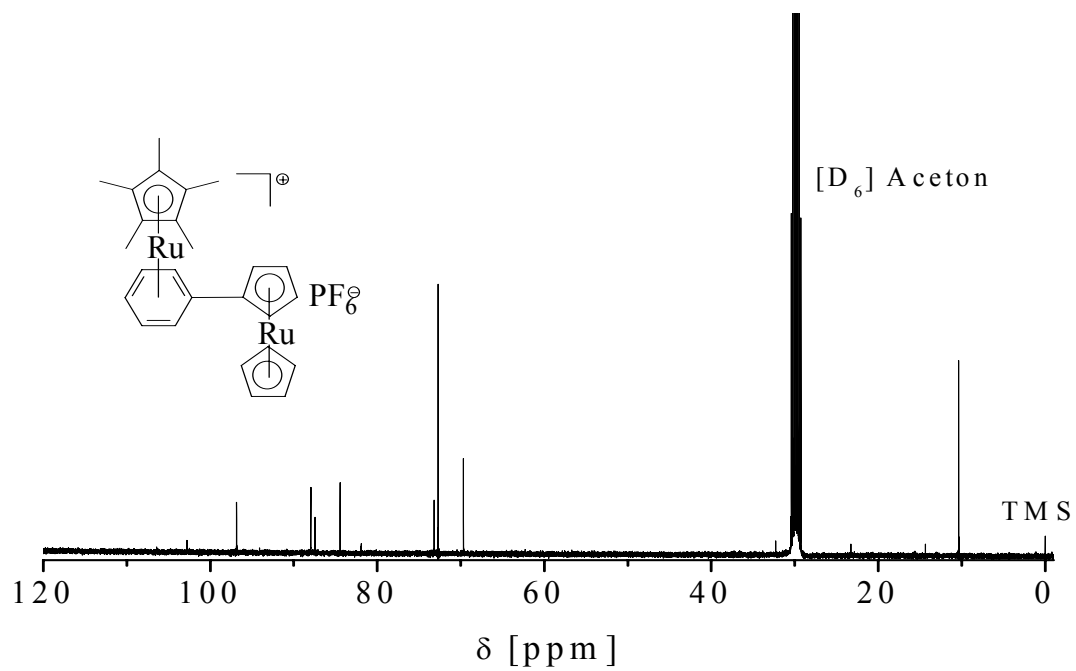


Abbildung 8.41: ^{13}C -NMR von **44** (100 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton/TMS, RT)

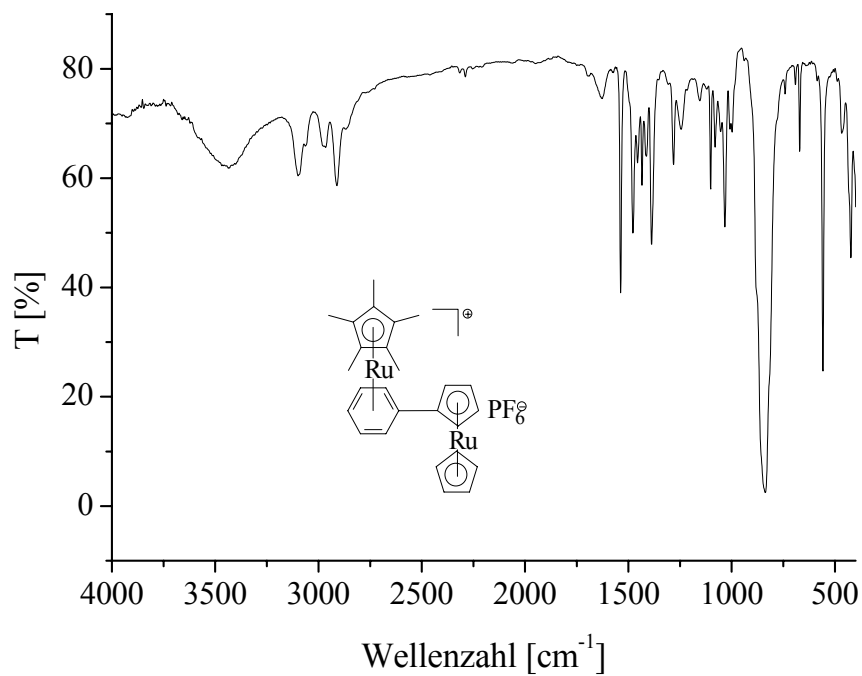


Abbildung 8.42: IR-Spektrum von **44** (KBr-Pressling)

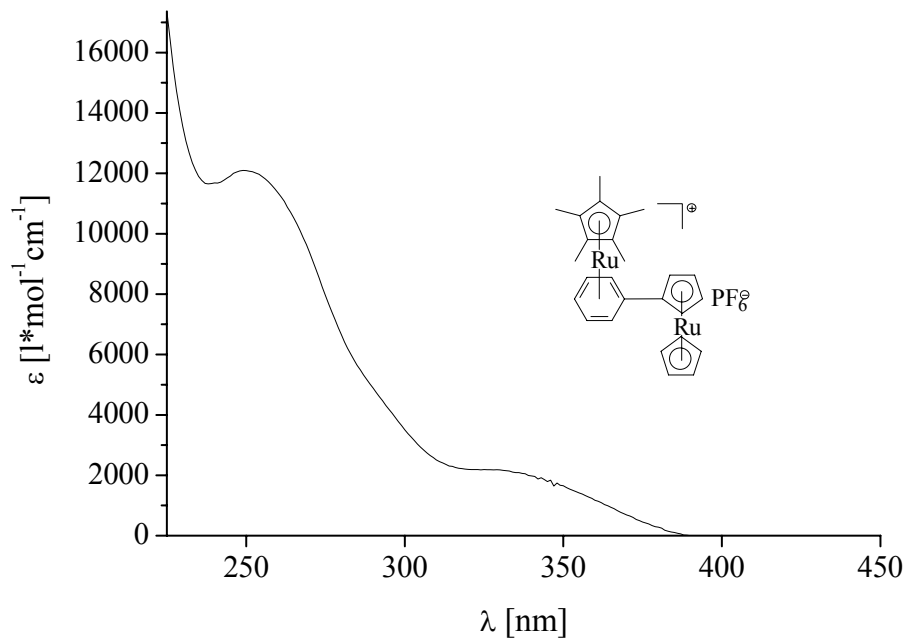


Abbildung 8.43: UV-vis-Spektrum von **44** in Dichlormethan

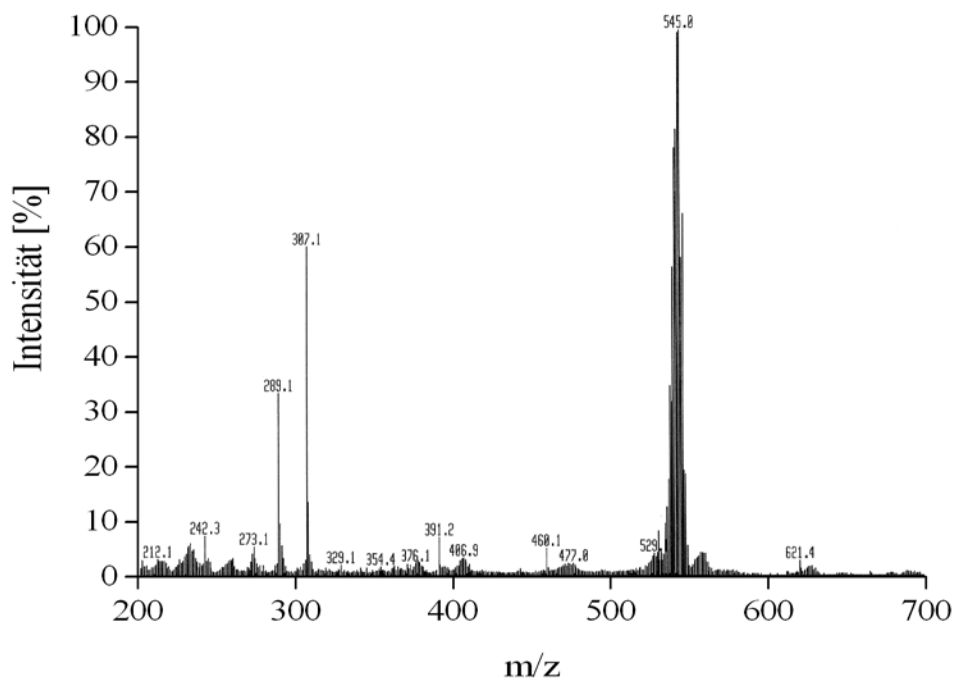


Abbildung 8.44: FAB-Massenspektrum von **44**, Matrix siehe Abbildung 8.22

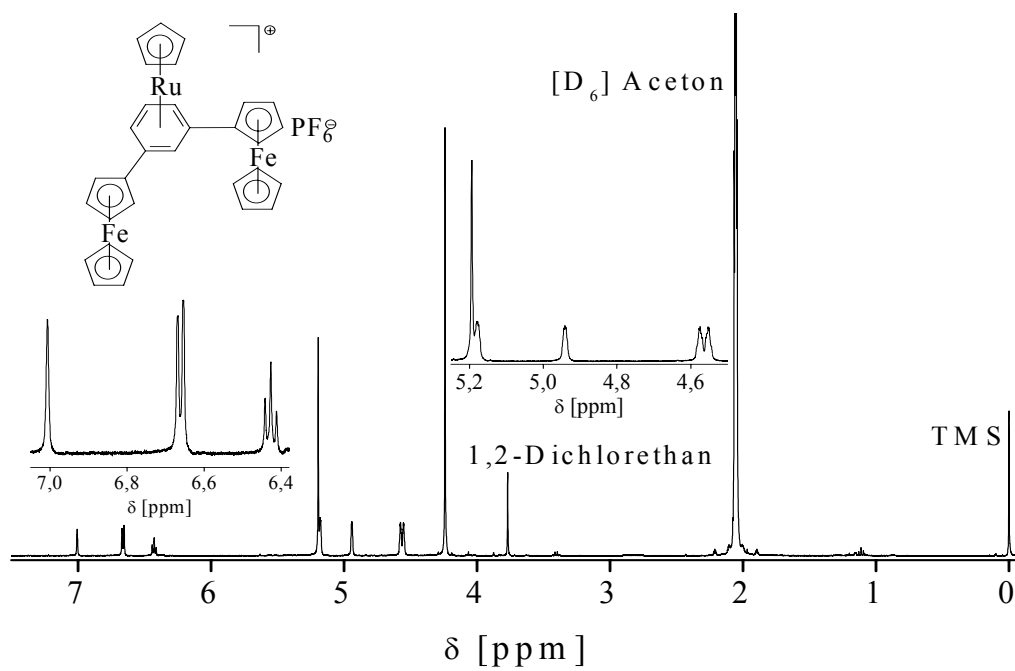


Abbildung 8.45: $^1\text{H-NMR}$ von **45** (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton/TMS, RT)

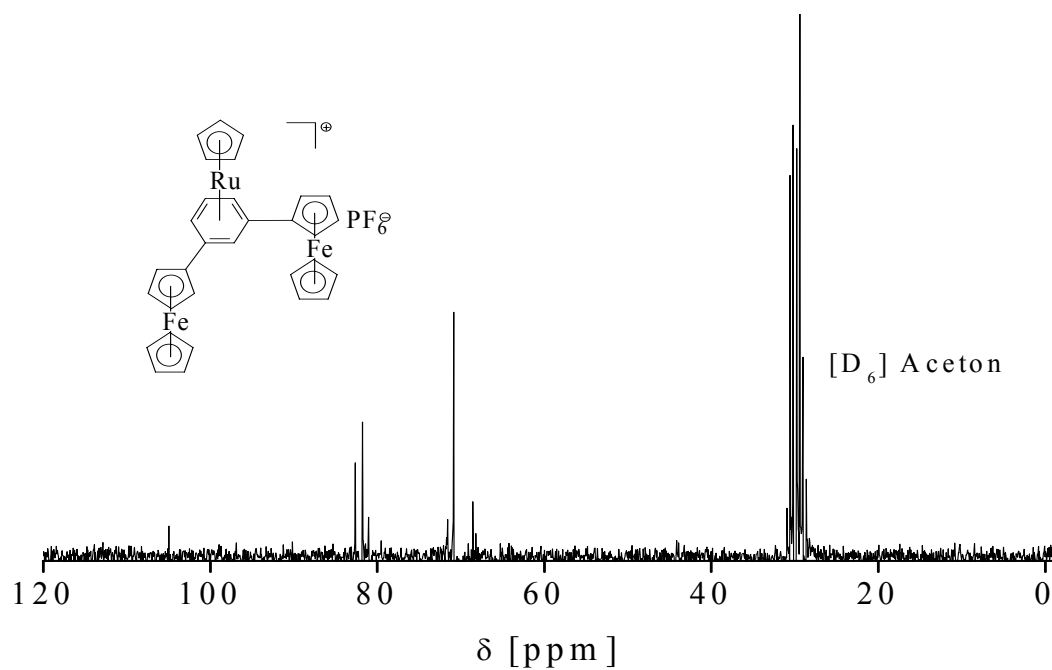


Abbildung 8.46: $^{13}\text{C-NMR}$ von **45** (50 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, RT)

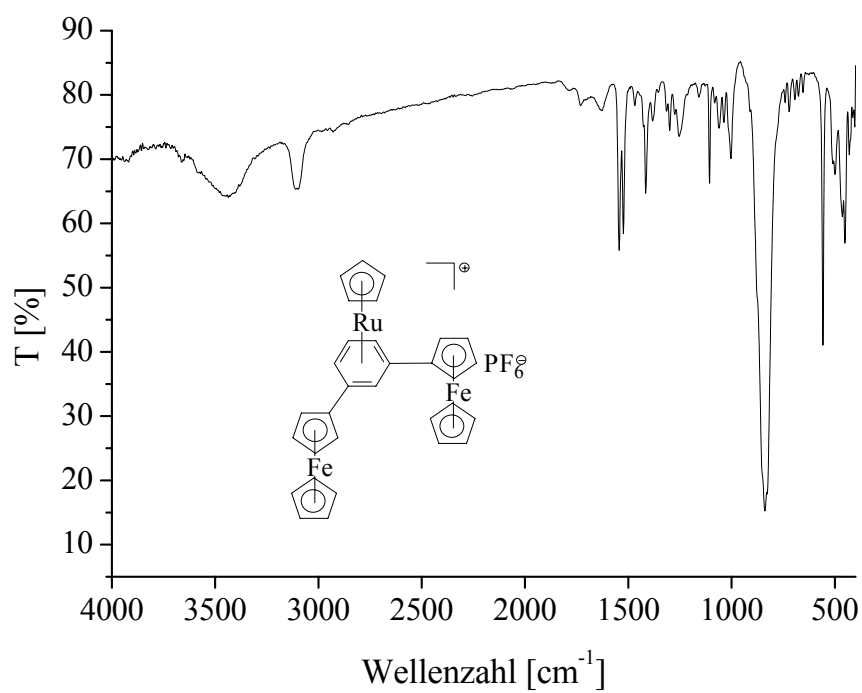


Abbildung 8.47: IR-Spektrum von **45** (KBr-Pressling)

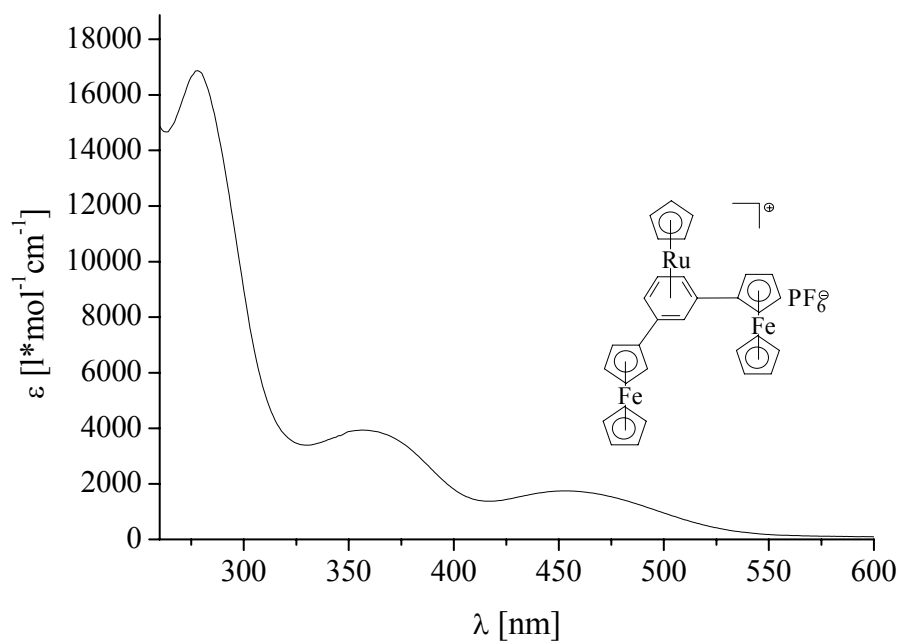


Abbildung 8.48: UV-vis-Spektrum von **45** in Dichlormethan

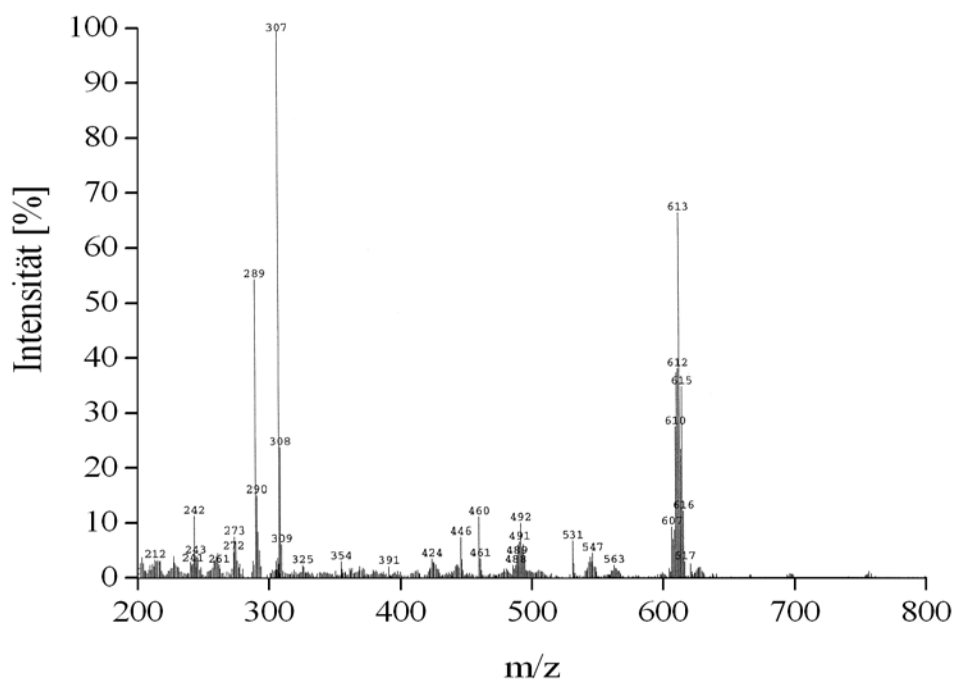


Abbildung 8.49: FAB-Massenspektrum von **45**, Matrix siehe Abbildung 8.22

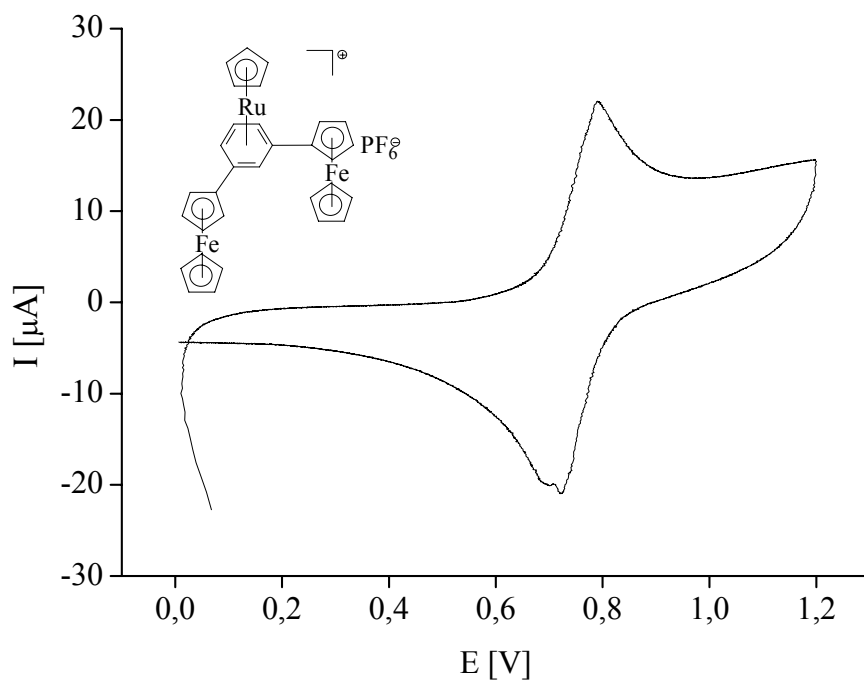


Abbildung 8.50: Cyclovoltammogramm von **45** mit Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s

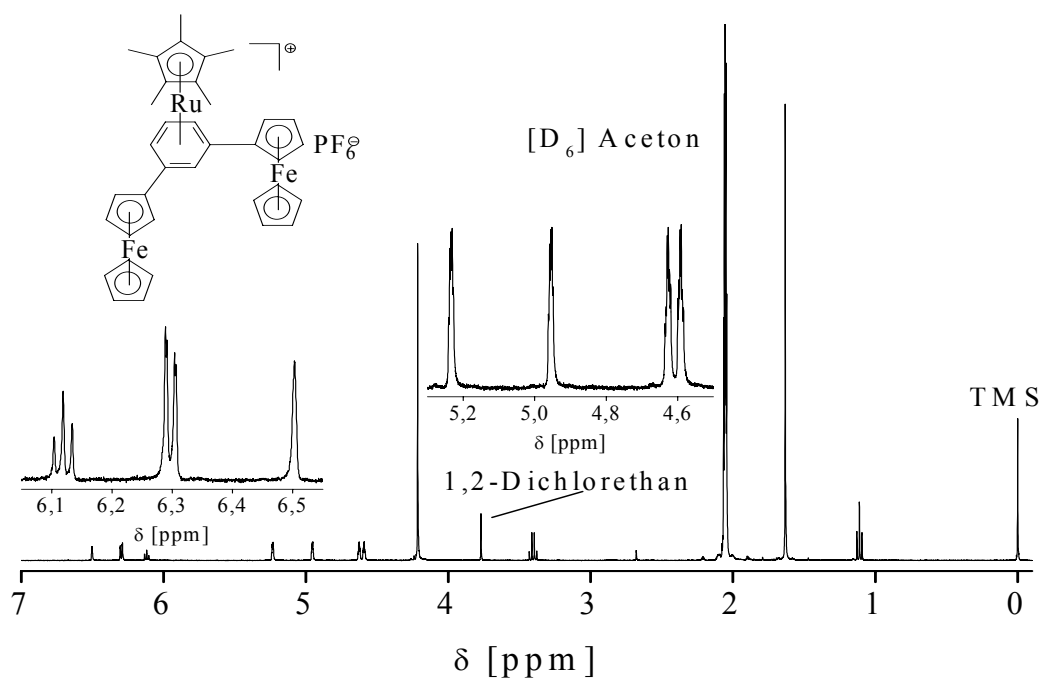


Abbildung 8.51: $^1\text{H-NMR}$ von **46** (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton/TMS, RT)

