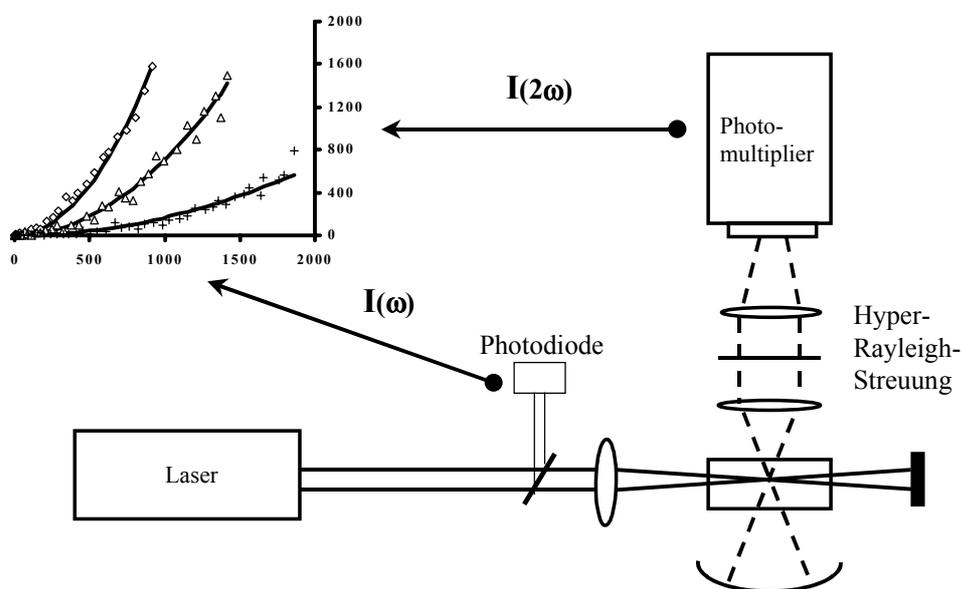


Dipolare Organometallkomplexe: Synthese und Charakterisierung der nichtlinear optischen Eigenschaften mit Hilfe der hyper-Rayleigh- Streuungs-Methode



Dissertation

Timo Meyer-Friedrichsen



Hamburg 1999

**Dipolare Organometallkomplexe: Synthese und
Charakterisierung der nichtlinear optischen
Eigenschaften mit Hilfe der hyper-Rayleigh-
Streuungs-Methode**



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
im Fachbereich Chemie der
Universität Hamburg

vorgelegt von

Timo Meyer-Friedrichsen

Hamburg 1999

Gutachter: Prof. Dr. J. Heck
Mitgutachter: Prof. Dr. U. Behrens
Mündliche Prüfung: Februar 2000

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 1996 bis August 1999 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.

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

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. Ulrich Behrens für die Begutachtung der Arbeit und seine lehrreiche Unterstützung bei der Lösung kristallstrukturanalytischer Probleme.

Dem Arbeitskreis des Herrn Prof. Dr. Hans-Jörg Krüger danke ich unter anderem für die Nutzung des Handschuhkastens. Dabei möchte ich insbesondere Herrn Dr. Jan Hanss danken, dessen Engagement für die Messungen der Einkristallstrukturen am Fachbereich Chemie der Universität Hamburg wesentlich zur Fülle der kristallstrukturanalytischen Daten in dieser Arbeit beigetragen hat.

In diesem Zusammenhang danke ich auch Herrn Dr. Falk Olbrich für die kristallographischen Messungen an der Universität Magdeburg.

Bei meinen Kollegen im Arbeitskreis und allen Mitarbeitern des Instituts bedanke ich mich für die Unterstützung und Zusammenarbeit, sowie der freundlichen Aufnahme am hanseatischen Institut. Hierbei sei allen Serviceabteilungen, insbesondere der NMR-Abteilung unter der Leitung von Herrn Dr. Erhardt Haupt und der röntgenographischen Abteilung von Herrn Prof. Dr. Jürgen Kopf für ihre Leistungen gedankt.

Herrn Dr. Stephan Houbrechts von der Katholischen Universität Leuven danke ich für die eingehende Einführung und Einarbeitung in die Methode der hyper-Rayleigh-Streuung.

Nicht zuletzt möchte ich auch meiner Frau für ihre Liebe und für ihr Verständnis gegenüber einem zeitintensiven Interesse an der Forschung danken.

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) finanziert, bei der ich mich hierfür bedanke. Weiterer Dank gilt der Degussa AG, sowie der Satorius GmbH für materielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	4
Numerierungsverzeichnis der Verbindungen	5
1. EINLEITUNG	7
1.1 Optische Nichtlinearität	8
1.2 Molekulares Design für optische Nichtlinearität zweiter Ordnung	12
1.3 Organometallische Verbindungen als Chromophore für die nichtlineare Optik	16
1.4 Zielsetzung	18
2. SESQUIFULVALEN-KOMPLEXE ALS DIPOLARE MOLEKÜLE	21
2.1 Darstellung der Sesquifulvalen-Komplexe	22
2.1.1 Synthese monokationischer Komplexe	22
2.1.2 Darstellung dikationischer Verbindungen	28
2.2 Synthese vinylenverbrückter Sesquifulvalenkomplexe	29
2.3 Strukturanalytische Betrachtungen	30
2.3.1 Allgemeine strukturelle Charakteristiken der Tropyliumverbindungen	30
2.3.2 Struktur- und Bindungseigenschaften in Sesquifulvalenkomplexen	39
2.3.3 Strukturanalyse der Cycloheptatrienylverbindung 7	45
2.4 NMR-spektroskopische Untersuchungen	49
2.4.1 Tropylium-Komplexe	49
2.4.2 Cycloheptatrienyl-Komplexe	55
2.5 IR-spektroskopische Untersuchungen	57
2.6 Cyclovoltammetrie	58

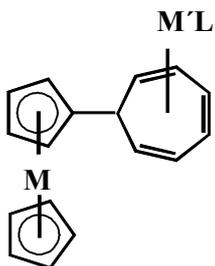
2.7	UV-vis Spektroskopie	61
2.8	Nichtlinear optische Eigenschaften	68
3.	BORABENZOL ALS π-AKZEPTOR IN KATIONISCHEN KOMPLEXEN	74
3.1	Synthese von Borabenzol-Komplexen	75
3.1.1	Darstellung durch Ringerweiterungsreaktion	75
3.1.2	Synthese ethinylsubstituierter Borabenzole	76
3.1.3	Komplexierung des Borabenzol-Liganden	77
3.1.4	Metall-Fragment Austausch durch Cyanidabbau	79
3.2	Einkristallstrukturanalyse	80
3.3	Spektroskopische Untersuchung	85
3.3.1	NMR- und IR-Spektroskopie	85
3.3.2	UV-vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie	87
3.4	Hyper-Rayleigh-Streuungs Messungen	89
4.	HYPER-RAYLEIGH-STREUUNG ZUR BESTIMMUNG DER ERSTEN HYPERPOLARISIERBARKEIT β	91
4.1	Theorie zur hyper-Rayleigh-Streuung in Lösung	92
4.2	Experimenteller Aufbau und Funktion	94
4.3	Auswertung der Meßdaten aus dem HRS-Experiment	97
4.4	Absorption vs. Resonanzverstärkung	100
4.5	Multi-Photon-Absorptions-Fluoreszenz	102
4.5.1	Fluoreszenzdetektion	103
4.5.2	Meßtechniken zur Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeit β bei auftretender Fluoreszenz	107

4.5.3	HRS-Messungen bei großen Wellenlängen	109
4.5.3.1	<i>Optische parametrische Oszillation (OPO)</i>	110
4.5.3.2	<i>HRS-Experiment bei 1500 nm</i>	112
4.6	Meßergebnisse aus HRS-Experimenten bei 1064 nm	114
5.	ZUSAMMENFASSUNG	119
	<i>Summary</i>	122
6.	EXPERIMENTELLER TEIL	125
6.1	Sesquifulvalen-Komplexe	126
6.2	Kationische Cycloheptatrienylkomplexe	139
6.3	Borabenzol-Komplexe	140
	Anhang	151
	Verwendete Geräte im HRS-Experiment	151
	Röntgenographische Tabellen	151
	Sicherheitsdaten	169
	Lebenslauf	171
	Publikationsliste	172

Abkürzungsverzeichnis

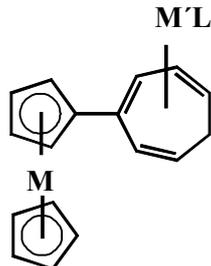
a.u.	arbitrary units	LA-CT	Ligand-Akzeptor charge transfer
BBO	Beta-Bariumborat		
BLA	Bindungslängenalternanz	LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium		
CHT	Cycloheptatrien	M	Metall
C _q	quartäres Kohlenstoffatom	Me	Methyl
CT	charge transfer	MeCN	Acetonitril
CV	Cyclovoltammogramm	MeNO ₂	Nitromethan
DA-CT	Donator-Akzeptor charge transfer	MS	Massenspektrum
DC	direct current	NLO	Nichtlinear optisch
DFG	difference frequency generation	NMP	N-Methyl-Pyrrolidon
DFT	Dichte Funktional Rechnung	NMR	nuclear magnetic resonance
DMF	Dimethylformamid	OPO	Optisch parametrischer Oszillator
DMSO	Dimethylsulfoxid	Ph	Phenyl
EFISHG	electric field induced second harmonic generation	PMe ₃	Trimethylphosphin
EI	Elektronenstoßionisation	ppm	parts per million
Et	Ethyl	Rc	Ruthenocen
Et ₂ O	Diethylether	RT	Raumtemperatur
esu	electrostatic units	SFG	sum frequency generation
FAB	fast atom bombardement	sh	Schulter
Fc	Ferrocen	SHG	second harmonic generation
HOMO	highest occupied molecular orbital	THF	Tetrahydrofuran
HRS	Hyper-Rayleigh Streuung	TPA	two-photon-absorption
IR	Infrarot	UV-vis	Ultraviolett-visible
		WHE	Wittig-Horner-Emmons
		YAG	Yttrium-Aluminium-Granat
		ZNM	Zwei-Niveau-Modell

Numerierungsverzeichnis der Verbindungen



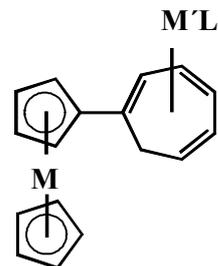
M'L = - : M = Fe: **1A**
= Ru: **2A**

M'L = Cr(CO)₃: M = Fe: **3A**
= Ru: **4A**



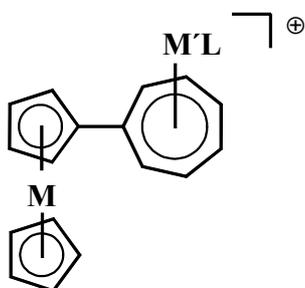
1B
2B

3B
4B



1C
2C

3C
4C



M = Fe: M'L = - : **9**

= Cr(CO)₃: **11**

= Ru(C₅Me₅)⁺: **13**

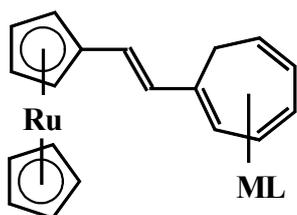
= Ru(C₅H₅)⁺: **15**

M = Ru: M'L = - : **10**

= Cr(CO)₃: **12**

= Ru(C₅Me₅)⁺: **14**

= Ru(C₅H₅)⁺: **16**

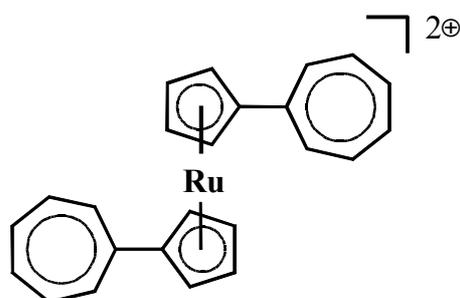


ML = - : **5**

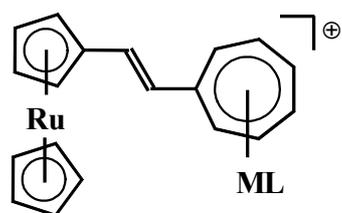
= Cr(CO)₃: **6**

= Ru(C₅Me₅)⁺: **7**

= Ru(C₅H₅)⁺: **8**



17

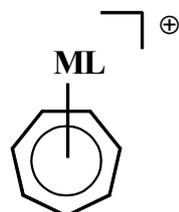


ML = - : **18**

= Cr(CO)₃: **19**

= Ru(C₅Me₅)⁺: **20**

= Ru(C₅H₅)⁺: **21**

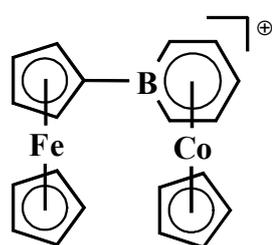


ML = - : **22**

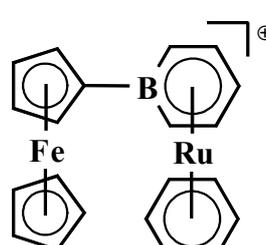
= Cr(CO)₃: **23**

= Ru(C₅Me₅)⁺: **24**

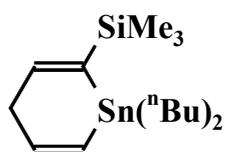
= Ru(C₅H₅)⁺: **25**



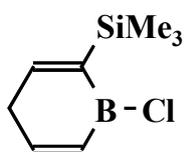
26



27



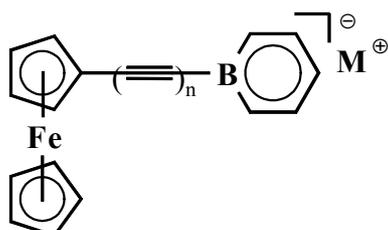
28



29



30

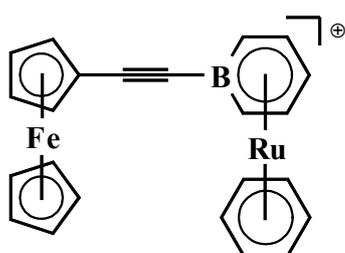


M = Li: n = 1: **31Li**

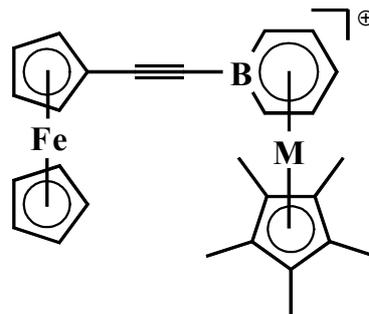
n = 2: **32Li**

M = Tl: n = 1: **31Tl**

n = 2: **32Tl**



33



M = Rh: **34**

Ir: **35**

Co: **36**

1. Einleitung

Bereits im 19. Jahrhundert entwickelte der Physiker J. C. Maxwell durch die nach ihm benannten Gleichungen eine bestechend einfache Beziehung zwischen den optischen und elektronischen Eigenschaften eines Stoffes. Danach ist das Quadrat des Brechungsindex eines Stoffes für Frequenzen außerhalb von Absorptionsbereichen direkt proportional zu seiner Dielektrizitätskonstanten (Gl. 1).

Gl. 1
$$n^2 = \epsilon$$

n: Brechungsindex; ϵ : Dielektrizitätskonstante.

Die optischen Eigenschaften eines Stoffes werden also durch dessen molekulare elektronische Beschaffenheit bestimmt. Durch gezielte Änderungen der elektronischen Konfiguration im Molekül kann Einfluß auf das mit dem Stoff wechselwirkende Licht genommen werden. Die linearen Wechselwirkungen von Licht mit Materie führen zu Eigenschaften wie zum Beispiel Doppelbrechung, Absorption und Refraktion, die in vielerlei Hinsicht genutzt werden können.

Die Wechselwirkungen von Licht mit Materie sind jedoch nicht auf den linearen Bereich beschränkt. Die Entwicklung der Lasertechnologie in den 60er Jahren ermöglichte die Entdeckung der nichtlinear optischen (NLO) Eigenschaften von Quartz durch Franken *et al.* im Jahre 1961^[1]. Seit dieser Zeit und besonders seit der Entdeckung durch Davidov *et al.* knapp ein Jahrzehnt später^[2], daß organische Moleküle mit ausgedehnten π -Systemen sogar weit bessere nichtlinear optische Eigenschaften als anorganische Kristalle besitzen, werden die Forschungen auf diesem Bereich verstärkt getätigt. Gerade die organischen NLO-Verbindungen bieten durch ihre gegenüber anorganischen Systemen leichte Modifizierbarkeit einfache Strategien zur Optimierung der Eigenschaften.

Die optische Nichtlinearität von Verbindungen führt zu Eigenschaften wie Frequenzverdopplung und elektro-optischem (EO) Effekt, die eine Reihe wichtiger technischer Anwendungsmöglichkeiten bieten, wie zum Beispiel als photorefraktive

¹ P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 118.

² 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.

Polymere, elektro-optische Modulatoren und Frequenzkonverter^[3,4]. Eine Auswahl an Literatur zur nichtlinearen Optik sind in Ref. [3,5,76] aufgeführt.

1.1 Optische Nichtlinearität

Die Wechselwirkung eines angelegten elektrischen Feldes E oder eines einfallenden Lichtstrahls mit der Materie führt zu einer Polarisation, dessen Folge optische Nichtlinearität sein kann. Das elektrische Feld E führt zu einer Polarisation p durch Ladungsverschiebung im Molekül und ist zu E proportional, wenn E klein ist (Gl. 2).

$$\text{Gl. 2} \quad p = \alpha \cdot E$$

p: Polarisation; α : Polarisierbarkeit; E: elektrische Feldstärke.

Der Proportionalitätskoeffizient α wird als Polarisierbarkeit bezeichnet und ist eine molekulare Eigenschaft. Für den makroskopischen Bereich spricht man entsprechend von der elektrischen Suszeptibilität χ . Entsprechend gilt für makroskopisches Material Gl. 3.

$$\text{Gl. 3} \quad P = \chi \cdot E$$

P: makroskopische Polarisation; χ : elektrische Suszeptibilität

Sind Moleküle dipolar gebaut, besitzen sie eine asymmetrische Potentialkurve in Bezug auf die Auslenkung der Ladungen, und solange E klein ist, gilt Gl. 2 (Abbildung 1.1). Bei steigendem E ist die Polarisierung des Moleküls in einer Richtung bevorzugt, so daß die Einstrahlung eines stärkeren elektromagnetischen Feldes zu einer asymmetrischen Polarisation führt (siehe auch Abbildung 1.3).

³ J. Zyss, Ed., *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices*, Academic Press: Boston **1993**.

⁴ *Polymers for Second Order Nonlinear Optics*, G. A. Lindsey, K. D. Singer, Eds., ACS Symposium Series Vol. 601; Am. Chem. Soc.: Washington DC, **1995**; D. M. Burland, R. D. Miller, C. A. Walsh, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 31; S. R. Marder, B. Kippelen, A. K.-Y. Jen, N. Peyghambarian, *Nature*, **1997**, *388*, 845.

⁵ a) R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, New York: Academic Press, **1992**; b) G. H. Wagnière, *Nonlinear Optical Properties of Molecules*, VCH, Weinheim, **1993**.

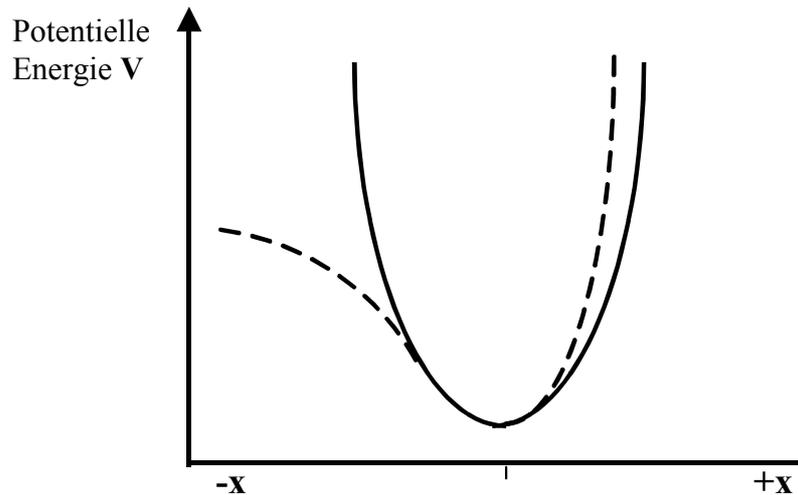


Abbildung 1.1: Symmetrische (durchgezogene Linie) und asymmetrische Potentialkurve (gestrichelte Linie) für die Auslenkung von Ladung entlang der Molekülordinate x .

Die Asymmetrie der Polarisation wird in Ergänzung zu Gl. 2 mit einer Potenzreihe zur elektrischen Feldstärke beschrieben:

Gl. 4
$$p = p_0 + \alpha \cdot E + \beta \cdot E^2 + \gamma \cdot E^3 + \dots$$

p_0 : statische Polarisation; α : Polarisierbarkeit; β, γ : Hyperpolarisierbarkeiten.

Für den makroskopischen Fall gilt entsprechend:

Gl. 5
$$P = P_0 + \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots$$

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

Hierbei werden die Koeffizienten β und γ als 1. und 2. Hyperpolarisierbarkeit und $\chi^{(1)}, \chi^{(2)}$ und $\chi^{(3)}$ als Suszeptibilitäten 1., 2. und 3. Ordnung bezeichnet; p_0 und P_0 sind die statische Polarisation, die durch einen permanenten Dipol im Molekül beziehungsweise im makroskopischen Material hervorgerufen wird. Im symmetrischen Molekül ist die statische Polarisation gleich Null. Da die Hyperpolarisierbarkeiten gegenüber der Polarisierbarkeit α sehr klein sind, kommen sie nur bei hohen Feldstärken, wie sie z.B. Laserlicht besitzt, zum Tragen.

In einem zentrosymmetrischen Molekül führt die symmetrische Potentialkurve zu einer Polarisation gleichen Betrags aber entgegengesetzten Vorzeichens für ein elektrisches Feld mit $|+E| = |-E|$ (Abbildung 1.2). Diese Bedingung kann jedoch nur erfüllt werden, wenn alle Terme in Gl. 4, bzw. Gl. 5 mit gerader Potenz zu E gleich Null sind, d.h. nur für

Moleküle mit asymmetrischer Potentialkurve können die Terme gerader Ordnung ungleich Null sein. Entsprechendes gilt für die Suszeptibilitäten.

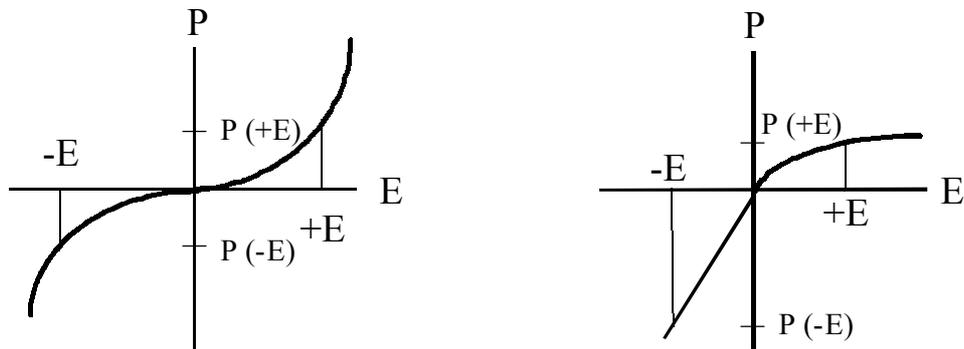


Abbildung 1.2: Polarisierung in einem zentrosymmetrischen (links) und einem azentrischen System (rechts).

Als Konsequenz besitzen nur Moleküle ohne Symmetriezentrum eine Hyperpolarisierbarkeit gerader Ordnung. Kristallisieren diese Moleküle jedoch in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe, so sind die Suszeptibilitäten gerader Ordnung ebenfalls gleich Null. Die Anwendung von kristallinem Material mit NLO-Eigenschaften zweiter Ordnung macht es daher erforderlich, Kristalle mit azentrischen Raumgruppen zu erhalten, die jedoch im Vergleich zu den zentrischen selten sind.

Ein wesentlicher Effekt der NLO-Eigenschaft zweiter Ordnung ist die Frequenzverdopplung einfallenden Lichts. Die Messung der Intensität des austretenden Lichts doppelter Frequenz dient zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β (siehe Kapitel 4).

Die Frequenzverdopplung kann leicht erklärt werden, indem für das elektrische Feld E eine Wellenfunktion eingesetzt wird (Gl. 6).

Gl. 6
$$E = E_0 \cos(\omega t)$$

Aus Gl. 4 wird dann für die ersten beiden Glieder:

Gl. 7
$$p = p_0 + \alpha \cdot E_0 \cos(\omega t) + \beta \cdot E_0^2 \cos^2(\omega t)$$

Nach trigonometrischer Umformung durch $\cos^2(\omega t) = (1/2 + 1/2\cos(2\omega t))$ wird aus Gl. 7:

Gl. 8
$$p = \{p_0 + \frac{1}{2}\beta E_0^2\} + \alpha E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2}\beta E_0^2 \cos(2\omega t)$$

Der Term in geschweiften Klammern zeigt eine statische Polarisation, die sich aus p_0 und einem Beitrag eines DC-Feldes zweiter Ordnung zusammensetzt. Der zweite und dritte Term geben Wechselfelder mit der Frequenz ω und 2ω wieder. Die Fourier-Zerlegung der asymmetrischen Polarisationswelle zeigt die Aufspaltung in diese drei Funktionen (Abbildung 1.3).

Werden zwei elektrische Wechselfelder E_1 und E_2 mit unterschiedlicher Frequenz ω_1 und ω_2 eingesetzt, so wird anstelle von Gl. 8 erhalten:

$$p = p_0 + \alpha E_1 \cos(\omega_1 t) + \alpha E_2 \cos(\omega_2 t) + \frac{1}{2} \beta E_1 E_2 \cos\{(\omega_1 + \omega_2)t\} + \frac{1}{2} \beta E_1 E_2 \cos\{(\omega_1 - \omega_2)t\}$$

Gl. 9

In Gl. 9 wird deutlich, daß die Generierung der zweiten Harmonischen ein Sonderfall ist. Es werden sowohl die Summe als auch die Differenz der Frequenzen zweier Felder erzeugt (sum frequency und difference frequency generation (SFG, bzw. DFG)). Die Frequenzverdopplung (second harmonic generation (SHG)) tritt für den Fall $\omega_1 = \omega_2$ ein. Die Differenzbildung führt dann zum DC-Feld.

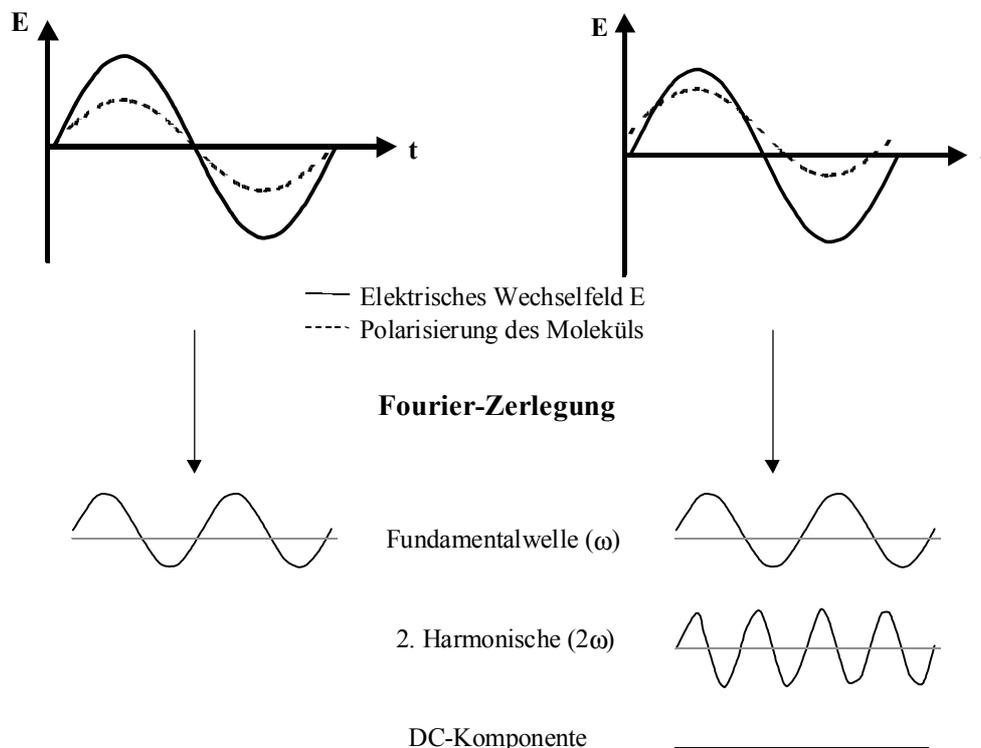


Abbildung 1.3: Symmetrische (links) und asymmetrische (rechts) Polarisation im elektrischen Feld und Fourier-Zerlegung der Wellenfunktion der Polarisation.

1.2 Molekulares Design für optische Nichtlinearität zweiter Ordnung

Zur Erzeugung hoher optischer Nichtlinearitäten zweiter Ordnung werden dipolare oder oktopolare Verbindungen benutzt. Oktopolare Verbindungen besitzen kein Dipolmoment, sind aber nicht zentrosymmetrisch gebaut (Abbildung 1.4). Sie sind daher wie auch dipolare Moleküle geeignet für Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften gerader Ordnung. Dabei werden die höchsten Werte für die erste Hyperpolarisierbarkeit β für Moleküle gefunden, die nach dem sogenannten D- π -A-Motiv aufgebaut sind. Danach wird ein Donator (D) mit einem Akzeptor (A) über eine π -Brücke verbunden, die eine besonders günstige elektronische Kommunikation zwischen Donator und Akzeptor ermöglicht. Durch das elektromagnetische Feld des Lichts kann die einsetzende Polarisation sogar einen charge-transfer vom Donator zum Akzeptor (DA-CT) bewirken. Die Kopplung der Erzeugung der zweiten Harmonischen mit einem CT-Übergang führt zu besonders großen β -Werten.