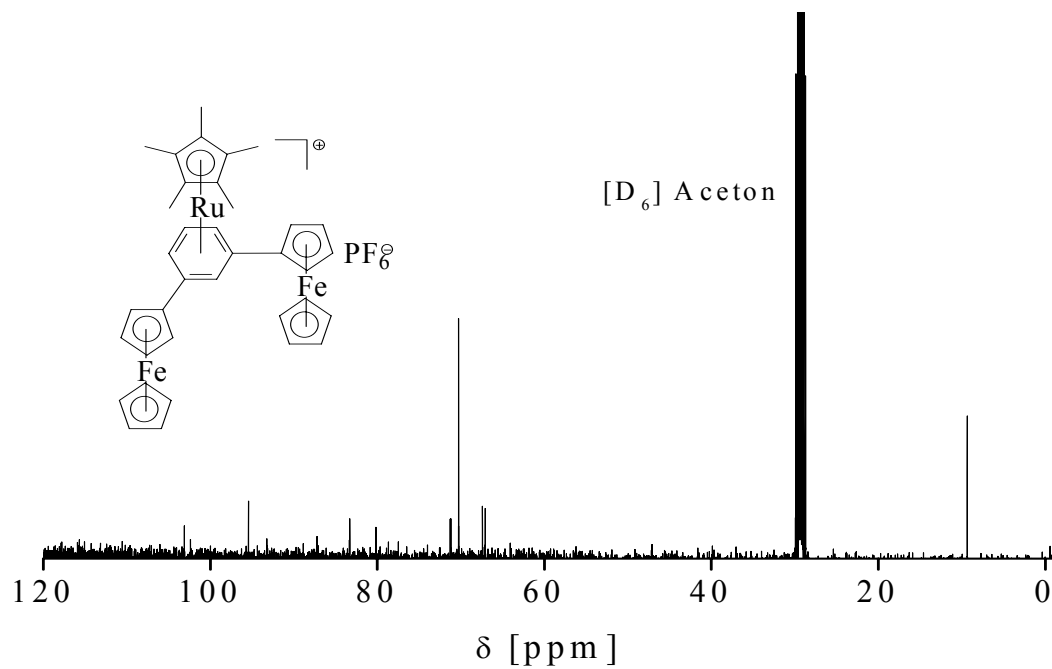


Abbildung 8.52: $^{13}\text{C-NMR}$ von **46** (100 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, RT)

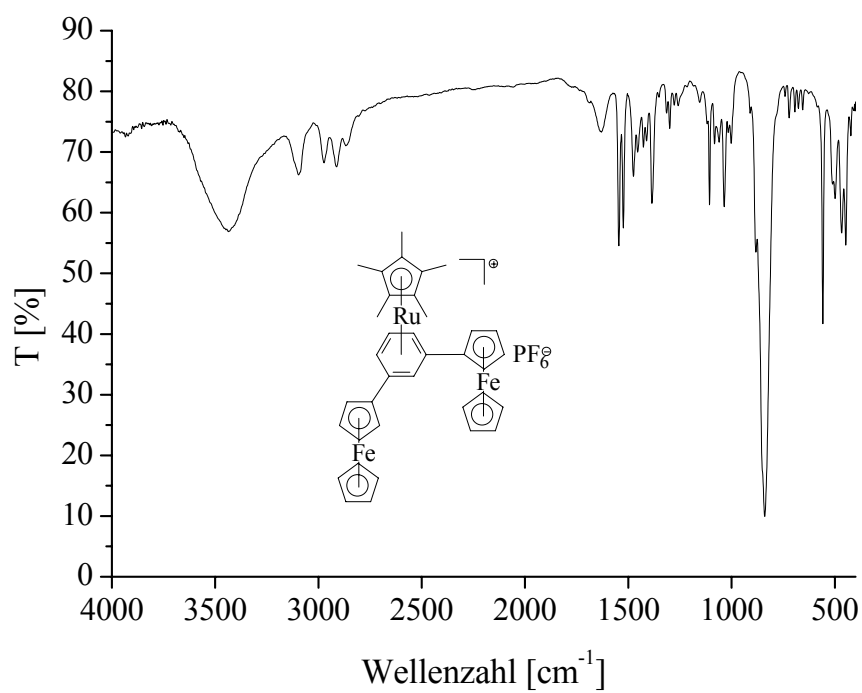


Abbildung 8.53: IR-Spektrum von **46** (KBr-Pressling)

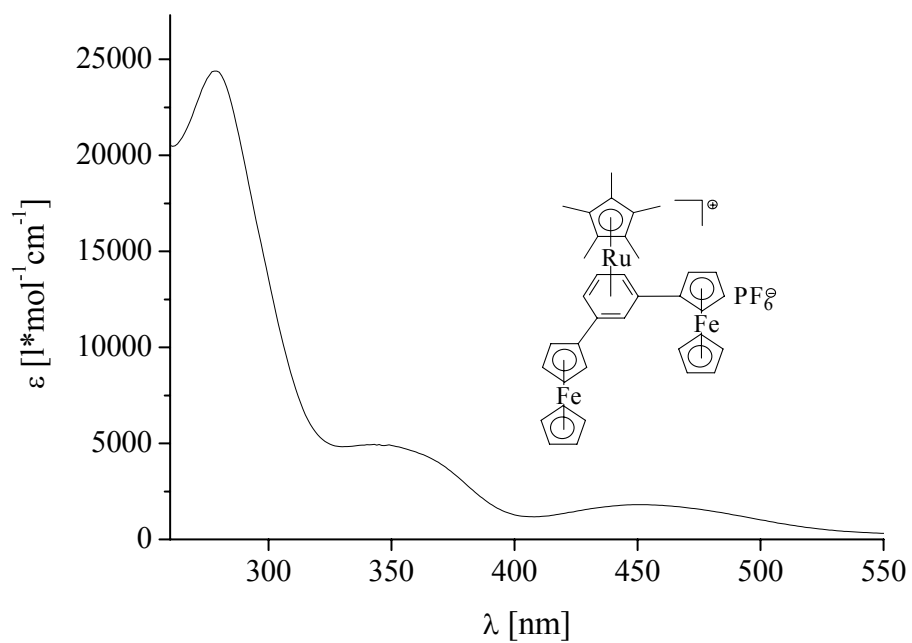


Abbildung 8.54: UV-vis-Spektrum von **46** in Dichlormethan

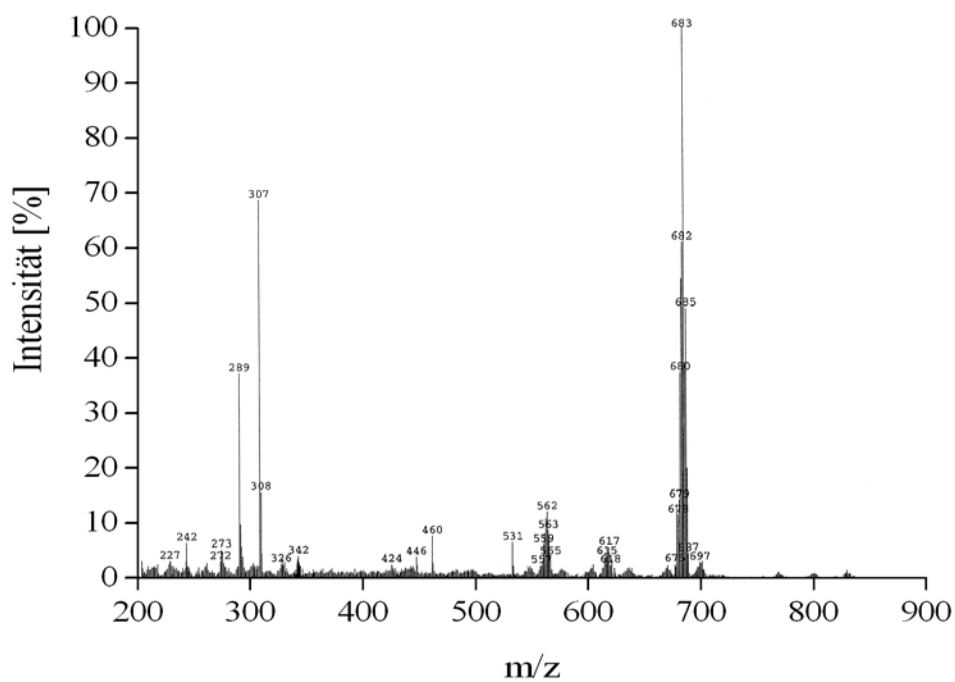


Abbildung 8.55: FAB-Massenspektrum von **46**, Matrix siehe Abbildung 8.22

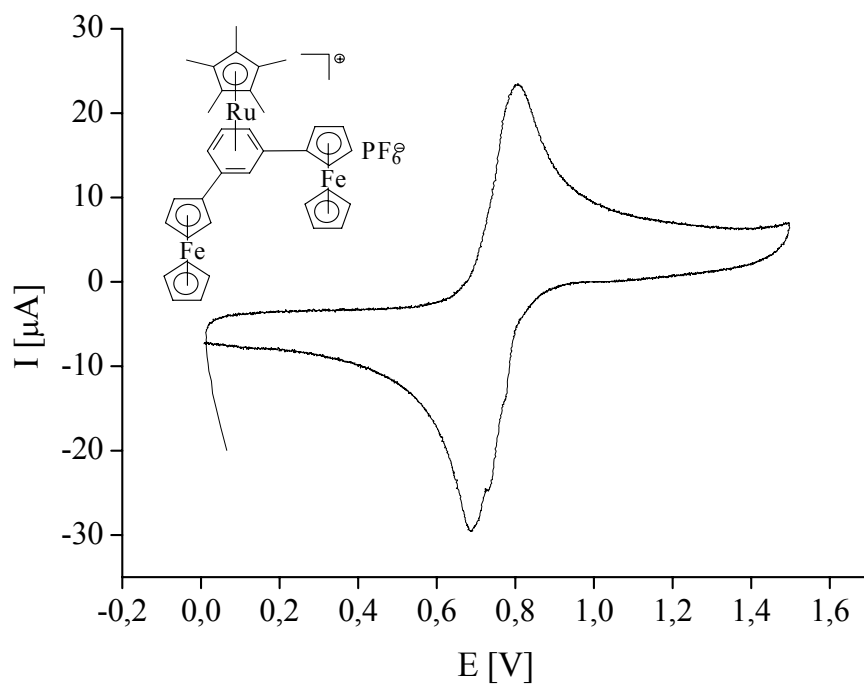


Abbildung 8.56: Cyclovoltammogramm von **46** mit Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s

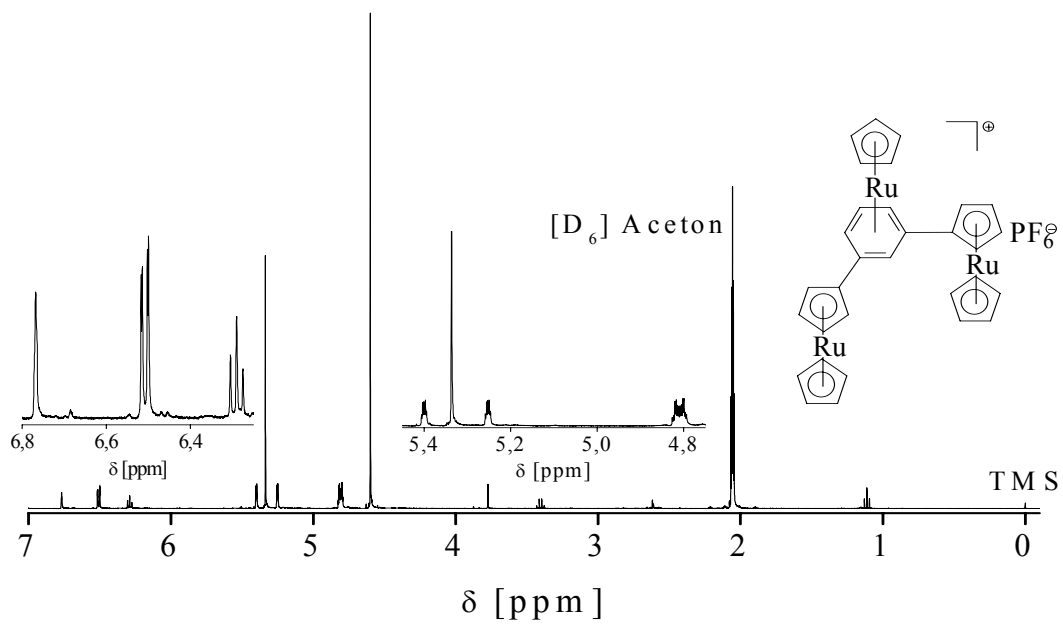


Abbildung 8.57: $^1\text{H-NMR}$ von **47** (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton/TMS, RT)

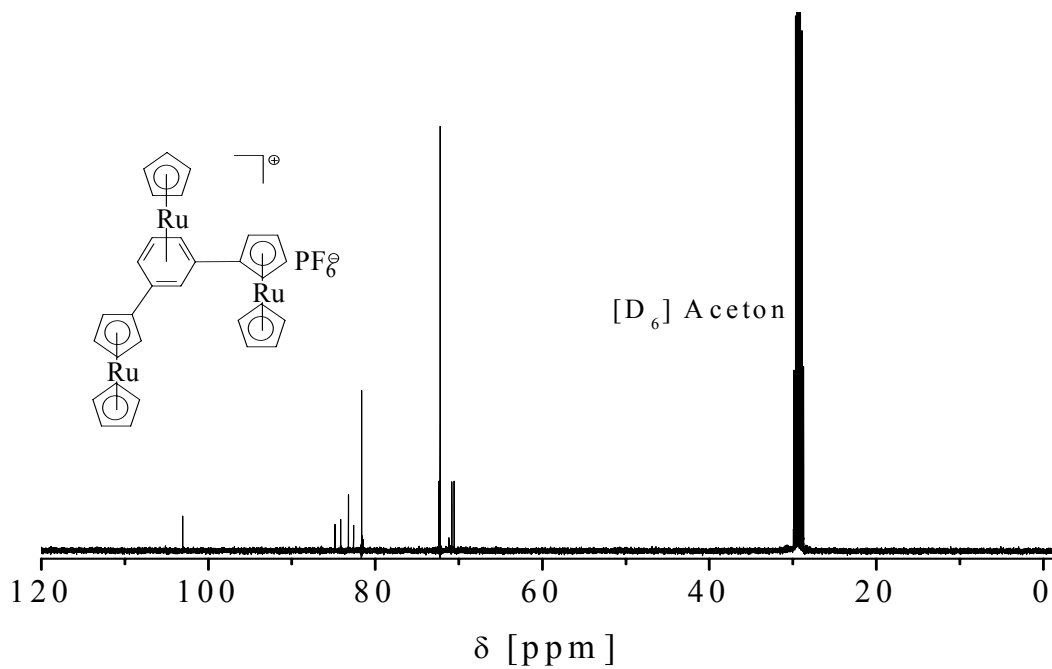


Abbildung 8.58: $^{13}\text{C-NMR}$ von **47** (100 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, RT)

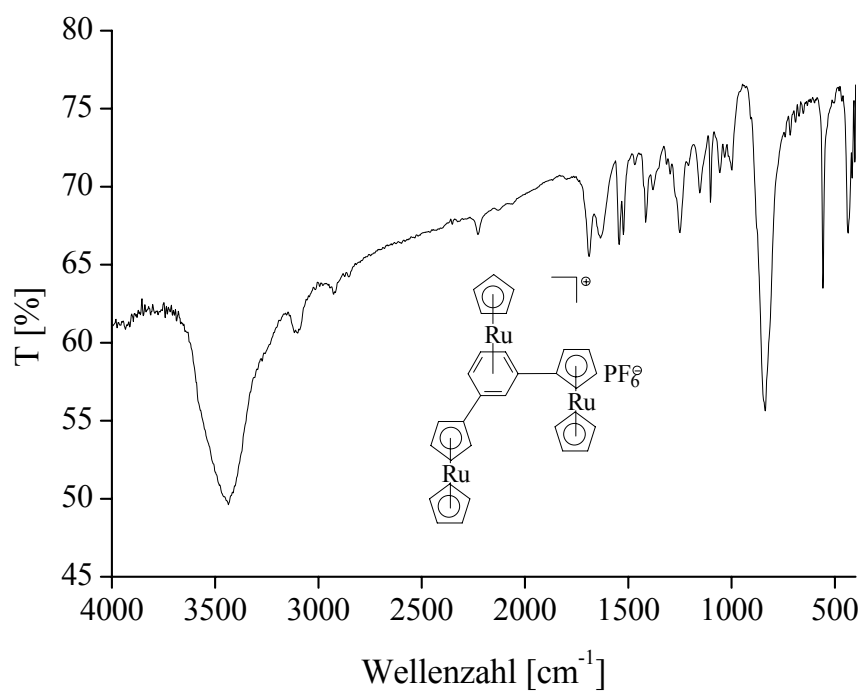


Abbildung 8.59: IR-Spektrum von **47** (KBr-Pressling)

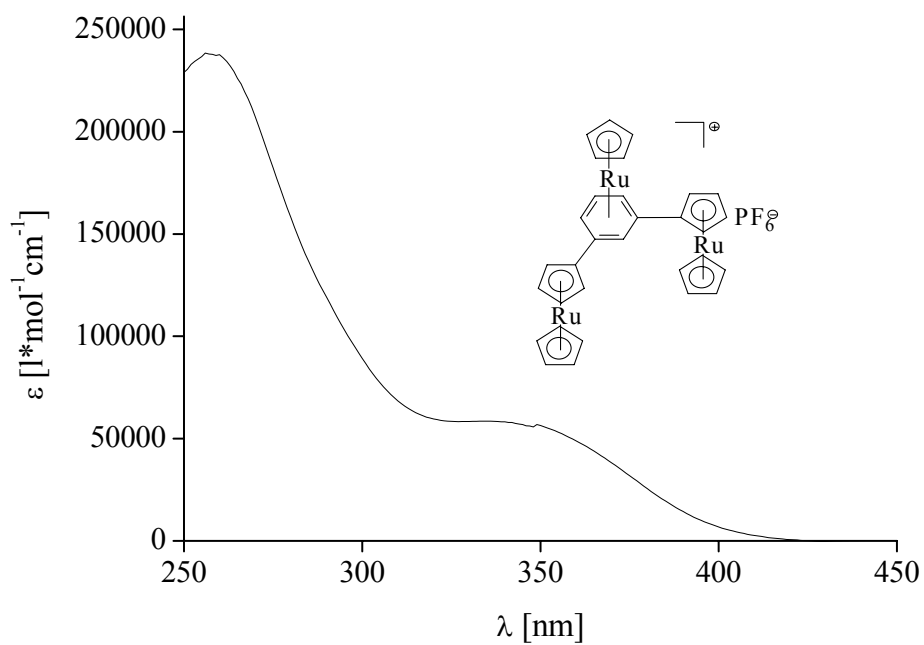


Abbildung 8.60: UV-vis-Spektrum von **47** in Dichlormethan

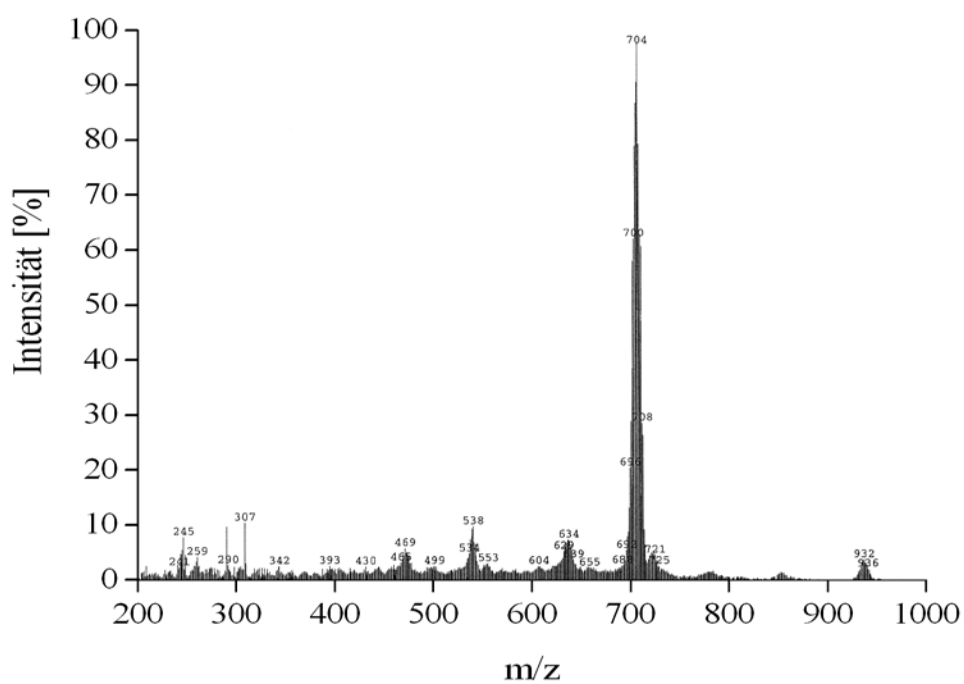


Abbildung 8.61: FAB-Massenspektrum von **47**, Matrix siehe Abbildung 8.22

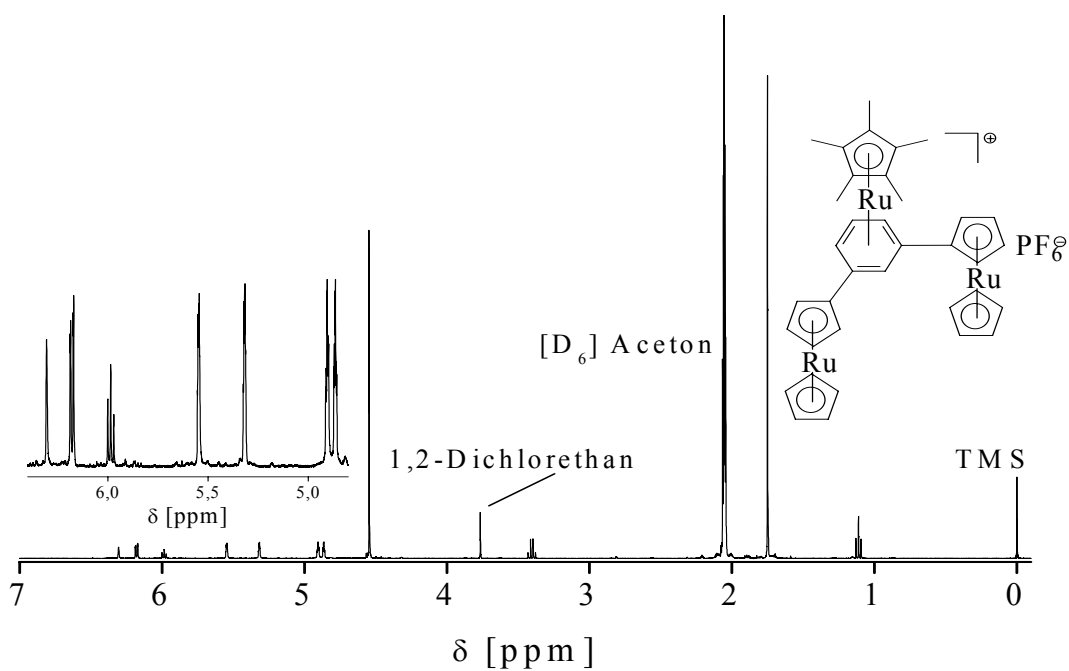


Abbildung 8.62: ^1H -NMR von **48** (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton/TMS, RT)