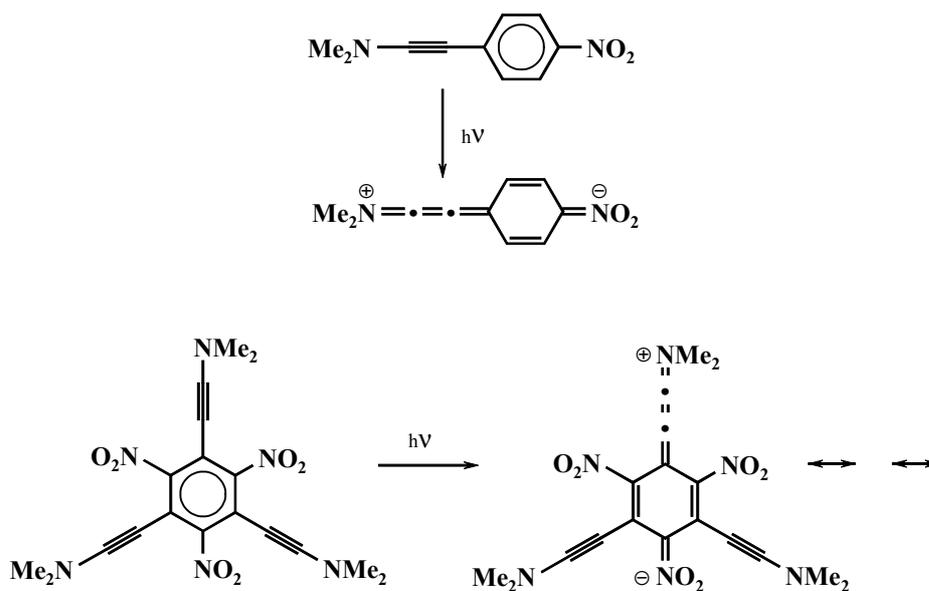


Abbildung 1.4: Dipolare (oben) und oktopolare Systeme (unten) mit D- π -A-Motiv.

Den physikalischen Zusammenhang zwischen der ersten Hyperpolarisierbarkeit und dem CT-Übergang konnten Oudar und Chemla durch das sogenannte Zwei-Niveau-Modell (ZNM) zeigen, das nur den Grund- (g) und einen Anregungszustand (e) berücksichtigt (Gl. 10)^[6].

⁶ J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2664.

Gl. 10

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

$\Delta\mu_{eg}$: Dipoländerung des Moleküls zwischen Grund- (g) und Anregungszustand (e); ω_{eg} : Frequenz des CT-Übergangs; M_{eg} : elektrisches Übergangsmoment, das sich in der Oszillatorstärke des Übergangs von Grund- in Anregungszustand widerspiegelt; ω : Frequenz des eingestrahnten Lichts.

Die Faktoren des ersten Teils in Gl. 10 sind sämtlich physikalische Größen, die durch die elektronischen Eigenschaften des Moleküls bestimmt werden. Erste Hinweise über die Tauglichkeit eines NLO-Chromophors hinsichtlich der Frequenzverdopplung lassen sich daher aus Elektronenanregungsspektren gewinnen:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{eg} &\rightarrow \text{Solvatochromie} \\ M_{eg} &\rightarrow \text{Extinktion } \epsilon \\ \omega_{eg} &\rightarrow \text{Absorptionsmaximum } \lambda_{\max} \end{aligned}$$

Der zweite Faktor beschreibt die Dispersion der ersten Hyperpolarisierbarkeit. Nähert sich die Frequenz des eingestrahnten Lichts ω oder die Frequenz der zweiten harmonischen 2ω der Frequenz des optischen Übergangs vom Grund- in den Anregungszustand ω_{eg} , so tritt eine sogenannte Resonanzverstärkung ein, die den Wert der Hyperpolarisierbarkeit β erheblich steigern kann.

Für einen Vergleich der ersten Hyperpolarisierbarkeiten verschiedener Verbindungen muß deren Frequenzabhängigkeit gemäß Gl. 10 herausgerechnet werden. Es wird dann der Wert der statischen Hyperpolarisierbarkeit β_0 erhalten. Umformung von Gl. 10 führt zu Gl. 11.

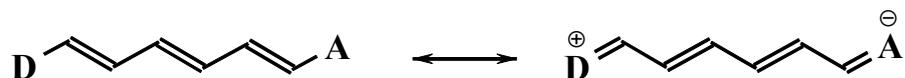
Gl. 11

$$\beta \cdot \frac{\left(1 - \frac{4\omega^2}{\omega_{eg}^2}\right)(\omega_{eg}^2 - \omega^2)}{\omega_{eg}^2} = \frac{3\Delta\mu_{eg} M_{eg}^2}{(\hbar\omega_{eg})^2} = \beta_0$$

Die Anwendbarkeit des ZNM wird jedoch durch die starken Vereinfachungen des Modells eingeschränkt; da es nur einen optischen CT-Übergang berücksichtigt, dürfen Moleküle mit mehreren für die Hyperpolarisierbarkeit relevanten CT-Banden nicht nach diesem Modell behandelt werden.

Die statische Hyperpolarisierbarkeit β_0 wird im wesentlichen durch die Donator- und Akzeptorstärke, sowie der Natur der π -Brücke bestimmt. Der elektronische Zustand eines

D- π -A-Moleküls mit olefinischer Brücke kann durch zwei Resonanzformen beschrieben werden (Schema 1.1):



Schema 1.1: Resonanzformen eines oligoenverbrückten D- π -A Systems.

Der Grundzustand des Moleküls nimmt in Abhängigkeit von der Donator- und Akzeptorstärke einen Zustand innerhalb dieser mesomeren Grenzformen ein, die sich in einer Änderung der Bindungslängenalternanz (BLA) der π -Brücke äußert. Marder *et al.* konnten einen Zusammenhang zwischen strukturellen Parametern der π -Brücke in Abhängigkeit von der D-A-Wechselwirkung und der ersten Hyperpolarisierbarkeit β_0 berechnen. Abbildung 1.5 zeigt die Abhängigkeit von β_0 zur BLA nach quantenmechanischen Berechnungen^[7].

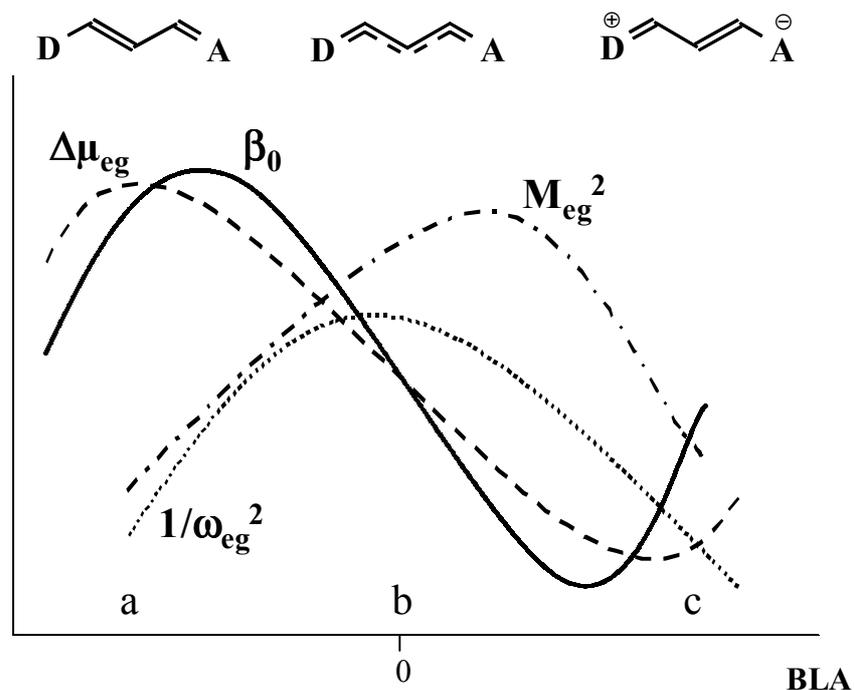


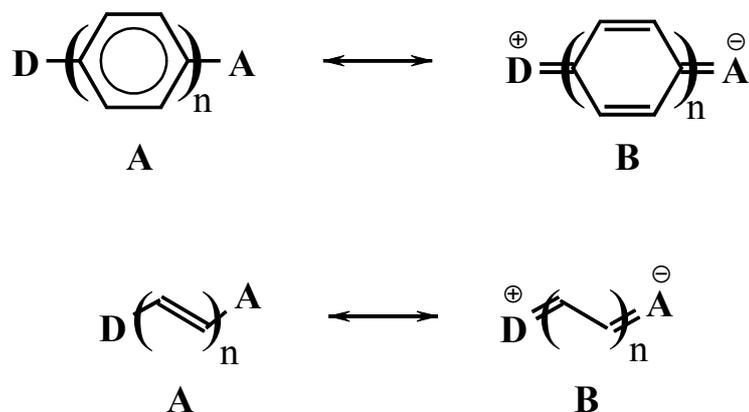
Abbildung 1.5: Abhängigkeit der statischen Hyperpolarisierbarkeit β_0 , $\Delta\mu_{eg}$, M_{eg}^2 und $1/\omega_{eg}^2$ von der Bindungslängenalternanz: a) Polyen, b) Cyanin, c) Polymethin.

⁷ S. R. Marder, C. B. Gorman, F. Meyers, J. W. Perry, G. Bourhill, J.-L. Brédas, B. M. Pierce, *Science* **1994**, 265, 632; F. Meyers, S. R. Marder, B. M. Pierce, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10703.

Die Bereiche a, b und c kennzeichnen besondere Bindungssituationen des Grundzustands. Das dipolare Polyen (a) geht bei zunehmendem Ladungstransfer vom Donator zum Akzeptor via dem unpolaren Cyanin (b) in ein Polymethin (c) inverser Polarität über.

Dieses einfache Modell gibt konkrete Kriterien zur Optimierung von β_0 . Bei gegebenem Donator-Akzeptorpaar führt die Variation der π -Brücke zur Optimierung: Eine Verlängerung der π -Brücke führt zu einer Vergrößerung des Dipolmoments im Grundzustand und dessen Änderung im Anregungszustand $\Delta\mu_{eg}$. Gleichzeitig sinkt nach der allgemeinen Hückel-Theorie der energetische Abstand zwischen HOMO zu LUMO, d.h. ω_{eg} wird kleiner und M_{eg} größer. Entsprechend kann bei gegebener π -Brücke durch optimale Wahl des Donator-Akzeptorpaares die Hyperpolarisierbarkeit maximiert werden.

Die Art des π -Systems der Brücke besitzt einen großen Einfluß auf den elektronischen Grundzustand des Moleküls. Während aromatische Systeme wie z.B. *p*-Phenyleneinheiten durch die hohe Resonanzstabilisierungsenergie des aromatischen Rings nur eine geringe Neigung zeigen, eine nicht-aromatische, chinoide Bindungssituation im Anregungszustand einzugehen, besitzen Polyene hierfür eine wesentlich geringere Energiebarriere^[8].



Schema 1.2: Mesomere Grenzformen in *p*-Phenylene (oben; **A**: aromatisch; **B**: chinoid) und Polyene (unten; **A**: Polyene; **B**: Polymethin).

Stabilitätskriterien und Transparenzeigenschaften limitieren jedoch die Ausdehnung von Polyenen und Polyinen, so daß andere Gruppen mit synthetisch leichtem Zugang entwickelt wurden, um eine Vergrößerung des Dipols zu erreichen. Als Beispiel sei hier

⁸ I. D. L. Albert, J. O. Morley, D. Pugh, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1763.

Thiophen genannt, das durch eine verringerte Aromatizität gegenüber *p*-Phenyleneinheiten eine geringere Anregungsbarriere besitzt^[9].

Neben den molekularen Faktoren beeinflusst auch die Polarität des Lösungsmittels, in dem die Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit durchgeführt wird, die NLO-Eigenschaften der Moleküle. Wenn Grund- und Anregungszustand unterschiedliche Polaritäten besitzen, beeinflusst die dipolare Wechselwirkung zwischen Molekül/Ion und dem polaren Solvens die Lage der Energieniveaus von Grund- und Anregungszustand. Für Messungen der Hyperpolarisierbarkeit β in Lösung (z.B. EFISHG oder HRS (siehe Kapitel 4)) bedeutet dies, daß bei einem Vergleich der statischen β_0 -Werte die Wahl des Lösungsmittels berücksichtigt werden muß.

1.3 Organometallische Verbindungen als Chromophore für die nichtlineare Optik

Als organische Donatoren werden hauptsächlich Amine verwendet. Demgegenüber gibt es eine Reihe verschiedener Akzeptoren wie $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$ und $=\text{C}(\text{CN})_2$.

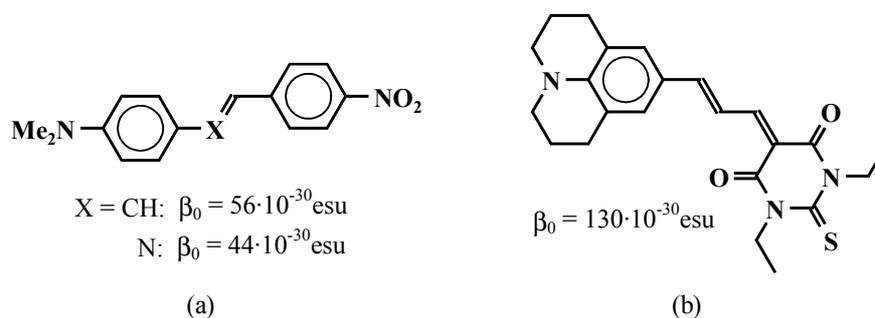


Abbildung 1.6: Ausgewählte organische NLO-Chromophore^[10].

Durch Metallaustausch, redoxschaltbare Donator- und Akzeptoreigenschaften^[12b] und die unterschiedlichen Bindungsmodi (z.B. σ , η , ...) bietet die Organometallchemie eine große Vielfalt an Variationen, die über die Möglichkeiten der organischen Chemie deutlich hinausgeht. Eigenschaften wie intensive ML-CT-Übergänge und Stabilisierung von

⁹ A. K.-Y. Jen, Y. Cai, P. V. Bedworth, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 132; I. D. L. Albert, T. J. Marks, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6575; F. Effenberger, F. Würthner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 742.

¹⁰ a) C. A. van Walree, O. Franssen, A. W. Marsman, M. C. Flipse, L. W. Jenneskens, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 799; b) 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.

ungewöhnlichen organischen Molekülen (z.B. Carbene, Carbene, Carbokationen) machen organometallische Verbindungen für den Einsatz als nichtlinear optische Materialien interessant^[11].

Organometallische Systeme wurden zumeist als Donatoreinheiten verwendet, wie z.B. Ferrocen oder das Pentaaminrutheniumfragment $(\text{H}_3\text{N})_5\text{Ru}$. Die häufigsten metallorganischen Chromophore besitzen daher eine metallorganische Donatoreinheit und einen organischen Akzeptor. In Abbildung 1.7: sind einige NLO-Chromophore mit typischen metallorganischen Donator- und Akzeptoreinheiten aufgeführt.

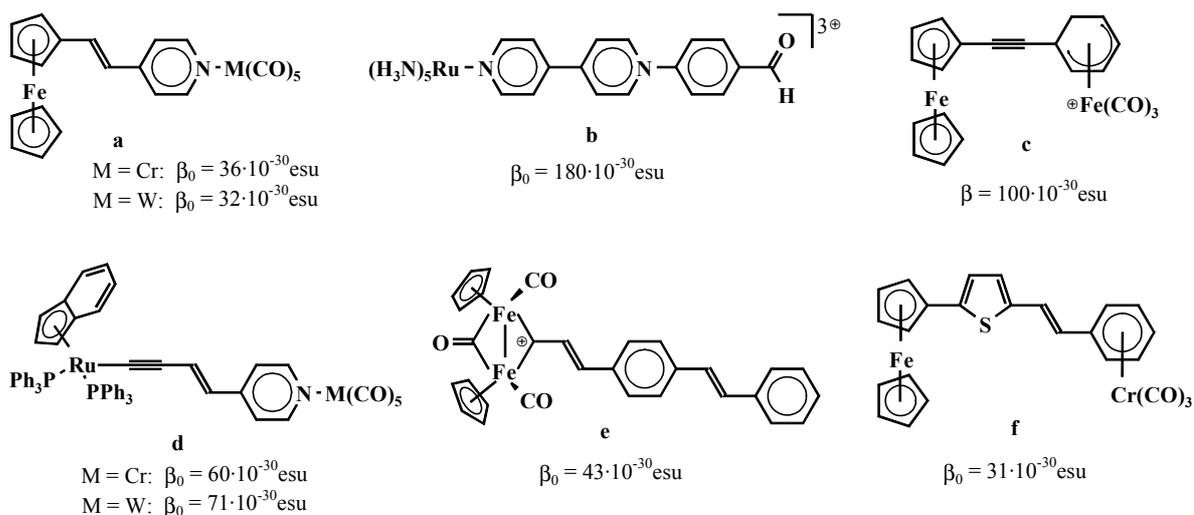


Abbildung 1.7: Ausgewählte NLO-Chromophore mit typischen metallorganischen Donator- und Akzeptoreinheiten^[12a-f].

¹¹ I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *42*, 291; D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 195; *Inorganic Materials*, D. W. Bruce, D. O'Hara, Eds., John Wiley & Sons, New York, **1992**, p.116 ff.; H. S. Nalwa, *Applied Organomet. Chem.* **1991**, *5*, 349.

¹² a) J. S. Lee, S. S. Lee, Y. K. Chung, D. Kim, N. W. Song, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *279*, 243; b) B. J. Coe, S. Houbrechts, I. Asselberghs, A. Persoons, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 377; c) E. Hendrickx, A. Persoons, S. Samson, G. R. Stevenson, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 295; d) S. Houbrechts, K. Clays, A. Persoons, V. Cadierno, M. P. Gamasa, J. Gimeno, *Organomet.* **1996**, *15*, 5266; e) T. Farrell, Dissertation **1998**, Universität Dublin; f) E. Rose, Universität Paris, T.Meyer-Friedrichsen, Universität Hamburg **1999**, nicht publiziert.

1.4 Zielsetzung

Vor beinahe fünf Jahren stellte H. C. Brussaard in unserem Arbeitskreis die ersten bimetallichen NLO-aktiven Sesquifulvalenkomplexe dar^[13,14]. Seitdem wurden Synthesen für eine Vielzahl von Komplexen mit Sesquifulvalenmotiv als organisches Grundgerüst entwickelt. H. Wong erarbeitete Synthesen zur Verlängerung des π -Systems durch Thiophen- und Ethylenbrücken^[15,16,17]. Gleichzeitig wurden Variationen des Donators und Akzeptors versucht. Durch Koordination eines $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ -Fragments an die Tropyliumeinheit des Sesquifulvalens konnte durch Ch. Mecker erstmals eine dikationische Akzeptorfunktion erzeugt werden^[18]. Pentamethylierung des distalen Ferrocenylcyclopentadienylrings erhöht dagegen die Donatorstärke. Neuartige Sandwich-Donatoren waren die $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^4\text{-tetraphenylcyclobutadien})\text{cobalt}$ -Einheiten, die durch S. Dabek eingeführt wurden^[16,19].

Systematische Untersuchungen der unterschiedlichen Akzeptoreinheiten sollen in dieser Arbeit im Vordergrund stehen und Aufschluß über ihren Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften der NLO-Chromophore geben. Dazu gehören Variationen zwischen nicht komplexiertem und metallkoordiniertem Tropyliumring, sowie monokationischer und dikationischer Akzeptorfunktion (Abbildung 1.8).

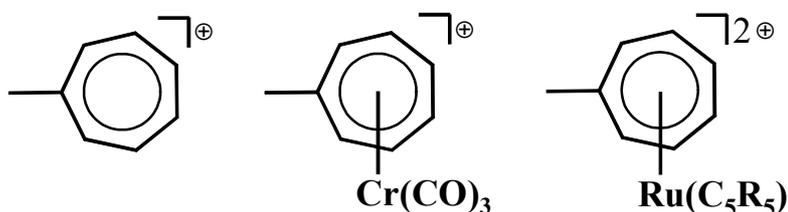


Abbildung 1.8: Akzeptorsysteme in Sesquifulvalenkomplexen.

Bisher konnten nur an wenigen Sesquifulvalenkomplexen Kristallstrukturanalysen vorgenommen werden. Eine Ausweitung strukturanalytischer Untersuchungen an

¹³ H. Brussaard, *Dissertation* **1995**, Universität Hamburg.

¹⁴ 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.

¹⁵ H. Wong, *Dissertation* **1998**, Universität Hamburg.

¹⁶ J. Heck, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 1217.

¹⁷ H. Wong, T. Meyer-Friedrichsen, T. Farrell, Ch. Mecker, J. Heck, *Eur. J. Inorg. Chem.*, im Druck.

¹⁸ Ch. Mecker, *Diplomarbeit* **1996**, Universität Hamburg.

¹⁹ S. Dabek, *Diplomarbeit*, **1997**, Universität Hamburg.

verschiedenen Sesquifulvalenkomplexen soll zu einem besseren Verständnis der elektronischen Eigenschaften dieser Moleküle beitragen. Die NLO-Eigenschaften sollen in Form ihrer ersten Hyperpolarisierbarkeit mit Hilfe der hyper-Rayleigh-Streuung (HRS) bestimmt und unter Berücksichtigung der Strukturdaten eine Struktur-Eigenschaftsbeziehung hinsichtlich der ersten Hyperpolarisierbarkeit herausgearbeitet werden.

Im Laufe dieser Arbeit stellte sich jedoch heraus, daß die Komplexe mit Ferrocen als Donator im Gegensatz zur entsprechenden Ruthenium-Einheit häufig Fluoreszenz zeigen, die auf eine Mehr-Photonen-Absorption zurückzuführen ist und eine Messung der ersten Hyperpolarisierbarkeit zum Teil verhindert. Eine Lösung dieses Problems bot sich in der Verwendung entsprechender Rutheniumkomplexe.

Als neuartiger NLO-Chromophor wurde in der Arbeitsgruppe ein kationischer Borabenzolkomplex synthetisiert^[20]. Borabenzolkomplexe erweisen sich häufig als inert und thermisch beanspruchbar. Diese Materialeigenschaften zeichnen sie gegenüber entsprechenden Sesquifulvalenkomplexen aus. Synthesen zur Einführung von π -Brücken zwischen dem Metallocenyl-donator- und Borabenzolkomplex-Akzeptorteil sollten entwickelt werden, sowie der Einfluß des kationischen Akzeptors auf die Variabilität und die Fähigkeit dieses Systems als NLO-Chromophor studiert werden.

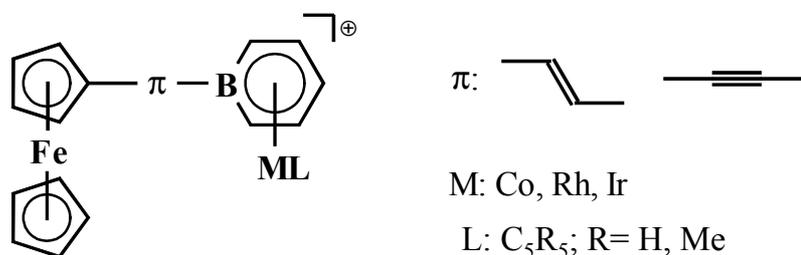


Abbildung 1.9: D- π -A Komplexe mit kationischem Borabenzol-Akzeptorteil.

Weiterer wichtiger Bestandteil dieser Arbeit ist der Aufbau des hyper-Rayleigh-Streuungs (HRS)-Experiments zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β , sowie die Einarbeitung in die Methode der HRS-Messung. Das hyper-Rayleigh-Streuungs-Experiment wurde 1992 von Persoons *et al.* an der Katholischen Universität Leuven entwickelt. Es besitzt gegenüber der Electric field-induced second harmonic generation (EFISHG)-Technik (siehe Kapitel 4) den Vorteil, daß keine Ausrichtung der Moleküle im elektrischen Feld wie in der EFISHG-Methode nötig ist. Es ist daher zur Zeit die einzige

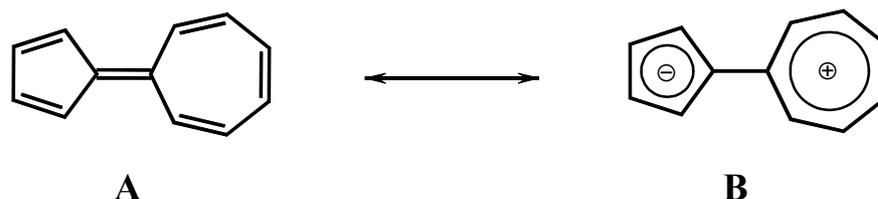
²⁰ U. Hagenau, J. Heck, E. Hendrickx, A. Persoons, T. Schuld, H. Wong, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7863.

Methode, um die erste Hyperpolarisierbarkeit β von ionischen und oktopolaren Verbindungen in Lösung bestimmen zu können.

Weitere Ziele der vorliegenden Dissertation sind die Ausarbeitung einer Methode zur Detektion von Mehr-Photonen-Fluoreszenz im HRS-Experiment und die Erstellung eines Aufbaus zur Erzeugung von Laserlicht größerer Wellenlängen mittels eines optisch parametrischen Oszillators (OPO). Dies diene zum einen zur Unterdrückung von Fluoreszenz im HRS-Experiment und zum anderen zur Verringerung der Resonanzverstärkung, so daß eine zuverlässigere Bestimmung der statischen Hyperpolarisierbarkeit β_0 zugänglich gemacht werden sollte.

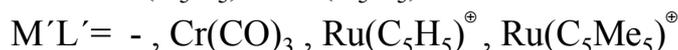
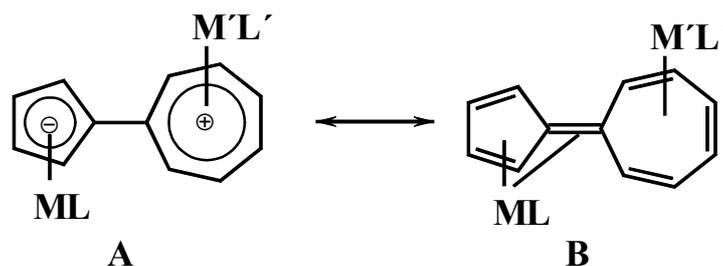
2. Sesquifulvalen-Komplexe als dipolare Moleküle

Sesquifulvalen kann durch zwei Resonanzformen unterschiedlicher Polarität beschrieben werden (Schema 2.2). Es verhält sich wie ein Polyen mit alternierenden Bindungslängen^[21], daher wird der Grundzustand durch Resonanzform **A** am besten beschrieben. Bei Anregung des Moleküls tritt eine Ladungsseparation ein. Der Anregungszustand sollte daher der Resonanzform **B** ähnlich sein.



Schema 2.1: Resonanzformen von Sesquifulvalen.

Aufgrund der hohen Reaktivität des Sesquifulvalens ist eine experimentelle Bestimmung seiner NLO-Eigenschaften nicht möglich^[22]. Durch Metallkomplexierung können die aromatischen Einheiten in Resonanzform **B** des Sesquifulvalens stabilisiert werden. Der Grundzustand der so erhaltenen Sesquifulvalenkomplexe ist dipolar. Der Fünfring-Komplextteil ist neutral und kann als Donator fungieren, während der Siebenringteil kationisch bleibt und somit Akzeptoreigenschaften besitzt. Die Sesquifulvalenkomplexe können wie das Sesquifulvalen durch zwei Resonanzformen beschrieben werden (Schema 2.2).



Schema 2.2: Resonanzformen der Sesquifulvalenkomplexe.

²¹ H. Prinzbach, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 28, 281.

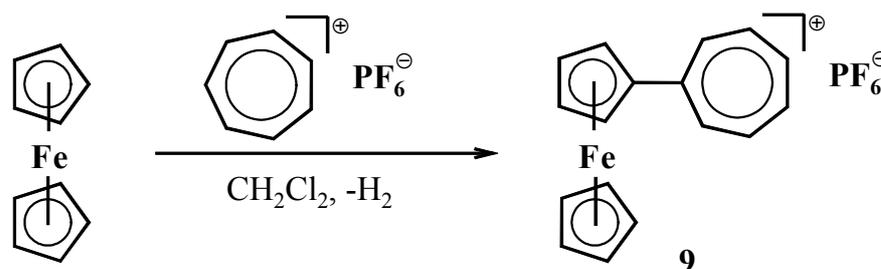
²² M. Neuenschwander, W. K. Schenk, *Chimia* **1972**, 26, 194.

Die Donator- und Akzeptor-Komplexeinheiten in beiden Resonanzformen in Schema 2.2 sind als einkernige Komplexe genügend inert, um isoliert und charakterisiert zu werden: Ferrocen, $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})-(\eta^6\text{-pentafulven})\text{eisen}]^{+23}$; $[(\eta^7\text{-tropylium})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}]^{+24}$, $[(\eta^6\text{-heptafulven})(\text{tricarbonyl})\text{chrom}]^{25}$. Hierin deutet sich an, daß der energetische Unterschied zwischen den beiden extremen Beschreibungen der Bindungsverhältnisse nicht allzu groß sein kann, so daß durch Variation der elektronischen Eigenschaften der Donator- und Akzeptorseite an ML, bzw. M'L' die tatsächlichen Bindungsverhältnisse in den dipolaren Komplexen leicht beeinflussbar sein sollten.

2.1 Darstellung der Sesquifulvalen-Komplexe

2.1.1 Synthese monokationischer Komplexe

Die Synthese der mono- und bimetalischen archetypischen Sesquifulvalen-Komplexe, in denen die Fünf- und Siebenringe ohne zusätzliche π -Brücke miteinander verbunden sind, erfolgt zunächst über die Substitution am Metallocen. In der Literatur ist die elektrophile Substitution an Ferrocen²⁶ durch $[\text{C}_7\text{H}_7]^+\text{PF}_6^-$ (**22**) beschrieben (Schema 2.3), die sich jedoch als nicht geeignet herausstellte, da das kationische Produkt nach der Aufarbeitung paramagnetische Verunreinigungen enthielt, die durch Umkristallisation nur schwer zu entfernen waren.



Schema 2.3: Synthese von **9** durch elektrophile Substitution nach Ref.[26].

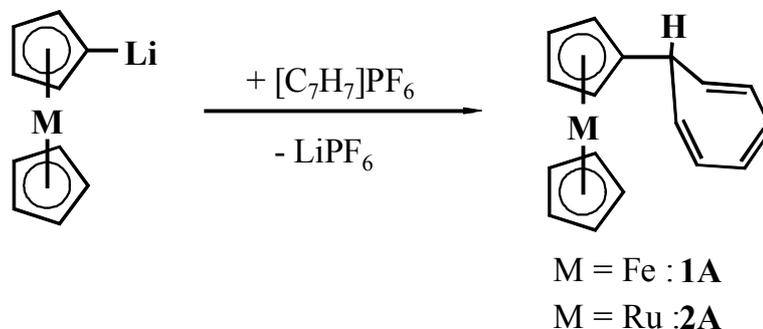
²³ U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 182, 89.

²⁴ J. D. Munro, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3475.

²⁵ J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 293.

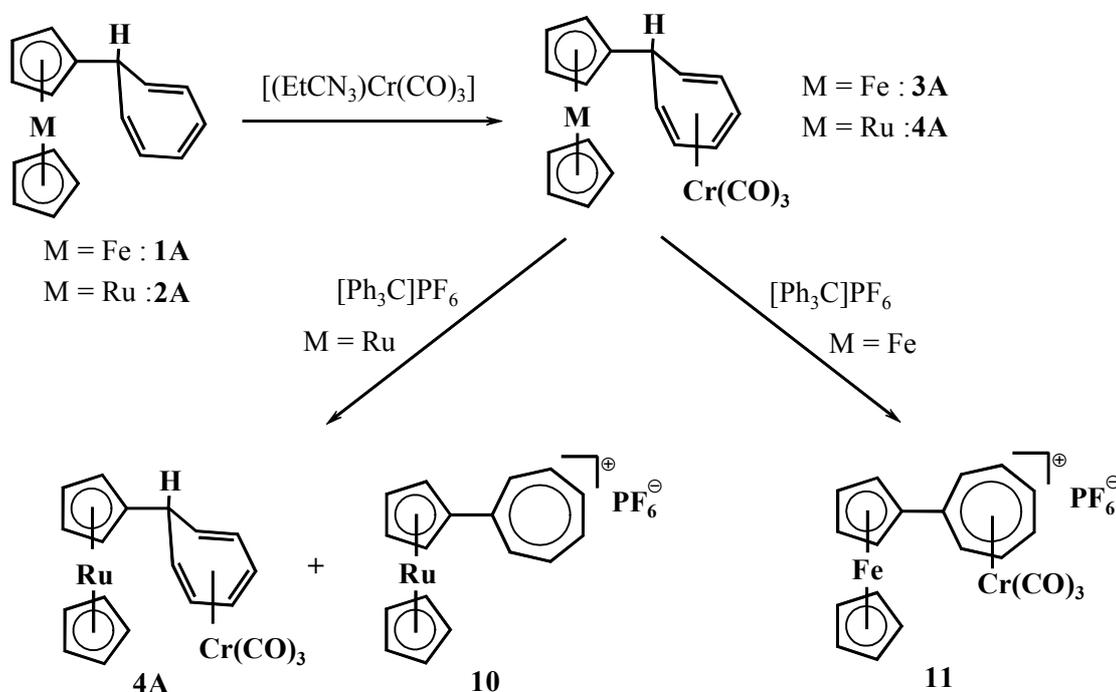
²⁶ S. K. Brownstein, E. J. Gabe, R. C. Hynes, *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 1011.

Eine elegantere Methode ist die bereits zur Darstellung des Tricarbonylchrom-Komplexes **11** benutzte nucleophile Metallierung des Metallocens, die durch eine anschließende nukleophile Addition an $[C_7H_7]^+$ zunächst die neutrale Cycloheptatrien-Verbindung **1A** bzw. **2A** gibt (Schema 2.4)^[14].



Schema 2.4: Darstellung von **1A** und **2A**.

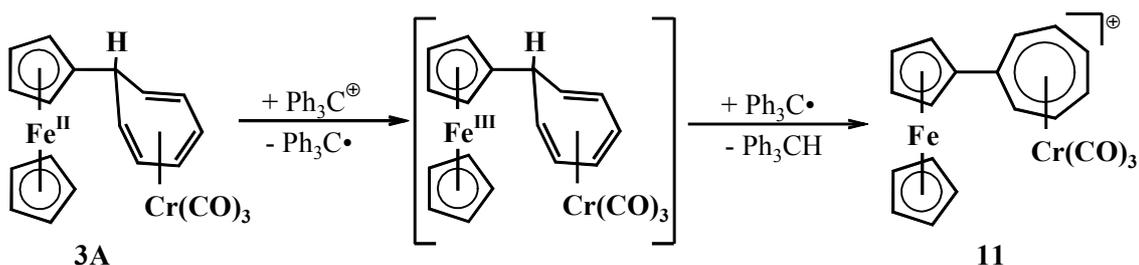
Die folgende Wasserstoffabstraktion am CHT-Ring durch $[Ph_3C]PF_6$ oder $[Ph_3C]BF_4$ liefert die entsprechenden monometallischen Hexafluorophosphat- bzw. Tetrafluoroboratsalze **9** und **10**. Die Cycloheptatrienzwischenstufen **1**, **2** werden auch dazu benutzt, ein Tricarbonylchrom-Fragment zu koordinieren. Im Falle der Ferrocenverbindung ist diese Reaktion bereits beschrieben^[14]; der Einsatz von Cycloheptatrienyl-ruthenocen führt zu einem analogen Komplex (Schema 2.5).



Schema 2.5: Koordination von Tricarbonylchrom an **1A** und **2A** und Reaktion der Produkte mit $[Ph_3C]PF_6$.

Die Wasserstoffabstraktion am $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -komplexierten CHT bei tiefen Temperaturen führt im Falle des Ferrocenderivates zum gewünschten kationischen Komplex. Für die Ruthenocenverbindung **4A** schlägt diese Reaktion jedoch fehl; selbst bei Variation der Reaktionsbedingungen (RT oder -78°C) wird nur ein Gemisch aus Edukt **4A** (ca. 40 %) und der kationischen Verbindung **10** (ca. 60 %) erhalten (Schema 2.5). Die Bildung von **10** läßt auf eine oxidative Abspaltung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments schließen, in deren Verlauf teilweise Hydrid am frei gewordenen CHT abgespalten wird.

Die gegenüber den Ferrocenderivaten unterschiedliche Produktbildung zeigt, daß der für Ferrocenderivate eingeschlagene Reaktionsweg für die Ruthenocenverbindungen nicht beschritten wird. Für die Wasserstoffabstraktion an Ferrocenverbindungen wird ein Zwei-Stufen-Mechanismus postuliert, in dessen ersten Schritt die Oxidation des Eisenzentrums zu $\text{Fe}(\text{III})$ durch das Tritylkation steht, anschließend wird der Wasserstoff radikalisch abgespalten. Ein intramolekularer Ladungsaustausch gibt $\text{Fe}(\text{II})$ und das Tropyliumkation^[27] (Schema 2.6).



Schema 2.6: Zwei-Stufen-Mechanismus zur Wasserstoffabstraktion an Ferrocenverbindungen.

Da das Oxidationspotential von Ruthenocen jedoch deutlich höher liegt als das des Ferrocens^[28], unterbleibt die Oxidation des Donators und auch die Wasserstoffabstraktion. Die Reaktion der monometallischen Ruthenocenverbindung **2A** mit $[\text{Ph}_3\text{C}]^+$ sollte daher nach einem anderen Mechanismus verlaufen. Vermutlich unterliegt der sp^3 -Kohlenstoff im CHT-Ring direkt einer Abstraktion des Wasserstoffs. Diese direkte Hydridabstraktion sollte für die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -substituierte Verbindung **4A** vor allem sterisch gehindert sein^[29].

²⁷ D. Mandon, L. Toupet, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1320; R. T. Hembre, J. S. McQueen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 79; P. L. Pauson, M. A. Sandhu, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. (C)*, **1966**, 251.

²⁸ Ferrocen: 390 mV (in MeCN, vs. SCE); Ruthenocen: 680 mV (in MeCN vs. SCE); M. Watanabe, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 777.

²⁹ P. L. Pauson, G. H. Smith, J. H. Valentine, *J. Chem. Soc. (C)*, **1967**, 1057.

Die ^1H -NMR-Daten, sowie Isomerisierungsversuche von **4A** (siehe unten) lassen auf *exo*-Position des Wasserstoffatoms an C-1 schließen. Abbildung 2.1 zeigt, daß diese Konfiguration eine gewisse Abschirmung des H-Atoms aufweist. Die *endo*-Position wäre einem Angriff demgegenüber leichter zugänglich. Während durch die Oxidation des Eisenzentrums das Tritylradikal als reaktive Spezies die Wasserstoffabstraktion einleitet, müßte ohne eine vorhergehende Oxidation das Tritylkation am CHT-Ring angreifen. Durch die Ladung des Kations besitzt dieses eine größere Solvathülle. Ein Angriff des Wasserstoffatoms an C-1 kann durch das Kation daher schlechter erfolgen, als durch das Tritylradikal.

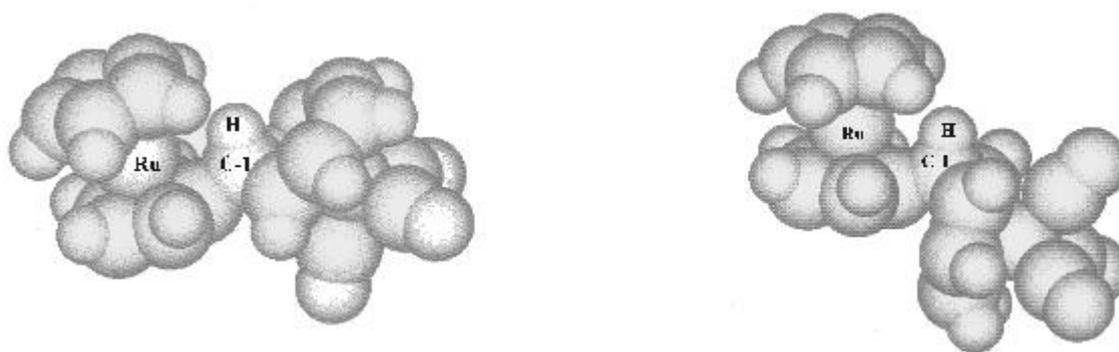
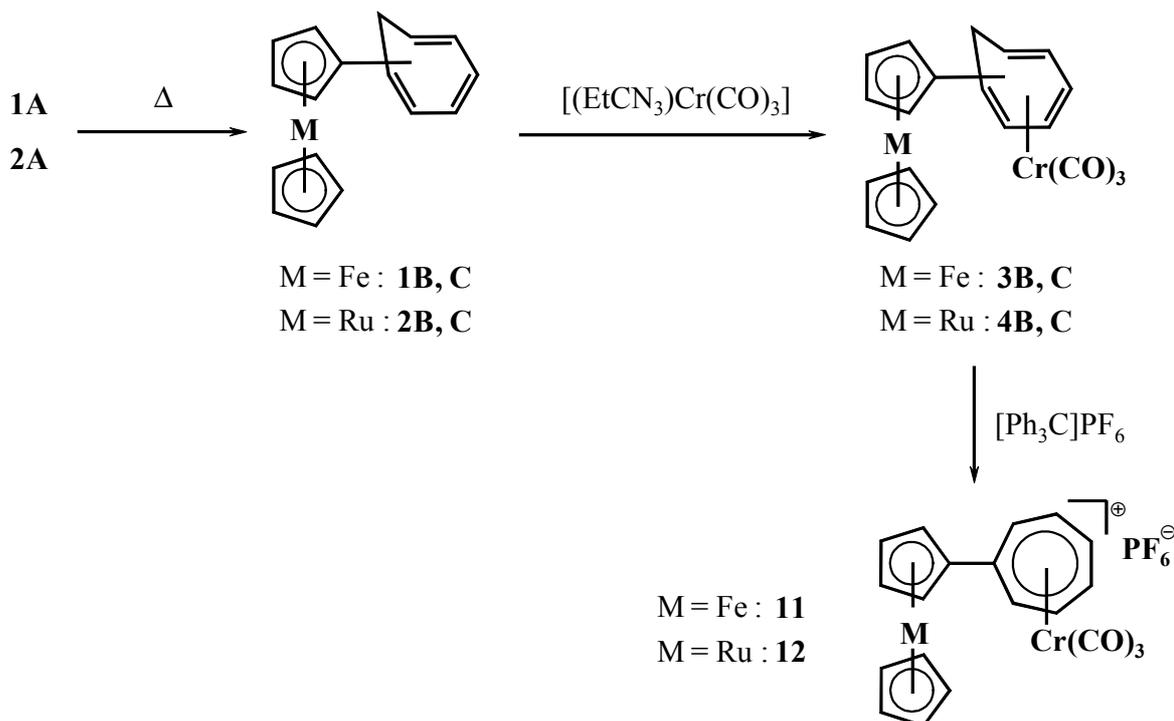


Abbildung 2.1: Kalottenmodelle^[30] von **4A** mit Wasserstoff in *exo*- (links) und *endo*-Position (rechts) (Vergleiche auch Struktur von **3A**^[13]).

Weiterhin sollte das Oxidationsprodukt der Ferrocenylverbindung relativ inert sein und somit verschiedene Konformationen einnehmen können, die eine Wasserstoffabstraktion erleichtern. Bei einer direkten Hydridabstraktion am Ruthenocenylderivat **4A** sollte eine Konkurrenzreaktion zwischen $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Oxidation und Hydridabstraktion thermisch gesteuert werden können. Dies konnte aber im Versuch nicht bestätigt werden.

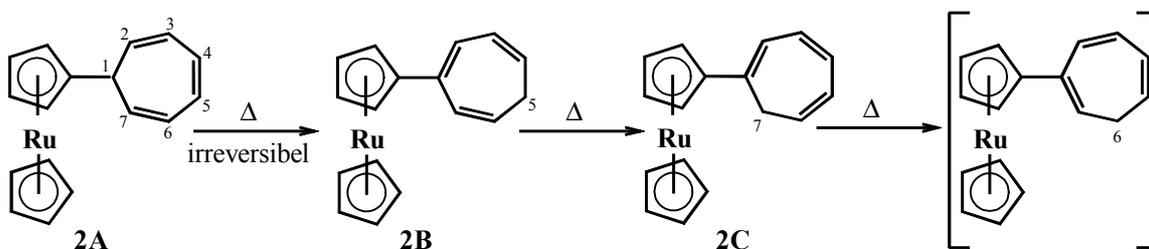
Es zeigte sich jedoch, daß durch thermische Umlagerung des Wasserstoffs von C-1 in den CHT-Ring die sterische Hinderung soweit aufgehoben und eine erfolgreiche Abspaltung zum kationischen Komplex **12** erfolgen kann. Die Wasserstoffabstraktion aus dem isomerisierten Ferrocen-Komplex **3B, C** ergibt dagegen eine geringere Ausbeute (61 %) als die Reaktion mit reinem Isomer **3A** (95 %)^[14]. Dies ist ebenfalls ein Indiz für einen anders gearteten Reaktionsweg der Ferrocen-Verbindungen im Vergleich zu den Ruthenocen-Komplexen.

³⁰ Berechnet mit HyperChem™ 3, ©Hypercube, Inc. und Autodesk, Inc. 1993.



Schema 2.7: Schematische Darstellung zur Synthese von **11** und **12**.

Die Umlagerung erfolgt durch thermische Behandlung der Komplexe in hochsiedenden Lösungsmitteln (Toluol, *p*-Xylol). Eine sigmatrope 1,5-H-Verschiebung, führt zu einem Isomerengemisch von Verbindung **3** bzw. **4** mit C-5 und C-7 als sp^3 -Kohlenstoff im CHT-Ring (Schema 2.8)^[31].



Schema 2.8: Thermische Isomerisierung des Cycloheptatrienrings in **2**.

Das C-6 Isomer sollte bei längerem Erhitzen ebenfalls entstehen, konnte hier jedoch nicht beobachtet werden.

Anzahl und Art der Isomere können leicht anhand der Signale für die am sp^3 -C-Atom gebundenen Wasserstoffatome im 1H -NMR-Spektrum festgestellt werden. Für Isomer **A** ergibt sich ein Triplett mit der Intensität für 1H, während für Isomer **B** ein geringfügig zu

³¹ G. Büchi, E. M. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 3104; A. J. Hubert, H. Reimlinger, *Synthesis* **1970**, 405.

hohem Feld verschobenes Triplet mit der Intensität für 2H erhalten wird. In Isomer C ist den CH₂-Protonen nur ein Proton benachbart, so daß diese im ¹H-NMR-Spektrum als Dublett eindeutig zu erkennen sind (Abbildung 2.2).

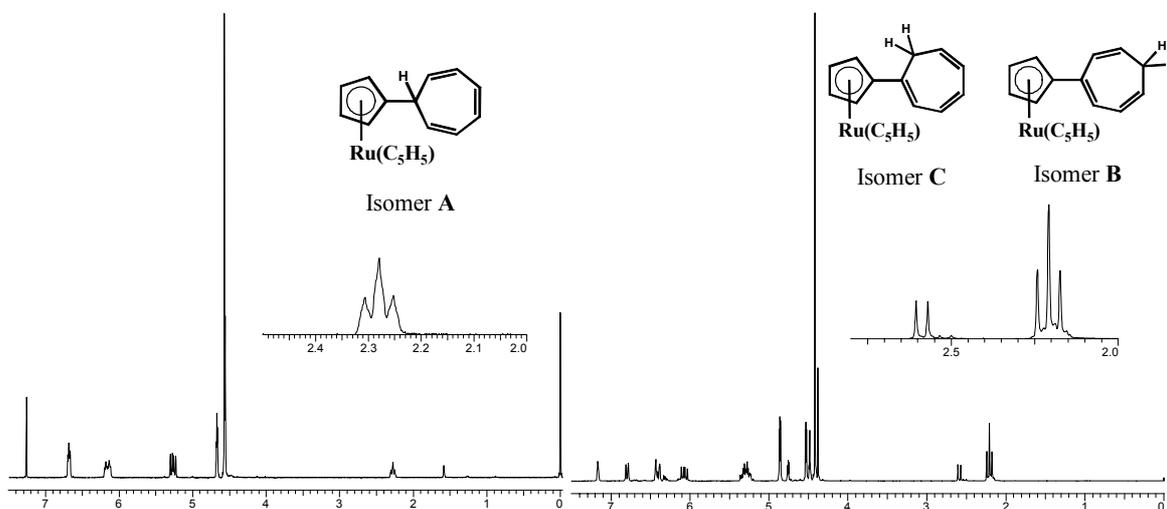


Abbildung 2.2: Signale der am sp³-C-Atom gebundenen Wasserstoffatome im ¹H-NMR für Isomere A, B und C am Beispiel von Verbindung 2.

Durch die Komplexierung des CHT-Rings mit Cr(CO)₃ werden die beiden Wasserstoffatome am sp³-Kohlenstoff magnetisch inäquivalent, was sich deutlich im ¹H-NMR der Verbindungen zeigt: Während der Wasserstoff in *endo*-Position zum Cr(CO)₃-Fragment eine Verschiebung zum tiefen Feld erfährt, finden wir die Signale für den Wasserstoff in *exo*-Position deutlich hochfeldverschoben (Abbildung 2.3).

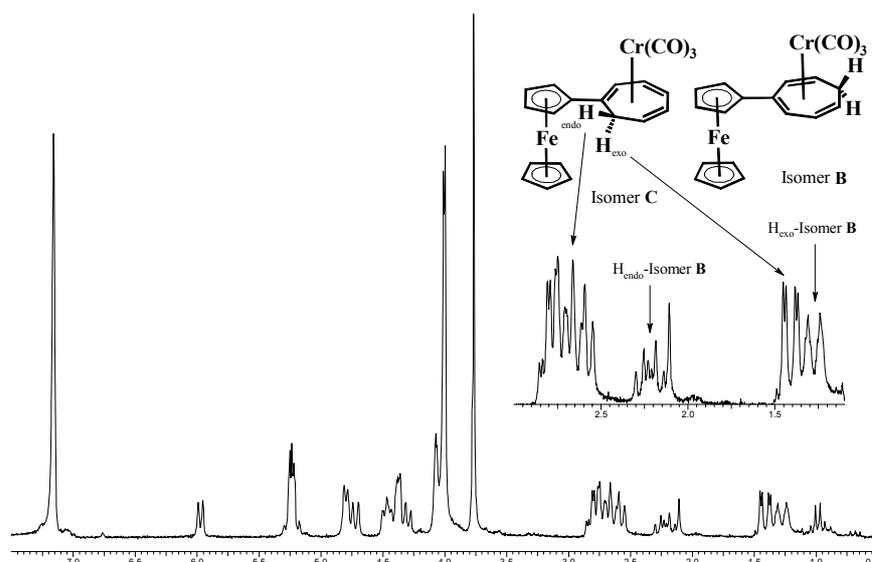
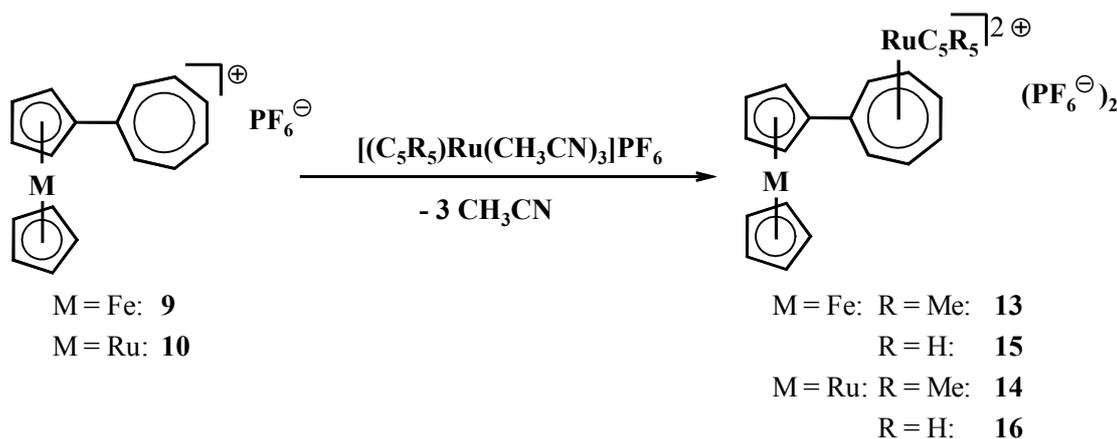


Abbildung 2.3: Aufspaltung der Signale der am sp³-C-Atom gebundenen Wasserstoffatome im ¹H-NMR durch chemische Inäquivalenz (Verbindung 3B und C).

Eine direkte Isomerisierung von **4A** in Toluol zeigte im NMR-Experiment selbst nach 15 Stunden keine Signalveränderungen. In der Literatur wird für metallkomplexierte CHT-Verbindungen ein Metall-Hydrid als Übergangszustand für die Umlagerung angenommen^[32]. Hierfür muß das Wasserstoffatom jedoch in *endo*-Position stehen. Das Ausbleiben der Isomerisierung steht somit in Einklang mit dem Befund, daß in **4A** das H-Atom in *exo*-Position gebunden ist.

2.1.2 Darstellung dikationischer Verbindungen

Arbeiten von Mann *et al.*^[33] haben gezeigt, daß die Koordination eines kationischen Ruthenium-Fragments an Tropylium unter Bildung eines dikationischen Komplexes möglich ist. Die (C₅R₅)Ru-Übertragungsreaktion mit [(MeCN)₃Ru(C₅R₅)]PF₆ (R = Me, H) läuft bereits bei Raumtemperatur ab (Schema 2.9).



Schema 2.9: Darstellung dikationischer Komplexe aus monometallischen Verbindungen.

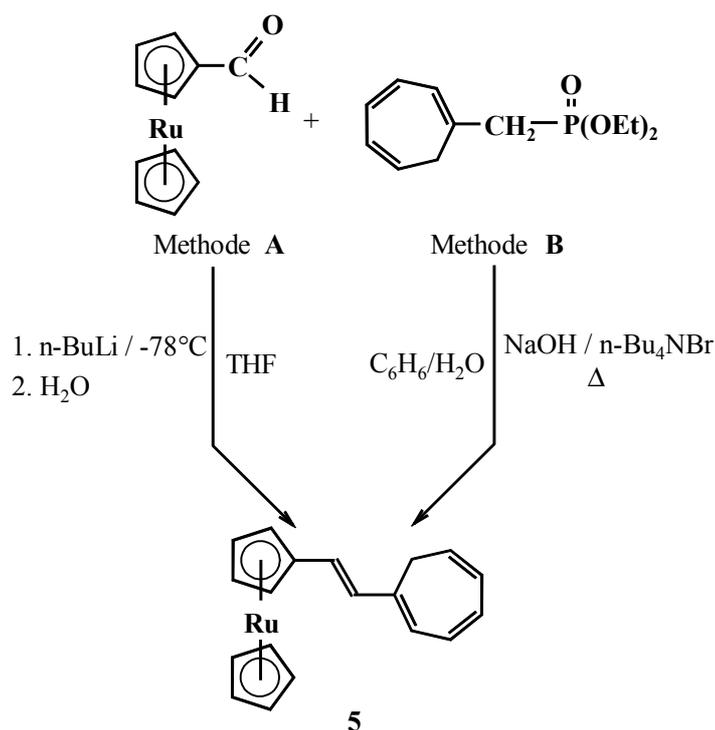
Die dikationischen Produkte dieser Reaktion sind im Falle von R = H extrem empfindlich gegenüber Feuchtigkeit, mit R = Me selbst in Lösung inert. Arbeiten zur Darstellung und Charakterisierung dikationischer Komplexe wurden bereits durch Ch. Mecker in unserem Arbeitskreis vorgenommen^[18].

³² M. I. Foreman, G. R. Knox, P. L. Pauson, K. H. Todd, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1972**, 1141.

³³ A. M. McNair, D. C. Boyd, D. A. Bohling, T. P. Gill, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1182.

2.2 Synthese vinylenverbrückter Sesquifulvalenkomplexe

Der Einbau einer Vinyleneinheit als elektronisches Brückenglied zwischen Metallocen und der Akzeptoreinheit erfolgt durch Wittig-Horner-Emmons (WHE) Reaktion am entsprechenden Formylmetallocen. Durch den Einsatz eines Phosphonsäureesters anstatt eines Wittig-Reagenzes wird ein reines *trans*-Produkt erhalten^[34]. Die Reaktion kann mit *n*-BuLi als Base in THF oder alternativ dazu in einer Phasentransfer-Reaktion mit 50%iger NaOH durchgeführt werden (Schema 2.10)^[19].

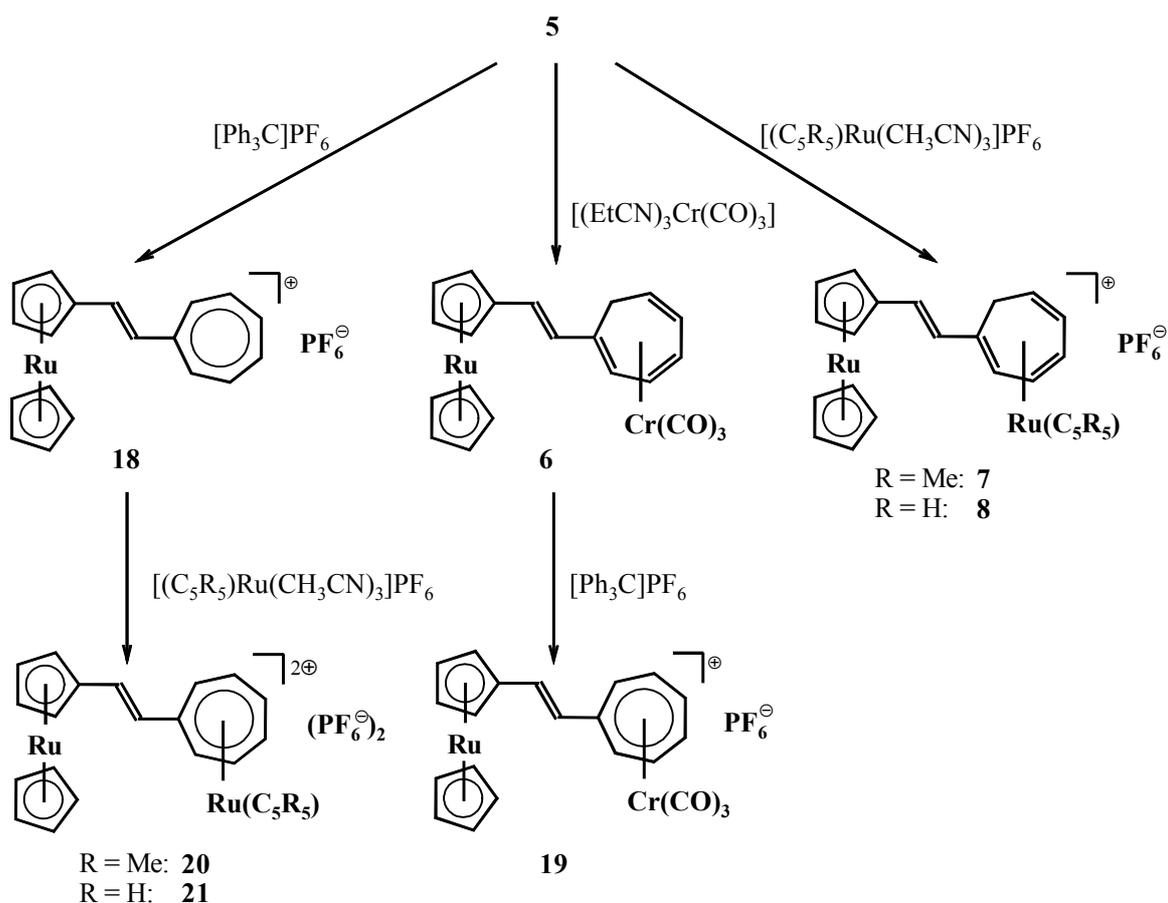


Schema 2.10: Wittig-Horner-Emmons (WHE) Reaktion zur Darstellung vinylenverbrückter Sesquifulvalenkomplexe; A: konventionell, B: Phasentransfer-Reaktion.