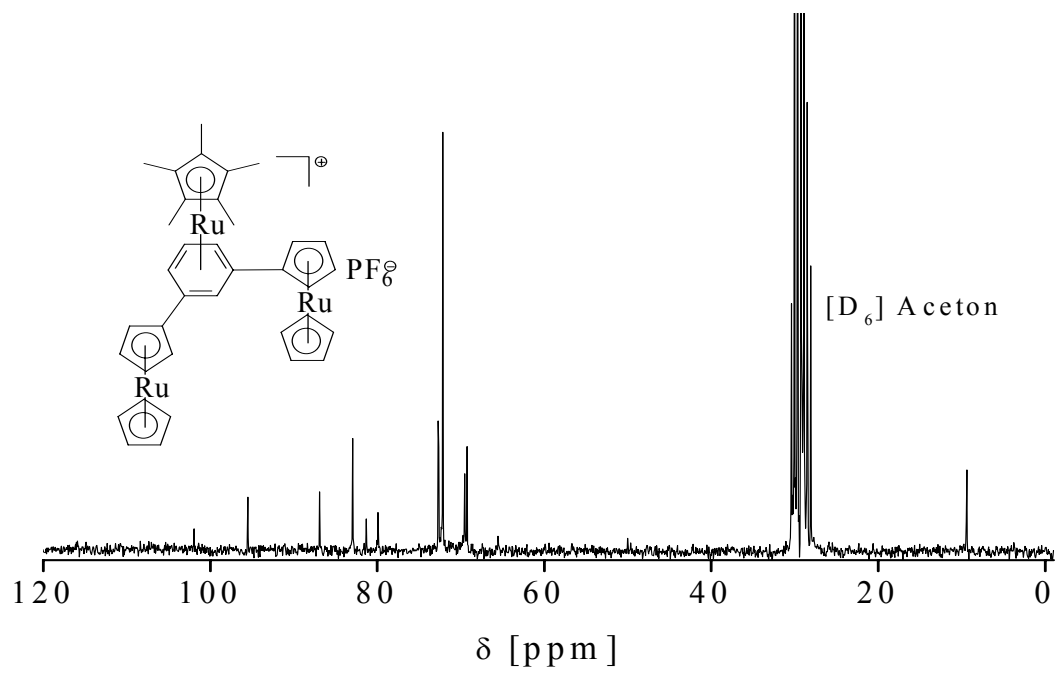


Abbildung 8.63: ^{13}C -NMR von **48** (50 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, RT)

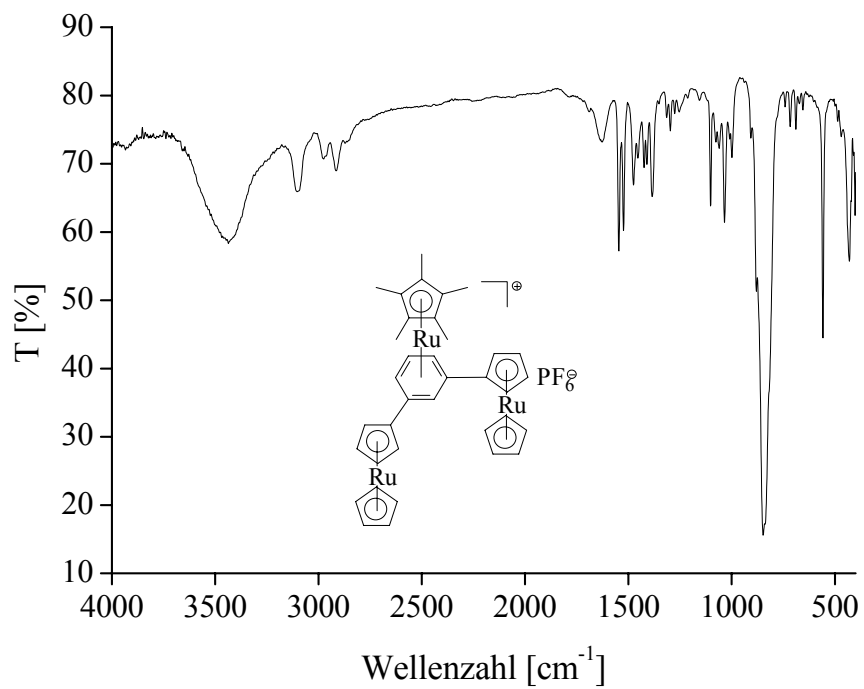


Abbildung 8.64: IR-Spektrum von **48** (KBr-Pressling)

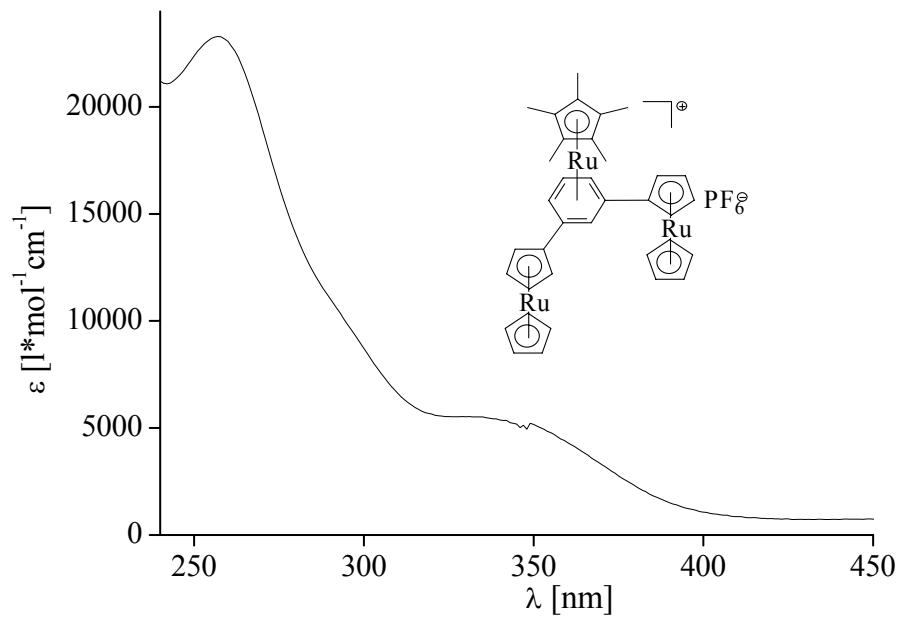


Abbildung 8.65: UV-vis-Spektrum von **48** in Dichlormethan

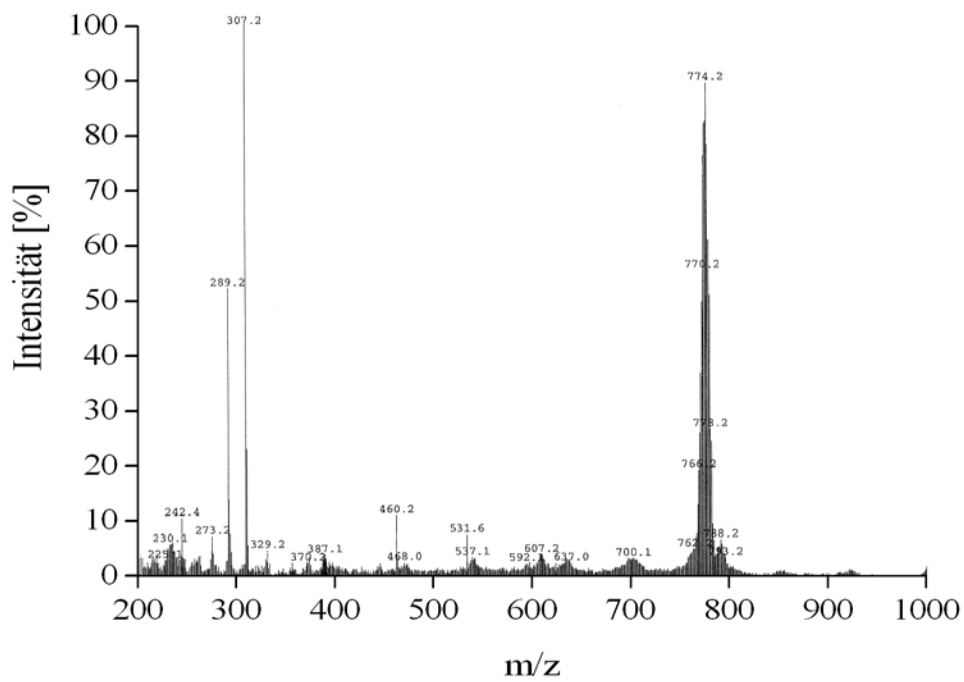


Abbildung 8.66: FAB-Massenspektrum von **48**, Matrix siehe Abbildung 8.22

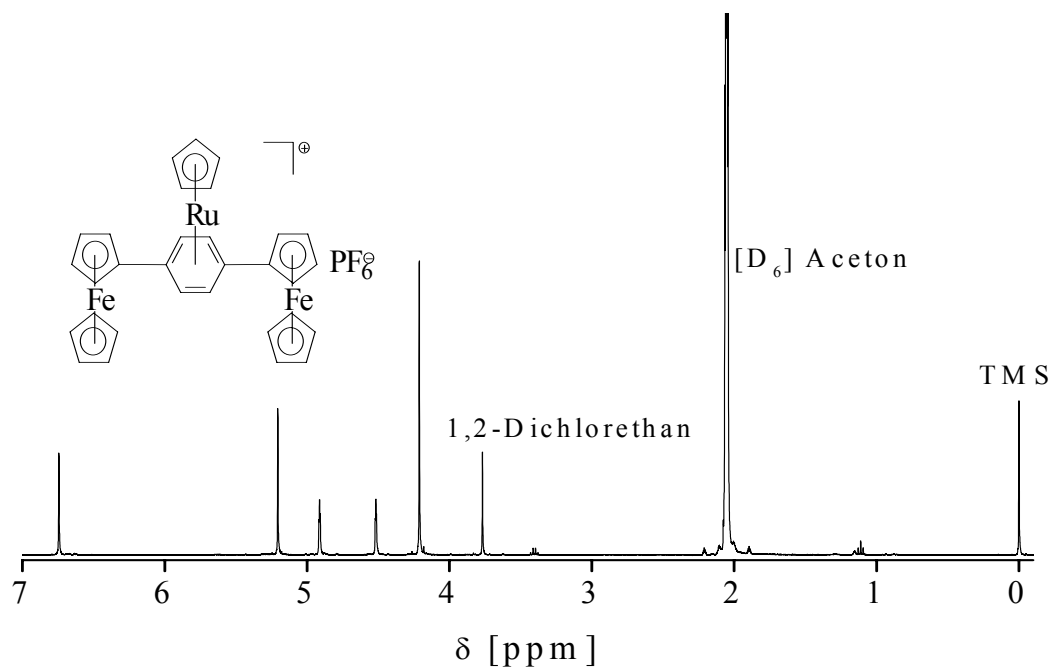


Abbildung 8.67: ^1H -NMR von **49** (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton/TMS, RT)

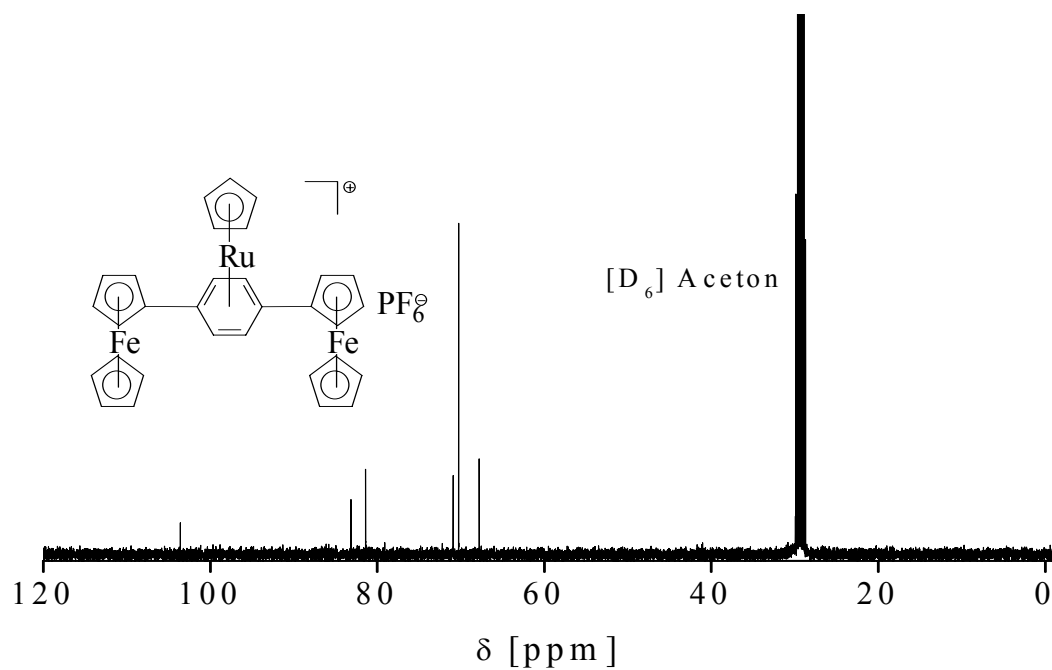


Abbildung 8.68: ^{13}C -NMR von **49** (100 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, RT)

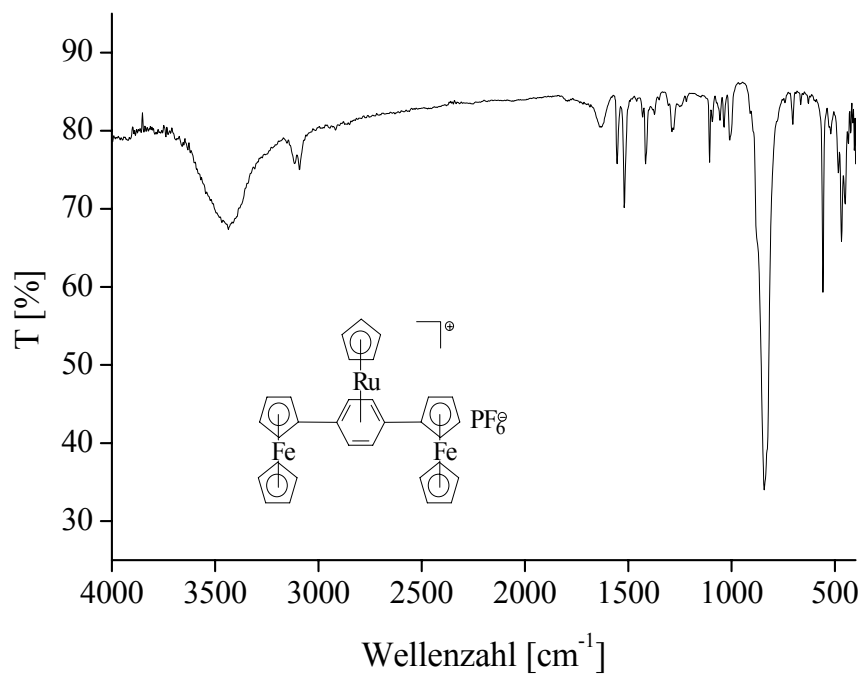


Abbildung 8.69: IR-Spektrum von **49** (KBr-Pressling)

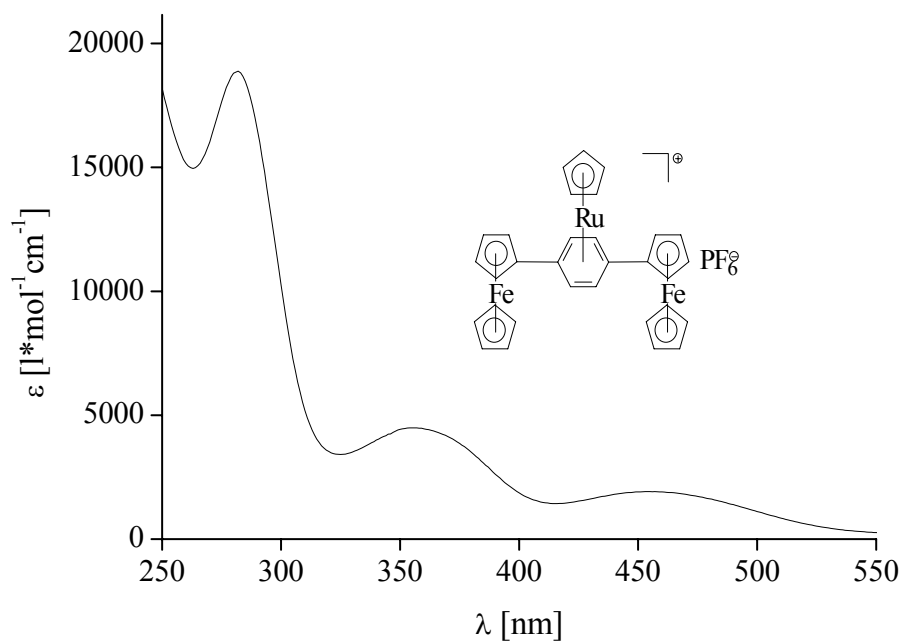


Abbildung 8.70: UV-vis-Spektrum von **49** in Dichlormethan

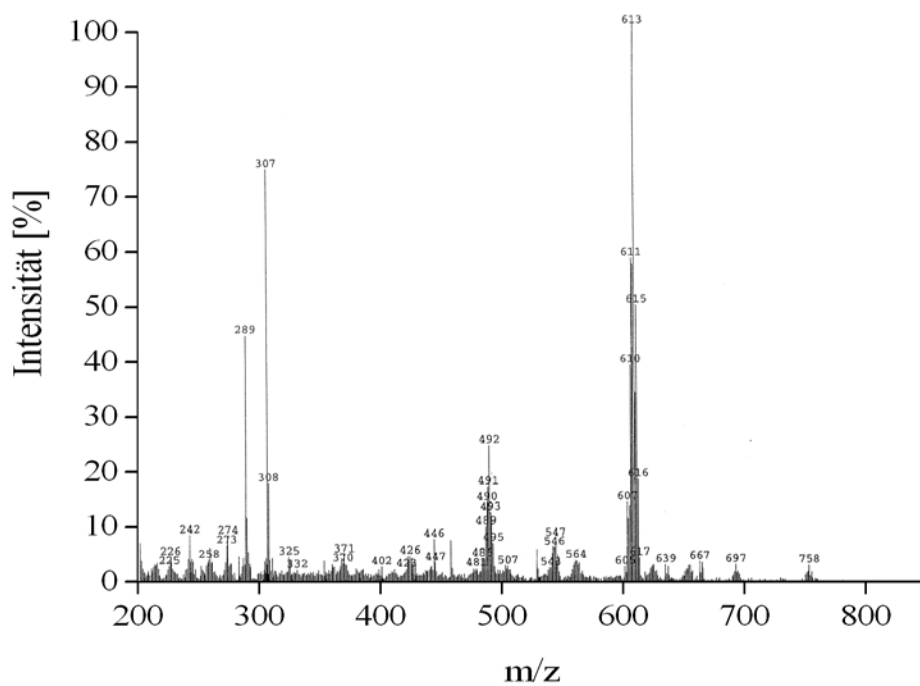


Abbildung 8.71: FAB-Massenspektrum von **49**, Matrix siehe Abbildung 8.22

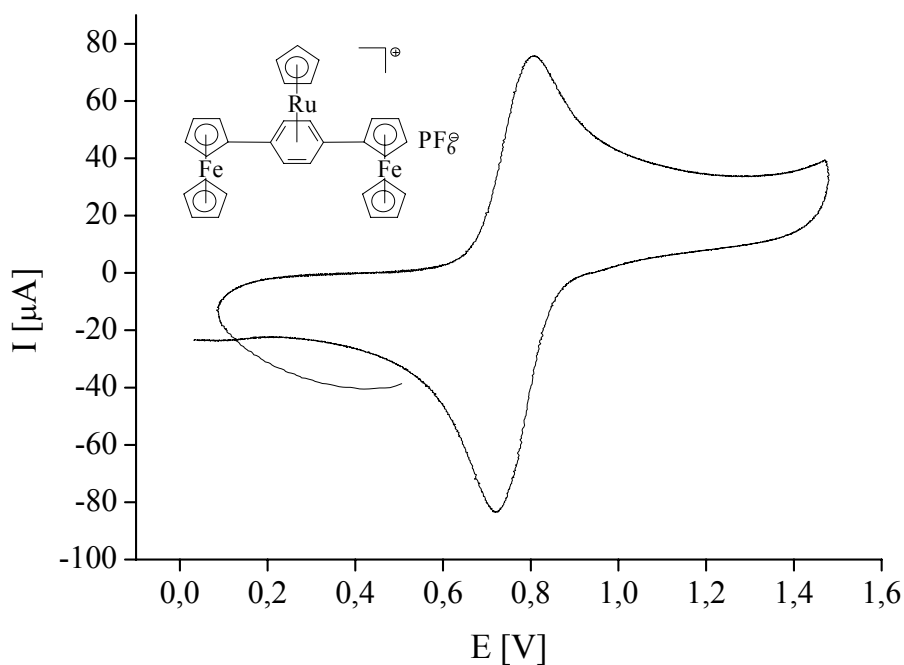


Abbildung 8.72: Cyclovoltammogramm von **49** mit Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s