Die Umsetzung von **5** mit [Ph₃C]PF₆ führt zum monometallischen Komplex **18**. Der Koordination von Cr(CO)₃ an **5** folgt eine Hydridabstraktion unter Bildung von **19**.

Die Koordination eines Ru(C₅R₅)-Fragments kann nicht nur am Tropyliumring erfolgen, wodurch die Verbindungen **20** (R = Me) und **21** (R = H) erhalten werden, sondern ist auch am neutralen CHT-Ring möglich und führt zu monokationischen Verbindungen (**7** und **8**), deren positive Ladung nicht im C₇-Ring delokalisiert ist, sondern sich hauptsächlich am Akzeptormetall befindet (Schema 2.11).

³⁴ J. Boutagy, R. Thomas, *Chemical Reviews*, **1974**, 74, 87.



Schema 2.11: Schematische Darstellung zur Synthese der vinylenverbrückten Ruthenocenyl-Verbindungen **6 - 8** und **18 - 21**.

2.3 Strukturanalytische Betrachtungen

2.3.1 Allgemeine strukturelle Charakteristiken der Tropyliumverbindungen

Für die Tropyliumverbindungen **9b**, **10**, **12**, **13**, **14**, **16** und **21** konnten für Einkristallstrukturuntersuchungen geeignete Kristalle erhalten werden. Während für **9b** durch Gasphasendiffusion von Et_2O in eine Lösung aus **9b** in CH_2Cl_2 Kristalle erhalten wurden, führte bei **10** Abkühlen einer konzentrierten CH_2Cl_2 -Lösung zum Erfolg. Für die Verbindungen **12**, **13**, **14**, **16** und **21** wurde ebenfalls die Gasphasendiffusion verwendet, jedoch mit MeNO_2 als Lösungsmittel.

An Komplex **9** wurden von Brownstein *et al.* bereits Kristallstrukturuntersuchungen vorgenommen, jedoch am PF_6 -Salz **9a**^[26]. Wie für **9a** werden auch für **9b** und **13** Fe-C

Bindungslängen, die typisch für Ferrocenderivate sind, gefunden^[35]. Entsprechendes gilt für die Ruthenocenderivate^[36]. Der Bindungsabstand C7-C8 zwischen Fünf- und Siebenring liegt zwischen 144.9(4) (**16**) und 147.2(7) pm (**10**) und somit wenig kürzer als eine normale C(sp²)-C(sp²)-Einfachbindung von 149.5 pm^[37]. Der Bindungsabstand liegt dabei für **9b** mit 145.0(5) pm innerhalb der Fehlerbreite des Abstandes für **9a** (145.9(16) pm). Die Bindungsabstände im Tropyliumring liegen für alle Verbindungen im Bereich aromatischer C-C-Abstände und spiegeln den aromatischen Charakter wider. Die Abstände sind vergleichbar mit denen anderer Tropyliumkomplexe^[15,18,14,38,39,40].

Obwohl die Zellparameter der Verbindung **13** für alle drei Winkel nahe bei 90° liegen, handelt es sich bei dieser Struktur tatsächlich um eine triklone Zelle mit sechs Moleküleinheiten, von denen drei unabhängig sind. Sie besitzen innerhalb der Fehlerbreite übereinstimmende Bindungsabstände und –winkel. Durch ein diffuses Lösungsmittel (nach NMR und Elementaranalyse vermutlich Et₂O) verschlechterte sich die Anpassung.

³⁵ P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Cryst.* **1979**, B35, 1074.

³⁶ P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Cryst.* **1980**, B36, 2946.

³⁷ Der Bindungsabstand der Phenylringe im Biphenyl beträgt 149.3(3) - 149.6(3) pm; G.-P. Charbonneau, Y. Delugeard, *Acta Cryst.* **1976**, B 32, 1420; G.-P. Charbonneau, Y. Delugeard, *Acta Cryst.* **1977**, B 33, 1586.

³⁸ U. Behrens, J. Kopf, K. Lal, W. E. Watts, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 276, 193;

³⁹ M. Tamm, A. Grzegorzewski, I. Brüdgam, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 519, 217.

⁴⁰ M. Tamm, A. Grzegorzewski, T. Steiner, T. Jentzsch, W. Werncke, *Organometallics* **1996**, 15, 4984.

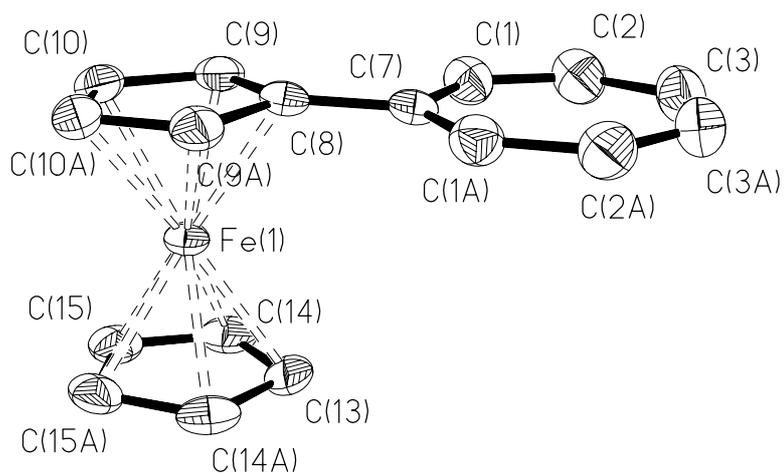


Abbildung 2.4: Molekülstruktur von **9b** (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und Anionen wegen der Übersichtlichkeit weggelassen.

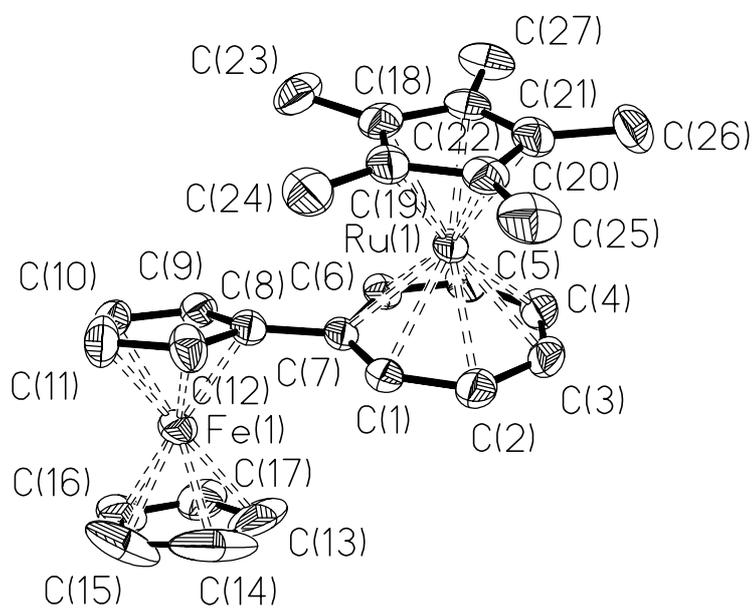


Abbildung 2.5: Molekülstruktur von **13** (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome, Anionen und Solvatmoleküle wurden wegen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.1: Ausgewählte Bindungsabstände der kationischen Ferrocenylkomplexe **9b** und **13** in pm (Numerierung nach Abbildung 2.5; die Numerierung 1 – 3 der Verbindung **13** kennzeichnet die drei unabhängigen Moleküle).

	9b	13		
		1	2	3
C8 - C9	144.6(3)	144.4(7)	144.7(7)	145.1(8)
C9 - C10	142.7(4)	142.2(8)	141.7(9)	142.7(9)
C10 - C11	141.2(6)	142.3(10)	142.1(10)	139.6(10)
C11 - C12		143.2(8)	142.3(9)	143.4(8)
C12 - C8		145.5(8)	144.6(8)	143.6(8)
C7 - C1	145.0(5)	142.3(7)	143.1(7)	143.6(7)
C1 - C2	137.7(4)	141.1(7)	141.3(8)	141.3(8)
C2 - C3	140.0(4)	142.0(9)	142.7(9)	140.9(9)
C3 - C4	136.1(7)	142.6(10)	141.4(9)	141.6(9)
C4 - C5		143.1(9)	142.0(9)	143.0(8)
C5 - C6		140.3(8)	140.8(8)	141.1(8)
C6 - C7		143.8(7)	144.3(7)	141.9(7)
Fe - C8	203.5(3)	200.2(5)	202.5(5)	200.8(5)
Fe - C9	204.8(3)	202.9(5)	203.7(5)	202.0(6)
Fe - C10	206.8(3)	204.6(6)	203.7(6)	205.5(7)
Fe - C11		206.5(7)	205.0(7)	207.0(6)
Fe - C12		203.4(6)	202.3(6)	204.4(5)
Ru - C1		224.1(5)	227.6(5)	225.9(5)
Ru - C2		226.1(6)	226.3(5)	224.7(5)
Ru - C3		227.5(5)	226.4(6)	226.5(6)
Ru - C4		228.2(5)	226.0(6)	227.9(5)
Ru - C5		227.8(5)	226.9(5)	228.3(5)
Ru - C6		228.3(5)	228.2(5)	226.7(5)
Ru - C7		231.8(5)	234.2(5)	232.0(5)
C7 – C8	145.0(5)	145.9(7)	145.3(7)	147.0(7)

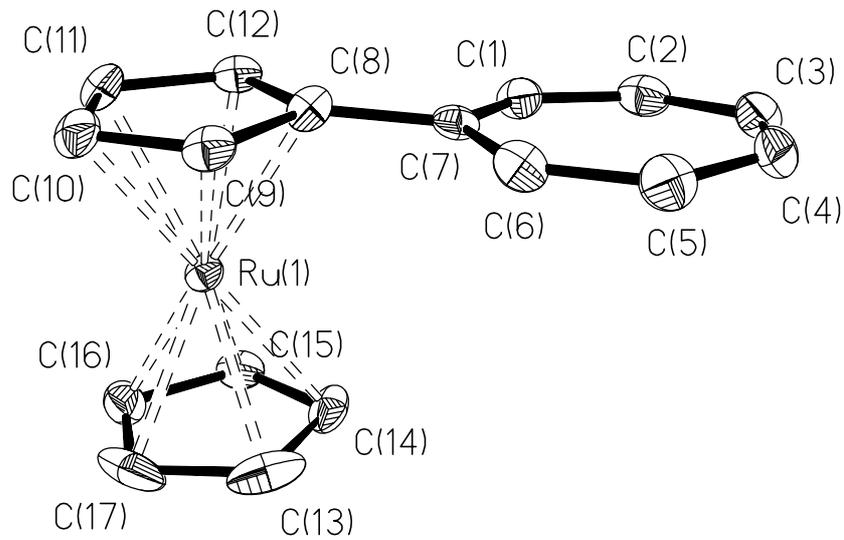


Abbildung 2.6: Molekülstruktur von **10** (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffatome, Anionen und Solvatmoleküle wurden wegen der Übersichtlichkeit weggelassen.

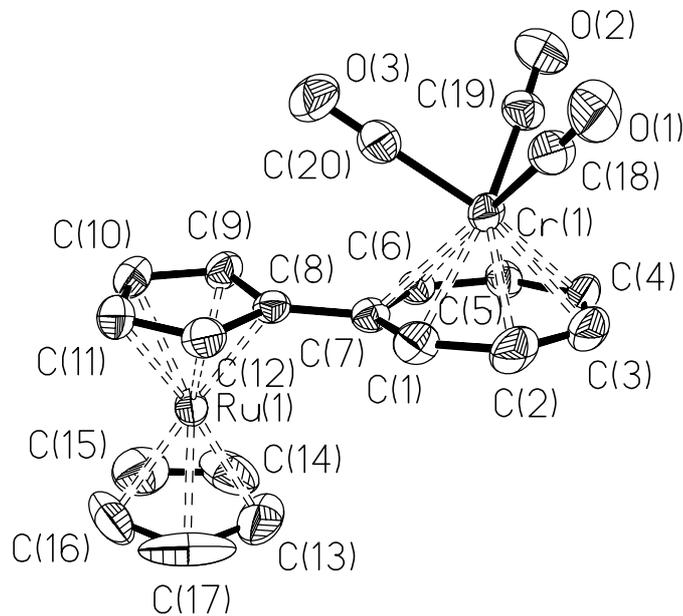


Abbildung 2.7: Molekülstruktur von **12** (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffatome, Anionen und Solvatmoleküle wurden wegen der Übersichtlichkeit weggelassen.

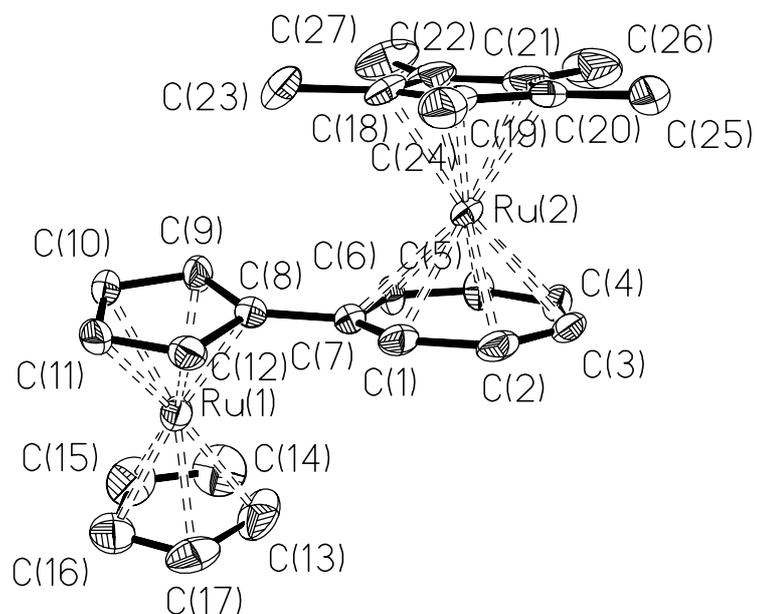


Abbildung 2.8: Molekülstruktur von **14** (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffatome, Anionen und Solvatmoleküle wurden wegen der Übersichtlichkeit weggelassen.

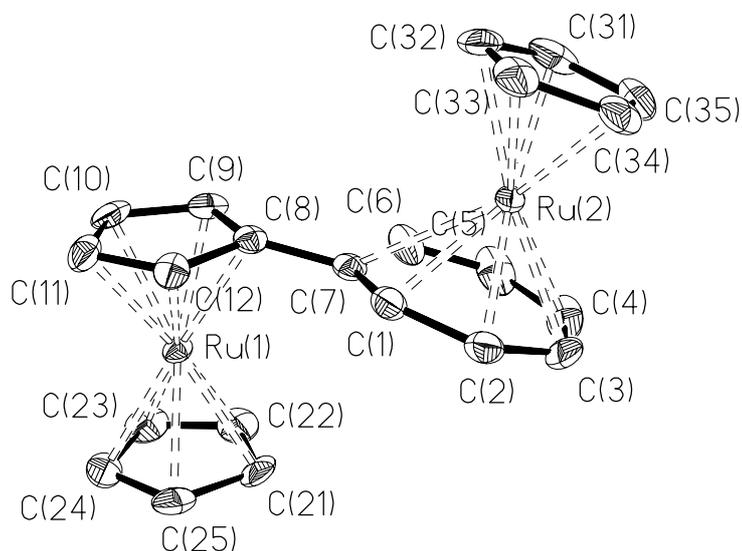


Abbildung 2.9: Molekülstruktur von **16** (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Wasserstoffatome, Anionen und Solvatmoleküle wurden wegen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungsabstände der Ruthenocenylverbindungen **10**, **12**, **14**, **16** und **21** in pm.

	10	12	14	16	21
C8 - C9	144.4(7)	145.1(9)	144.6(4)	145.9(4)	143.0(10)
C9 - C10	141.5(7)	141.4(11)	142.6(5)	142.2(5)	141.9(4)
C10 - C11	143.3(7)	140.5(13)	141.4(5)	141.5(5)	141.9(4)
C11 - C12	142.6(7)	141.9(12)	142.6(5)	142.0(4)	141.9(4)
C12 - C8	145.4(7)	145.4(10)	144.5(4)	144.9(4)	143.0(10)
C7 - C1	141.5(7)	144.2(9)	142.5(4)	143.5(4)	141.7(10)
C1 - C2	137.0(7)	139.6(11)	141.5(5)	141.1(4)	140.9(2)
C2 - C3	141.4(8)	140.7(14)	140.9(5)	140.4(6)	140.9(2)
C3 - C4	136.2(8)	140.1(13)	139.7(5)	140.1(7)	140.9(2)
C4 - C5	140.7(8)	142.8(10)	142.2(5)	141.5(7)	140.9(2)
C5 - C6	138.9(7)	138.5(10)	140.6(4)	141.0(5)	140.9(2)
C6 - C7	141.0(7)	143.7(9)	142.4(4)	141.9(4)	141.7(10)
Ru - C8	215.8(5)	215.8(7)	215.8(3)	214.5(3)	215.2(5)
Ru - C9	218.0(5)	217.9(8)	217.4(4)	217.1(3)	215.9(6)
Ru - C10	220.5(5)	218.9(8)	220.7(4)	220.4(3)	220.0(6)
Ru - C11	221.3(5)	220.3(8)	220.4(4)	220.8(3)	218.5(6)
Ru - C12	216.9(5)	218.1(8)	218.5(3)	217.6(3)	216.5(7)
M - C1		226.1(8)	227.6(4)	228.1(3)	224.4(6)
M - C2		224.2(9)	226.0(3)	224.7(3)	222.7(7)
M - C3		224.9(8)	225.2(3)	223.3(4)	224.5(7)
M - C4		224.0(8)	225.3(3)	223.4(4)	224.4(7)
M - C5		223.5(7)	226.4(4)	222.6(3)	224.9(8)
M - C6		227.1(6)	228.4(3)	227.1(3)	227.4(6)
M - C7		233.0(7)	235.3(3)	246.2(3)	238.7(5)
C7 - C13					144.9(6)
C13 - C14					132.1(7)
C14 - C8					145.3(6)
C7 - C8	147.2(7)	146.3(9)	146.6(4)	144.9(4)	

Während **9a** eine Verdrillung zwischen der $[C_5H_4]$ - und $[C_7H_6]$ -Ebene von 8° aufweist, besitzt das BF_4 -Salz **9b** in der Raumgruppe $Pnma$ eine Spiegelebene durch $[Fe1-C7-C8]$, die auch das BF_4 -Anion einschließt (Abbildung 2.10).

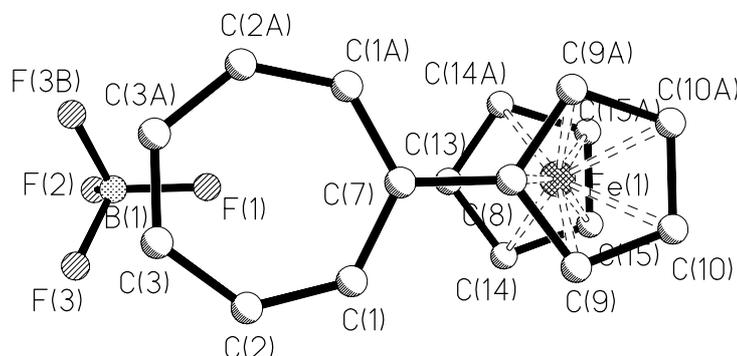


Abbildung 2.10: Darstellung der Spiegelsymmetrie des kationischen Moleküls und des BF_4 -Anions in der Molekülstruktur von **9b**.

Die übrigen Komplexe zeigen dagegen eine leichte Verdrillung von $3.8(3)^\circ$ (**10**) bis $18.6(1)^\circ$ (**16**). Es muß daraus geschlossen werden, daß es sich maßgeblich um einen Kristallpackungseffekt handelt, der die Molekülsymmetrie erniedrigt. Die bevorzugte Stellung der Ringe scheint auf jeden Fall annähernd coplanar zu sein, was die elektronische Kopplung des Systems widerspiegelt.

Die bimetallicen Verbindungen **12**, **13**, **14** und **16** besitzen *trans*-Konfiguration bezüglich ihrer Metallzentren zum Sesquifulvalen-Ligandsystem. Dies ist aus sterischen Gründen einsehbar. Dagegen hat sich bereits in früheren Untersuchungen gezeigt, daß bimetalliche Komplexe, deren Metallocenyleinheit vom Tropyliumring durch eine C_2 - π -Brückeneinheit (C_2 = *trans*-Vinylen, Acetylen) verbunden ist, *cis*-Konfiguration einnehmen^[15,14]. Dies trifft auch für **21** zu.

Komplex **21** besitzt im Kristall eine Fehlordnung der Vinylen-Brücke. Durch Anpassung mit einem Fehlordnungsmodell zeigte sich, daß die beiden Ausrichtungen **A** und **B** im Verhältnis von ca. 3:1 vorliegen (Abbildung 2.11). Ähnliche Fehlordnungen wurden in unserem Arbeitskreis auch in Strukturanalysen anderer vinylenverbrückter Komplexe gefunden^[15].

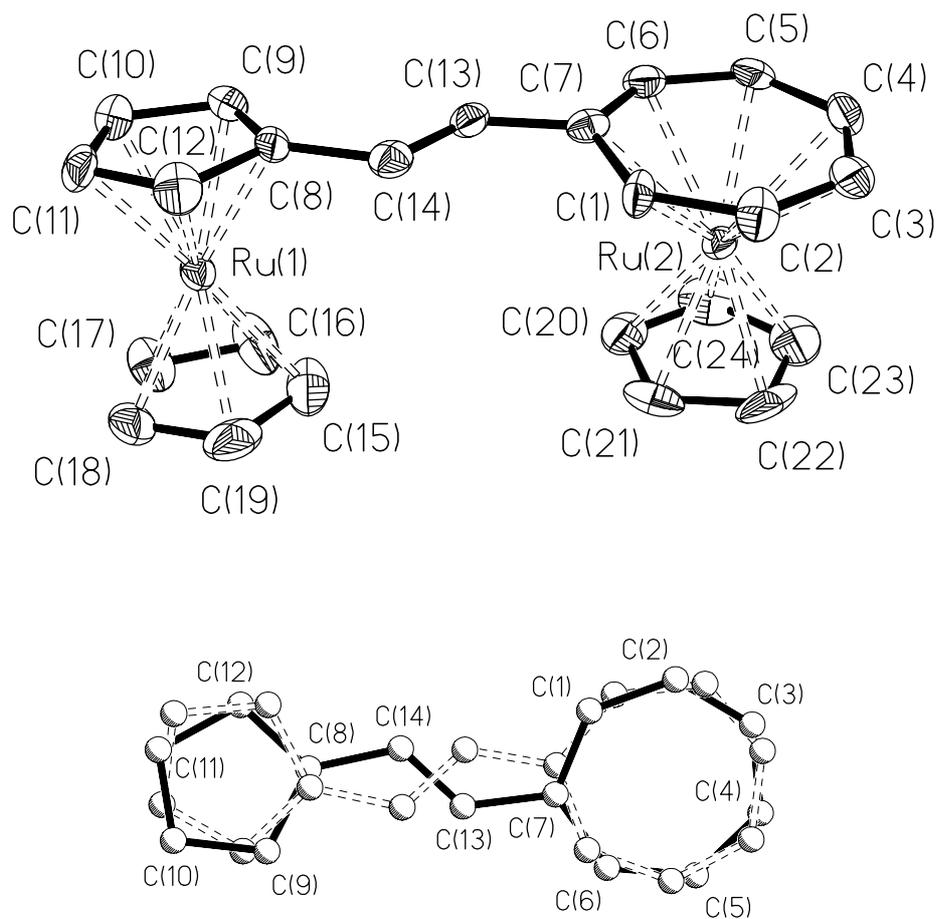


Abbildung 2.11: Komplex **21**; oben: *cis*-Konformation der Metallzentren (Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit), Wasserstoffatome und Anionen wegen der Übersichtlichkeit weggelassen; unten: Fehlordnung im Sesquifulvalengerüst: durchgezogene Bindungen: Ausrichtung **A**; gestrichelte Bindungen Ausrichtung **B**.

Durch die Anpassung in **21** mußten zur Separierung der Atome Einschränkungen vorgenommen werden, die eine eingehendere Diskussion über Bindungslängen und –winkel innerhalb des Sesquifulvalensystems nicht zulassen. Es ist jedoch z.B. die deutlich kürzere Doppelbindung C13-C14 mit 132.1(7) pm gegenüber den Abständen C7-C13 (144.9(6) pm) und C8-C14 (145.3(6) pm) der Brückenatome zu erkennen.

Die Bindung des ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$)-Liganden (R = Me, H) zum Ruthenium in den Verbindungen **13**, **14**, **16** und **21** weist vergleichbare Abstände zum Decamethylruthenocen^[41] bzw. Ruthenocen auf. Die Abstände zur besten Ebene von ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$) liegen zwischen 182.8(2) (**16**) und 184.0(3) pm (**14**). Dagegen ist die Entfernung zur besten Ebene des ($\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6$)-Liganden mit 158.1(2) (**13**, 3) bis 159.5(2) pm (**16**) wesentlich kürzer durch die größere Ringweite.

Die Tricarbonylchrom-Verbindung **12** kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe P4(3) und bildet somit eine helicale Anordnung der Moleküle in der Zelle. Für die analoge Ferrocenverbindung **11** wurde die Raumgruppe P4(1) gefunden^[13,14], die der Raumgruppe P4(3) entspricht, jedoch eine dazu entgegengesetzte Drehrichtung der Helices besitzt. Vermutlich bilden diese Verbindungen ein Gemisch beider Kristallsorten aus, die sich wie zwei Enantiomere zueinander verhalten.

Der Abstand des Chromatoms zur Ebene des Tropyliumrings beträgt 156.8(3) pm, ist also trotz des kleineren Atomradius vergleichbar zu den Ruthenium-Abständen und entspricht dem mittleren Metall-Ring-Abstand von 157 pm in $[(\eta^7\text{-MeOC}_7\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$ ^[38]. Die Carbonylliganden liegen in einer gestaffelten Konformation vor, wie es auch für das Methoxy-Tropylium-Derivat $[(\eta^7\text{-MeOC}_7\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$ gefunden wird. Das ($\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6$) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment besitzt eine lokale C_{3v} -Symmetrie in bezug auf die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheit. Die C-O- wie auch die Cr-Carbonylkohlenstoff-Bindungen liegen im Bereich normaler Metallcarbonyle.

2.3.2 Struktur- und Bindungseigenschaften in Sesquifulvalenkomplexen

Die Bindungslängenalternanz (BLA) in konjugierten Donator-Akzeptor-substituierten Polyenen und -inen ist ein Indikator für die Struktur-Eigenschaftsbeziehung der Verbindungen hinsichtlich der Hyperpolarisierbarkeit β , wie in Kapitel 1.2 gezeigt. Die BLA in Sesquifulvalenkomplexen wird innerhalb der komplexierten Ringe durch die Metallkoordination stark beeinflusst und ist daher keine aussagekräftige Größe. Weiterhin sind die Längendifferenzen in cyclischen Systemen mit aromatischem Charakter geringer als in offenkettigen Polyenen, was hohe Anforderungen an die Güte der Strukturanalyse

⁴¹ M. O. Albus, D. C. Liles, D. J. Robinson, A. Shaver, E. Singleton, M. B. Wiege, *Organometallics* **1986**, *5*, 2321.

der Verbindungen stellt, um aussagefähige Werte zu erhalten. Wie im folgenden gezeigt, können jedoch andere strukturelle Parameter zur Beschreibung des elektronischen Zustands der Komplexe herangezogen werden.

Wie bereits in Schema 2.2 gezeigt, werden die Sesquifulvalenkomplexe durch zwei Resonanzformen beschrieben. Die besonderen strukturellen Charakteristiken beider Grenzformen sollten entsprechend dem Grundzustand der Komplexe in der Kristallstruktur wiederzufinden sein.

Für die Grenzform **A** mit aromatischen Ringsystemen im Sesquifulvalengerüst werden die Strukturen der isolierten Metallocene und Tropyliumverbindungen mit annähernd planaren Ringsystemen erwartet. Grenzform **B** dagegen besitzt eine Fulvenstruktur. Die Koordination des Metalls am C_7 -Ring besitzt darin nur noch η^6 -Modus. Das Metallzentrum der Metallocenyleinheit koordiniert an der exocyclischen Doppelbindung zwischen C_5 - und C_7 -Ring, wodurch diese in Richtung des Metalls abknickt (Abbildung 2.12).

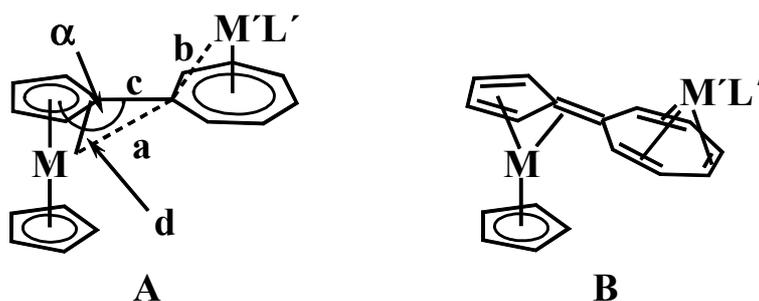


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der strukturellen Grenzformen **A** (Bisaromatenform) und **B** (Fulvenform).

Als Kriterien für die Konformation der Verbindungen in Bezug auf ihren elektronischen Grundzustand können deshalb vor allem folgende Parameter herangezogen werden (Abbildung 2.12):

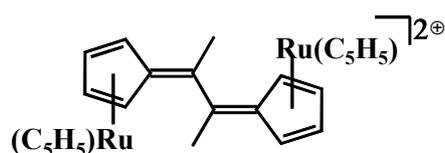
- Der Abstand **a** des Metallzentrums der Metallocenyleinheit zum verbrückenden Kohlenstoffatom des C_7 -Rings (M-C₇).
- Der Bindungsabstand **b** des am C_7 -Ring koordinierten Metallatoms zum verbrückenden Kohlenstoffatom (M'-C₇).
- Der mittlere Bindungsabstand **b₀** des Metallzentrums am C_7 -Ring zu den nicht-verbrückenden Kohlenstoffatomen (M'-C₁ bis C₆).
- Die Bindungslänge **c** zwischen C_5 - und C_7 -Ring (C₇-C₈).

- Der Bindungsabstand **d** des Metallocenyl-Metallatoms zum verbrückenden C-Atom des Cyclopentadienylrings (M-C8).
- Der Winkel **α**, gebildet durch den Schwerpunkt des C₅-Rings und den Brückenkohlenstoffatomen C7 und C8.

Tabelle 2.3: Bindungen [pm] und Winkel [°] nach Abbildung 2.12 der Ruthenocenylverbindungen **10**, **12**, **14**, **16**, **21** und ausgewählter Vergleichsstruktur.

ML	Ru(C ₅ H ₅)					$[\{\eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ru-}\eta^6\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4=\text{CMe})\}_2]^{2+ \text{ a)}$
π	-	-	-	-	-C=C-	
M'L'	-	Cr(CO) ₃	Ru(C ₅ Me ₅)	Ru(C ₅ H ₅)	Ru(C ₅ H ₅)	
	10	12	14	16	21	
a [pm]	311.3(7)	318.1(8)	313.9(4)	294.2(4)	309.3(6)	257.1(4)/247.4(4)
b [pm]	-	233.0(7)	235.3(3)	246.2(3)	238.7(5)	-
b₀^{b)} [pm]	-	225.0	226.5	224.9	224.7	-
C7 – C8 [pm]	147.2(7)	146.3(9)	146.6(4)	144.9(4)		
C7 – C13 [pm]					144.9(6)	
C13 – C14 [pm]					132.1(7)	
C14 – C8 [pm]					145.3(6)	
c [pm]	147.2(7)	146.3(9)	146.6(4)	144.9(4)		140.6(5)/140.7(5)
d [pm]	215.8(5)	215.8(5)	215.8(3)	214.5(3)	215.2(5)	211.6(4)/209.0(4)
α [°]	174.0	178.6	175.9	165.7	173.5	150.9

a) Fulven-Komplex:



Für die Ruthenocen-Verbindungen liegen die Werte für den Ru-C7 Abstand **a** zwischen 294.2 (**16**) und 318.1 pm (**12**). Der monometallische Komplex **10** nimmt dabei eine mittlere Stellung mit 311.3 pm ein. Die Werte korrelieren mit den gefunden Winkeln **α** von 165.7° für **16** bis 178.6° für **12** und geben damit folgende Reihenfolge für ansteigenden Fulvencharakter in Abhängigkeit des koordinierenden Metallfragmentes am C₇-Ring: Cr(CO)₃ < Ru(C₅Me₅) < - < Ru(C₅H₅) (**21**) < Ru(C₅H₅) (**16**). Zum Vergleich werden für den Fulven-Komplex $[\{\eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ru-}(\eta^6\text{-}\text{C}_5\text{H}_4=\text{CMe})\}_2]^{2+}$ Abstände von 257.1(4) und 247.4(4) pm angegeben und für den Winkel **α** entsprechend 150.9° gefunden

(Tabelle 2.3)^[42]. Die teilweise großen Fehlerbreiten des Bindungsabstands **c** des Tropyliums zum Cyclopentadienylring lassen leider keine Diskussion dieser Werte zu. Die bimetallischen Komplexe **12**, **14**, **16** und **21** zeigen eine Aufweitung der Bindung **b** des Akzeptormetalls zu C7 im Gegensatz zu den restlichen Bindungen des Metalls zum C₇-Ring. In **12** beträgt der Abstand **b** 233.0(7) pm gegenüber einem mittleren Abstand **b₀** von 225.0 pm. Eine ähnliche Aufweitung wird auch für $[(\eta^7\text{-MeOC}_7\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$ mit 233.2(3) pm gegenüber 223.7 pm gefunden. Der Abstand **b** in **16** ist dagegen mit 246.2(3) pm gegenüber **b₀** mit 224.9 pm wesentlich stärker aufgeweitet. Der Bindungsmodus des Rutheniums muß jedoch trotz dieser starken Aufweitung als η^7 angesehen werden. Insgesamt geben die Differenzen der Bindungslänge **b** zu den mittleren Abständen **b₀** die bereits oben aufgestellte Reihenfolge zum Fulvencharakter der Verbindungen wieder. Zusätzlich zur Aufweitung der Bindung Ru-C7 wird ein Abnicken der Ebene [C1-C7-C6] zur Ebene [C1-C2-C5-C6] gefunden (Tabelle 2.4). Dieser Effekt ist mit 14.7(3)° für **16** mit der größten Bindungsaufweitung am deutlichsten, während er für **12** und **14** nur sehr geringfügig ist. Komplex **10** nimmt auch hier mit 4.7(5)° eine Mittelstellung ein. Im Tricarbonyltroponchrom $[(\eta^6\text{-O=C}_7\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ ^[43] wird ein Winkel von 28.5° gefunden, während im Cycloheptatrien-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ ^[44] 45.7° erreicht werden (Abbildung 2.13).

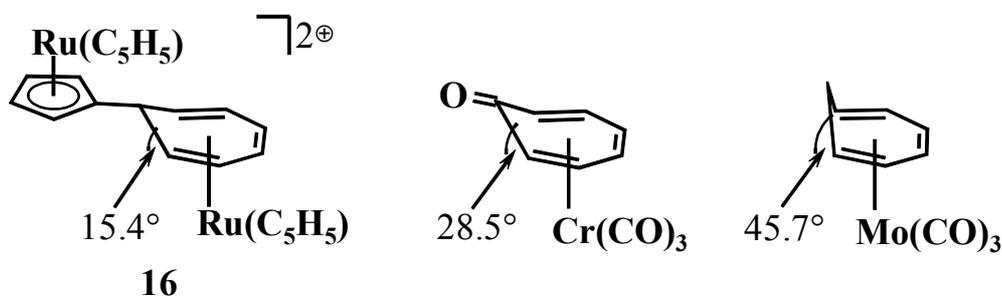


Abbildung 2.13: Darstellung der zunehmenden Abwinkelung der Ebene [C1-C7-C6] aus dem C₇-Ring in den Komplexen **16**, $[(\eta^6\text{-O=C}_7\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ und $[(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)\text{Mo}(\text{CO})_3]$.

Als Vergleich kann auch der Abstand des substituierten Kohlenstoffatoms C7 zur besten Ebene des Tropyliumrings aus C1-C6 herangezogen werden. Dieser ist mit 18.0(4) pm für **16** ebenfalls am größten und beträgt im $[(\eta^7\text{-MeOC}_7\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$ nur 3.5 pm.

⁴² M. Sato, Y. Kawata, A. Kudo, A. Iwai, H. Saitoh, S. Ochiai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2215.

⁴³ M. J. Barrow, O. S. Mills, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 119.

⁴⁴ J. D. Dunitz, P. Pauling, *Helv. Chim. Acta* **1960**, *43*, 2188.

Der vinylenverbrückte Komplex **21** zeigt einen geringeren Fulvencharakter als der direkt verknüpfte Komplex **16**. Dies kann an einer Hinderung des Elektronenzugs der Akzeptoreinheit $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{RuC}_5\text{H}_5]^{2+}$ durch die π -Brücke liegen. Die Permethylierung des (C_5R_5) -Liganden am Akzeptor-Rutheniumatom scheint den Elektronenzug der zusätzlich eingebrachten positiven Ladung des Rutheniums zu kompensieren und dadurch eine ähnliche Akzeptorstärke wie das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -komplexierte Tropylium zu erlangen. Überraschend ist die dem gegenüber scheinbar stärkere Akzeptoreigenschaft des unkoordinierten Tropyliums in **10**.

Tabelle 2.4: Ausgewählte Winkel zwischen Ebenen und Abstände von Atomen zu Ebenen.

	$[\text{C1-C6}][\text{C7}]^{\text{a)}$	$[(\text{C}_5\text{H}_5)[\text{C}_7\text{H}_6]^{\text{b)}$	$[\text{C1,C7,C6}][\text{C1,C2,C5,C6}]^{\text{c)}$
	[pm]	[°]	[°]
9b	1.4(1)	0.0(0)	-
11		10.0(4)	
13	1	2.6(6)	17.0(3)
	2	1.9(6)	17.0(3)
	3	2.3(6)	17.2(3)
15	16.4(12)	10.5(4)	12.5(8)
10	8.6(6)	3.8(3)	4.7(5)
12	1.1(6)	7.8(3)	1.0(9)
14	2.4(4)	15.2(2)	2.9(4)
16	18.0(4)	18.6(1)	14.7(3)
21		8.4(3)	
[(MeO- C ₇ H ₆)Cr(CO) ₃]	3.5		-
[(O=C ₇ H ₆)Cr(CO) ₃]	-		28.5
[(C ₇ H ₈)Mo(CO) ₃]	-		45.7

a) Abstand des Brückenkohlenstoffatoms C7 zur besten Ebene aus C1 bis C6; b) Verdrillungswinkel zwischen dem (C_5H_4) - und (C_7H_6) -Ring des Sesquifulvalen-Liganden; c) Winkel zwischen den Ebenen.

Für die Diskussion der Ferrocenylverbindungen **9b** und **13** wurden die Strukturen der Komplexe **11**^[14] und **15**^[18] mit herangezogen. Die bimetallischen Ferrocenylkomplexe zeigen die gleichen Trends auf wie ihre Ruthenocenyl-Analoga. Die Komplexe **11** und **13** sind sich demnach strukturell sehr ähnlich, letzterer besitzt eine etwas stärkere

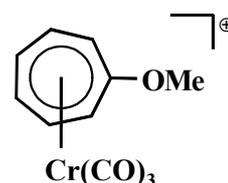
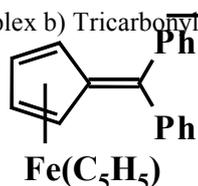
Abwinkelung der C7-C8 Bindung zur [C₅H₄]-Ebene mit einem gemittelten Winkel α von 174.7° gegenüber 176.5° und einem Fe-C7-Abstand **a** von gemittelt 302.8 pm gegenüber 305.0 pm für **11**. Verbindung **15** zeigt dagegen wie **16** den stärksten Fulvencharakter mit einer Abwinkelung von α = 167.5° und einem Abstand **a** = 290(1) pm. Die Vergleichsstruktur des Fulvens [(η^5 -C₅H₅)Fe(η^6 -C₅H₄=CPh₂)]^{+[45]} liefert einen Winkel von 159.3° und einen entsprechenden Fe-C-Abstand von 271.5(6) pm.

Anders als bei den Ruthenocenverbindungen legen die Daten für den monometallischen Komplex **9b** eine Stellung in der Reihenfolge für den zunehmenden Fulvencharakter der Verbindungen zwischen **11** und **13** nahe. Die Strukturdaten der bimetalischen Ferrocenverbindungen sind jedoch insgesamt nicht signifikant genug, um bereits hier eine Reihenfolge der Akzeptorstärke zwischen **9b**, **11** und **13** festzulegen.

Tabelle 2.5: Bindungen [pm] und Winkel [°] nach Abbildung 2.12 der Ferrocenylverbindungen **9b**, **11**, **13**, **15** und ausgewählter Vergleichsstrukturen.

ML	Fe(C ₅ H ₅)				[Fc=CPh ₂] ^{+ a)}	[(η^7 -MeOC ₇ H ₆)Cr(CO) ₃] ^{+ b)}
M'L'	-	Cr(CO) ₃	Ru(C ₅ Me ₅)	Ru(C ₅ H ₅)		
	9b	11	13 ^{c)}	15		
a [pm]	305.1	305.0(7)	302.8	290(1)	271.5(6)	-
b [pm]	-	232.0(6)	232.7	244.1(10)	-	233.2(3)
b₀ ^{b)} [pm]	-	222.5	226.9	224.0	-	223.7
c [pm]	145.0(5)	145.1(10)	146.1	144.6(13)	141.6(9)	-
d [pm]	203.5(3)	202.0(6)	201.2	201.4(10)	200.9(7)	
α [°]	175.5	176.5	174.7	167.5	159.3	-

a) Fulven-Komplex b) Tricarbonyl(7-methoxytropylium)chrom



c) gemittelte Werte der drei unabhängigen Moleküle.

⁴⁵ U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 182, 89.

2.3.3 Strukturanalyse der Cycloheptatrienylverbindung 7

Die trikline Zelle des kationischen Cycloheptatrienyl-Komplex 7 beinhaltet vier Moleküle, davon zwei unabhängig (Abbildung 2.14). Die beiden unabhängigen Moleküle zeichnen sich durch ihre unterschiedliche Konformation aus. Während ein Molekül eine cisoide Konformation der Metallzentren einnimmt, besitzt die andere Moleküleinheit eine transoide Form. Der sp^3 -hybridisierte Kohlenstoff im Cycloheptatrienyl(CHT)-Ring liegt in beiden Konformationen auf der Seite der Doppelbindung, die die geringste sterische Hinderung bietet.

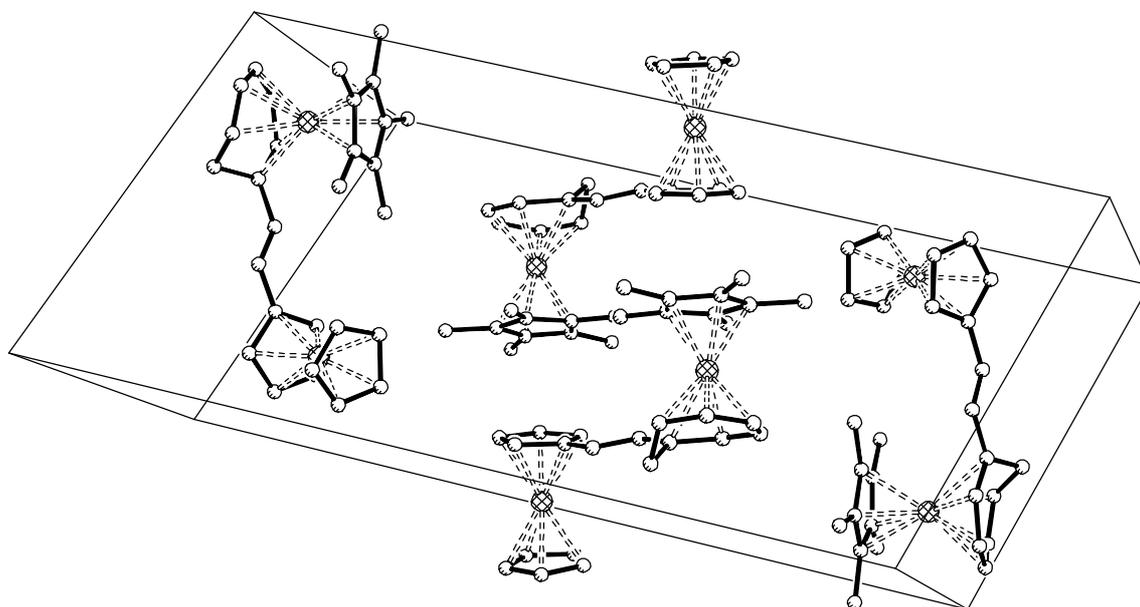


Abbildung 2.14: Zellzeichnung der Kristallstruktur von 7: *cisoide*- und *transoide*-Konformation der Metallzentren; Wasserstoffatome, Anionen und Solvatmoleküle wegen der Übersichtlichkeit weggelassen.

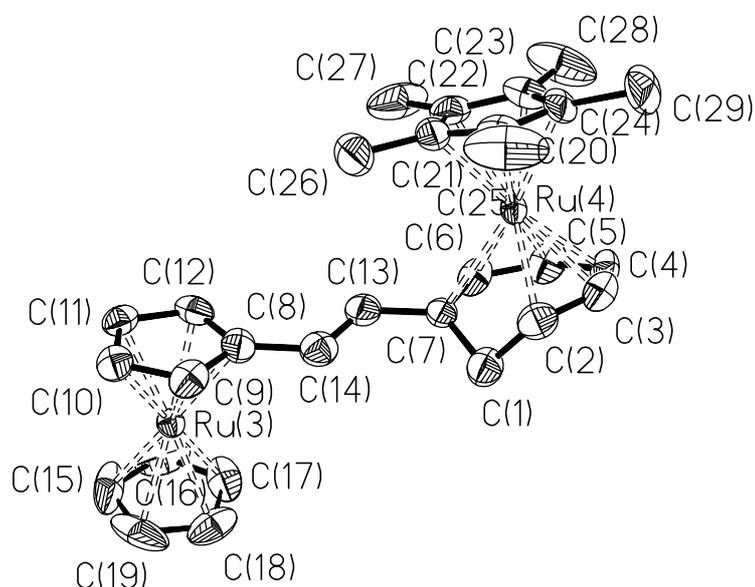
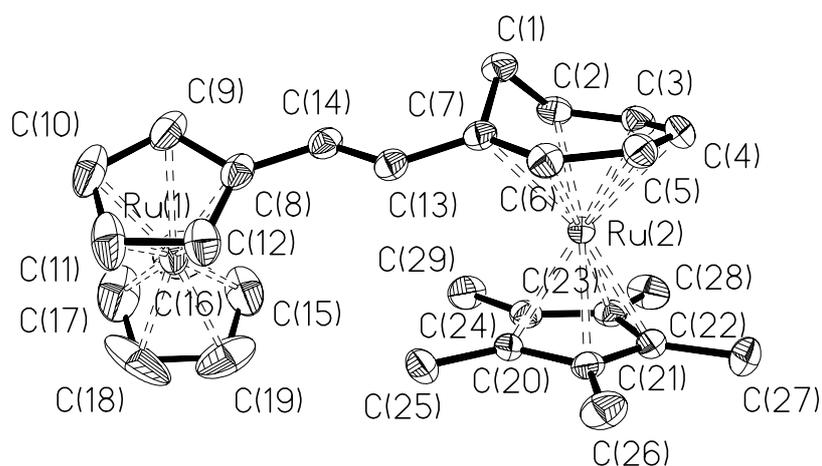


Abbildung 2.15: Molekülstrukturen der unabhängigen Moleküle in der Kristallstruktur von **7**; Wasserstoffatome, Anionen und Solvatmoleküle wegen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Ebene [C2-C7] aus den sechs sp^2 -hybridisierten C-Atomen im CHT neigt sich um $38.1(1)^\circ$ in der cisoiden und um $20.8(2)^\circ$ in der transoiden Konformation zur Ebene des (C_5H_4)-Rings (Tabelle 2.6). Der sp^3 -hybridisierte Kohlenstoff C1 befindet sich $89.3(4)$, bzw. $85.9(6)$ pm über der Ebene der anderen sechs CHT Kohlenstoffatome auf der vom Metall abgewandten Seite und damit etwas weiter entfernt als im vergleichbaren $[(\eta^6-$

$C_7H_8M(CO)_3]$ ($M = Cr, W$)^[46] mit 73.8 ($M = Cr$) und 71.5 pm ($M = W$). Ähnlich wie in anderen η^6 -koordinierten CHT-Komplexen nimmt der CHT-Ring in **7** ebenfalls eine abgeflachte Bootkonformation ein (Abbildung 2.16). Hierbei bilden C2, C3, C6 und C7 eine Ebene mit Abweichungen der Atome daraus um 1 pm, während C1 ca. 80 pm und C4/C5 20 pm darüber liegen. Die Ebene bildet einen Winkel zur Ebene [C7,C1,C2] von ca. 61° und zeigt damit eine stärkere Abwinkelung des sp^3 -Kohlenstoffatoms als in $[(\eta^6-C_7H_8)Mo(CO)_3]$ mit 45.7° .

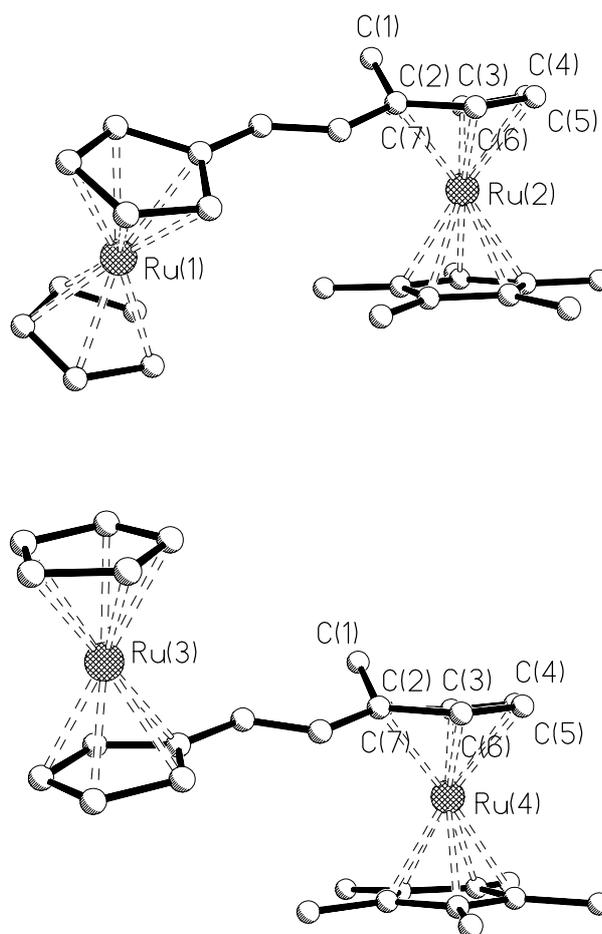


Abbildung 2.16: Abgeflachte Bootkonformation des CHT-Rings in **7**.

Die Bindungslängen und -winkel der Ruthenocenyleinheit entsprechen wie für die Tropyliumverbindungen den Werten von Ruthenocen. Im Gegensatz zu den Sesquifulvalenkomplexen sind die Bindungen zum Brücken-C-Atom gegenüber den übrigen C-C-Bindungen im (C_5H_4) in Komplex **7** nicht signifikant länger.

⁴⁶ F. J. Hadley, T. M. Gilbert, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 455, 107.

Die Koordination des zweiten Rutheniumatoms am CHT-Ring erfolgt im η^6 -Modus. Die Bindungen zu den dem sp^3 -Kohlenstoffatom benachbarten C-Atomen C2 (227.4(3) und 228.5(4) pm) und C7 (238.1(3) und 239.2(3) pm) fallen dabei naturgemäß länger aus als die restlichen Bindungen mit Abständen von 218.8(3) bis 222.2(3) pm, bzw. 219.7(4) bis 222.3(4) pm. Die Bindung Ru2-C7 ist mit 238.1(3), bzw. 239.2(3) pm länger als Ru2-C2 mit 227.4(3) und 228.5(4) pm.

Tabelle 2.6: Abstände und Winkel idealisierter Ebenen in 7.

	7 (cisoid)	7 (transoid)
[C2,C3,C6,C7][C1] [pm]	81.7(4)	80.2(6)
[C2,C3,C6,C7][C4] [pm]	23.9(6)	18.3(7)
[C2,C3,C6,C7][C5] [pm]	21.6(5)	16.3(7)
[C2-C7][C1] ^{a)} [pm]	89.3(4)	85.9(6)
[(C ₅ H ₄)[C2-C7] ^{b)} [°]	38.1(1)	20.8(2)
[C7,C1,C2] [C2,C3,C6,C7] ^{c)} [°]	60.8(3)	61.0(4)

a) Abstand des sp^3 -Kohlenstoffatoms C1 zur besten Ebene aus C2 bis C7; b) Verdrillungswinkel zwischen dem C₅H₄-Ring und der Ebene aus C2 bis C7 des CHT-Liganden; c) Winkel zwischen den Ebenen.

Die Bindungsverhältnisse im CHT zeigen C(sp^2)-C(sp^3)-Einfachbindungen zwischen C1-C7 und C1-C2 mit 151.6(4) (148.5(5)) und 150.7(4) (148,2(6) pm. Die Abstände C2-C3 und C6-C7 sind etwas kürzer als die übrigen Bindungen im Ring, was auf einen stärkeren Doppelbindungscharakter deutet. Die Bindungslänge von C13-C14 mit 134.3(4) (*cisoid*) und 131.1(6) (*transoid*) pm zeigt einen deutlichen Doppelbindungscharakter der π -Brücke. Entsprechend wird für die Bindungslängenalternanz (BLA) der Doppelbindung 11.3 pm im *cisoiden* und 16.0 pm im *transoiden* Konformer errechnet. Eine strukturell nachweisbare Ladungslokalisation am Donator-Rutheniumatom im Grundzustand scheint daher nicht zu bestehen.

Tabelle 2.7: Ausgewählte Bindungsabstände der Cycloheptatrienylverbindung **7**.

	7 (cisoid)	7 (transoid)		7 (cisoid)	7 (transoid)
C8 - C9	143.8(5)	140.1(6)	Ru1 - C8	220.1(3)	220.1(4)
C9 - C10	142.1(6)	140.4(6)	Ru1 - C9	216.7(4)	219.7(4)
C10 - C11	141.7(7)	141.5(6)	Ru1 - C10	217.6(4)	219.1(4)
C11 - C12	143.1(5)	142.4(6)	Ru1 - C11	218.0(4)	217.8(4)
C12 - C8	143.2(5)	144.7(6)	Ru1 - C12	219.2(4)	217.0(4)
C7 - C1	151.6(4)	148.5(5)			
C1 - C2	150.7(4)	148.2(6)	Ru2 - C1	292.7(4)	293.4(4)
C2 - C3	139.4(5)	136.8(6)	Ru2 - C2	227.4(3)	228.5(4)
C3 - C4	142.6(5)	139.0(6)	Ru2 - C3	218.8(3)	219.7(4)
C4 - C5	142.5(5)	142.2(6)	Ru2 - C4	222.2(3)	222.3(4)
C5 - C6	143.3(5)	143.3(6)	Ru2 - C5	221.5(3)	220.6(4)
C6 - C7	140.1(4)	145.1(6)	Ru2 - C6	221.2(3)	222.0(4)
C7 - C13	145.8(4)	146.8(5)	Ru2 - C7	238.1(3)	239.2(3)
C13 - C14	134.3(4)	131.1(6)			
C14 - C8	145.4(5)	147.5(6)			

2.4 NMR-spektroskopische Untersuchungen

2.4.1 Tropylium-Komplexe

Die monometallischen Sesquifulvalenkomplexe **9**, **10** und **18** zeigen gegenüber dem Tropyliumkation **22** eine Hochfeldverschiebung der Protonensignale des Tropyliumrings um ca. 1 ppm. Durch die Komplexierung des Tropyliumrings in **22** wird das Signal für $(C_7H_7)^+$ im 1H -NMR ebenfalls stark hochfeldverschoben (Abbildung 2.17). Als Grund dafür wird eine Verringerung des Ringstroms im Aromaten durch die Koordination des Metallfragments diskutiert^[47].

⁴⁷ C. Elschenbroich, B. Spangenberg, H. Mellinghoff, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3165; V. Graves, J. J. Lagowsky, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 397.

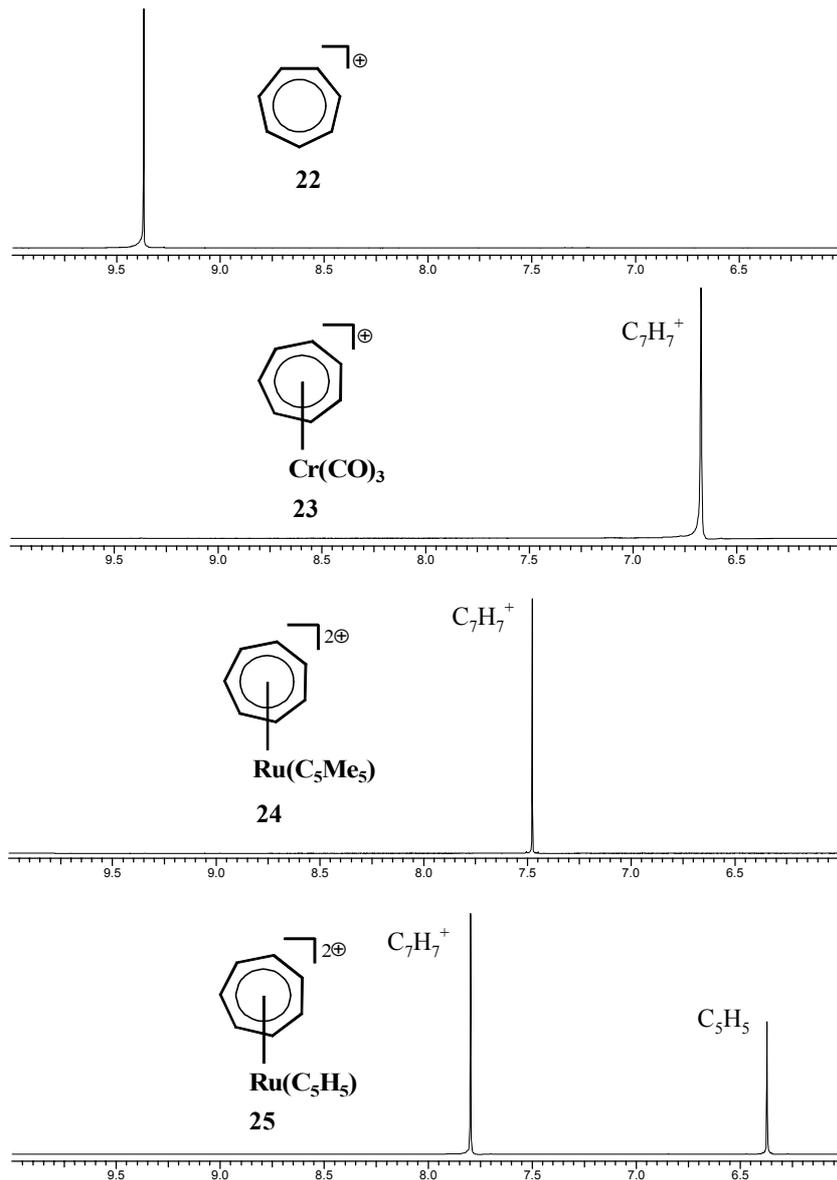


Abbildung 2.17: ¹H-NMR-Signale von Tropyliumkation **22** und den Tropyliumkomplexen **23**, **24** und **25**.