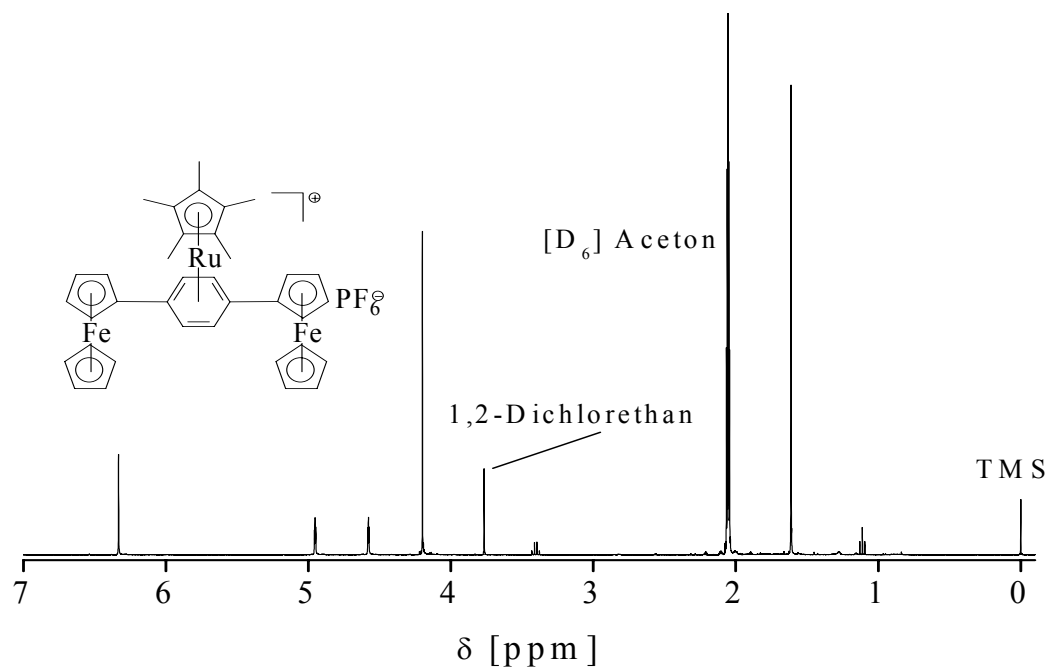


Abbildung 8.73: $^1\text{H-NMR}$ von **50** (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton/TMS, RT)

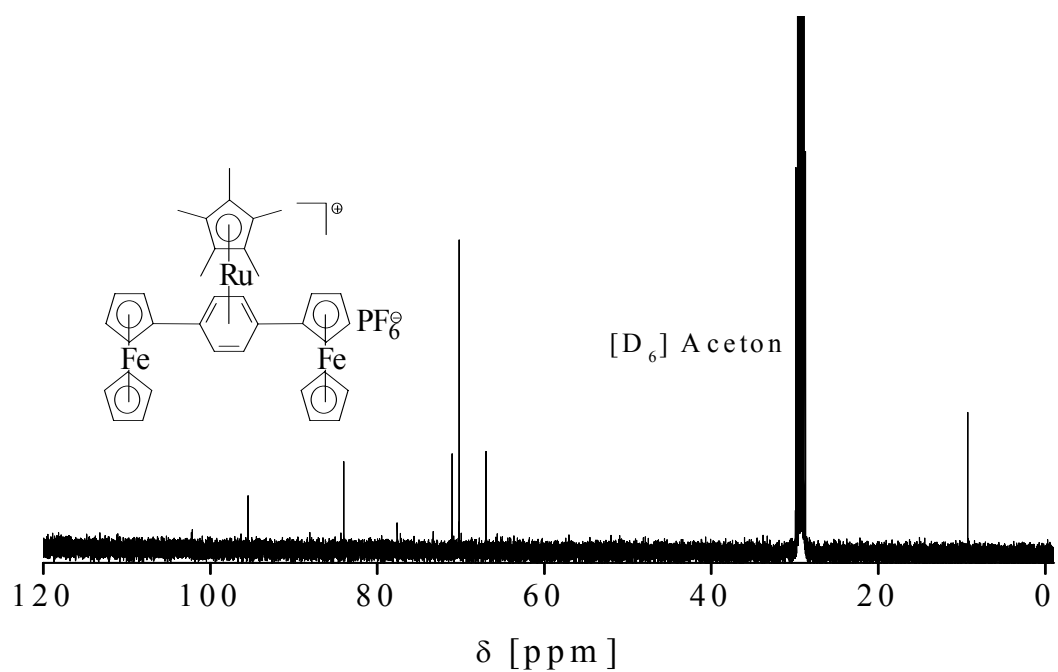


Abbildung 8.74: $^{13}\text{C-NMR}$ von **50** (100 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, RT)

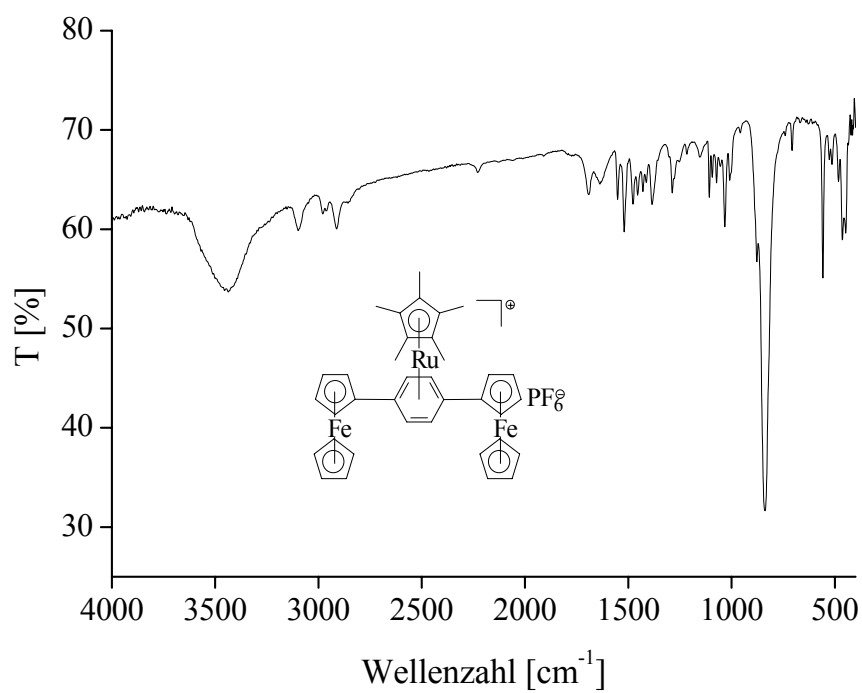


Abbildung 8.75: IR-Spektrum von **50** (KBr-Pressling)

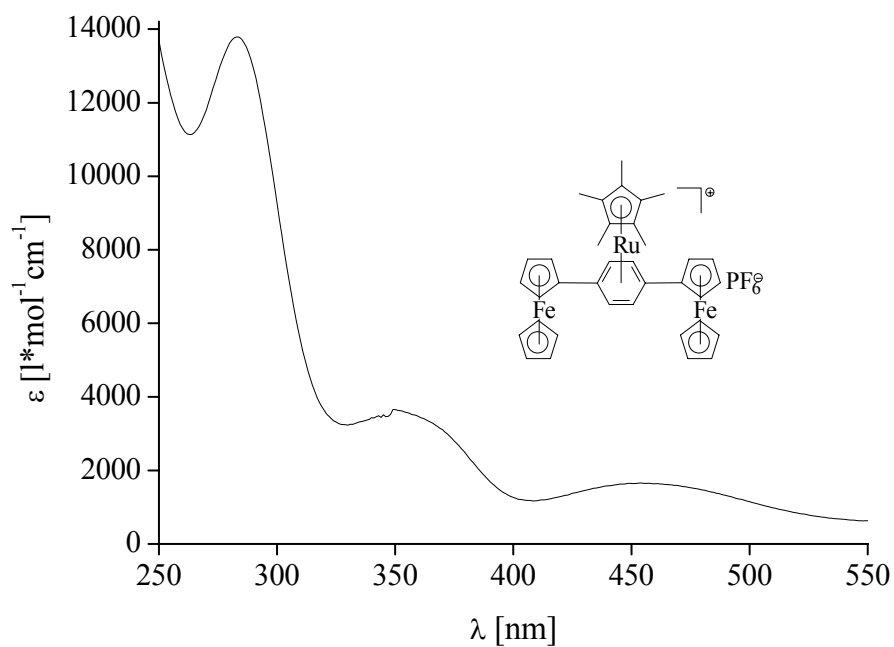


Abbildung 8.76: UV-vis-Spektrum von **50** in Dichlormethan

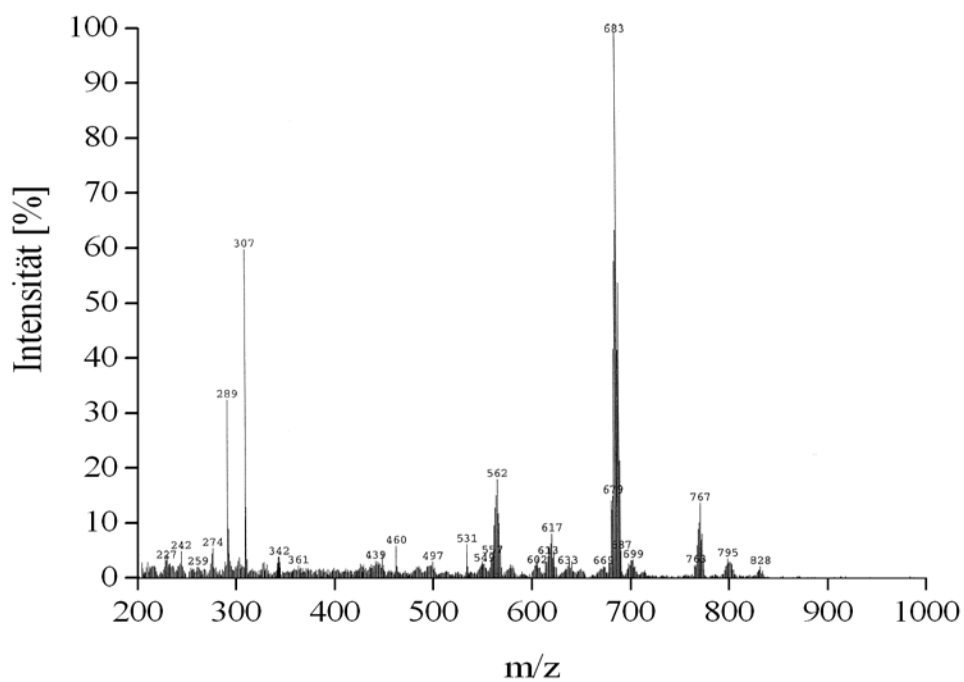


Abbildung 8.77: FAB-Massenspektrum von **50**, Matrix siehe Abbildung 8.22

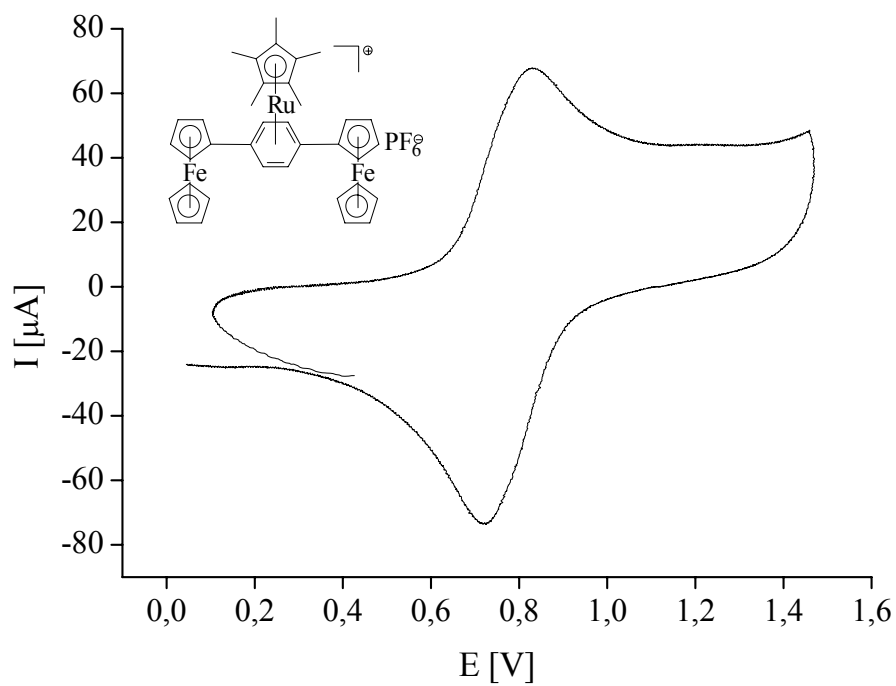


Abbildung 8.78: Cyclovoltammogramm von **50** mit Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s

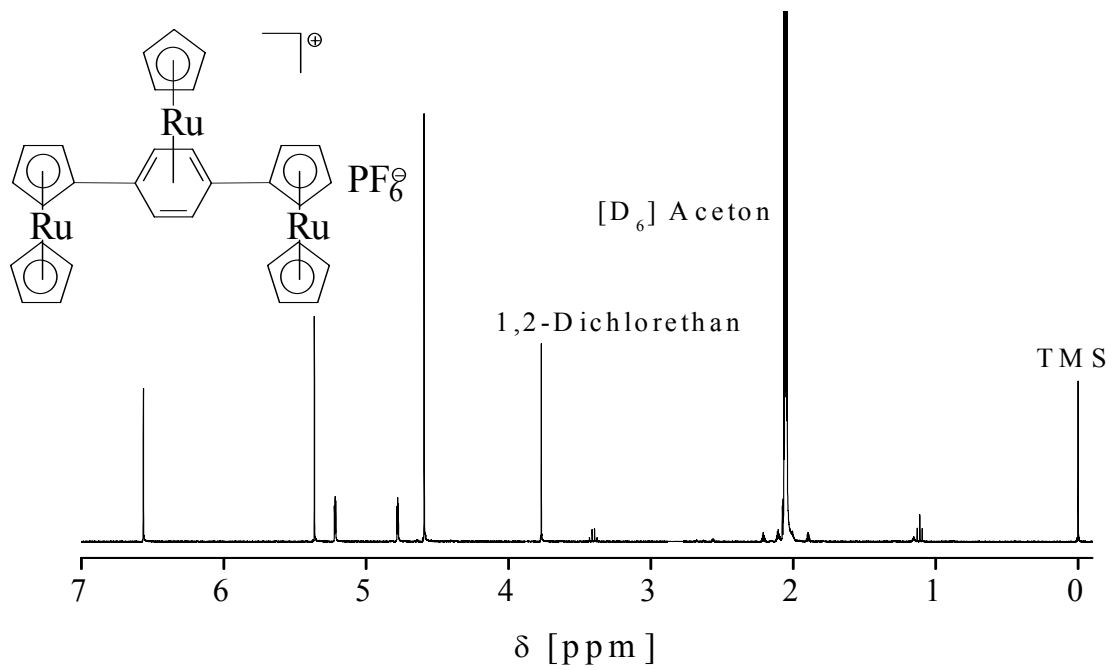


Abbildung 8.79: $^1\text{H-NMR}$ von **51** (400 MHz, [D₆] Aceton/TMS, RT)

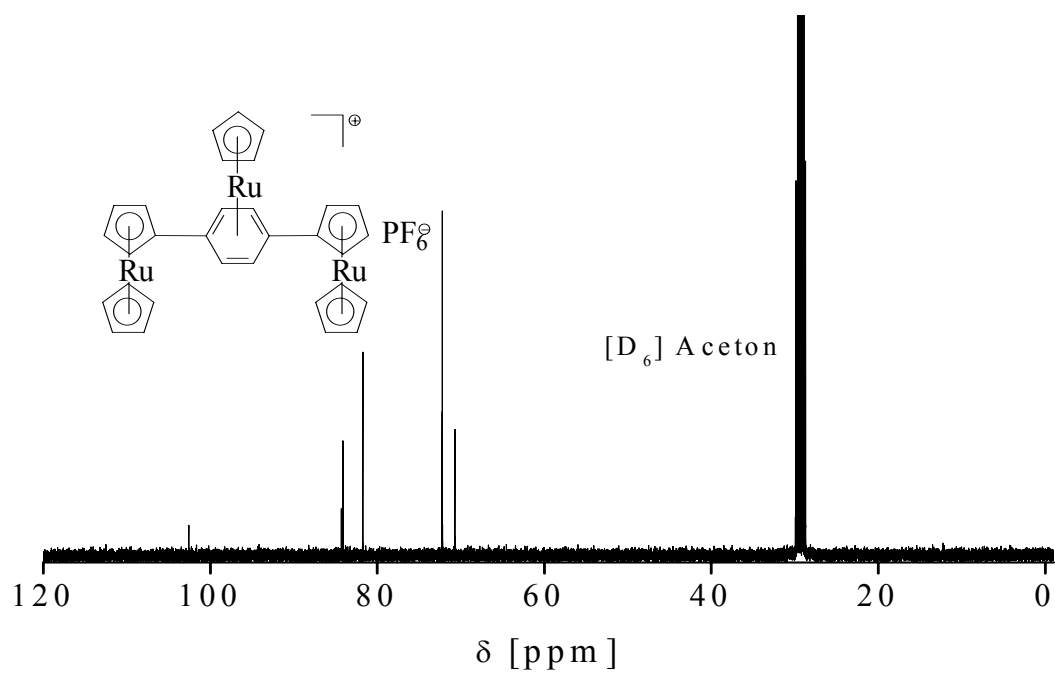


Abbildung 8.80: $^{13}\text{C-NMR}$ von **51** (100 MHz, [D₆] Aceton, RT)

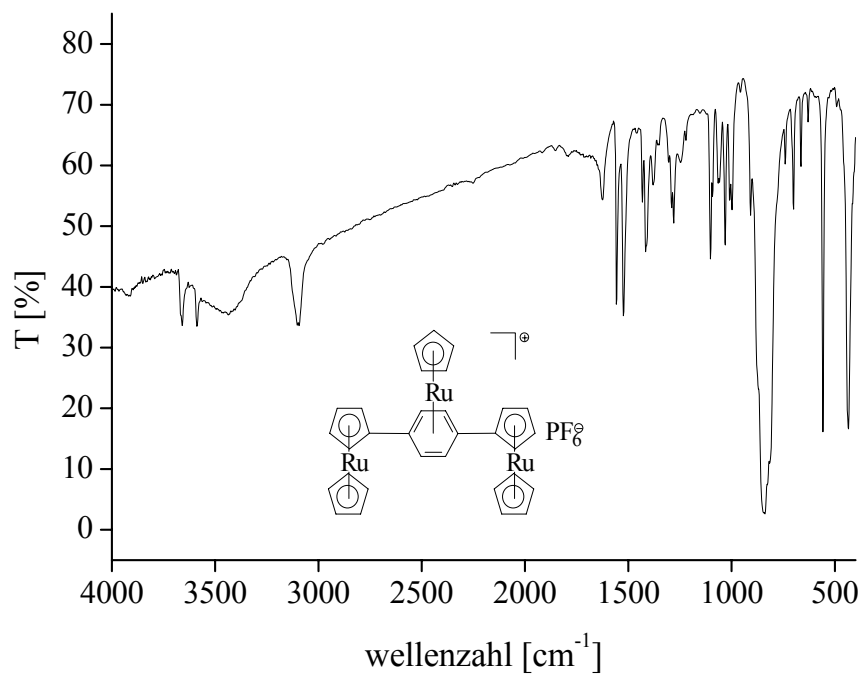


Abbildung 8.81: IR-Spektrum von **51** (KBr-Pressling)

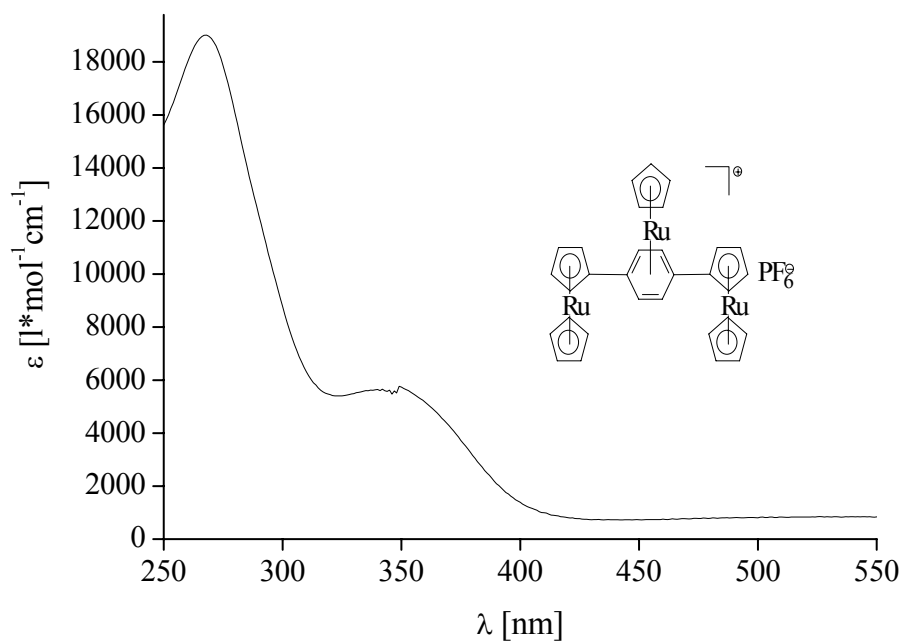


Abbildung 8.82: UV-vis-Spektrum von **51** in Dichlormethan

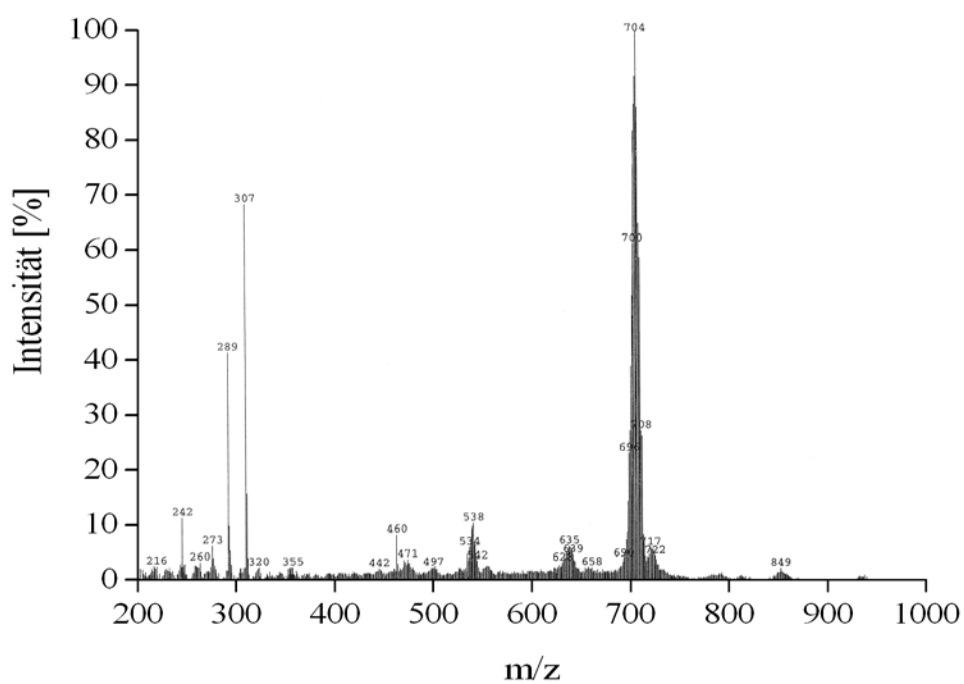


Abbildung 8.83: FAB-Massenspektrum von **51**, Matrix siehe Abbildung 8.22

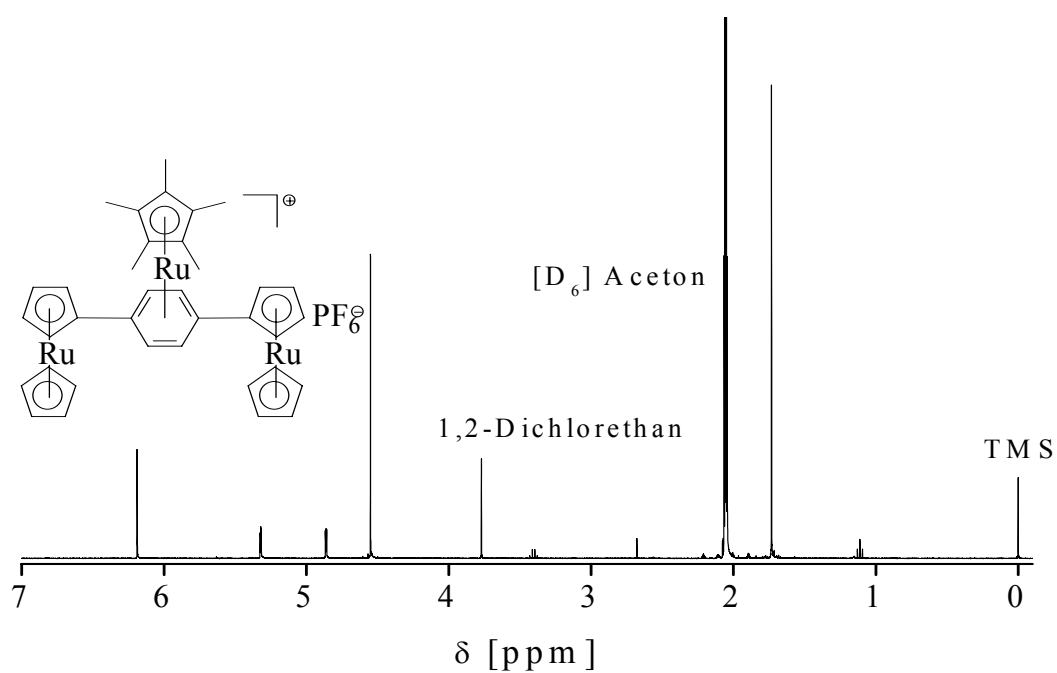


Abbildung 8.84: $^1\text{H-NMR}$ von **52** (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton/TMS, RT)