Wie aus Abbildung 2.17 und Abbildung 2.18 ersichtlich, entsprechen für die bimetallichen Sesquifulvalenkomplexe die Positionen der Signalgruppen der Akzeptoreinheiten zwar denen ihrer unsubstituierten Tropyliumverbindungen, zeigen jedoch im Vergleich dazu eine ansteigende Hochfeldverschiebung in der Reihenfolge $\text{Cr}(\text{CO})_3 < \text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+ < \text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$; diese geht einher mit einer zunehmenden Tieffeldverschiebung der Signalgruppen des Donators. Dieses Verhalten läßt sich mit einem zunehmenden Ladungsausgleich zwischen Donator und Akzeptor in dieser Reihenfolge deuten, in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den

Kristallstrukturanalysen, die in der gleichen Reihenfolge der Akzeptorkomplex-Einheiten eine Zunahme des Fulvencharakters dokumentieren.

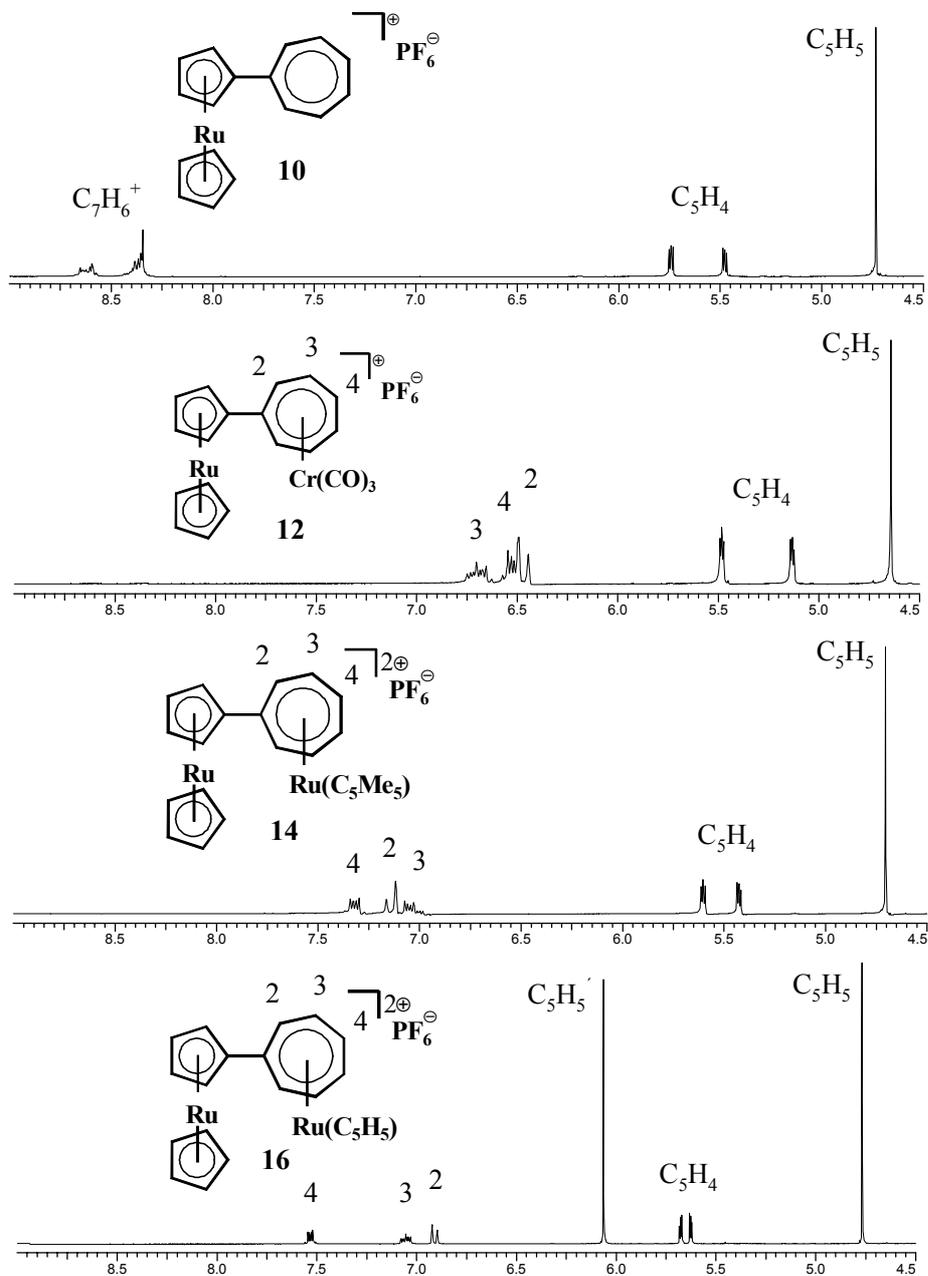


Abbildung 2.18: $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Donator- und (C_7H_6) -Akzeptoreinheiten der Ruthenocenyliumkomplexe **10**, **12**, **14** und **16**.

Die mit Zunahme der Akzeptorstärke gegenläufige Anisochronie der C₅- und C₇-Ringprotonen läßt sich nur schwer interpretieren, da die ¹H-NMR-Verschiebungen nicht nur von elektronischen Einflüssen der Nachbargruppen beeinflusst wird, sondern auch ganz wesentlich von deren Anisotropieeffekten. Dagegen dominieren die elektronischen Einflüsse auf die Verschiebungen im ¹³C-NMR. In Abbildung 2.19 sind die ¹³C-NMR-Strichspektren für die Komplexe **12**, **14** und **16** aufgeführt. Sie zeigen im Gegensatz zu den ¹H-NMR-Spektren eine steigende Anisochronie sowohl der C₅- als auch der C₇-Ringsignale mit zunehmender Akzeptorstärke. Dies sollte eine Folge des wachsenden Ladungsausgleichs und der nach Schema 2.12 damit einhergehenden Abnahme des Bisaromatenkomplexcharakters sein.

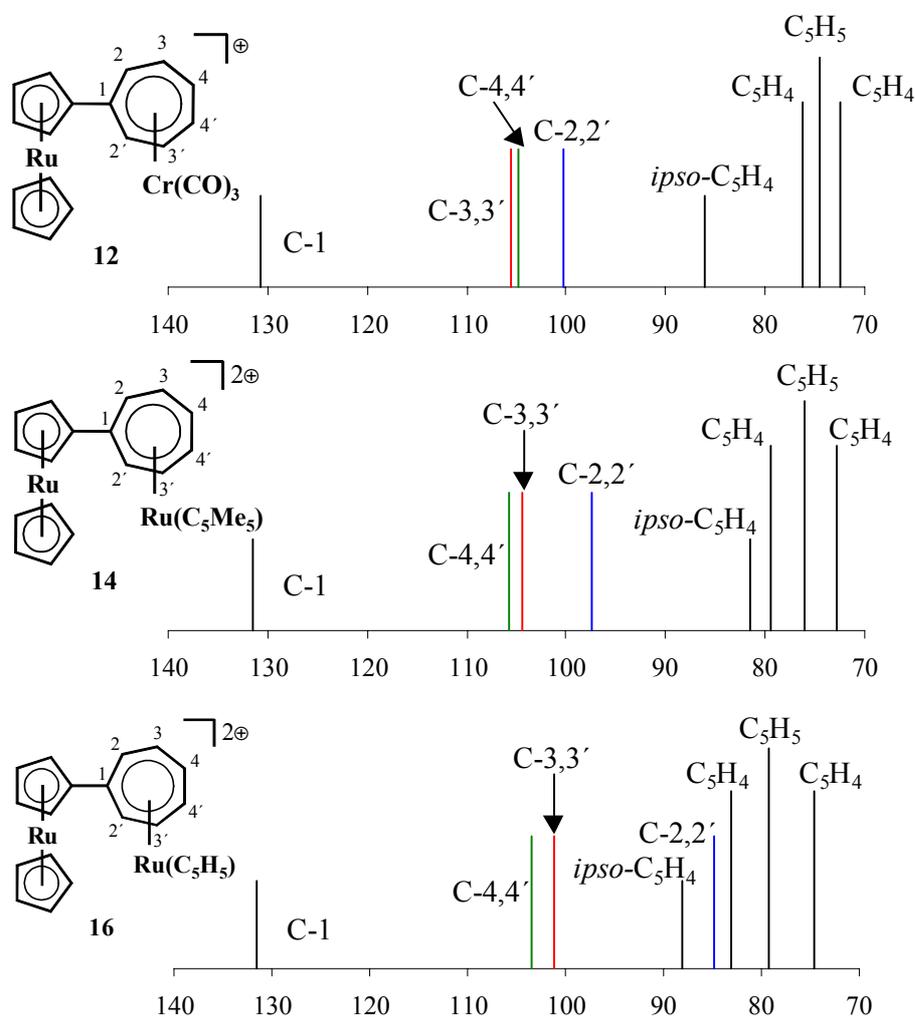
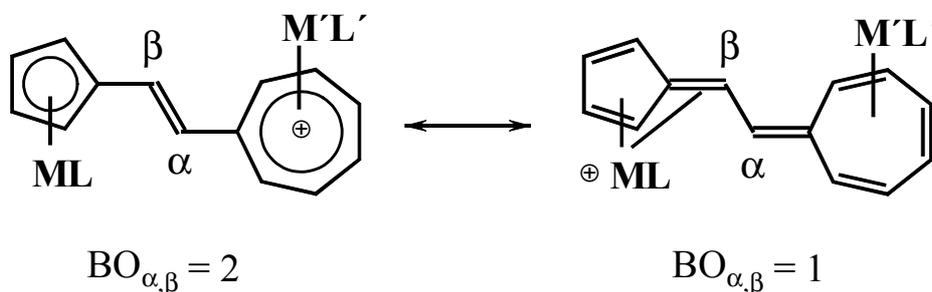


Abbildung 2.19: ¹³C-NMR-Strichspektren für den Donator- und (C₇H₆)-Akzeptorteil der Verbindungen **12**, **14** und **16**.

Tabelle 2.8: ^1H -NMR Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Vinylprotonen in **18** - **21**, gemessen in CD_3NO_2 .

ML	π -Brücke	M'L'		H_α	H_β	$^3J_{\text{H}(\alpha),\text{H}(\beta)}$
$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)$	-E-CH=CH-	$\text{Cr}(\text{CO})_3$	19	7.63	6.81	16.0
$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)$	-E-CH=CH-	$\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+$	20	7.98	6.77	15.4
$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)$	-E-CH=CH-	-	18	8.18	6.78	15.4
$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)$	-E-CH=CH-	$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$	21	7.55	5.92	13.4

Der zunehmende Ladungsausgleich in der Abstufung $\text{Cr}(\text{CO})_3 < \text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+ < \text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ läßt sich auch in der Änderung der Bindungsordnung zwischen den α - und β -Positionen der ethenyligen Sesquifulvalenkomplexe zeigen: Da der Betrag der vicinalen ^1H - ^1H -Kopplung in Olefinen mit der Bindungsordnung zwischen den zwei benachbarten C-Atomen steigt, dokumentiert die Abnahme von $^3J_{\text{H,H}}$ in der Reihenfolge **19** > **20** \approx **18** > **21** (Tabelle 2.8) eine Verringerung der Bindungsordnung zwischen C_α und C_β und damit eine Zunahme des Fulvencharakters, der als eine mesomere Grenzform (B) in Schema 2.12 wiedergegeben ist.



Schema 2.12: Abnehmende Bindungsordnung (BO) der Doppelbindung in Sesquifulvalenkomplexen durch zunehmenden Fulvencharakter.

Eine weitere interessante Korrelation zwischen Ladungsausgleich und Molekülaufbau in den Sesquifulvalenkomplexen läßt sich mit Hilfe der ladungsabhängigen ^1H -Verschiebung in Cyclopentadienylkomplexen herausfinden. Die formale Ladung pro Ringatom in Aromatenkomplexen korreliert mit den chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR und kann zur Abschätzung der Formalladung in vergleichbaren Verbindungen genutzt werden^[48]. Die ^1H -NMR-Verschiebungen von Ruthenocen, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$ und $[(\eta^5\text{-$

⁴⁸ E. O. Fischer, C. Elschenbroich, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 162; C. Elschenbroich, F. Gerson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3556.

$C_5H_5)Ru(\eta^7-C_7H_7)](PF_6)_2$ (**25**) ergeben bei Auftragung gegen ihre formale Ladung pro H-Atom eine Gerade (Abbildung 2.20). Mit Hilfe dieses Zusammenhangs kann anhand der Steigung der Geraden für die experimentell bestimmten 1H -NMR-Verschiebungen der Cyclopentadienyl-Einheiten von $(\eta^5-C_5H_5)Ru$ -Sesquifulvalenkomplexen eine formale Ladung am Donator- und Akzeptor berechnet werden.

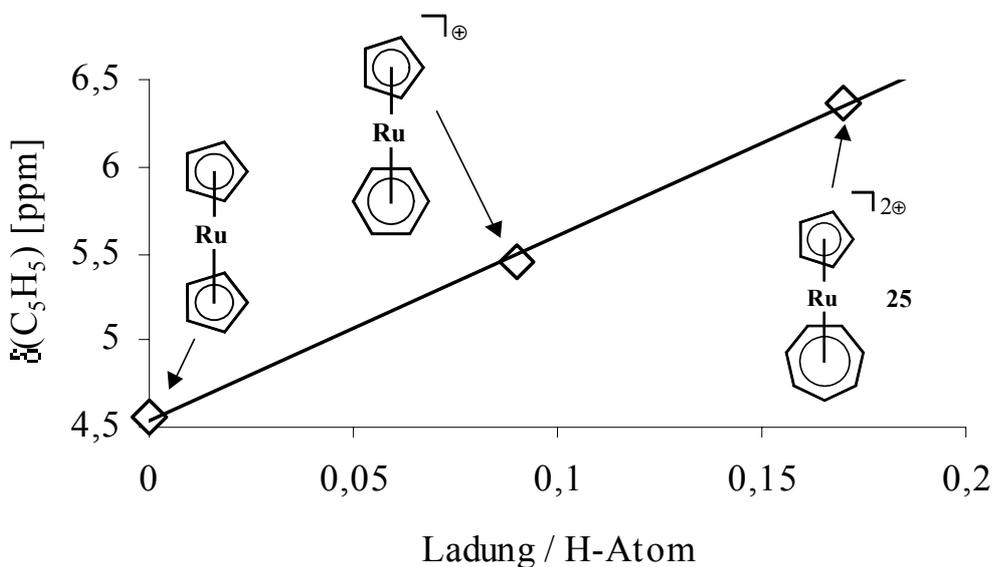


Abbildung 2.20: Ladungs- 1H -NMR-Verschiebungskorrelation für $\delta(C_5H_5)/Ladung$ pro H-Atom für $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ru]$, $[(\eta^5-C_5H_5)Ru(\eta^6-C_6H_6)]^+$ und $[(\eta^5-C_5H_5)Ru(\eta^7-C_7H_7)]^{2+}$ in CD_3NO_2 .

In Tabelle 2.9 sind die berechneten Ladungen des Akzeptors verschiedener $Ru(C_5H_5)^+$ -komplexierter Verbindungen aufgeführt. Sie zeigen, daß die Ladung des Akzeptors in Ferrocenderivaten höher als in den entsprechenden Ruthenocenverbindungen ist, was auf einen besseren Ladungsausgleich in Ruthenocenyl-haltigen Komplexen schließen läßt. Dies ist durch die diffuseren Orbitale des Rutheniums erklärbar, die sie zu einer besseren Wechselwirkung mit den Ligandorbitalen des Sequifulvalengerüsts befähigen. Ein zweites beachtenswertes Ergebnis ist, daß die Ladung am Akzeptor durch die Einführung einer Vinylenbrücke bei den Ferrocenverbindungen erwartungsgemäß steigt, bei den Ruthenocenkomplexen jedoch überraschenderweise fällt.

Tabelle 2.9: Verschiebungen des (C₅H₅)-Akzeptorliganden und daraus berechnete Ladungen für die Akzeptoreinheiten.

ML	π -Brücke	M'L'		$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)^{\text{a)}$	Ladung ^{b)}
Fe(C ₅ H ₅)	-	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	15	6.11	+1.74
Fe(C ₅ H ₅)	-E-CH=CH-	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	c)	6.20	+1.84
Ru(C ₅ H ₅)	-	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	16	6.06	+1.68
Ru(C ₅ H ₅)	-E-CH=CH-	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	21	5.86	+1.46

a) ¹H-NMR-Verschiebung des Cyclopentadienyl-Akzeptorliganden; b) berechnete formale Ladung des Akzeptors; c) siehe Ref. [15].

Für die Ruthenocenylkomplexe können nach dieser Methode auch die Formalladungen der Donatoreinheit berechnet werden (Tabelle 2.10). Sowohl für die vinylen-, als auch die unverbrückten Verbindungen wird eine zunehmende Ladung am Donator in der Reihenfolge der Akzeptormetallfragmente Cr(CO)₃ < Ru(C₅Me₅)⁺ < - < Ru(C₅H₅)⁺ gefunden, entsprechend einer Zunahme der Akzeptorstärke.

Tabelle 2.10: Verschiebungen des (C₅H₅)-Donatorliganden und daraus berechnete Ladungen für die Donatoreinheiten.

ML	π -Brücke	M'L'		$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)^{\text{a)}$	Ladung ^{b)}
Ru(C ₅ H ₅)	-	Cr(CO) ₃	12	4.64	+0.11
Ru(C ₅ H ₅)	-	Ru(C ₅ Me ₅) ⁺	14	4.70	+0.18
Ru(C ₅ H ₅)	-	-	10	4.72	+0.20
Ru(C ₅ H ₅)	-	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	16	4.77	+0.26
Ru(C ₅ H ₅)	-E-CH=CH-	Cr(CO) ₃	19	4.65	+0.13
Ru(C ₅ H ₅)	-E-CH=CH-	Ru(C ₅ Me ₅) ⁺	20	4.75	+0.24
Ru(C ₅ H ₅)	-E-CH=CH-	-	18	4.78	+0.27
Ru(C ₅ H ₅)	-E-CH=CH-	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	21	5.11	+0.63

a) ¹H-NMR-Verschiebung des Cyclopentadienyl-Donatorliganden; b) berechnete formale Ladung des Donators.

2.4.2 Cycloheptatrienyl-Komplexe

In der (C₅H₄)-Einheit der kationischen Cycloheptatrien-Komplexe **7** und **8** erfolgt eine Aufspaltung der Protonensignale in vier (**7**), bzw. drei (**8**) Signalgruppen, da durch das

endocyclische sp^3 -Kohlenstoffatom in Nachbarstellung zum Brückenkohlenstoffatom des CHT-Rings die Positionen im (C_5H_4) -Ring inäquivalent werden (Abbildung 2.21). Im ^{13}C -NMR erfolgt für beide Verbindungen eine Aufspaltung in vier Signale. Die neutrale $Cr(CO)_3$ -Verbindung **6** zeigt hingegen nur zwei Signale im 1H - wie auch im ^{13}C -NMR-Spektrum.

Die 1H -NMR Verschiebungen der (C_5H_5) -Einheit des Donators liegen im Bereich der monokationischen Tropyliumverbindung **19** und sind wie die ^{13}C -NMR-Signale nur wenig tieffeldverschoben gegenüber den neutralen CHT-Verbindungen **5** und **6**. Die chemischen Verschiebungen der Doppelbindungsprotonen der Vinylenbrücke sind geringer als diejenigen von **19** - **21** (siehe Tabelle 2.8). Die Kopplungskonstanten $^3J_{a,b}$ von 15.8 und 15.9 Hz zeigen einen ausgeprägten Doppelbindungscharakter für **7** und **8**. Somit zeigen die NMR-Daten keine Anzeichen für eine Delokalisation der positiven Ladung des am CHT koordinierten $Ru(C_5R_5)^+$ -Fragments. Es kann auch kein Trend für eine Verstärkung der Akzeptoreigenschaften durch die Koordination von $Ru(C_5H_5)^+$ (**8**) anstelle von $Ru(C_5Me_5)^+$ (**7**), wie sie für Sesquifulvalenkomplexe gefunden wird, festgestellt werden. Der Elektronenzug der kationischen Komplexe ist jedoch gegenüber den neutralen CHT-Verbindungen **5** und **6** wesentlich erhöht.

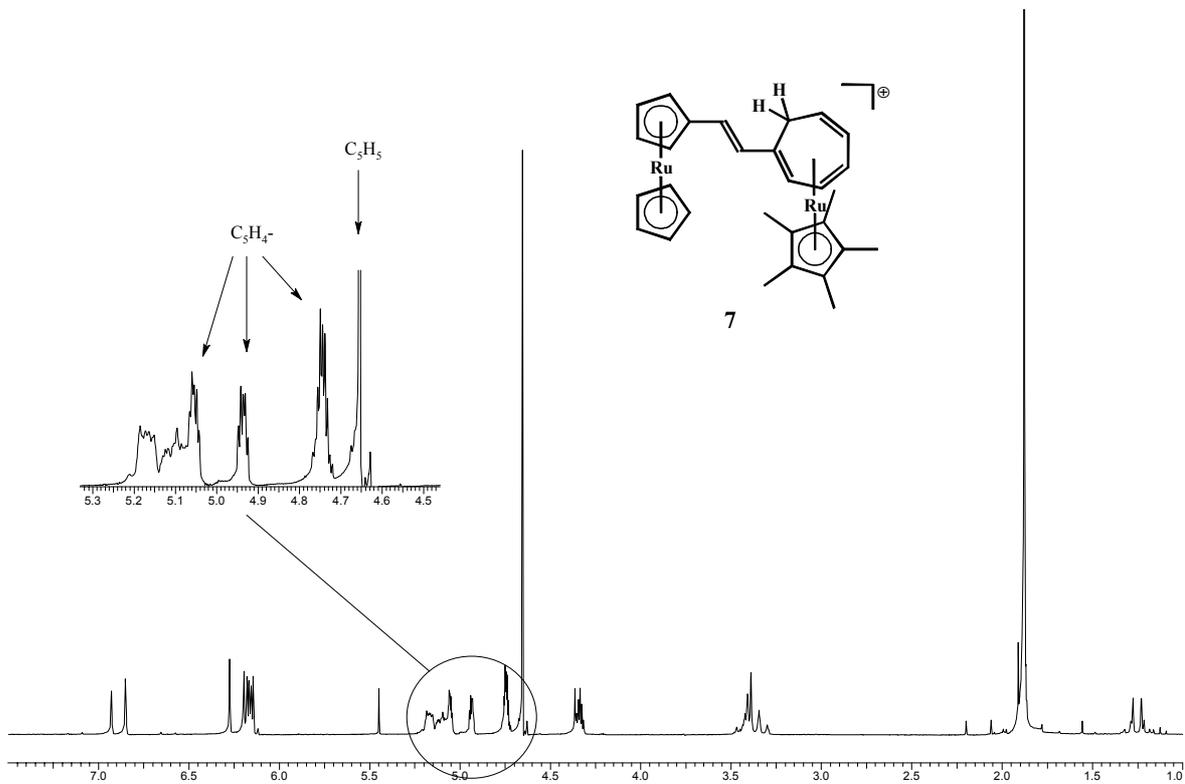


Abbildung 2.21: 1H -NMR der kationischen Cycloheptatrienyl-Verbindung **7**.

Tabelle 2.11: ^1H - und ^{13}C -NMR Verschiebungen der (C_5H_5) -Donatoreinheit und Vinylprotonen der π -Brücke in den Cycloheptatrienylkomplexen **5** (CDCl_3), **6** (C_6D_6), **7** und **8** (CD_3NO_2).

ML	Akzeptor		$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)^{\text{a)}$		H_α	H_β	$^3\text{J}_{\alpha,\beta}$
			^1H	^{13}C			
$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)$	(C_7H_7)	5	4.52	^{b)}	$6.53 + 6.41^{\text{c)}$		15.8
$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)$	$(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Cr}(\text{CO})_3$	6	4.57	72.0	$6.21 + 5.86^{\text{c)}$		15.8
$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)$	$(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+$	7	4.66	72.5	6.89	6.25	15.8
$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)$	$(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$	8	4.61	72.9	6.87	6.40	15.9

a) Verschiebung der (C_5H_5) -Donatoreinheit; b) keine Daten; c) Zuordnung unklar.

2.5 IR-spektroskopische Untersuchungen

Die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Verbindungen der Tropyliumsalze zeigen im IR-Spektrum sowohl in Lösung, als auch in KBr zwei Carbonylschwingungsbanden. Die Moleküle besitzen danach C_{3v} -Symmetrie in Bezug auf das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment. Die neutrale CHT-Verbindung **6** weist dagegen als KBr-Pressling durch die Erniedrigung der Symmetrie vier Schwingungsbanden auf.

Die Verbindungen **11**, **12** und **19** besitzen keine wesentlichen Unterschiede in den CO-Schwingungsbanden. Die Energie der CO-Valenzschwingungen sind gegenüber Komplex **23** jedoch um ca. 10 Wellenzahlen geringer. Dies zeigt eine gewisse Abschwächung der Bindungsordnung der Carbonyle durch die Donatoreinheit.

Tabelle 2.12: IR-Schwingungsbanden der Carbonyle und Doppelbindungen in cm^{-1} .

	23	11	12	19	20	21	6^{b)}	7	8
$\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})}^{\text{a)}$	2029	2014	2016	2017	-	-	1849	-	-
	2069	2054	2055	2054			1883		
							1898		
							1950		
$\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{C})}^{\text{b)}$	-	-	-	1624	1609	1599	1618	1619	1624

a) in MeNO_2 ; b) KBr-Pressling.

Die Energie der Doppelbindungs-Schwingungsbanden nimmt in der Folge $\text{Cr}(\text{CO})_3 < \text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+ < \text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ der koordinierten Metallfragmente am Tropylium ab. Dies bedeutet eine Verringerung der Bindungsordnung in der Doppelbindung, entsprechend einer zunehmenden Ausbildung der Bindungssituation **B** in Abbildung 2.22.

Die Ergebnisse bestätigen somit den Trend zunehmender Akzeptorstärke in den Sesquifulvalenkomplexen. Die CHT-Komplexe **6 - 8** weisen dagegen für die Doppelbindung Schwingungsbanden bei annähernd gleichen Wellenzahlen auf.

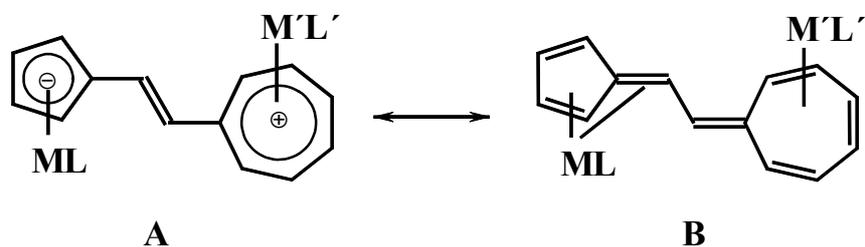


Abbildung 2.22: Mesomere Grenzformen der Doppelbindung in ethenylverbrückten Sesquifulvalenkomplexen.

2.6 Cyclovoltammetrie

Während für die Ferrocenverbindungen eine elektrochemisch reversible Ein-Elektronen-Oxidation des Eisenzentrums im Cyclovoltammogramm beobachtet wird, erfolgt die Oxidation des Ruthenocens irreversibel. Den Verhältnissen der Peakströme von Oxidation und Reduktion nach zu urteilen handelt es sich um eine Zwei-Elektronen-Oxidation, die auch für korrespondierende mononukleare Ruthenium-Sandwichkomplexe gefunden wird (Abbildung 2.23)^[33,49]. Die Tropyliumeinheiten zeigen für alle Verbindungen eine irreversible Ein-Elektronen-Reduktionswelle.

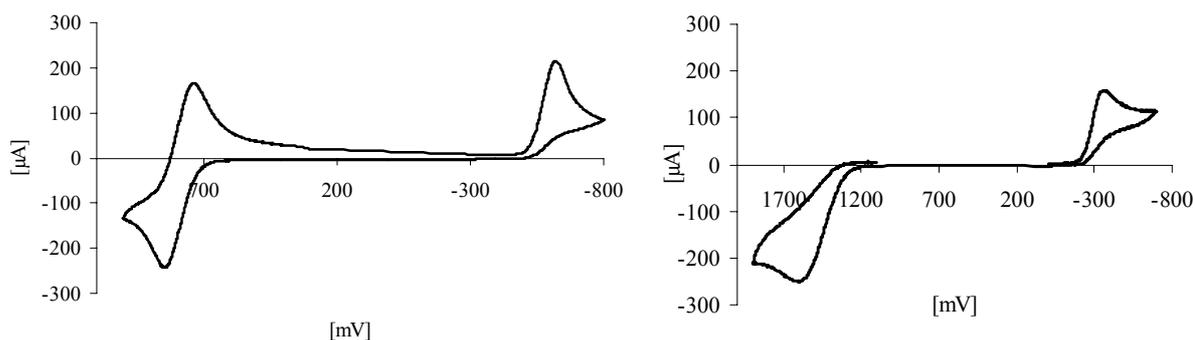


Abbildung 2.23: Cyclovoltammogramm von **9a** (links) und **10** (rechts).