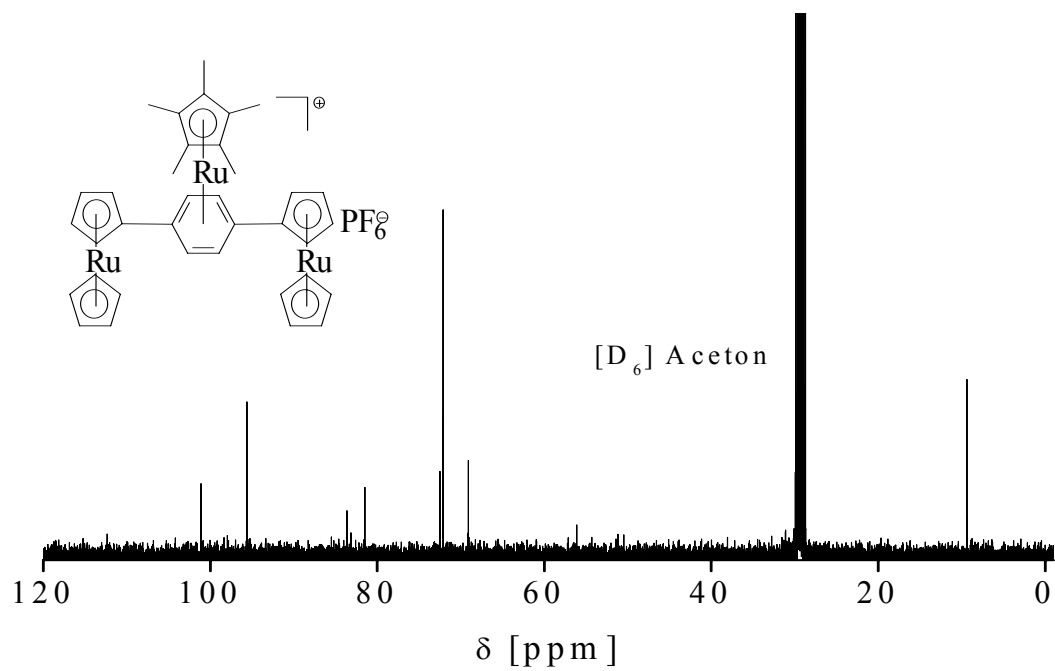


Abbildung 8.85: ^{13}C -NMR von **52** (100 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, RT)

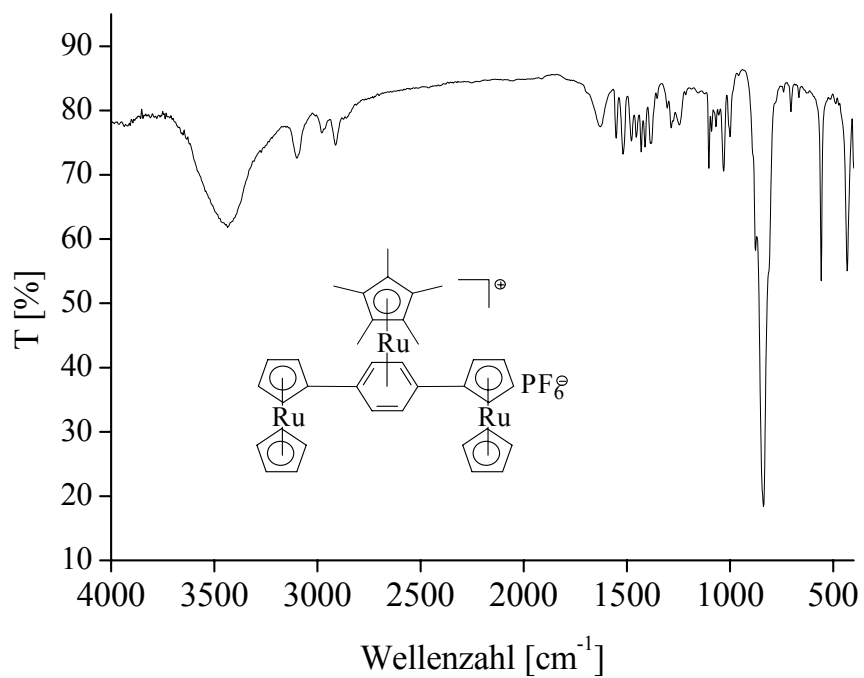


Abbildung 8.86: IR-Spektrum von **52** (KBr-Pressling)

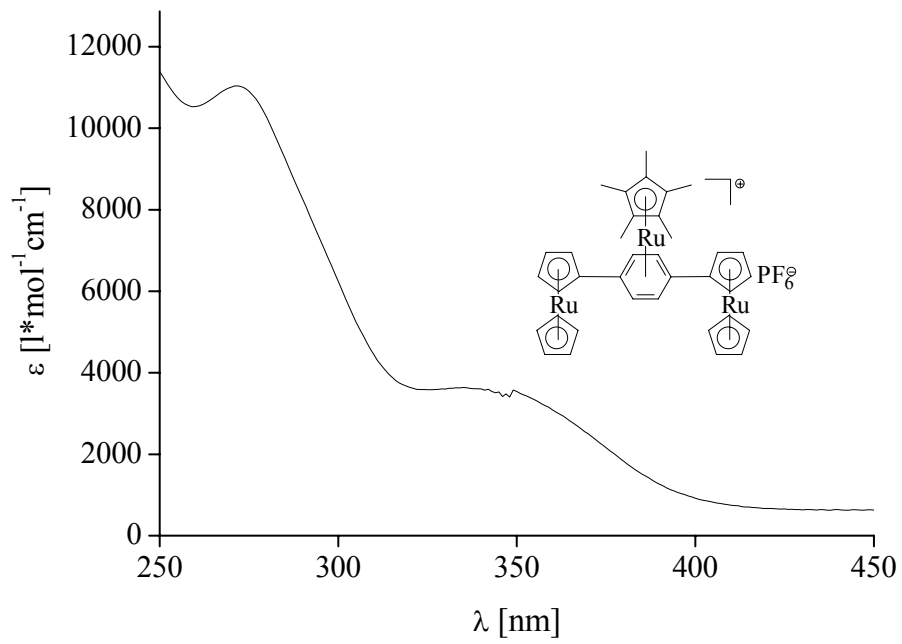


Abbildung 8.87: UV-vis-Spektrum von **52** in Dichlormethan

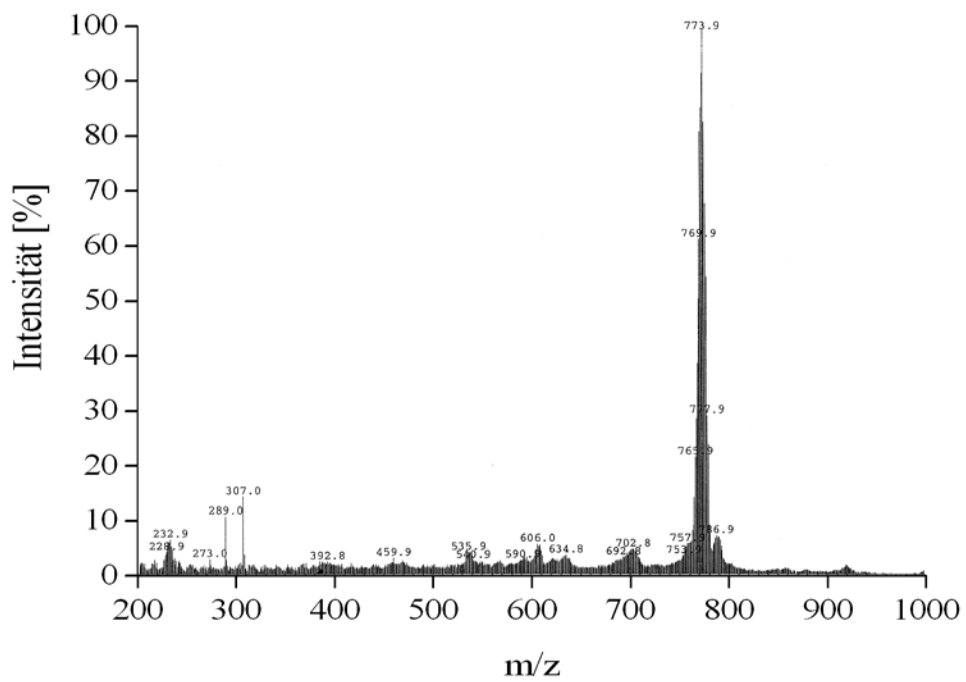


Abbildung 8.88: FAB-Massenspektrum von **52**, Matrix siehe Abbildung 8.22

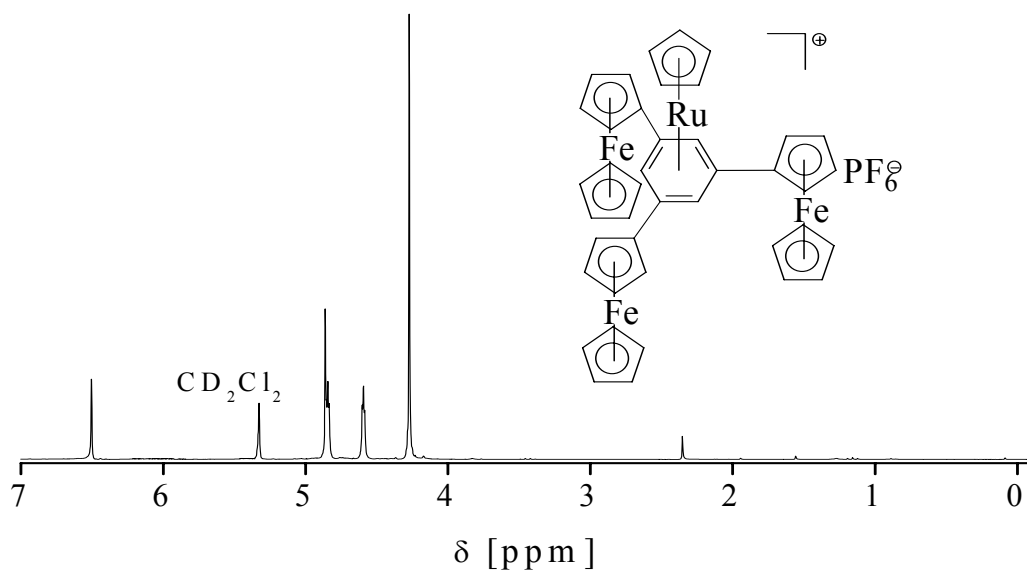


Abbildung 8.89: $^1\text{H-NMR}$ von **53** (200 MHz, CD_2Cl_2 , RT)

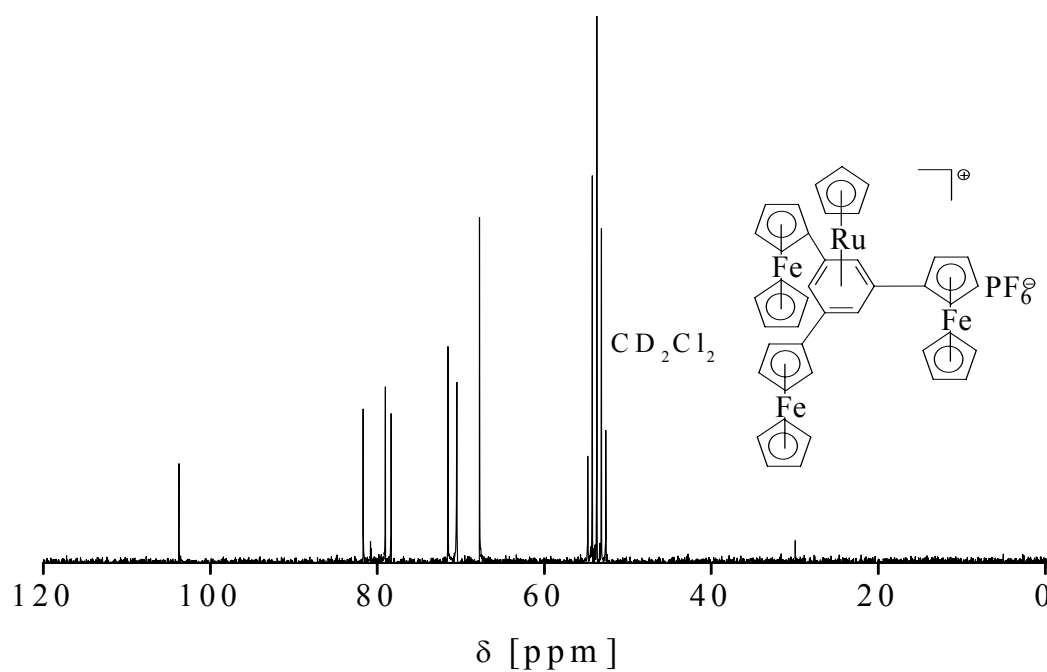


Abbildung 8.90: $^{13}\text{C-NMR}$ von **53** (50 MHz, CD_2Cl_2 , RT)

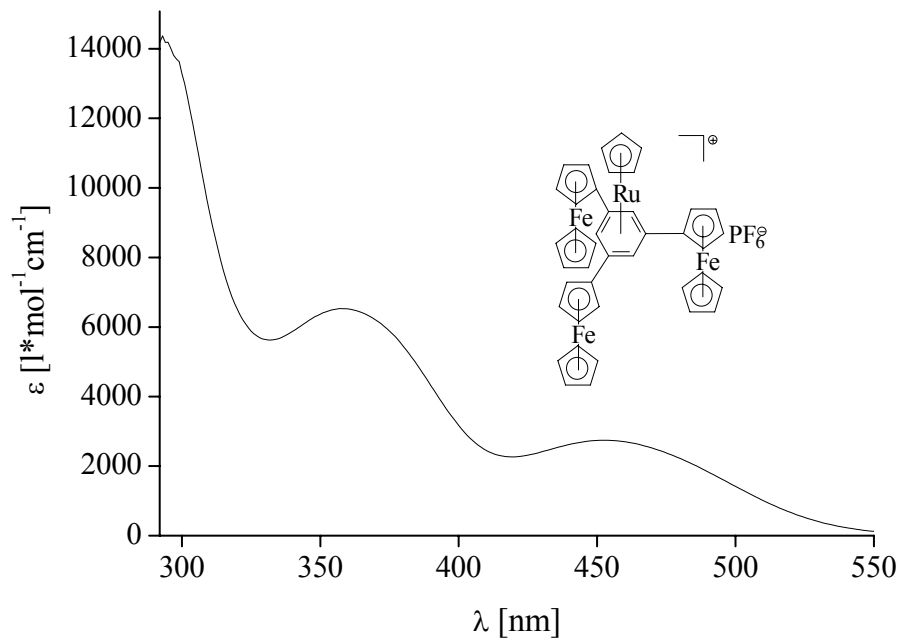


Abbildung 8.91: UV-vis-Spektrum von **53** in Dichlormethan

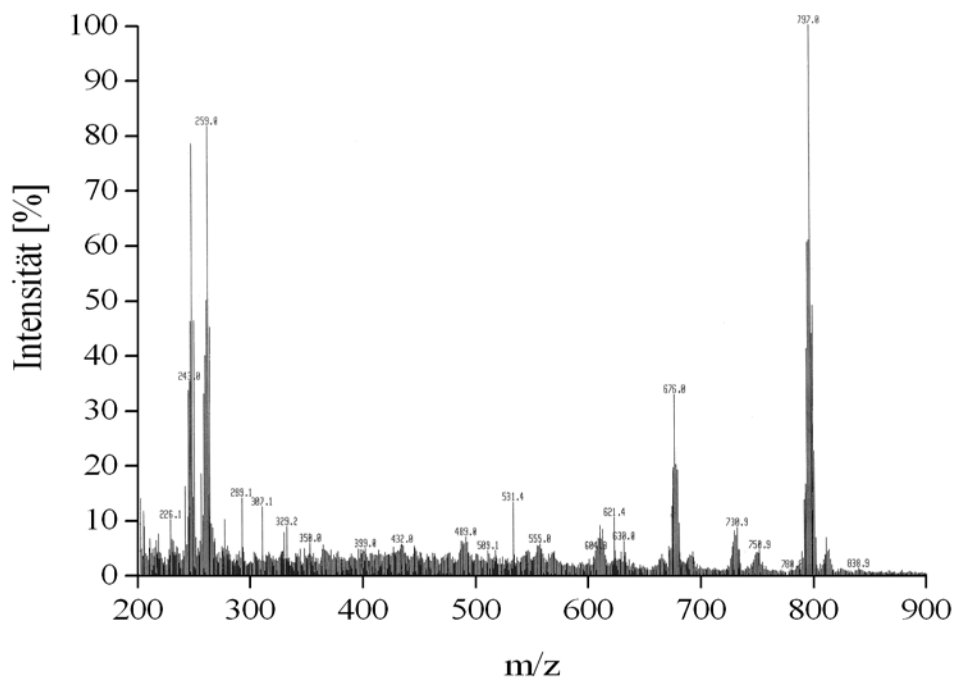


Abbildung 8.92: FAB-Massenspektrum von **53**, Matrix siehe Abbildung 8.22

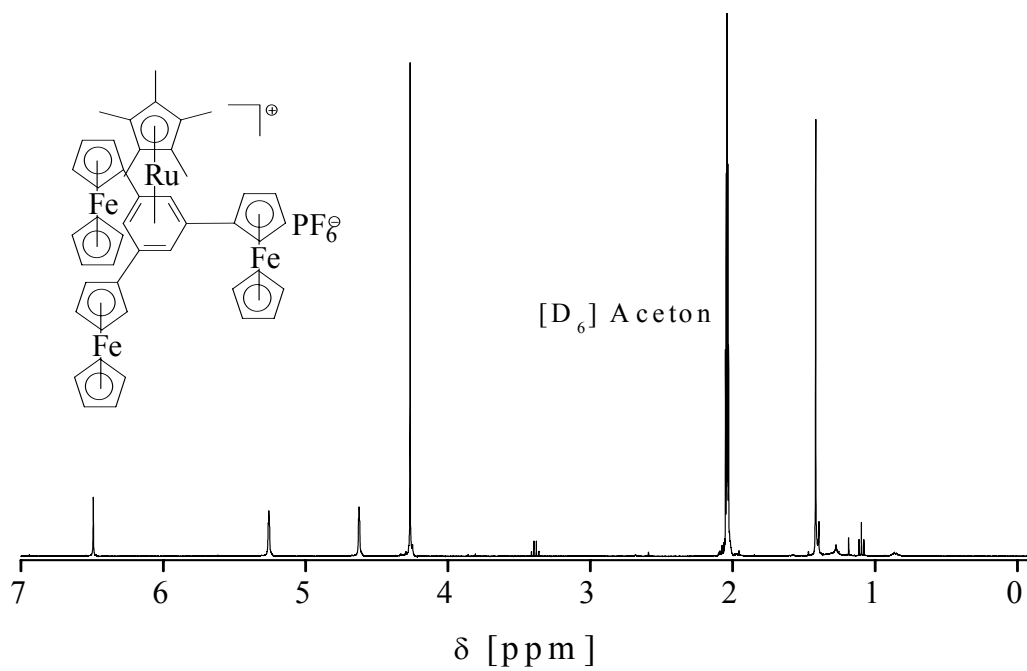


Abbildung 8.93: ¹H-NMR von **54** (400 MHz, [D₆] Aceton, RT)

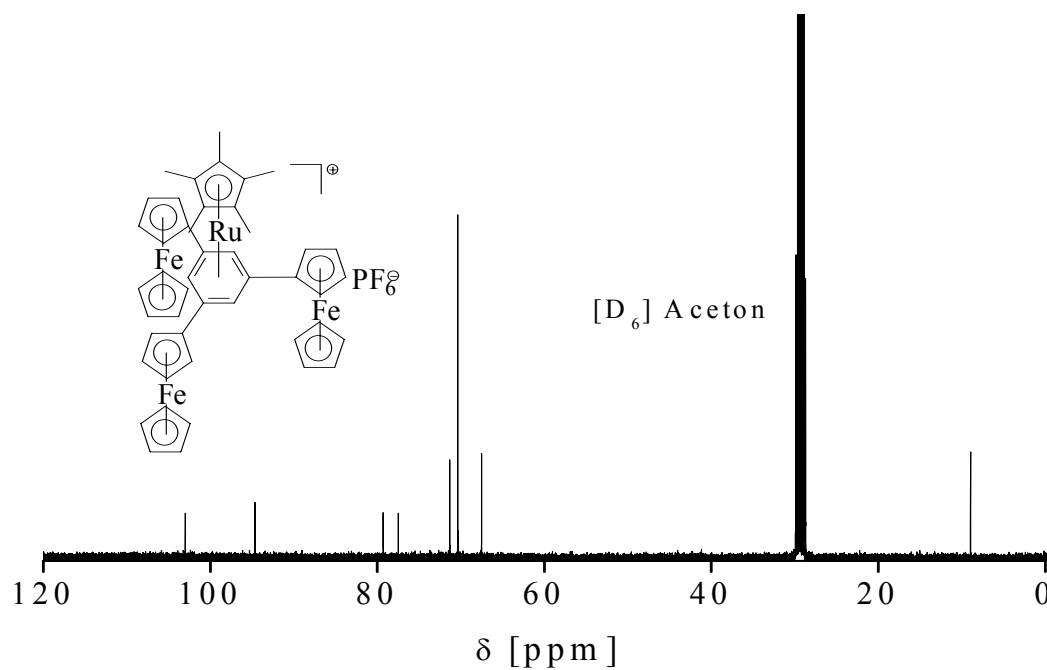


Abbildung 8.94: ¹³C-NMR von **54** (100 MHz, [D₆] Aceton, RT)

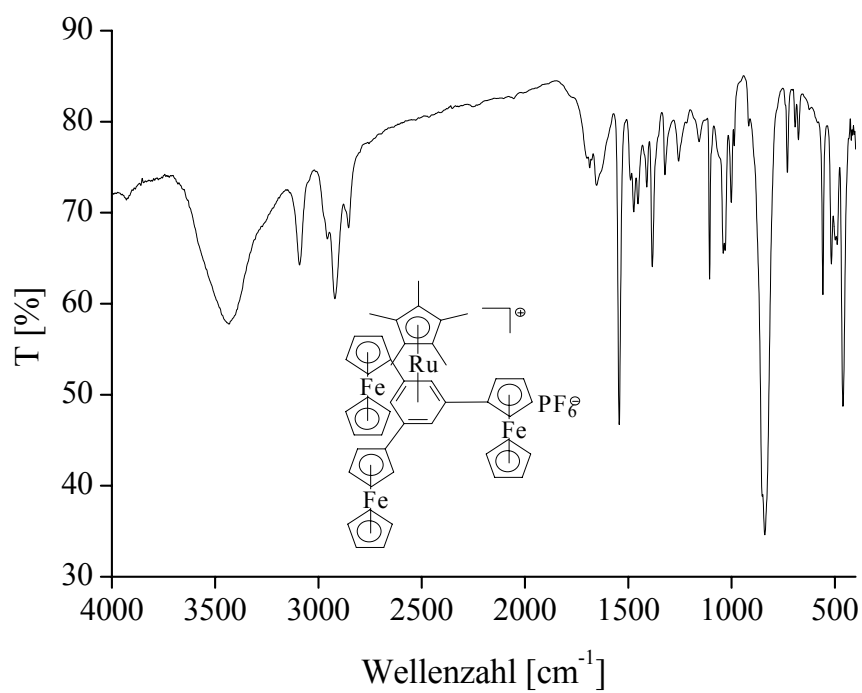


Abbildung 8.95: IR-Spektrum von **54** (KBr-Pressling)

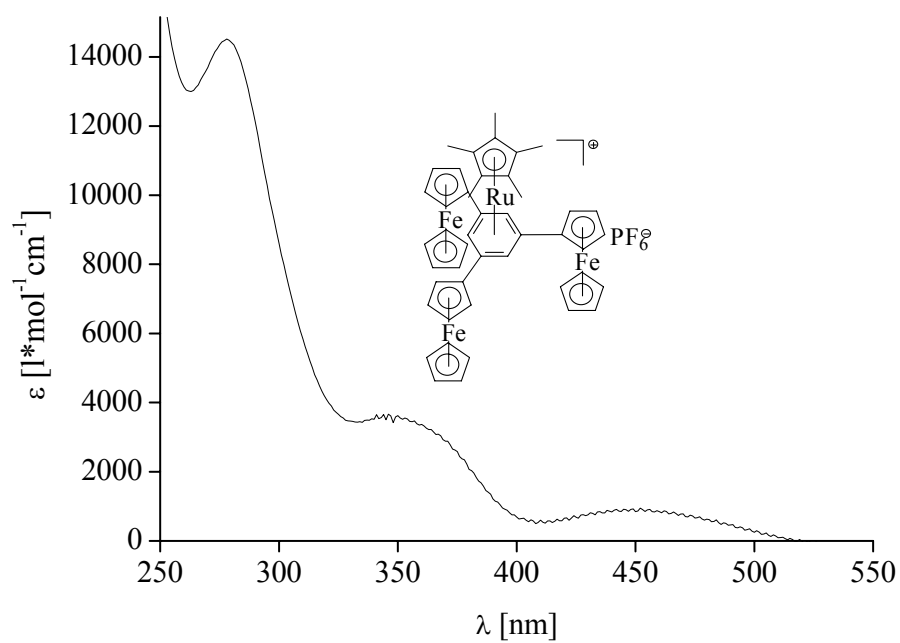


Abbildung 8.96: UV-vis-Spektrum von **54** in Dichlormethan

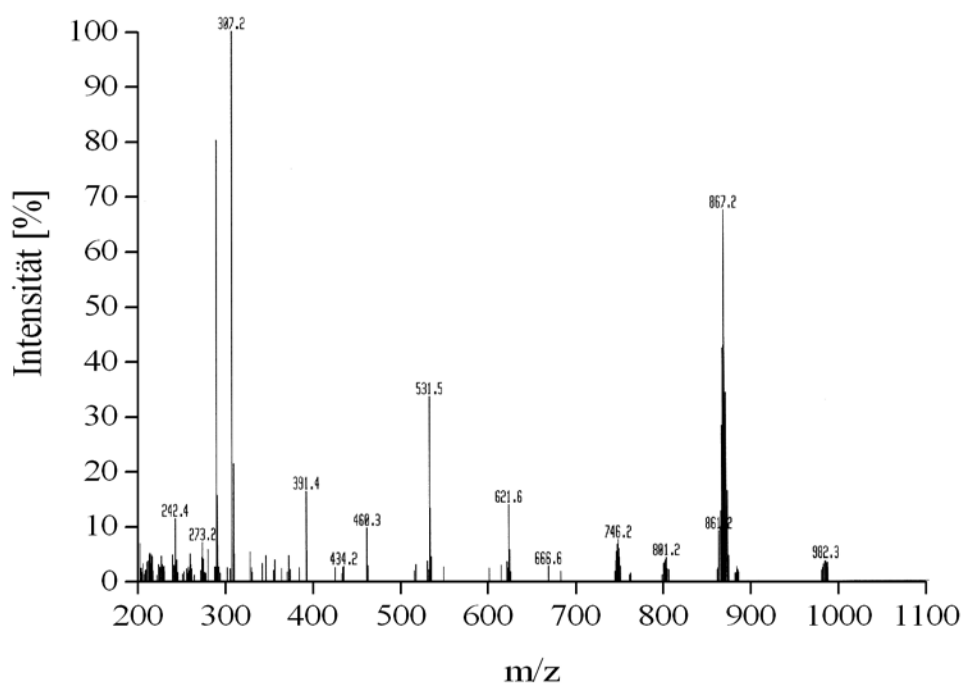


Abbildung 8.97: FAB-Massenspektrum von **54**, Matrix siehe Abbildung 8.22

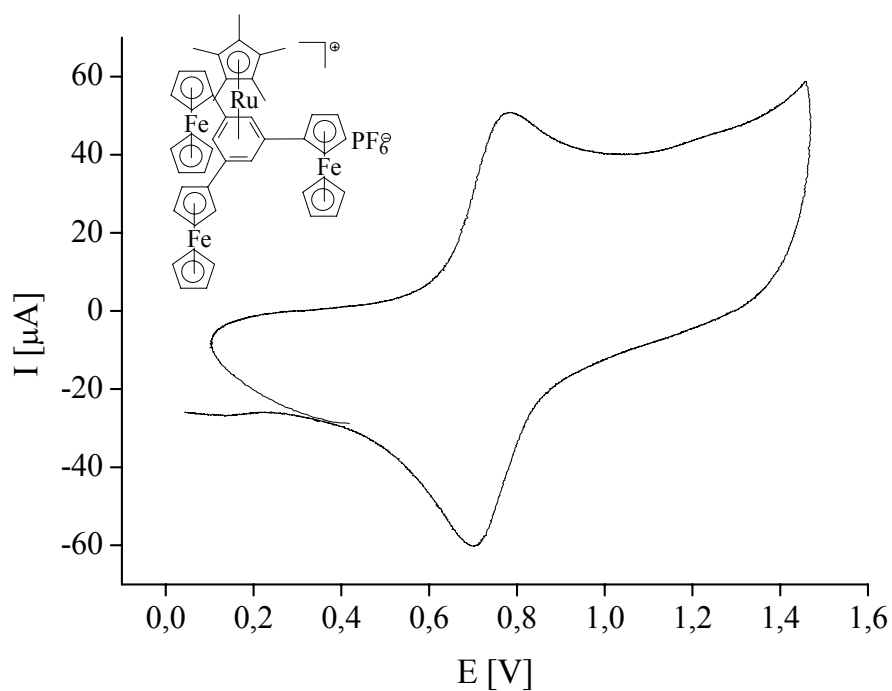


Abbildung 8.98: Cyclovoltammogramm von **54** mit Vorschubgeschwindigkeit 200 mV/s

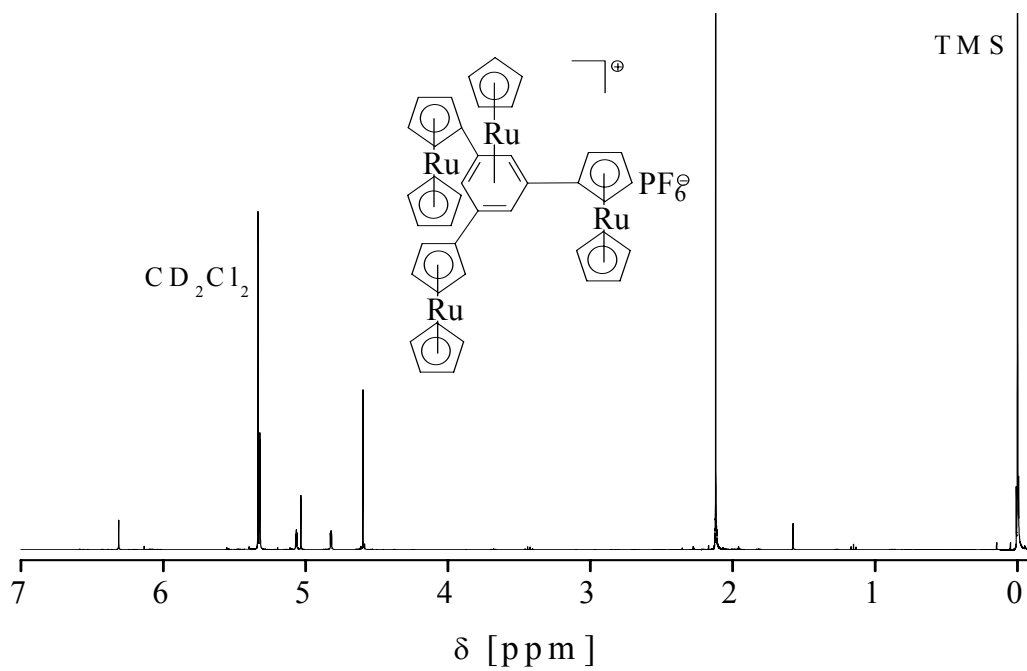


Abbildung 8.99: $^1\text{H-NMR}$ von **55** (400 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$, RT)

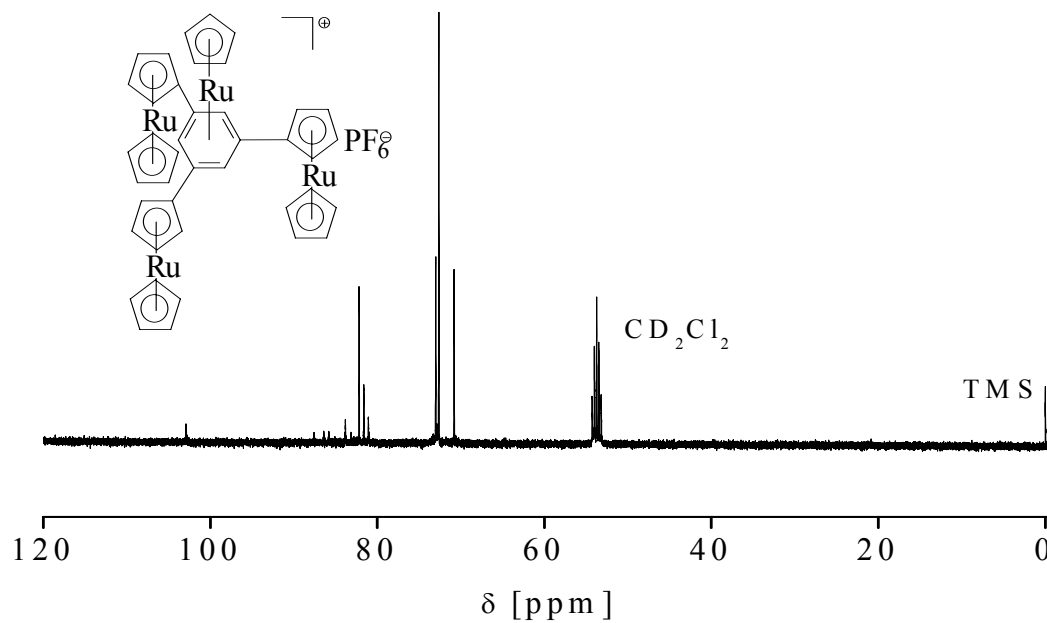


Abbildung 8.100: $^{13}\text{C-NMR}$ von **55** (100 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$, RT)

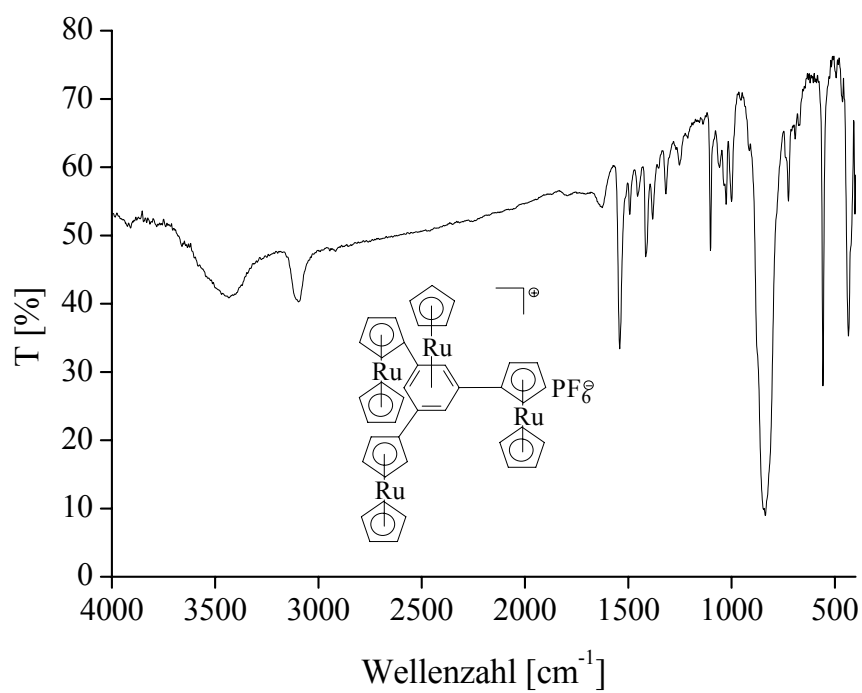


Abbildung 8.101: IR-Spektrum von **55** (KBr-Pressling)

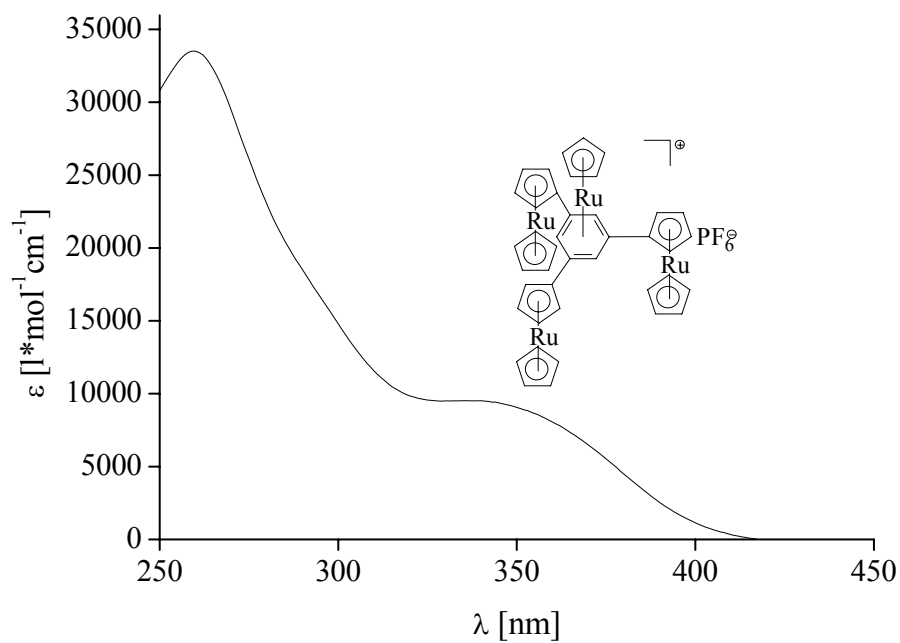


Abbildung 8.102: UV-vis-Spektrum von **55** in Dichlormethan

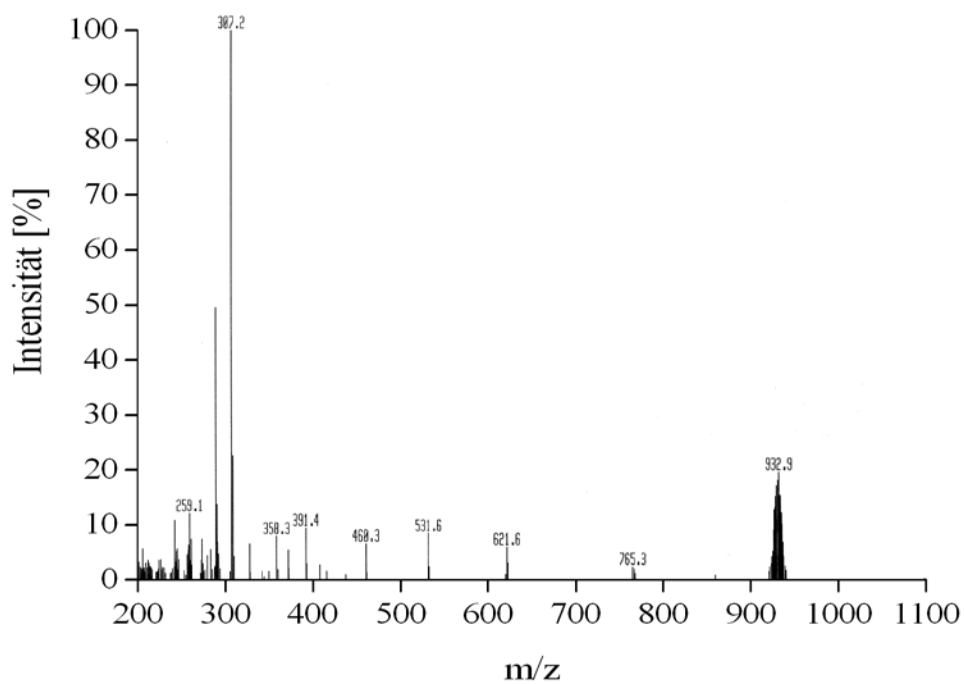


Abbildung 8.103: FAB-Massenspektrum von **55**, Matrix siehe Abbildung 8.22

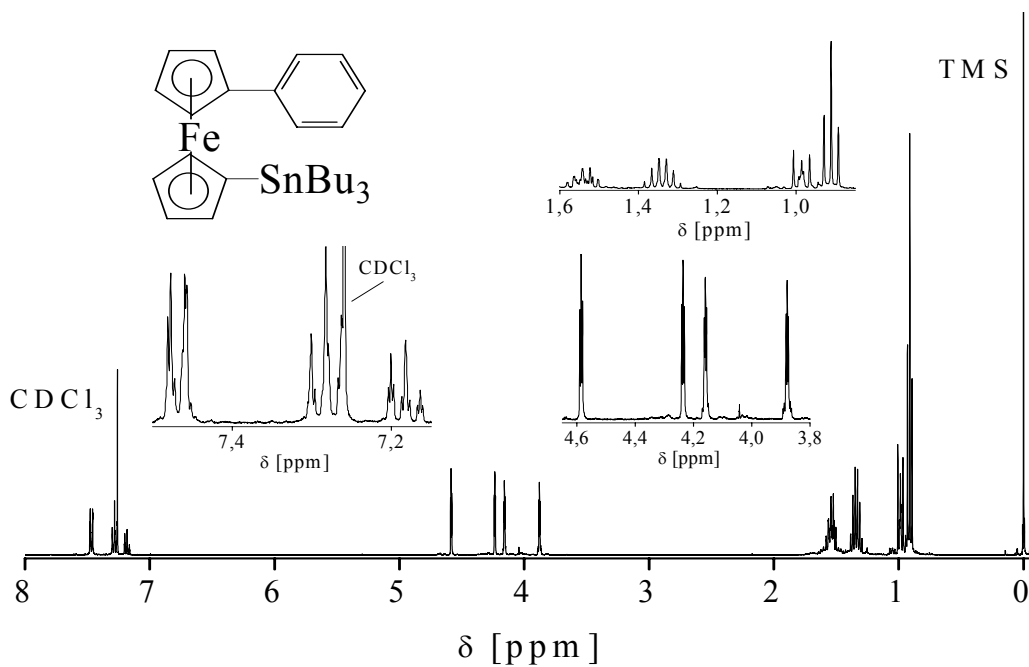


Abbildung 8.104: $^1\text{H-NMR}$ von **62** (400 MHz, CDCl_3/TMS , RT)