Aufgrund der Irreversibilität ist die Reproduzierbarkeit der Werte erschwert (Abbildung 2.24). Der Redoxvorgang ist nicht mehr diffusionskontrolliert, da der Elektronentransfer

⁴⁹ U. T. Müller-Westerhoff, A. L. Rheingold, G. F. Swiegers, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1398.

durch Folgereaktionen beeinflusst wird. Um eine Vergleichbarkeit gewährleisten zu können, müssen die Peakströme unter identischen Bedingungen gemessen werden. Dazu gehören gleiche Vorschubgeschwindigkeit und Leitsalzkonzentration.

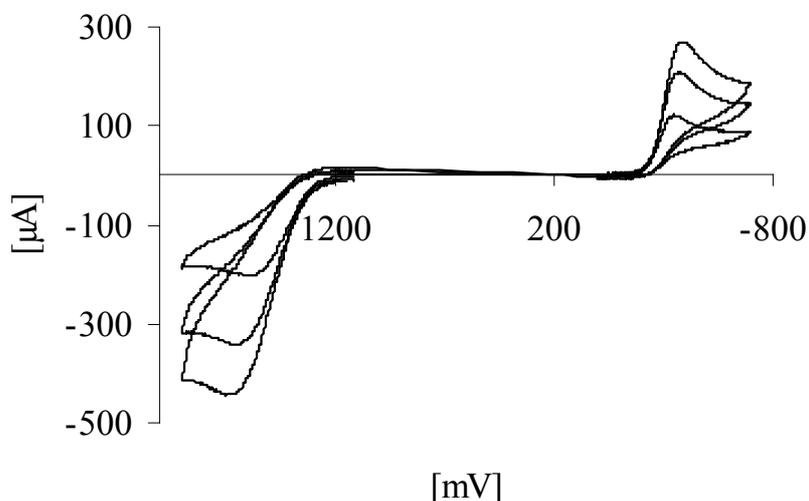


Abbildung 2.24: Irreversible Oxidations- (links) und Reduktionswelle (rechts) von **10** bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten.

Das Oxidationspotential des Metallocenylteils ist zu den unsubstituierten Verbindungen Ferrocen, bzw. Ruthenocen anodisch, die Reduktionspotentiale der Tropyliumeinheiten gegenüber ihren Analogverbindungen **22** - **25** kathodisch verschoben. Dies entspricht einem Ladungstransfer zwischen Donator- und Akzeptorteil, demzufolge die Oxidation (Reduktion) des Donators (Akzeptors) erschwert wird.

Die elektrochemische Untersuchung der unsubstituierten Tropyliumkomplexe **23** - **25** sowie des Tropyliumkations **22** zeigt eine anodische Verschiebung des Reduktionspotentials in der Folge der koordinierten Metallfragmente $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+ < \text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+ < \text{Cr}(\text{CO})_3$. Durch eine starke Rückbindung des Cr^0 -Fragments zum C_7H_7^+ -Liganden wird dessen Reduktionspotential im Vergleich zum freien Tropyliumkation anodisch verschoben. Die Koordination eines $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ -Fragments senkt dagegen durch die zusätzliche Ladung die Elektronendichte am Liganden und führt erwartungsgemäß zu einer kathodischen Verschiebung des Reduktionspotentials. Auffällig ist dagegen, daß Komplex **24** trotz dikationischem Charakter ein negativeres Reduktionspotential als **22** besitzt. Danach überkompensiert die Pentamethylierung des Cyclopentadienyl-Liganden den Ladungseffekt und führt zu einer erschwerten Reduzierbarkeit gegenüber **22**.

Tabelle 2.13: Redox-Potentiale der mono- und dinuklearen Sesquifulvalen-Komplexe, gemessen in MeNO₂.

ML	π	M'L'		$E_{1/2}^{a,b)}$	$E_{pc}^{a,b,c)}$	$\Delta E^{d)}$
Fe(C ₅ H ₅)	-	Cr(CO) ₃	11	0.32	-1.14	1.46
Fe(C ₅ H ₅)	-E-C=C-	Cr(CO) ₃	^{g)}	0.14	-1.01	1.14
Fe(C ₅ H ₅)	-	Ru(C ₅ Me ₅) ⁺	13	0.44	-0.84	1.28
Fe(C ₅ H ₅)	-	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	15	0.44	-0.61	1.05
Fe(C ₅ H ₅)	-E-C=C-	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	^{g)}	0.19	-0.55	0.73
Fe(C ₅ H ₅)	-	-	9	0.42	-0.59	1.01
Fe(C ₅ H ₅)	-E-C=C-	-	^{g)}	0.22	-0.69	0.91
Ru(C ₅ H ₅)	-	Cr(CO) ₃	12	1.03 ^{f)}	-1.27	2.30
Ru(C ₅ H ₅)	-	-	10	1.12 ^{f)}	-0.85	1.97
Ru(C ₅ H ₅)	-	Ru(C ₅ Me ₅) ⁺	14	0.52 ^{f)}	-0.82	1.34
Ru(C ₅ H ₅)	-	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	16	0.68 ^{e,f)}	-0.52 ^{e)}	1.20
Ru(C ₅ H ₅)	-E-C=C-	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	21	0.90 ^{f)}	-0.64	1.54
Ru(C ₅ H ₅) ₂				0.61 ^{f)}		
		[(CO) ₃ Cr(C ₇ H ₇)] ⁺	23		-1.20	
		[(C ₅ Me ₅)Ru(C ₇ H ₇)] ²⁺	24		-0.78	
		[(C ₇ H ₇)] ⁺	22		-0.63	
		[(C ₅ H ₅)Ru(C ₇ H ₇)] ²⁺	25		-0.52	

a) gegen [Fe(C₅H₅)₂]/[Fe(C₅H₅)₂]⁺; b) in Volt; c) irreversible Reduktion, Vorschubgeschwindigkeit 100 mV; d) $\Delta E = E_{1/2} - E_{pc}$; e) in Acetonitril; f) irreversible Oxidation; g) siehe Ref. [15].

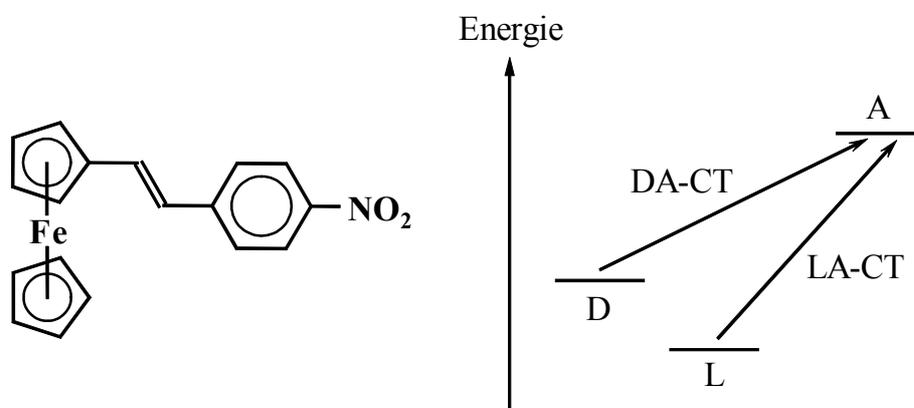
Untersuchungen an monometallischen Ferrocenyl-Sesquifulvalenkomplexen in unserem Arbeitskreis haben gezeigt, daß sich durch die Einführung einer π -Brücke die Differenz ΔE des Oxidationspotentials des Donators und Reduktionspotentials des Akzeptors verringert. Durch Verlängerung der π -Brücke nähern sich die Potentiale den Werten ihrer Stammverbindungen Ferrocen und Tropyliumkation an^[15]. Für die bimetallicen Ferrocenylderivate wird ebenfalls dieses Verhalten gefunden (Tabelle 2.13). Für die Ruthenocenverbindungen konnten aus technischen Gründen bisher nur Werte für die unverbrückten Komplexe und **21** erhalten werden. Der Vergleich der ΔE -Werte von **16** und **21** zeigt jedoch ein gegenteiliges Verhalten zu den Ferrocenylkomplexen, für das noch keine Gründe angegeben werden können. Diese Auffälligkeit deckt sich jedoch mit den

NMR-spektroskopischen Befunden (siehe Kapitel 2.4.1), in denen Verbindung **21** ebenfalls ein zu den bisher untersuchten Komplexen verschiedenes Verhalten zeigt.

Wenn näherungsweise die Energie des LUMO durch das Reduktions- und die des HOMO durch das Oxidationspotential wiedergegeben wird, sollten die ΔE -Werte eine Reihenfolge der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO dieser Komplexe widerspiegeln. Dies würde für die Ferrocenkomplexe eine Abnahme der HOMO-LUMO-Differenz in der Reihe $\text{Cr}(\text{CO})_3 > \text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+ > \text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+ > -$ bedeuten und entspricht damit den NMR-spektroskopischen Ergebnissen. Für die Ruthenocenverbindungen wird dann die Reihenfolge $\text{Cr}(\text{CO})_3 > - > \text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+ > \text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ gefunden; jedoch sind diese Werte wegen der Irreversibilität der Redoxvorgänge nur eingeschränkt vergleichbar.

2.7 UV-vis Spektroskopie

In D- π -A Systemen substituierter Metallocene wie Ferrocen und Ruthenocen werden im sichtbaren Bereich der UV-vis-Spektren hauptsächlich zwei Absorptionsbanden beobachtet. Über die Natur und Zuordnung der Absorptionsbanden gibt es in der Literatur unterschiedliche Auffassungen, die zum Teil konträr sind^[50].



Schema 2.13: Schematische Darstellung der elektronischen Übergänge im *p*-Nitrophenylethylenferrocen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-E-CH=CH-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)]$ nach Marder *et al.*^[51].

⁵⁰ D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8203; J. C. Calabrese, L.-T. Cheng, J. C. Green, S. R. Marder, W. Tam, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7227; D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10338; D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 195.

Für das *p*-Nitrophenyl-ethenylferrocen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-E-CH=CH-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)]$ wurden theoretische Dichte-Funktional-Rechnungen (DFT) durchgeführt^[51], die ergeben, daß das HOMO (D) hauptsächlich aus nichtbindenden d_z^2 , $d_x^2-d_y^2$ und d_{xy} -Orbitalen des Metallocens besteht. Das HOMO-1 (L) enthält Anteile des (C₅H₄)-Liganden und der π -Brücke. Desweiteren zeigen die Berechnungen für das LUMO (A) eine weitgehende Lokalisation an der Nitrogruppe und zum Teil in der π -Brücke.

Im Einklang mit den zwei Absorptionsbanden im Spektrum werden charge-transfer (CT) Übergänge mit Absorptionen im sichtbaren Bereich zwischen beiden energetisch am höchsten liegenden besetzten Orbitalen (D und L) und dem Akzeptororbital (A) angenommen. Während der DA-CT- dabei geringere Energie erfordert, besitzt der LA-CT-Übergang eine höherenergetische Absorption. Unter Berücksichtigung dieses Modells werden von den Autoren folgende Konsequenzen für die optischen Übergänge in Metallocenyl- π -A-Molekülen erwartet:

- 1) Im Gegensatz zu Ferrocen besitzt Ruthenocen ein höheres Ionisationspotential, was eine starke hypsochrome Verschiebung des DA-CT- und eine deutlich schwächere für den LA-CT-Übergang beim Austausch von Eisen gegen Ruthenium zur Folge hat.
- 2) Durch die Verlängerung der π -Brücke wird nach der allgemeinen Hückel-Theorie das HOMO des π -Systems (hier HOMO-1) angehoben und das LUMO abgesenkt. Auf die Orbitale des Metallocens hat dies einen geringeren Einfluß. Daher führt es im wesentlichen zu einer bathochromen Verschiebung des LA-CT-Übergangs, während der DA-CT-Übergang weniger betroffen ist.
- 3) Eine Verstärkung des Akzeptors hat für beide Übergänge (DA- und LA-CT) eine ähnliche bathochrome Verschiebung zur Folge, da eine Absenkung des LUMO auf beide Übergänge gleiche Auswirkungen haben sollte. Die Oszillatorstärke nimmt dabei für den DA-CT- etwas stärker zu als für den LA-CT-Übergang.
- 4) Untersuchungen an unterschiedlichen Metallocenylderivaten zeigen weiterhin, daß die Solvatochromie beider CT-Banden eine ähnliche Größenordnung besitzt, was im Einklang mit diesem Modell steht.

Besonders der letzte Punkt hat erhebliche Konsequenzen für die Beurteilung der nichtlinear optischen Eigenschaften der Verbindungen. Die Solvatochromie ist ein Indiz

⁵¹ S. Barlow, H. E. Bunting, C. Ringham, J. C. Green, G. U. Bublitz, S. G. Boxer, J. W. Perry, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3715.

für die Polarisierbarkeit des Moleküls und ist über die Änderung des Dipolmomentes $\Delta\mu_{eg}$ mit dessen Hyperpolarisierbarkeit β über das Zwei-Niveau-Modell (ZNM) verknüpft. Eine ähnliche Solvatochromie von DA- und LA-CT, wie sie für die vorliegenden Sesquifulvalenkomplexe gefunden wird, bedeutet somit, daß beide Übergänge Beiträge zur Nichtlinearität der optischen Eigenschaft liefern und eine Berechnung der statischen Hyperpolarisierbarkeit β_0 über das ZNM erschweren (siehe Kapitel 4).

Ein Vergleich der UV-vis Daten der Sesquifulvalenkomplexe zeigt, daß eine hypsochrome Verschiebung des DA-CT-Übergangs durch den Austausch von Ferrocen gegen Ruthenocen dem oberen Modell entspricht (Tabelle 2.14); der LA-CT-Übergang bleibt dagegen relativ unberührt. Im allgemeinen wird auch eine höhere Extinktion für die DA-CT Absorptionsbande der Ruthenocenverbindungen gefunden. Als Ursache muß eine größere Überlappung der Ru-Orbitale mit dem π -System der Liganden angenommen werden.

Die Sesquifulvalenkomplexe zeigen entsprechend Punkt 2) bei Verlängerung des π -Systems durch Einführung einer Vinylenbrücke eine stärkere bathochrome Verschiebung des LA-CT- gegenüber dem DA-CT-Übergang. Lediglich für die Verbindungen **12/19** und **16/21** wird ein abweichendes Verhalten gefunden. Für die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe wird eine hypsochrome Verschiebung des LA-CT beobachtet; die dikationischen Verbindungen **16/21** zeigen eine stärkere bathochrome Verschiebung des DA-CT-Übergangs.

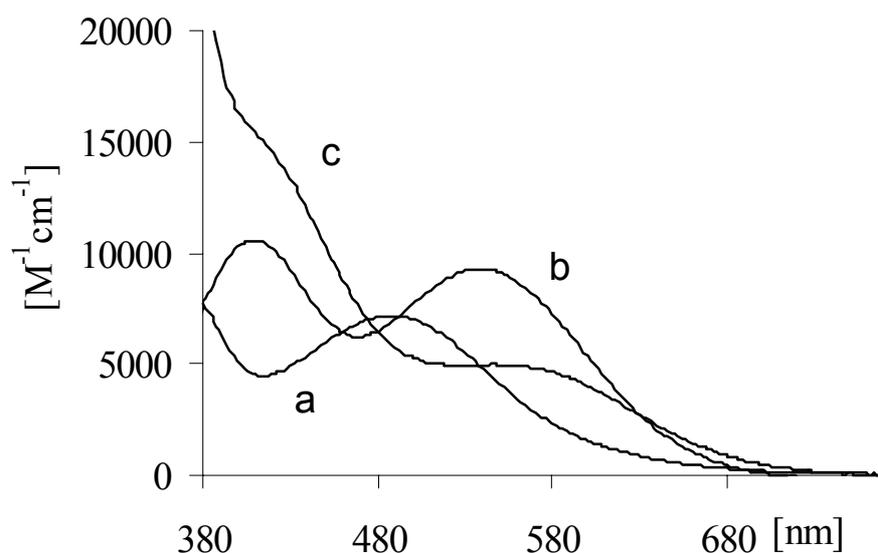


Abbildung 2.25: UV-vis-Spektrum von **19** (a), **20** (b) und **21** (c) in MeNO_2 .

Tabelle 2.14: UV-vis Daten der mono- and dinuklearen Sesquifulvalen Komplexe.

ML	π	M'L'		LA-CT		$\Delta\tilde{\nu}^c)$	DA-CT		$\Delta\tilde{\nu}^c)$
				$\lambda_{\max}^a)$ (ϵ) ^{b)}			$\lambda_{\max}^a)$ (ϵ) ^{b)}		
				CH ₂ Cl ₂	MeNO ₂		CH ₂ Cl ₂	MeNO ₂	
Fe(C ₅ H ₅)	-	Cr(CO) ₃	11	24510 (2600)	25317 (5280)	-807	16949 (3100)	17422 (4880)	-473
Fe(C ₅ H ₅)	-	Ru(C ₅ Me ₅) ⁺	13	27778	d)	-	15924	16529 (4510)	-605
Fe(C ₅ H ₅)	-	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	15	26738	d)	-	15699	16287 (5270)	-588
Fe(C ₅ H ₅)	-	-	9a	25000 (14710)	25317 (13355)	-317	13793 (3565)	14286 (3335)	-493
Fe(C ₅ H ₅)	-E-C=C-	Cr(CO) ₃	e)	21277 (6600)	22222 (4940)	-946	15038 (4690)	16393 (3960)	-1356
Fe(C ₅ H ₅)	-E-C=C-	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	e)	-	20833 (5970)	-	-	13793 (2100)	-
Fe(C ₅ H ₅)	-E-C=C-	-	e)	20408 (32440)	21277 (24360)	-868	12255 (10460)	13072 (9510)	-817
Ru(C ₅ H ₅)	-	Cr(CO) ₃	12	24390 (5100)	d)	-	20661 (3990)	21834 (5260)	-1173
Ru(C ₅ H ₅)	-	Ru(C ₅ Me ₅) ⁺	14	27473	d)	-	20450	21186 (7150)	-737
Ru(C ₅ H ₅)	-	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	16	27027	d)	-	20833 (sh)	21645 (5820)	-812
Ru(C ₅ H ₅)	-	-	10	24390 (14020)	25126 (6655)	-735	17857 (7360)	18657 (3245)	-800
Ru(C ₅ H ₅)	-E-C=C-	Cr(CO) ₃	19	26042 (8730)	d)	-	18797 (8375)	20408 (7155)	-1611
Ru(C ₅ H ₅)	-E-C=C-	Ru(C ₅ Me ₅) ⁺	20	22831	24450 (10580)	-1619	16835	18484 (9280)	-1649
Ru(C ₅ H ₅)	-E-C=C-	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	21	25000	25000 (10760)	-	16667 (sh)	17857 (4975)	-1191
Ru(C ₅ H ₅)	-E-C=C-	-	18	20833 (16265)	21277 (12036)	-443	15625 (22559)	16667 (16427)	-1042

a) in cm⁻¹; b) in l mol⁻¹ cm⁻¹; c) $\Delta\tilde{\nu} = \lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) - \lambda_{\max}(\text{MeNO}_2)$ in cm⁻¹; d) < 370 nm; e) siehe Ref. [17].

Nach den bisherigen Ergebnissen dieser Arbeit besitzen die bimetalischen Komplexe eine zunehmende Akzeptorstärke in der Reihe Cr(CO)₃ < Ru(C₅Me₅)⁺ < Ru(C₅H₅)⁺. Dementsprechend wird gemäß dem obigen Modell eine bathochrome Verschiebung des

DA-CT-Übergangs mit zunehmender Akzeptorstärke gefunden (Abbildung 2.25). Jedoch verschiebt sich der LA-CT-Übergang sowohl bathochrom (z.B. Komplexe **14/16** und **13/15**), als auch hypsochrom (z.B. Komplexe **11/13** und **20/21**). Über die Oszillatorstärken können keine Aussagen getroffen werden, da aufgrund der geringen Löslichkeit in CH_2Cl_2 der dikationischen Komplexe keine Extinktionen bestimmt werden konnten oder wegen der Eigenabsorption von MeNO_2 bei < 370 nm die Detektion des LA-CT-Übergangs nicht möglich ist.

Die monometallischen Komplexe besitzen gegenüber den bimetalischen deutlich langwelligere Absorptionen für den DA-CT-Übergang. Durch die Koordination eines Metallfragments am Akzeptor wird somit die Anregungsenergie für den DA-CT erhöht. Zudem werden bei den monometallischen Ferrocenylverbindungen weitaus höhere Extinktionen für den LA-CT-Übergang ermittelt, die zum Teil das vier bis sechsfache des DA-CT-Übergangs betragen (siehe auch Ref.[15,17]). Für die Ruthenocenkomplexe **10/18** wird dagegen ein überproportionaler Anstieg der Extinktionen des DA-CT-Übergangs durch die Einführung einer Doppelbindung gemessen (Abbildung 2.26). Dies könnte auf den oben genannten Effekt der stärkeren Überlappung der Ru-Orbitale mit dem π -System des Liganden zurückzuführen sein.

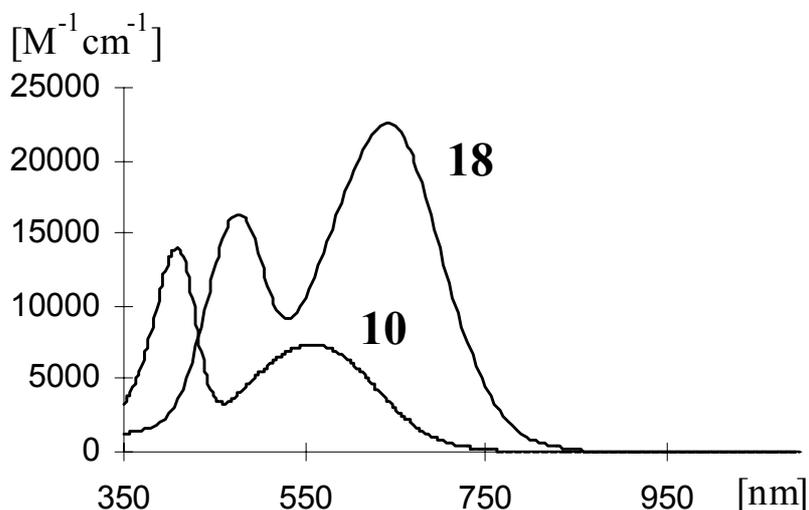
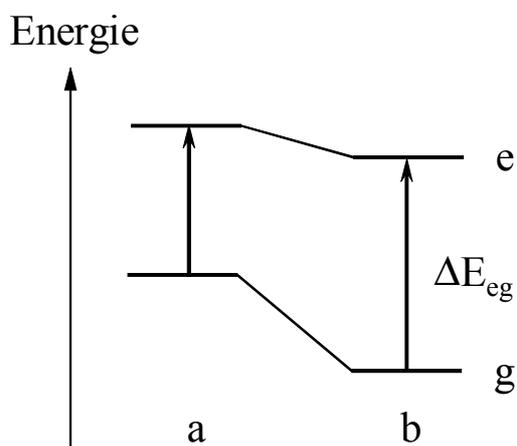


Abbildung 2.26: UV-vis-Spektrum von **10** und **18** in CH_2Cl_2 .

Besitzt ein Molekül unterschiedliche Polaritäten im Grund- (μ_g) und Anregungszustand (μ_e) wird die Energiedifferenz ΔE_{eg} zwischen beiden Zuständen durch die Polarität des Lösungsmittels beeinflusst. Für ein Molekül mit polarem Grund- und unpolarem Anregungszustand senkt ein polares Lösungsmittel (hier: MeNO_2) den Grundzustand

gegenüber dem Anregungszustand energetisch ab (Schema 2.14). Die Anregung des CT-Übergangs zwischen Grund- und Anregungszustand erfolgt dann bei höherer Energie ΔE_{eg} . So zeigen die Untersuchungen zur Solvatochromie eine für kationische Verbindungen zu erwartende hypsochrome Verschiebung beim Wechsel zu einem polarerer Lösungsmittel (negative Solvatochromie^[52]).



Schema 2.14: Schematische Darstellung zur Solvatochromie: Grund- (g) und Anregungszustand (e) in a) CH_2Cl_2 und b) MeNO_2 .

Die Solvatochromie ist somit ein Anhaltspunkt für die Polarisierbarkeit des Moleküls. Bei den direkt gekoppelten Verbindungen zeigen die Ruthenocenverbindungen für den DA-CT eine stärkere Solvatochromie als die Ferrocenylkomplexe. Durch die Einführung einer Vinylenbrücke wird eine Verstärkung des Effekts um einen Faktor von 1.3 bis 2 erreicht. Die Sesquifulvalenkomplexe besitzen eine ähnlich stark ausgeprägte Solvatochromie für den LA- und DA-CT-Übergang im Molekül, wie sie nach Punkt 4) postuliert werden.

Diese Befunde zeigen, daß das von Marder *et al.* vorgestellte Modell ganz gut auf das vorliegende Komplexsystem angewandt werden kann, wenn auch nicht ohne Einschränkungen. Die Koordination eines Metalls am Akzeptor und dessen Wechselwirkung mit dem π -System (zum Beispiel durch starke π -Rückbindungen des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments) bleibt unberücksichtigt. Ebenso kann die kationische Natur des Tropyliums einen anderen Einfluß auf die Lokalisation des Akzeptororbitals nehmen als eine neutrale NO_2 -Funktion.

Für die bimetallichen Cycloheptatrienylkomplexe (CHT) wird nur eine starke Absorptionsbande im sichtbaren Spektrum beobachtet. UV-vis-Untersuchungen an den

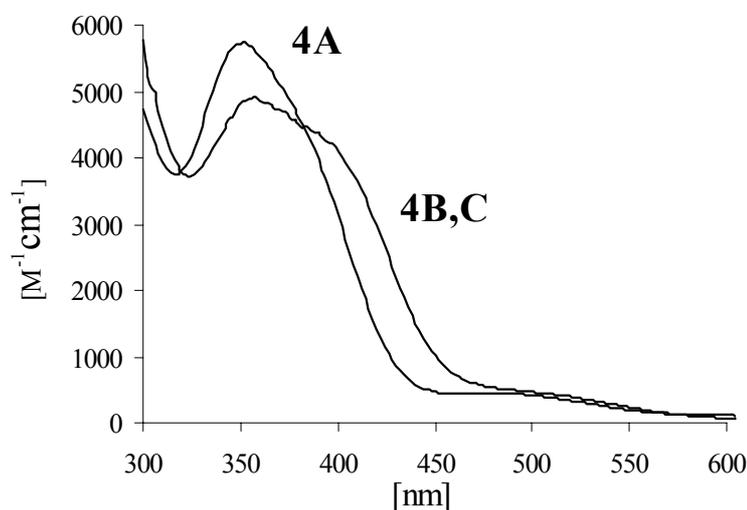
⁵² C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd Ed., VCH, Weinheim, 1988.

Isomeren der direkt gekoppelten Cr(CO)₃-Verbindungen des Ruthenocens **4A,B,C** zeigt, daß durch die Umlagerung des Protons aus der Brücken-Position in den CHT-Ring eine bathochrome Verschiebung beobachtet wird. Dies ist einhergehend mit der Ausdehnung der Konjugation der Doppelbindungen im Ring mit dem (C₅H₄)-Liganden im Ruthenocen.

Tabelle 2.15: UV-vis Daten der dinuklearen Cycloheptatrienylkomplexe.

ML	π	M'L'		DA-CT		$\Delta\tilde{\nu}^c)$
				$\lambda_{\max}^a) (\epsilon)^b)$		
				CH ₂ Cl ₂	MeNO ₂	
Ru(C ₅ H ₅)	-	Cr(CO) ₃	4A	28409 (5735)		
Ru(C ₅ H ₅)	-	Cr(CO) ₃	4B,C	27933 (4925) 25253 sh (4200)		
Ru(C ₅ H ₅)	-E-C=C-	Cr(CO) ₃	6	22936 (7320)		
Ru(C ₅ H ₅)	-E-C=C-	Ru(C ₅ Me ₅) ⁺	7	23585 (11460)	24450 (10225)	-865
Ru(C ₅ H ₅)	-E-C=C-	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	8	23641 (10490)	24753 (9410)	-1112

a) in cm⁻¹; b) in M⁻¹cm⁻¹; c) $\Delta\tilde{\nu} = \lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) - \lambda_{\max}(\text{MeNO}_2)$ in cm⁻¹.

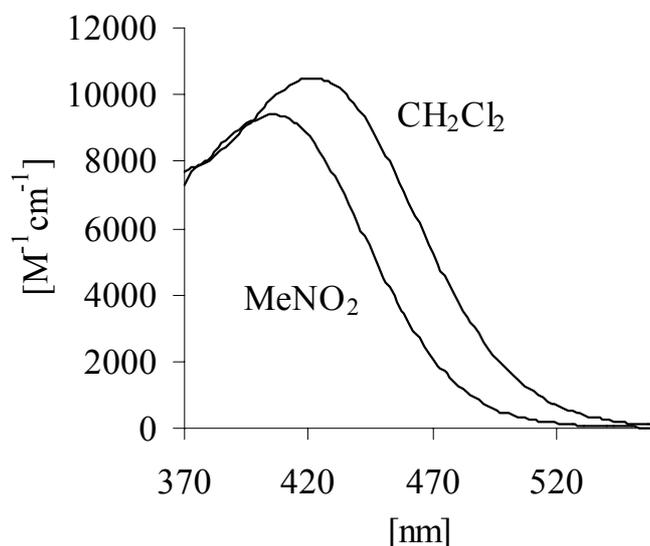


Schema 2.15: UV-vis-Spektren von **4A** und dem Isomerengemisch **4B,C**.