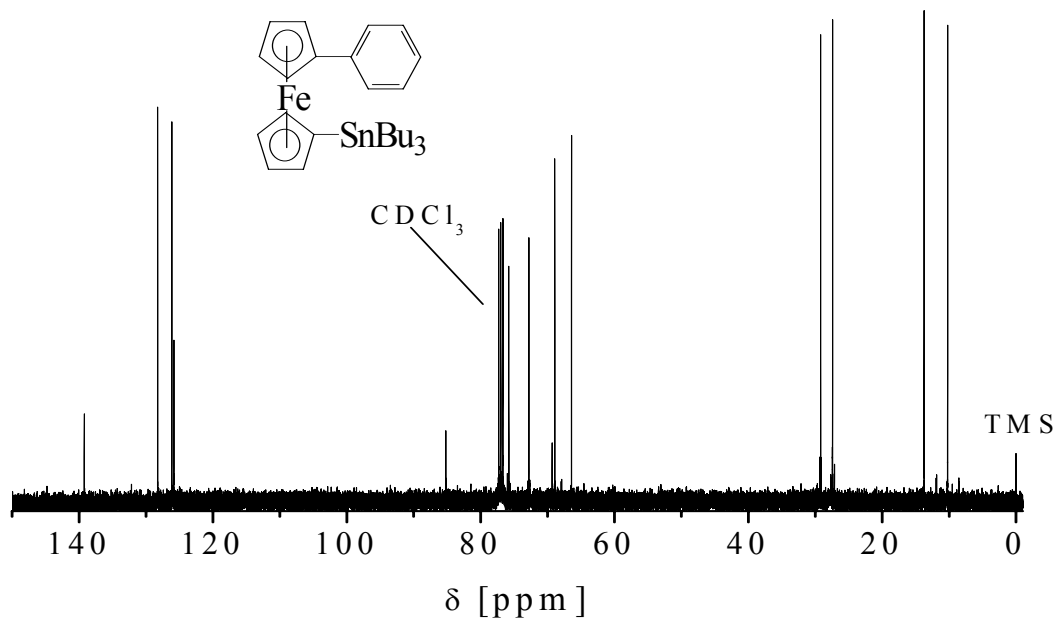


Abbildung 8.105: $^{13}\text{C-NMR}$ von **62** (100 MHz, CDCl_3/TMS , RT)

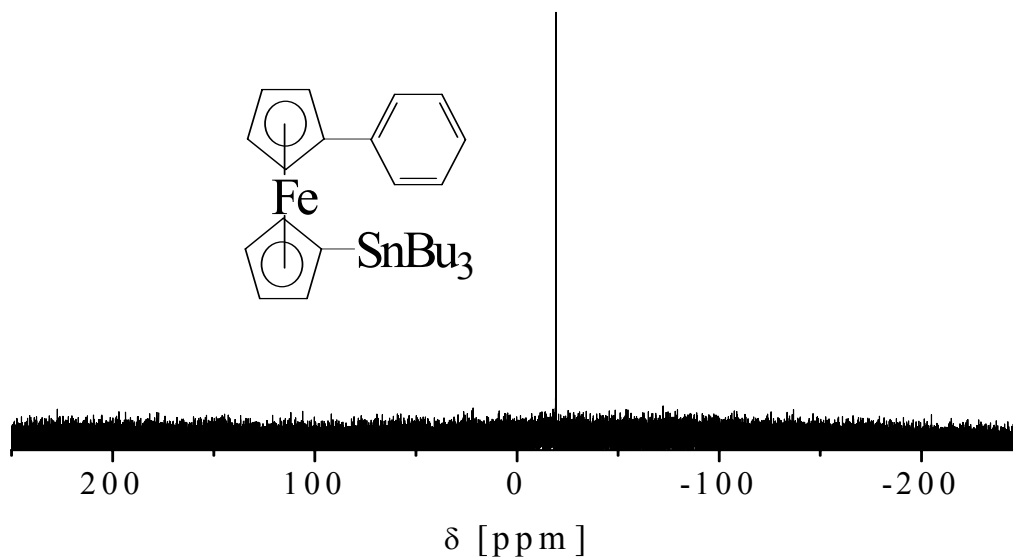


Abbildung 8.106: $^{119}\text{Sn-NMR}$ von **62** (150 MHz, CDCl_3 , RT)

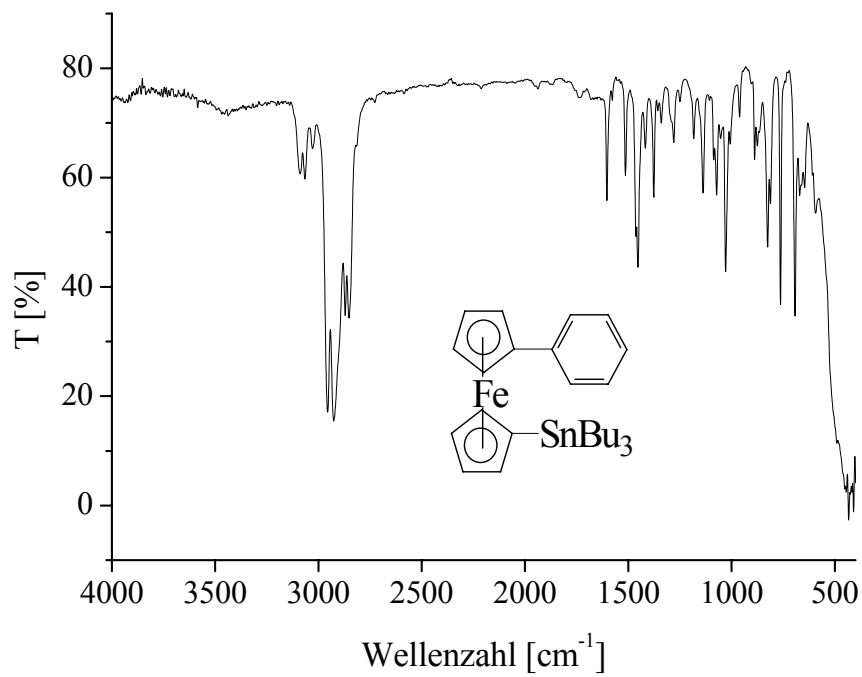


Abbildung 8.107: IR-Spektrum von **62** (KBr-Pressling)

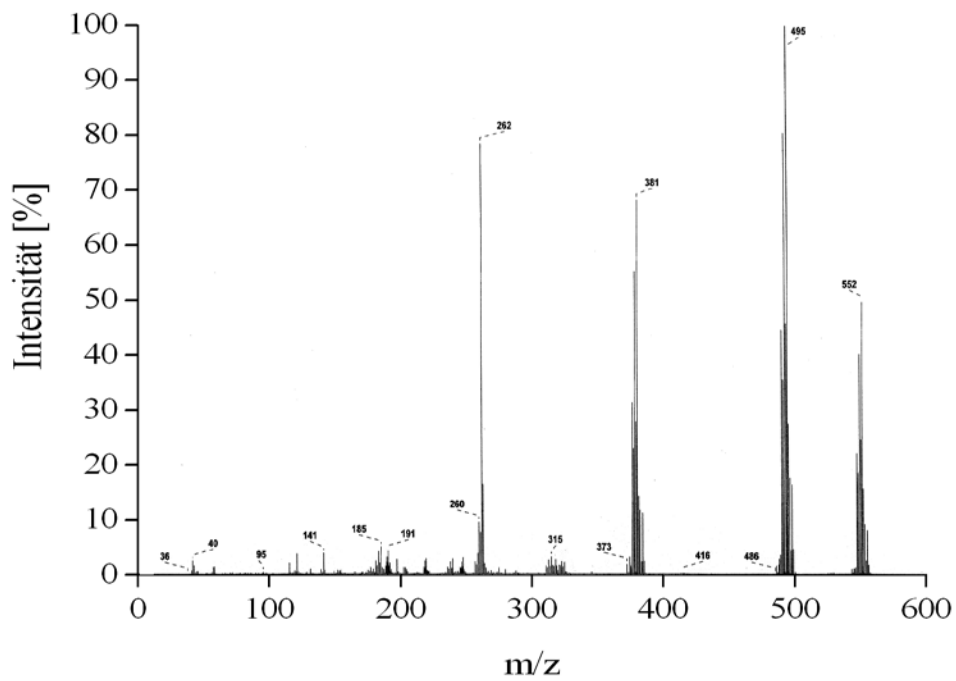


Abbildung 8.108: EI-Massenspektrum von **62**

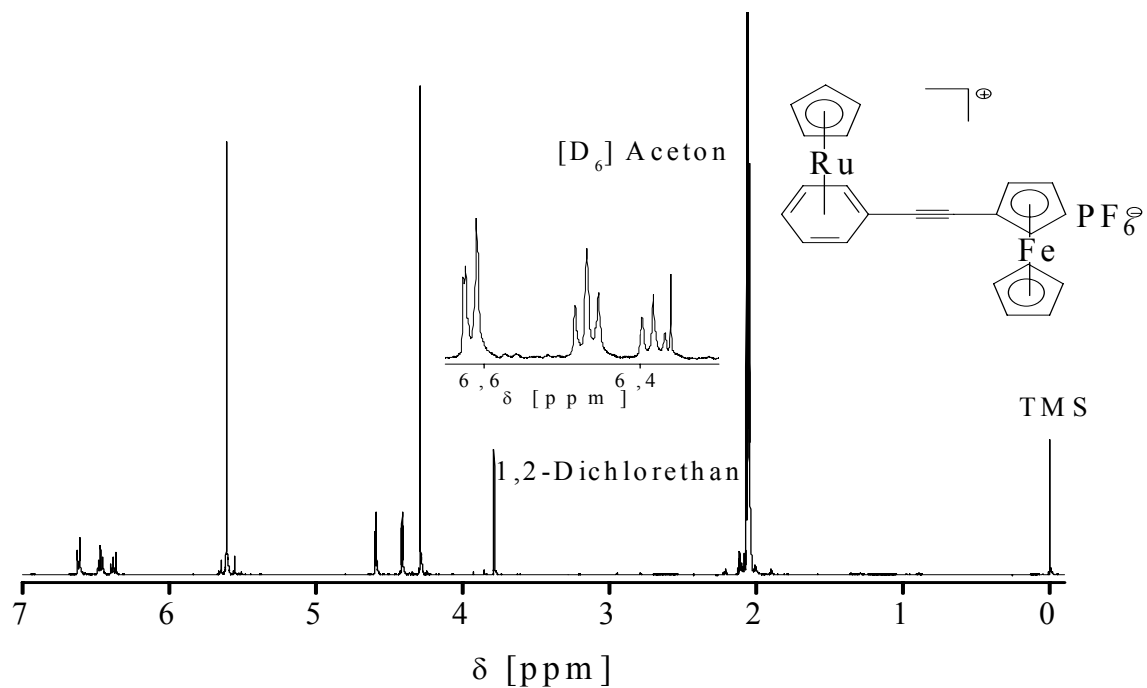


Abbildung 8.109: ¹H-NMR von **58** (400 MHz, [D₆] Aceton/TMS, RT)

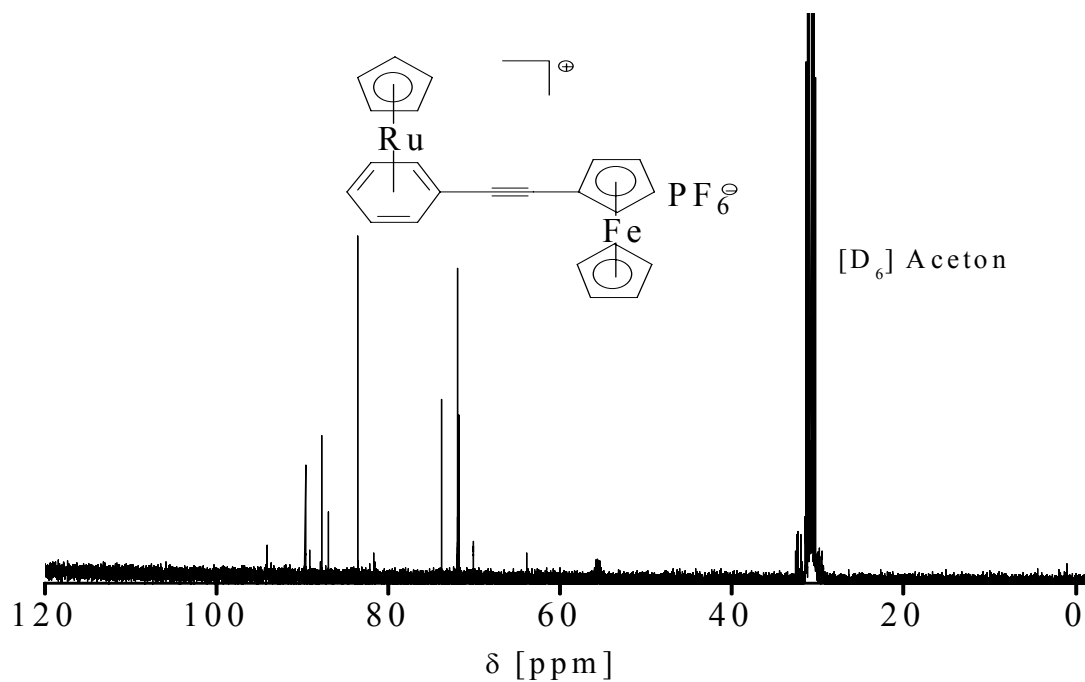


Abbildung 8.110: ¹³C-NMR von **58** (400 MHz, [D₆] Aceton, RT)

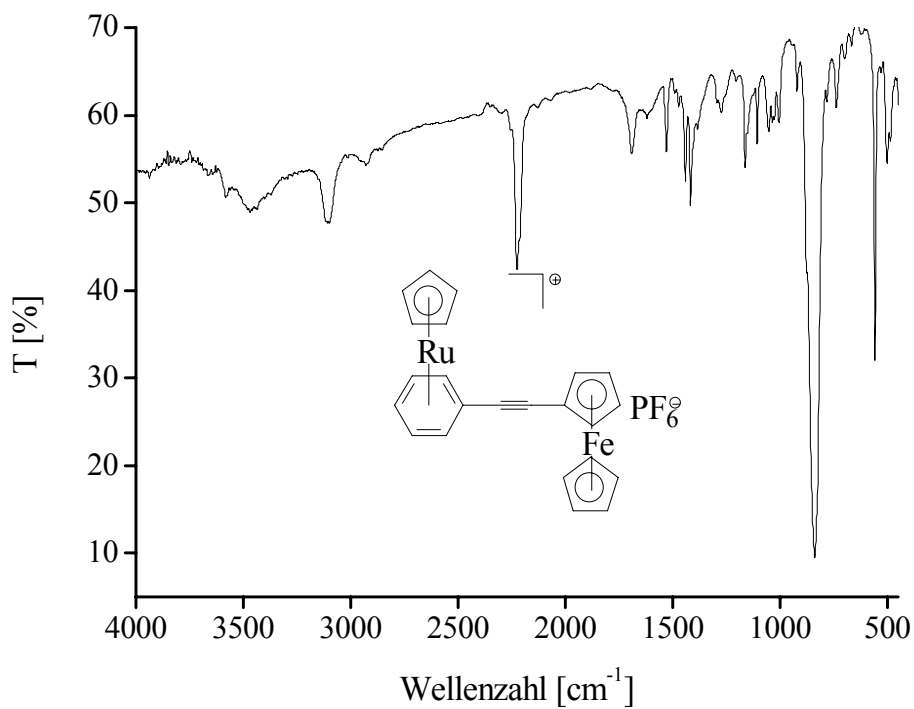


Abbildung 8.111: IR-Spektrum von **58** (KBr-Pressling)

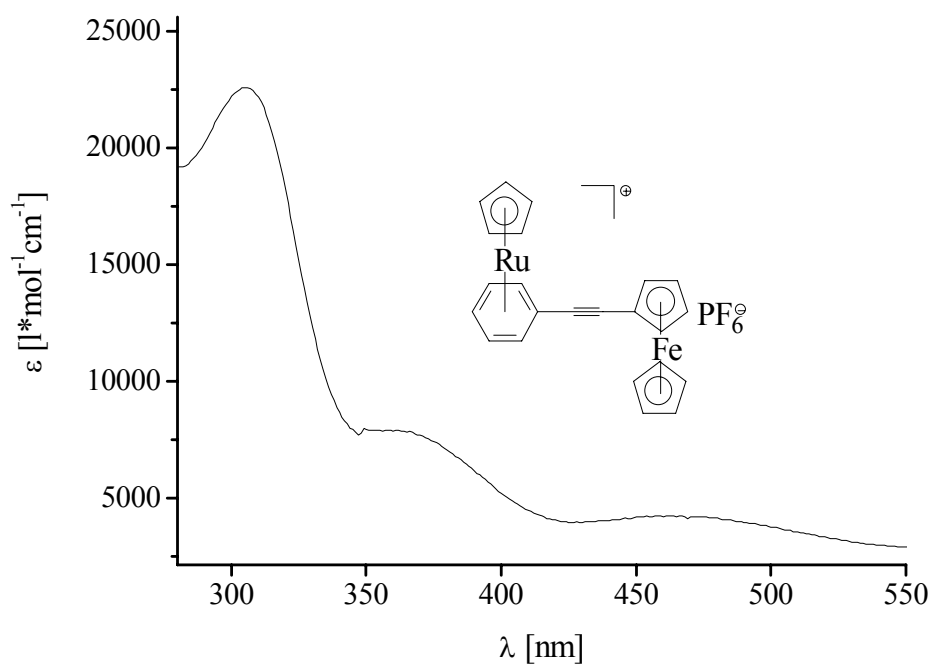


Abbildung 8.112: UV-vis-Spektrum von **58** in Dichlormethan

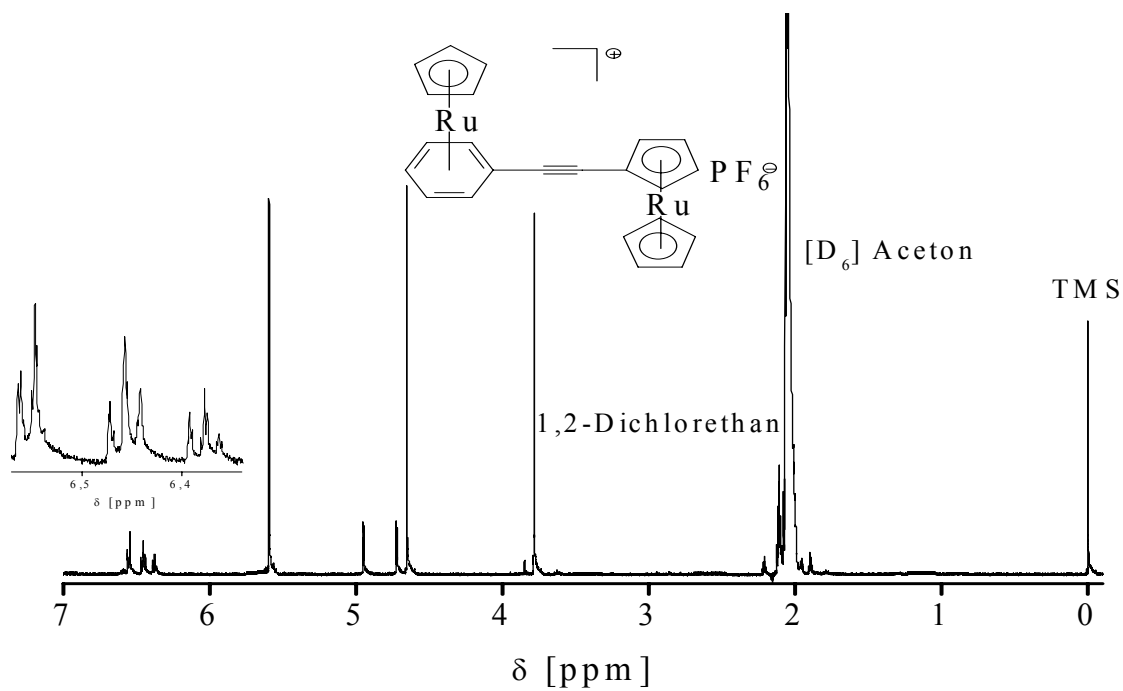


Abbildung 8.113: ^1H -NMR von **59** (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton/TMS, RT)

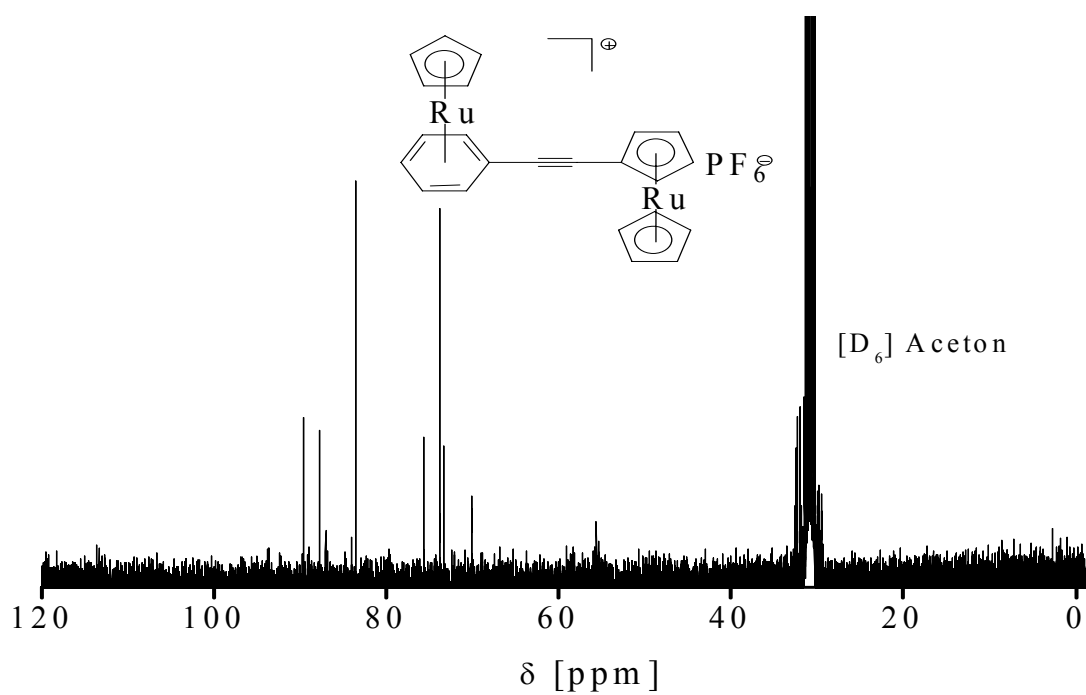


Abbildung 8.114: ^{13}C -NMR von **59** (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, RT)

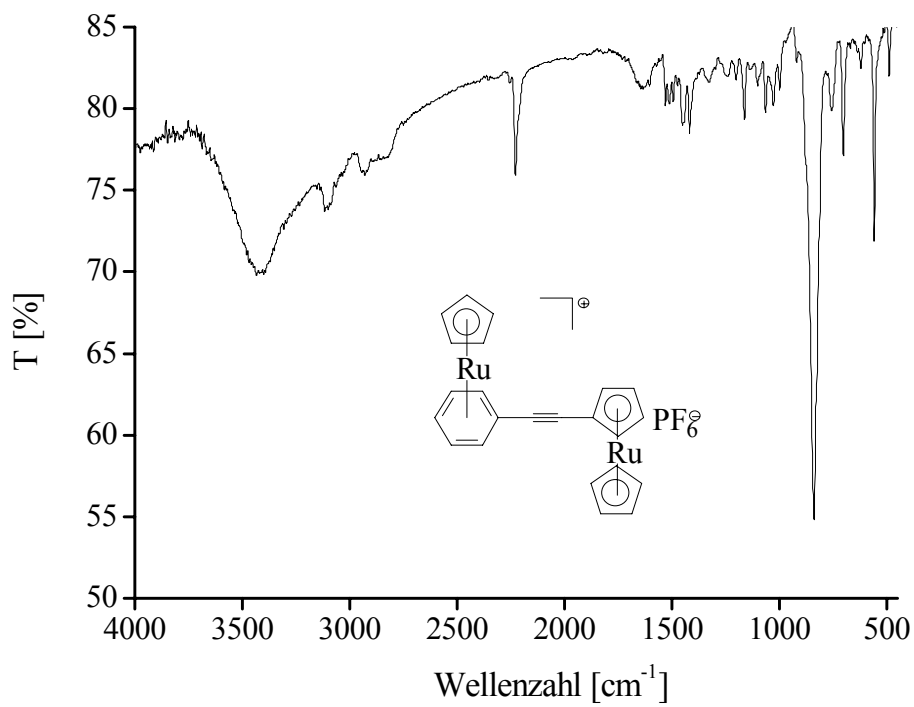


Abbildung 8.115: IR-Spektrum von **59** (KBr-Pressling)

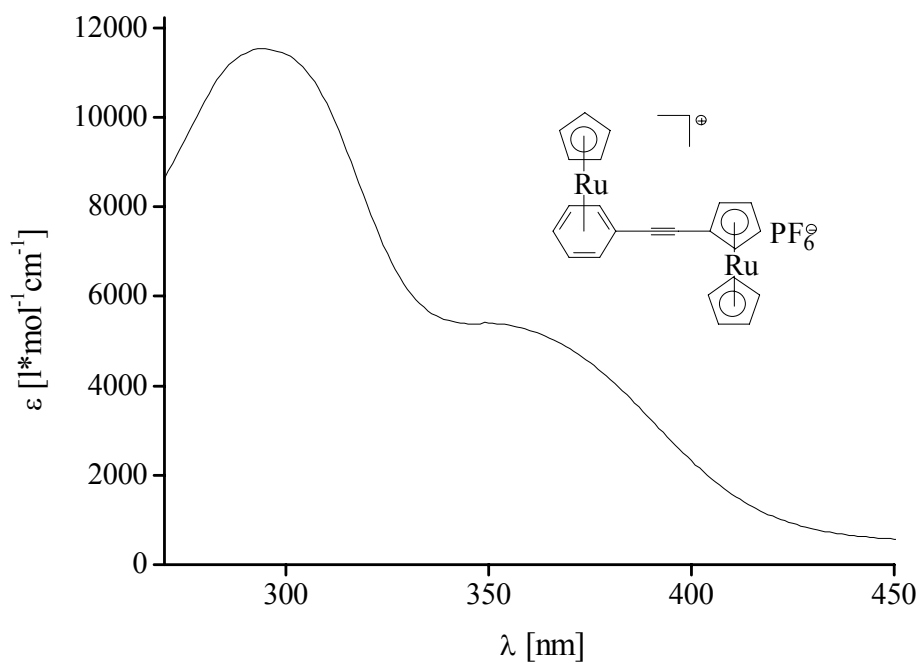


Abbildung 8.116: UV-vis-Spektrum von **59** in Dichlormethan

8.4 Kristallographische Daten

Die Messungen wurden am Vierkreisdiffraktometer Hilger & Watts (Mo-K α -Strahlung, 173 K), und Syntex (Mo-K α -Strahlung, RT) in Hamburg durchgeführt. Die ausgewählten Daten befinden sich in den Tabellen 9.1 und 9.4. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit der direkten Methode und die Verfeinerung an F² durch die Full-Matrix Least-Squares Techniken.

Tabelle 8.1: Kristallographische Daten für **53**

Identification code	stefstef
Empirical formula	C41 H35 F1.75 Fe3 N3 P Ru
Formula weight	902.56
Temperature	153(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 31.6328(13) Å $\alpha = 90^\circ$.
b = 18.7043(8) Å	$\beta = 94.7890(10)^\circ$.
c = 40.0920(17) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	23638.4(17) Å ³
Z	24
Density (calculated)	1.522 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.539 mm ⁻¹
F(000)	10914
Crystal size	0.07 x 0.29 x 0.53 mm ³
Theta range for data collection	1.59 to 28.07°.
Index ranges	-41 ≤ h ≤ 21, -24 ≤ k ≤ 24, -50 ≤ l ≤ 52
Reflections collected	78686
Independent reflections	27177 [R(int) = 0.0625]
Completeness to theta = 28.07°	94.5 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	27177 / 0 / 1426
Goodness-of-fit on F ²	0.918
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0598, wR2 = 0.1520
R indices (all data)	R1 = 0.1110, wR2 = 0.1688
Largest diff. peak and hole	2.424 and -0.742 e.Å ⁻³

Tabelle 8.2 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for (48) U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1A)	3883(1)	4608(1)	890(1)	25(1)
Fe(1A)	3976(1)	7349(1)	615(1)	34(1)
Fe(2A)	3337(1)	5313(1)	2050(1)	58(1)
Fe(3A)	5366(1)	5374(1)	1461(1)	39(1)
C(1A)	3928(2)	5794(3)	894(1)	29(1)
C(2A)	3611(2)	5582(3)	1104(1)	30(1)
C(3A)	3708(2)	5099(3)	1375(2)	29(1)
C(4A)	4120(2)	4811(3)	1420(1)	27(1)
C(5A)	4440(2)	5023(3)	1215(1)	27(1)
C(6A)	4340(2)	5503(3)	944(1)	27(1)
C(7A)	3737(3)	4274(4)	376(2)	52(2)
C(8A)	3397(2)	4099(4)	556(2)	47(2)
C(9A)	3550(2)	3599(4)	812(2)	47(2)
C(10A)	3985(2)	3496(3)	770(2)	45(2)
C(11A)	4084(3)	3921(4)	496(2)	49(2)
C(12A)	3825(2)	6298(3)	610(2)	34(2)
C(13A)	3445(2)	6724(3)	570(2)	45(2)
C(14A)	3482(3)	7139(4)	278(2)	57(2)
C(15A)	3868(3)	6985(4)	137(2)	60(2)
C(16A)	4077(3)	6465(3)	336(2)	48(2)
C(17A)	3383(2)	4890(4)	1593(2)	36(2)
C(18A)	3414(2)	4336(4)	1843(2)	52(2)
C(19A)	3035(3)	4352(5)	2011(2)	62(2)
C(20A)	2766(2)	4902(4)	1866(2)	52(2)
C(21A)	2976(2)	5214(4)	1612(2)	40(2)
C(22A)	4878(2)	4740(3)	1282(2)	29(1)
C(23A)	5054(2)	4480(3)	1597(2)	39(2)
C(24A)	5490(2)	4314(4)	1568(2)	42(2)
C(25A)	5583(2)	4481(4)	1243(2)	46(2)
C(26A)	5211(2)	4751(3)	1058(2)	38(2)
C(27A)	5440(4)	6061(5)	1854(2)	78(3)

C(28A)	5824(3)	5995(5)	1710(2)	68(3)
C(29A)	5767(3)	6193(5)	1376(3)	80(3)
C(30A)	5337(3)	6416(4)	1303(2)	68(3)
C(31A)	5139(3)	6332(4)	1604(2)	63(2)
C(32A)	3807(4)	5464(9)	2424(4)	135(6)
C(33A)	3845(4)	5962(8)	2157(4)	122(6)
C(34A)	3464(5)	6350(7)	2120(3)	111(4)
C(35A)	3212(4)	6119(8)	2365(3)	113(5)
C(36A)	3426(4)	5561(10)	2545(3)	129(6)
C(37A)	4541(2)	7835(4)	746(2)	54(2)
C(38A)	4248(3)	8332(4)	592(2)	50(2)
C(39A)	3897(2)	8363(3)	780(2)	45(2)
C(40A)	3961(3)	7903(4)	1050(2)	48(2)
C(41A)	4357(3)	7573(4)	1031(2)	52(2)
P(1)	-730(1)	7447(1)	1814(1)	48(1)
F(1)	-704(3)	6707(3)	1642(2)	160(3)
F(2)	-255(2)	7545(4)	1769(2)	140(3)
F(3)	-1218(2)	7357(5)	1860(2)	143(3)
F(4)	-612(2)	7155(4)	2166(1)	142(3)
F(5)	-860(2)	7780(4)	1467(1)	126(2)
F(6)	-761(2)	8199(3)	1977(2)	142(3)
Ru(1B)	3318(1)	805(1)	884(1)	26(1)
Fe(1B)	2278(1)	2534(1)	1449(1)	36(1)
Fe(2B)	3187(1)	-452(1)	2047(1)	39(1)
Fe(3B)	1902(1)	-563(1)	536(1)	33(1)
C(1B)	2791(2)	1370(3)	1116(1)	30(1)
C(2B)	3057(2)	1018(3)	1367(1)	28(1)
C(3B)	3141(2)	275(3)	1352(1)	29(1)
C(4B)	2969(2)	-118(3)	1076(1)	26(1)
C(5B)	2697(2)	210(3)	814(2)	30(1)
C(6B)	2619(2)	954(3)	835(2)	30(1)
C(7B)	3596(3)	1449(6)	512(2)	80(3)
C(8B)	3654(3)	728(6)	434(2)	67(3)
C(9B)	3898(2)	418(4)	692(2)	47(2)
C(10B)	4003(2)	933(4)	929(2)	43(2)
C(11B)	3809(2)	1578(4)	821(2)	53(2)
C(12B)	2687(2)	2130(3)	1136(2)	35(2)
C(13B)	2347(3)	2483(4)	953(2)	50(2)
C(14B)	2347(3)	3193(4)	1055(2)	63(2)

C(15B)	2677(2)	3291(4)	1303(2)	51(2)
C(16B)	2890(2)	2645(3)	1356(2)	40(2)
C(17B)	3417(2)	-69(3)	1619(1)	31(2)
C(18B)	3493(2)	-831(4)	1651(2)	40(2)
C(19B)	3748(2)	-944(4)	1955(2)	49(2)
C(20B)	3823(2)	-286(4)	2109(2)	54(2)
C(21B)	3622(2)	275(4)	1906(2)	43(2)
C(22B)	2504(2)	-210(3)	529(1)	32(2)
C(23B)	2249(2)	52(4)	246(2)	42(2)
C(24B)	2088(2)	-549(4)	63(2)	49(2)
C(25B)	2237(2)	-1171(4)	226(2)	47(2)
C(26B)	2498(2)	-975(4)	521(2)	37(2)
C(27B)	1849(3)	2929(5)	1746(3)	81(3)
C(28B)	1664(3)	2367(6)	1548(3)	81(3)
C(29B)	1919(3)	1747(4)	1636(2)	62(2)
C(30B)	2241(3)	1966(5)	1882(2)	65(2)
C(31B)	2197(4)	2680(5)	1953(2)	79(3)
C(32B)	2560(2)	-203(4)	2042(2)	56(2)
C(33B)	2613(3)	-951(5)	2034(2)	64(2)
C(34B)	2868(3)	-1151(5)	2318(3)	78(3)
C(35B)	2969(3)	-555(6)	2504(2)	74(3)
C(36B)	2780(3)	59(4)	2336(2)	56(2)
C(37B)	1463(2)	-1199(4)	721(2)	55(2)
C(38B)	1707(2)	-839(5)	985(2)	60(2)
C(39B)	1647(3)	-106(5)	930(2)	59(2)
C(40B)	1380(3)	12(4)	646(2)	55(2)
C(41B)	1258(2)	-669(4)	517(2)	50(2)
Ru(1C)	480(1)	6970(1)	968(1)	26(1)
Fe(1C)	273(1)	4482(1)	1536(1)	68(1)
Fe(2C)	1458(1)	7299(1)	2086(1)	37(1)
Fe(3C)	1741(1)	5551(1)	531(1)	35(1)
C(1C)	518(2)	5925(3)	1240(1)	28(1)
C(2C)	612(2)	6488(3)	1467(1)	29(1)
C(3C)	945(2)	6986(3)	1426(1)	27(1)
C(4C)	1171(2)	6933(3)	1140(1)	28(1)
C(5C)	1079(2)	6386(3)	901(2)	30(1)
C(6C)	751(2)	5889(3)	952(2)	31(1)
C(7C)	324(2)	7967(4)	702(2)	41(2)
C(8C)	227(2)	7379(4)	490(2)	47(2)

C(9C)	-83(2)	6957(4)	627(2)	44(2)
C(10C)	-179(2)	7284(4)	922(2)	39(2)
C(11C)	70(2)	7910(3)	971(2)	36(2)
C(12C)	179(2)	5420(3)	1293(2)	33(2)
C(13C)	-59(3)	5394(4)	1579(2)	60(2)
C(14C)	-345(3)	4811(4)	1538(2)	65(2)
C(15C)	-282(2)	4471(4)	1236(2)	51(2)
C(16C)	36(2)	4841(4)	1083(2)	46(2)
C(17C)	1319(2)	6351(3)	599(2)	34(2)
C(18C)	1206(2)	5980(4)	293(2)	47(2)
C(19C)	1556(3)	6046(4)	93(2)	58(2)
C(20C)	1875(2)	6450(4)	268(2)	49(2)
C(21C)	1732(2)	6640(3)	578(2)	40(2)
C(22C)	1055(2)	7545(3)	1684(2)	31(2)
C(23C)	1418(2)	7996(3)	1696(2)	37(2)
C(24C)	1444(2)	8381(3)	1995(2)	42(2)
C(25C)	1101(2)	8167(4)	2177(2)	43(2)
C(26C)	858(2)	7656(3)	1988(2)	34(2)
C(27C)	386(8)	3825(15)	1927(6)	221(13)
C(28C)	455(7)	3448(7)	1612(7)	178(11)
C(29C)	757(5)	3799(9)	1465(5)	175(9)
C(30C)	901(5)	4346(8)	1662(5)	144(7)
C(31C)	706(7)	4373(10)	1938(4)	167(9)
C(32C)	1549(3)	6236(4)	2092(2)	76(3)
C(33C)	1438(3)	6459(5)	2406(2)	65(3)
C(34C)	1739(3)	6953(5)	2533(2)	57(2)
C(35C)	2044(2)	7014(4)	2293(2)	58(2)
C(36C)	1923(3)	6573(5)	2023(2)	61(2)
C(37C)	2041(3)	5131(4)	957(2)	66(3)
C(38C)	2296(3)	5057(5)	684(2)	65(2)
C(39C)	2077(3)	4656(4)	438(2)	60(2)
C(40C)	1685(3)	4460(4)	556(2)	56(2)
C(41C)	1658(3)	4759(4)	868(2)	58(2)
P(4)	5000	5000	0	63(1)
F(16)	4508(2)	4948(3)	20(2)	125(2)
F(17)	5030(2)	5507(3)	320(1)	107(2)
F(18)	5069(2)	4315(3)	234(1)	82(2)
P(2)	2651(1)	7403(1)	1265(1)	62(1)
F(7)	2876(3)	8119(3)	1218(2)	166(4)

F(8)	2194(2)	7720(4)	1217(2)	151(3)
F(9)	2442(3)	6660(3)	1289(2)	136(3)
F(10)	2676(2)	7487(3)	1655(1)	95(2)
F(11)	3094(2)	6999(4)	1297(2)	121(2)
F(12)	2618(2)	7329(3)	869(1)	96(2)
P(3)	0	5000	0	106(2)
F(13)	-331(2)	5140(5)	261(2)	150(3)
F(14)	147(2)	5800(4)	46(2)	158(3)
F(15)	357(2)	4790(4)	306(2)	136(3)
C(998)	5000	4354(11)	2500	128(6)
C(999)	5000	3589(8)	2500	95(5)
N(2)	4488(6)	7557(9)	2131(5)	256(8)
C(996)	4419(6)	7535(9)	2429(5)	177(7)
N(1)	5000	5056(13)	2500	232(10)
C(997)	4014(6)	7527(9)	2645(4)	226(9)

Tabelle 8.3: Kristallographische Daten für **55**

Empirical formula	C41 H35 F6 P Ru4	
Formula weight	1076.94	
Temperature	153(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 16.6837(8) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 10.6621(5) Å	$\beta = 111.4540(10)^\circ$.
	c = 20.5254(10) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	3398.1(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.105 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.857 mm ⁻¹	
F(000)	2104	
Crystal size	0.05 x 0.1 x 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	2.19 to 28.05°.	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 22, -13 ≤ k ≤ 14, -27 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	40139	
Independent reflections	7986 [R(int) = 0.0411]	

Completeness to theta = 28.05°	97.0 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7986 / 0 / 489
Goodness-of-fit on F ²	0.814
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0342, wR2 = 0.0815
R indices (all data)	R1 = 0.0478, wR2 = 0.0871
Largest diff. peak and hole	1.073 and -0.490 e.Å ⁻³

Tabelle 8.4: Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **(50)** U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	8990(1)	-6763(1)	5443(1)	17(1)
Ru(2)	11026(1)	-6361(1)	8081(1)	20(1)
Ru(3)	6694(1)	-3268(1)	4664(1)	22(1)
Ru(4)	7222(1)	-8903(1)	6893(1)	18(1)
C(1)	9562(2)	-6043(4)	6532(2)	19(1)
C(2)	9199(2)	-5014(4)	6081(2)	18(1)
C(3)	8335(2)	-5038(3)	5605(2)	17(1)
C(4)	7819(2)	-6096(3)	5601(2)	18(1)
C(5)	8152(2)	-7117(3)	6065(2)	17(1)
C(6)	9030(2)	-7105(3)	6515(2)	18(1)
C(7)	8613(3)	-7500(5)	4378(2)	35(1)
C(8)	8996(3)	-8473(4)	4860(3)	38(1)
C(9)	9855(3)	-8131(4)	5251(2)	33(1)
C(10)	10001(3)	-6945(4)	5024(2)	27(1)
C(11)	9240(3)	-6556(4)	4481(2)	31(1)
C(12)	10495(2)	-6029(4)	6970(2)	21(1)
C(14)	11900(3)	-6664(5)	7522(2)	37(1)
C(13)	11065(3)	-7090(4)	7110(2)	28(1)
C(15)	11854(3)	-5356(5)	7638(2)	38(1)
C(16)	10990(3)	-4956(4)	7296(2)	31(1)
C(17)	7991(2)	-3952(4)	5109(2)	21(1)
C(18)	8009(3)	-2701(4)	5307(2)	29(1)
C(19)	7713(3)	-1964(4)	4683(3)	34(1)
C(20)	7518(3)	-2773(4)	4097(2)	33(1)
C(21)	7700(3)	-4029(4)	4350(2)	25(1)
C(22)	7579(2)	-8196(3)	6041(2)	17(1)
C(23)	6661(2)	-8100(4)	5842(2)	20(1)
C(24)	6346(2)	-9340(4)	5837(2)	21(1)
C(25)	7046(3)	-10181(4)	6018(2)	21(1)
C(26)	7809(2)	-9479(4)	6153(2)	20(1)
C(27)	10276(3)	-7540(4)	8511(2)	30(1)
C(28)	10078(3)	-6253(4)	8587(2)	29(1)

C(29)	10845(3)	-5662(4)	9018(2)	34(1)
C(30)	11506(3)	-6551(5)	9215(2)	34(1)
C(31)	11166(3)	-7724(4)	8906(2)	32(1)
C(32)	5715(3)	-4532(5)	4733(3)	40(1)
C(33)	5814(3)	-3514(5)	5209(3)	40(1)
C(34)	5589(3)	-2424(4)	4816(2)	34(1)
C(35)	5360(3)	-2741(4)	4094(2)	32(1)
C(36)	5434(3)	-4061(4)	4058(3)	34(1)
C(37)	6578(3)	-8918(4)	7653(2)	32(1)
C(38)	7017(3)	-7756(4)	7705(2)	29(1)
C(39)	7910(3)	-8030(4)	7903(2)	29(1)
C(40)	8018(3)	-9350(4)	7966(2)	31(1)
C(41)	7193(3)	-9893(4)	7814(2)	32(1)
P(1)	9612(2)	980(4)	2980(2)	34(1)
F(1)	10306(3)	1245(9)	3702(3)	147(3)
F(2)	9956(5)	1840(5)	2564(4)	138(3)
F(3)	10080(3)	-178(4)	2838(3)	89(2)
F(4)	9097(3)	140(4)	3375(2)	75(2)
F(5)	9017(3)	2040(4)	3105(3)	76(2)
F(6)	8838(3)	521(5)	2299(2)	78(2)
F(1A)	10436(16)	1830(20)	3275(15)	62(7)
F(2A)	10336(18)	740(30)	2622(14)	81(8)
F(3A)	9986(11)	-1(16)	3501(9)	33(5)
F(4A)	9457(18)	960(30)	2976(17)	0(5)
F(5A)	9083(15)	1680(20)	2391(11)	50(6)
F(6A)	9730(20)	2170(20)	3493(14)	70(8)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name : Stefan Steffens
Geboren am / in : 01.08.1967 in Hamburg
Staatsangehörigkeit : Deutsch

Schulausbildung

01.08.74 - 19.07.78 : Grundschule, Hamburg
05.09.78 - 11.07.80 : Orientierungsstufe, Hamburg
22.08.80 - 16.06.83 : Hauptschule, Hamburg
01.02.93 - 30.11.95 : Oberstufe, Hamburg
01.12.95 : Allgemeine Hochschulreife

Berufsausbildung

01.09.83 - 31.08.86 : Ausbildung zum Gürtler und Metalldrücker bei Werner Steffens in Hamburg
27.01.92 - 13.03.92 : Vorbereitungslehrgang auf die Meisterprüfung bei GfA der Handwerkskammer Hamburg
22.05.92 : Meisterprüfung vor dem Meisterprüfungsausschuß der Handwerkskammer Rhein-Main in Frankfurt am Main
Abschluss: Gürtler- und Metalldrückermeister

Studium / Promotion

- 01.04.96 - 06.10.98 : Grundstudium der Chemie, Universität Hamburg
- 06.10.98 : Diplomvorprüfung
- 07.10.96 - 24.04.01 : Hauptstudium der Chemie, Universität Hamburg
- 01.05.01 - 08.11.01 : Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen Heck, Universität Hamburg
Titel: „Versuche zur Synthese mehrfach ferrocenylsubstituierter Tropyliumderivate als Donator-Akzeptor-Komplexe mit NLO-Eigenschaften“
- 08.11.01 : Abschluss: Diplom-Chemiker
- 12.2001 – 07.2005 : Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen Heck, Universität Hamburg

Tätigkeiten

- 20.10.86 - 28.02.87 : Seefahrt als Steward bei Oldenburg-Portugisischer-Dampfschiff-Rhederei GmbH in Hamburg
- 01.03.87 - 31.03.87 : ohne Stellung
- 01.04.87 - 26.01.92 : Selbständig als Gürtler in Hamburg und Schenefeld
- 03.04.92 - 14.09.92 : Verschiedene Beschäftigungen in Bauhauptgewerbe in Hamburg und Hasloh
- 15.09.92 -13.01.93 : Gürtlermeister bei Werner Bröhan in Hamburg
- 01.04.99 - 30.09.01 : Lehraufträge in der Mediziner Ausbildung an den Instituten für Organische Chemie und Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.
- 01.01.02 - 31.12.04 : Zeitvertrag als wiss. Mitarbeiter am Institut für Anorganische u. Angewandte Chemie, Universität Hamburg