Gegenüber den neutralen Cr(CO)₃-Komplexen besitzen die kationischen CHT-Verbindungen **7** und **8** relativ schmale Absorptionsbanden um 400 nm mit hohen Extinktionen. Der cut-off (Transmission > 99.99 %) liegt im Bereich von 500 nm, was

diese Verbindungen aufgrund ihrer Transparenz besonders interessant macht in Bezug auf Anwendungen in der Optik.

Sowohl **7** als auch **8** besitzen eine ausgeprägte negative Solvatochromie. Die Pentamethylierung des Akzeptor-Cyclopentadienylrings hat kaum Auswirkungen auf das Absorptionsmaximum, senkt jedoch etwas die solvatochrome Eigenschaft der Verbindung.



Schema 2.16: Solvatochromie von **8** in MeNO₂ und CH₂Cl₂.

2.8 Nichtlinear optische Eigenschaften

Zur Untersuchung der nichtlinear optischen Eigenschaften wurden hyper-Rayleigh-Streuungs-Experimente zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β in Lösung vorgenommen (näheres zur Methode siehe Kapitel 4). Durch die Absorption der Sesquifulvalenkomplexe nahe der Frequenz des SHG-Signals (Second-Harmonic-Generation) sind die gemessenen Werte für die erste Hyperpolarisierbarkeit β deutlich resonanzverstärkt und daher entsprechend dem Dispersions-Term des Zwei-Niveau-Modells korrigiert worden. Die somit erhaltenen statischen β_0 -Werte sind direkt vergleichbar.

Ohne π -Brücke zeigen die Ruthenocen- deutlich höhere β_0 -Werte als die Ferrocenverbindungen. Die Werte der dinuklearen Verbindungen nehmen dabei mit zunehmender Akzeptorstärke $\text{Cr}(\text{CO})_3 \approx \text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+ < \text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ zu. Hervorzuheben ist hierbei der für unverbrückte Donator-Akzeptor-Systeme sehr hohe Wert für Verbindung **16**. Der Wert für **10** ist aufgrund der Lage von $\lambda_{\text{max}} \approx \lambda(2\omega)$ (Wellenlänge des SHG-

Signals) wahrscheinlich zu niedrig, da das Zwei-Niveau-Modell bei starker Annäherung des Absorptionsmaximums an die SHG-Frequenz die Resonanzverstärkung überschätzt und dadurch zu geringe β_0 -Werte liefert. Insgesamt könnten die Werte der aus den spektroskopischen und strukturellen Daten gewonnenen Reihe zunehmender Akzeptorstärke $\text{Cr}(\text{CO})_3 \approx \text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+ < - \ll \text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ folgen.

Tabelle 2.16: Erste Hyperpolarisierbarkeiten β und statische Hyperpolarisierbarkeiten β_0 untersuchter Sesquifulvalen- und Cycloheptatrienyl-Komplexe (**I**).

ML	π	M'L'	Solvens	λ_{max} [nm]	$\beta^{\text{a)}$ [10^{-30}esu]	β_0 [10^{-3}esu]	
Fe(C ₅ H ₅)	-	-	9a	CH ₂ Cl ₂	725	f ^{b)}	
				MeNO ₂	700	f ^{b)}	
Fe(C ₅ H ₅)	-	Cr(CO) ₃	11	CH ₂ Cl ₂	590	n.d. ^{c,d)}	
				MeNO ₂	574	n.d. ^{c)}	
Fe(C ₅ H ₅)	-	Ru(C ₅ Me ₅) ⁺	13	MeNO ₂	605	115	23
Fe(C ₅ H ₅)	-	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	15	MeNO ₂	614	125	28
Fe(C ₅ H ₅)	-E-C=C-	Cr(CO) ₃		CH ₂ Cl ₂	665	230 ^{d)}	114
Fe(C ₅ H ₅)	-C≡C-	Cr(CO) ₃		CH ₂ Cl ₂	600	570 ^{d)}	105
				MeNO ₂	574	464	54
Ru(C ₅ H ₅)	-	-	10	CH ₂ Cl ₂	560	n.d. ^{c)}	
				MeNO ₂	536	378	4
Ru(C ₅ H ₅)	-	Cr(CO) ₃	12	MeNO ₂	458	168	35
Ru(C ₅ H ₅)	-	Ru(C ₅ Me ₅) ⁺	14	MeNO ₂	472	149	26
Ru(C ₅ H ₅)	-	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	16	MeNO ₂	462	264	53
Ru(C ₅ H ₅)	-E-C=C-	-	18	CH ₂ Cl ₂	640	362	105
				MeNO ₂	600	649	120
Ru(C ₅ H ₅)	-E-C=C-	Cr(CO) ₃	19	MeNO ₂	490	497	59
Ru(C ₅ H ₅)	-E-C=C-	Ru(C ₅ Me ₅) ⁺	20	MeNO ₂	541	701	17
Ru(C ₅ H ₅)	-E-C=C-	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	21	MeNO ₂	560	358	28
Ru(C ₅ H ₅)	-E-C=C-	Ru(C ₅ Me ₅) ^{+e)}	7	CH ₂ Cl ₂	424	75	23
				MeNO ₂	409	87	30
Ru(C ₅ H ₅)	-E-C=C-	Ru(C ₅ H ₅) ^{+e)}	8	CH ₂ Cl ₂	423	162	50

a) gemessen mit Nd:YAG-Laser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$); Referenz *p*-NA ($\beta (\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 21.6 \cdot 10^{-30}\text{esu}$; $\beta (\text{MeNO}_2) = 34.6 \cdot 10^{-30}\text{esu}$); b) Zwei-Photonen-Absorptions-Fluoreszenz ; c) nicht detektierbar; d) gemessen in Leuven (Lit. [14]); e) CHT-Komplex.

Durch Einfügen einer π -Brücke werden die β_0 -Werte für die Ferrocenverbindungen erwartungsgemäß gesteigert. Es sollte jedoch beachtet werden, daß die in Leuven erfolgten Messungen nicht unter inerten Bedingungen vorgenommen wurden und daher stärker fehlerbehaftet sein können, da durch Abspaltung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments die zu Zwei-Photonen-Absorptionen Fluoreszenz neigenden monometallischen Ferrocenverbindungen entstehen (siehe Kapitel 4.5).

Interessanterweise kehren sich die Verhältnisse bei den Ruthenocenylkomplexen durch Einführung einer Vinylenbrücke um. Die β_0 -Werte scheinen nun mit zunehmender Akzeptorstärke abzunehmen. Jedoch liegt auch hier $\lambda_{\text{max}} \approx \lambda(2\omega)$, so daß zu geringe Werte errechnet werden. Ein zweiter Punkt ist, daß zur Berechnung der statischen Hyperpolarisierbarkeit nach dem Zwei-Niveau-Modell nur ein charge-transfer (CT) Übergang berücksichtigt werden kann (siehe Kapitel 1.2). Wie bereits in Kapitel 2.7 gezeigt, sollten jedoch sowohl der DA-CT als auch der LA-CT-Übergang einen Beitrag zur Hyperpolarisierbarkeit leisten. Da der LA-CT jedoch eine relativ schmale Bande ist und für die meisten Komplexe um 400nm liegt, sollte dessen Resonanzverstärkungseffekt für die unterschiedlichen Komplexe ähnlich ausfallen. Daher ist es zu rechtfertigen, daß zur Berechnung von β_0 nur das Absorptionsmaximum des DA-CT herangezogen wird. Im Fall von **18** liegt das Maximum des LA-CT jedoch bei 470 nm. Die Resonanzverstärkung sollte daher stärker ausfallen und könnte den gegenüber den bimetalischen Komplexen wesentlich höheren Wert für β_0 erklären.

Ein Vergleich der Messungen von **18** in unterschiedlichen Lösungsmitteln zeigt aber auch, daß der DA-CT einen stärkeren Einfluß auf β hat als der LA-CT-Übergang. Beim Wechsel von MeNO_2 zu CH_2Cl_2 werden beide Absorptionsbanden bathochrom verschoben. Für die niedrigerenergetische DA-CT Bande bedeutet dies eine stärkere Entfernung zur SHG-Frequenz, für den höherenergetischen LA-CT eine Annäherung. Dennoch sinkt der gemessene β -Wert um fast die Hälfte ab, was seine Ursache nicht nur in einer Änderung des Polarisationszustandes der Chromophore durch die Änderung der Solvenspolarität haben kann (siehe unten), sondern auf die Abnahme der Resonanzverstärkung des DA-CT zurückzuführen sein muß.

Um eine genauere Aufklärung der Effekte zu bekommen müssen Messungen mit anderen Wellenlängen, z.B. 1500 nm, durchgeführt werden, damit die SHG-Frequenz einen genügend weiten Abstand vom Absorptionsmaximum der Verbindungen hat.

Der Cymantrenylligand als Donator im Sesquifulvalen zeigt im direkt gekoppelten System vergleichbare Werte zu den Ruthenocenverbindungen. Die Vergrößerung des Dipols durch Einführung einer Acetylenbrücke verdoppelt die Hyperpolarisierbarkeit. Jedoch muß beachtet werden, daß in unterschiedlichen Lösungsmitteln gemessen wurde. Indenyl anstelle des (C₅H₄)-Rings im Sesquifulvalen senkt den Wert für β_0 etwas ab.

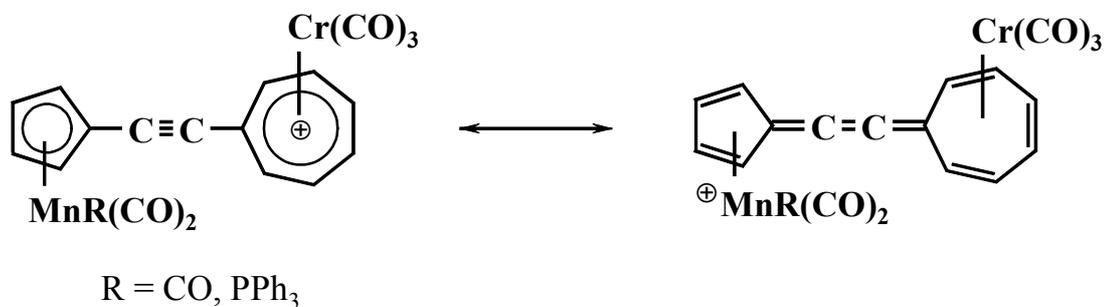


Abbildung 2.27: Cymantrenyl-Sesquifulvalenkomplexe als dipolare NLO-Chromophore.

Ein großes Potential besitzen diese Verbindungen im Ersatz eines oder mehrerer CO-Liganden durch zusätzliche elektronenschiebende Gruppen, wie es z.B. mit Triphenylphosphin (PPh₃) vorgenommen wurde. Die Folge ist eine dramatische bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um ca. 9000 cm⁻¹ und eine damit einhergehende Verdopplung des β_0 -Wertes. Ein erheblicher Nachteil ist jedoch die recht hohe Lichtempfindlichkeit der M⁰(CO)₃-Fragmente.

Ein ebenso modulierbares System mit hoher Stabilität ist das η^4 -Tetraphenylcyclobutadiencobalt (CoCBD). Das Co^I-System stellt einen elektronenreichen Donator dar, der durch die Funktionalisierung der *p*-Positionen in den Phenylringen variiert werden kann (Abbildung 2.28).

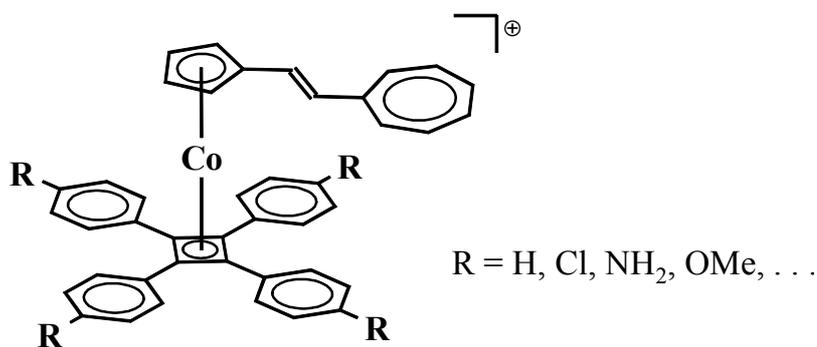


Abbildung 2.28: η^4 -Tetraphenylcyclobutadiencobalt als Donator in Sesquifulvalenkomplexen.

Tabelle 2.17: Erste Hyperpolarisierbarkeiten β und statische Hyperpolarisierbarkeiten β_0 untersuchter Sesquifulvalen-Komplexe (II).

ML	π	M'L'	Solvens	λ_{\max} [nm]	$\beta^a)$ [10^{-30} esu]	β_0 [10^{-3} esu]
Mn(CO) ₃ ^{b)}	-	-	CH ₂ Cl ₂	540	142	3
			MeNO ₂	510	240	15
Mn(CO) ₃ ^{b)}	-	Cr(CO) ₃	MeNO ₂	445	77	19
Mn(CO) ₃ ^{b)}	-C≡C-	Cr(CO) ₃	CH ₂ Cl ₂	449	244	58
Mn(PPh ₃)(CO) ₂ ^{b)}	-C≡C-	-	CH ₂ Cl ₂	751	226	113
(Ind)Mn(CO) ₃ ^{b,c)}	-C≡C-	Cr(CO) ₃	MeNO ₂	435	112	31
Co(CBD) ^{d,e)}	-	-	MeNO ₂	600	n.d. ^{g)}	
Co(CBD) ^{d,e)}	-E-C=C-	-	CH ₂ Cl ₂	720	504	260
			MeNO ₂	660	600	199
Co(CBD)Cl ^{d,f)}	-E-C=C-	-	CH ₂ Cl ₂	705	400	170
			MeNO ₂	650	665	205
Co(CBD) ^{d,e)}	-(E-C=C) ₂ -	-	MeNO ₂	685	881	339
Co(CBD) ^{d,e)}	-E-C=C-	Ru(C ₅ Me ₅) ⁺	MeNO ₂	598	1005	181
Co(CBD) ^{d,e)}	-E-C=C-	Ru(C ₅ H ₅) ⁺	MeNO ₂	620	422	100

a) gemessen mit Nd:YAG-Laser ($\lambda = 1064$ nm); Referenz *p*-NA (β (CH₂Cl₂) = $21.6 \cdot 10^{-30}$ esu; β (MeNO₂) = $34.6 \cdot 10^{-30}$ esu); b) Ref. [53]; c) Indenylligand anstelle von (C₅H₄); d) Ref. [54]; e) η^4 -Tetraphenylcyclobutadiencobalt; f) η^4 -Tetra-(*p*-chlorphenyl)cyclobutadiencobalt; g) nicht detektierbar.

Auch in diesem System wird, wie für die Ruthenocenverbindungen vermutet, die Hyperpolarisierbarkeit der vinylenverbrückten Komplexe durch die Koordination eines kationischen Ru(C₅R₅)⁺-Fragments gesenkt. Die Verbindung mit dem stärksten Akzeptor besitzt nur einen halb so großen Wert für β_0 wie der entsprechende monometallische Komplex. Untersuchungen zur Bindungslängenalternanz (BLA) könnten hier Aufklärung darüber bringen, ob das Dikation einen zu starken Elektronenzug besitzt und entsprechend den Berechnungen von Marder *et al.* zu einer Verringerung von β_0 führt (siehe Einleitung). Ein Hinweis darauf ist, daß bereits die vinylenverbrückte monometallische Verbindung in CH₂Cl₂ einen höheren β_0 -Wert besitzt als im polareren MeNO₂. Solche Solvens-Effekte

⁵³ M. Tamm, T. Bannenber, K. Baum, R. Fröhlich, T. Steiner, T. Meyer-Friedrichsen, J. Heck, *Eur. J. Inorg. Chem.*, eingereicht.

sind bereits für organische NLO-Chromophore beschrieben worden^[55]. Durch die Polarität des Solvens wird der Grundzustand des dipolaren Chromphors beeinflusst und somit die NLO-Eigenschaften in Lösung verändert. Für diese Verbindung bedeutet es, daß die Reduktion der Polarität des Grundzustands zu einer höheren optischen Nichtlinearität führt.

⁵⁴ S. Dabek, *Dissertation*, Universität Hamburg, in Vorbereitung.

⁵⁵ C. Dehu, F. Meyers, E. Hendrickx, K. Clays, A. Persoons, S. R. Marder, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10127; M. Stähelin, D. M. Burland, J. E. Rice, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 245.

3. Borabenzol als π -Akzeptor in kationischen Komplexen

Substitution eines Kohlenstoffatoms durch Bor führt im Falle des Benzols zum Lewis-aciden Borabenzol, das in freier Form nicht stabil ist, sondern nur als Lewis-Basen stabilisiertes Adukt (z.B. Pyridine, Amine oder Phosphine) zugänglich ist (Abbildung 3.1).

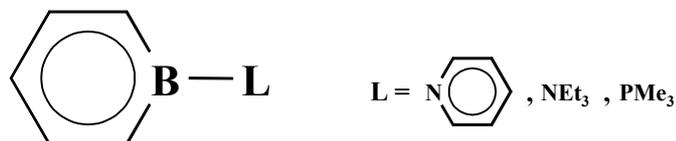


Abbildung 3.1: Lewis-Basen stabilisierte Borabenzole.

Durch Quarternisierung des Boratoms mit Substituenten wie Phenyl oder Methyl werden dem Cyclopentadienylanion isoelektronische und in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnliche Liganden erhalten^[56].

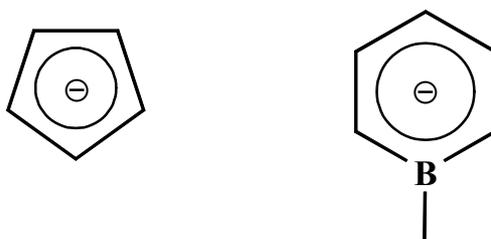


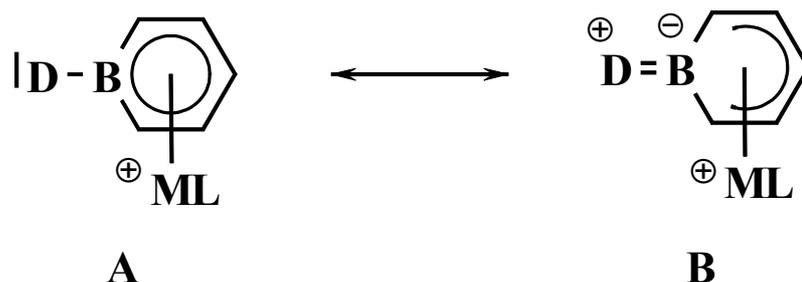
Abbildung 3.2: Isoelektronische Liganden Cyclopentadienyl- und Borabenzolanion.

Die Koordination an kationische Metallzentren kann diese Borabenzolanionen stabilisieren. Das Boratom behält dabei seine π -Acidität, die in kationischen Metallkomplexen wie $[\text{Co}(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BMe}_2)]^+$ ^[57] durch den Elektronenzug des Metalls noch verstärkt werden sollte.

Diese Eigenschaften lassen die Borabenzolkomplexe als Elektronenakzeptoren in dipolaren Donator-Akzeptor-Molekülen geeignet erscheinen. Wie bereits für Sesquifulvalen-Komplexe gezeigt, können auch hier Grund- und Anregungszustand durch zwei Resonanzformen beschrieben werden (Schema 3.1).

⁵⁶ G. E. Herberich, *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, A. W. Abel, eds.) **1982**, Vol. 1, 381; A. J. Ashe III, J. W. Kampf, J. R. Waas, *Organometallics* **1997**, 16, 163 (siehe dort auch Ref. [6]).

⁵⁷ G. Huttner, B. Krieg, W. Gartzke, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 3424.

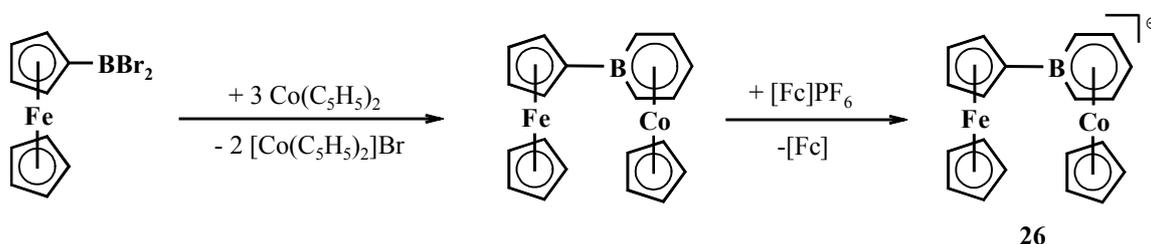


Schema 3.1: Mesomere Grenzformen in Borabenzol-Komplexen.

3.1 Synthese von Borabenzol-Komplexen

3.1.1 Darstellung durch Ringerweiterungsreaktion

Die Darstellung eines unverbrückten Komplexes gelang bereits durch die Nutzung der Ringerweiterungsreaktion am Cobaltocen, die von Herberich *et al.* beschrieben wurde^[58]. Cobaltocen wird zunächst mit Ferrocenylbordibromid^[59] zur paramagnetischen Neutralverbindung $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\} - \{(\eta^6\text{-BC}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}]$ umgesetzt, die mit FeCl_3 oder Ferroceniumkation $[\text{Fc}^+]$ zu Komplex **26** oxidiert wird^[20] (Schema 3.2).

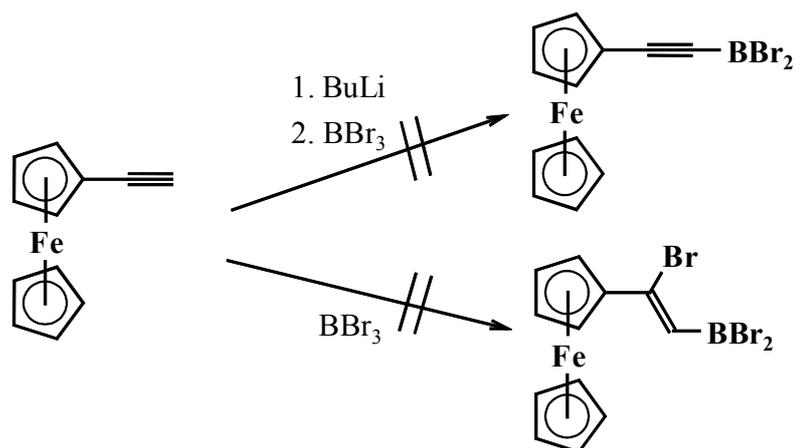


Schema 3.2: Synthese von **26** durch Ringerweiterungs-Reaktion.

Die Erweiterung dieser Synthese-Methode auf π -konjugierte Donator-Akzeptorsysteme scheitert jedoch zunächst an der Darstellung entsprechender Ferrocenyl-Bordihalogen-Verbindungen. Reaktionen von BBr_3 mit z.B. Lithiumferrocenylacetylid oder Ethynylferrocen schlugen hierfür fehl (Schema 3.3).

⁵⁸ G. E. Herberich, G. Greiss, H. F. Heil, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1970**, *9*, 805; G. E. Herberich, G. Greiss, H. F. Heil, J. Müller, *Chem. Comm.* **1971**, 1328; G. E. Herberich, G. Greiss, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3413.

⁵⁹ W. Ruf, M. Fueller, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *64*, C45.



Schema 3.3: Versuche zur Darstellung π -verbrückter Ferrocenyl-Bordihalogenide.

3.1.2 Synthese ethinylsubstituierter Borabenzole

Die Gruppe um Fu *et al.* zeigte, daß es möglich ist, durch nucleophile Substitution am neutralen Borabenzol-Trimethylphosphin **30** mit Lithiumacetylid entsprechende Lithiumsalze des Borabenzols zu erhalten^[60]. Zur Synthese von **30** wird ein leicht abgewandelter Weg von Ashe *et al.* verwendet^[61], der über den Stannacyclus **28** zur Boracyclohexadien Verbindung **29** führt. Analog der Darstellung von Pyridin-Borabenzol nach Schmid *et al.*^[62] konnten Fu und Mitarbeiter durch Reaktion von **29** mit PMe_3 das Ylid **30** erhalten^[63] (Schema 3.4).

Mit Lithiumferrocenylacetylid als Nucleophil konnte somit durch nucleophile Substitution ein ethinylverbrückter Ferrocenyl-Borabenzolkomplex (**31Li**) dargestellt werden. Entsprechend führte auch die Substitution mit Lithiumferrocenylbutadiinid zur butadiinylverbrückten Verbindung **32Li** (Schema 3.5). Für eine erfolgreiche Substitution am Borzentrum ist die Leichtflüchtigkeit der Trimethylphosphin-Gruppe entscheidend, um die Gleichgewichtsreaktion der nucleophilen Substitution zum gewünschten Produkt

⁶⁰ S. Qiao, D. A. Hoic, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6329.

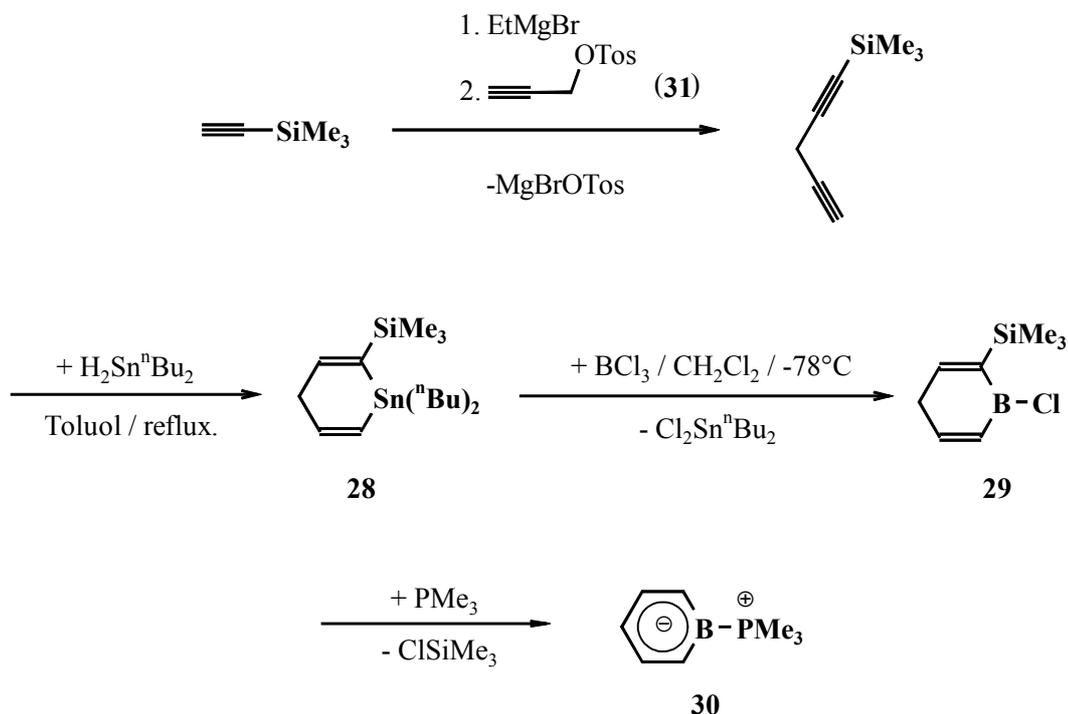
⁶¹ A. J. Ashe III, E. Meyers, P. Shu, T. von Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6865;

A. J. Ashe III, W. T. Chan, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1409.

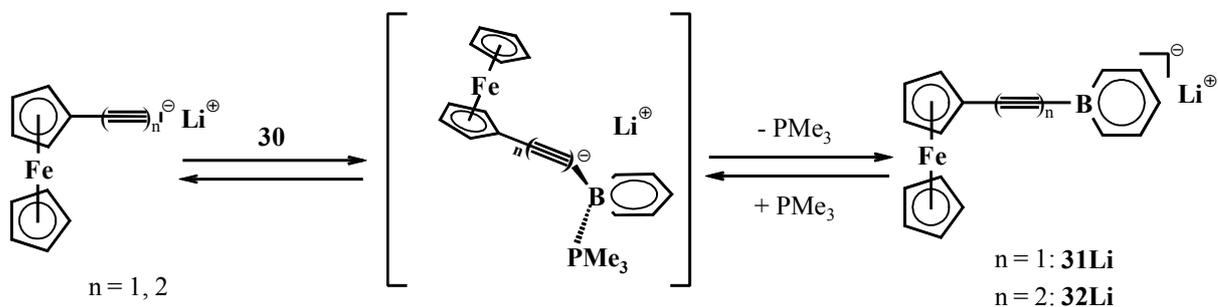
⁶² R. Boese, N. Finke, J. Henkelmann, G. Maier, P. Paetzold, H. P. Reisenauer, G. Schmid, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1644.

⁶³ D. A. Hoic, J. R. Wolf, W. M. Davis, G. C. Fu, *Organometallics* **1996**, *15*, 1315.

verschieben zu können. Ein Substitutionsversuch mit dem entsprechenden Borabenzol-Triethylamin beispielsweise gelang nicht.



Schema 3.4: Darstellung von Borabenzol-Trimethylphosphin (30).

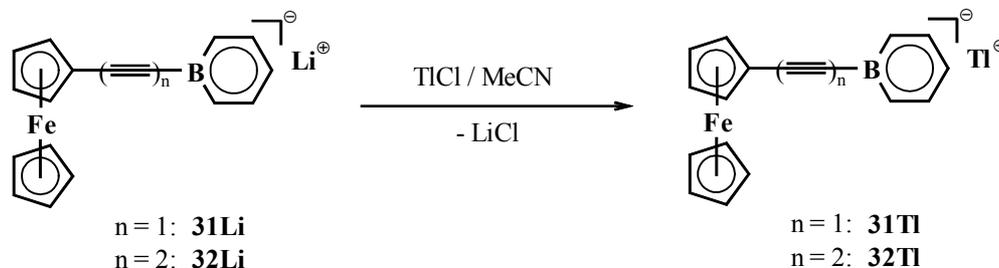


Schema 3.5: Substitutionsreaktion an 30.

3.1.3 Komplexierung des Borabenzol-Liganden

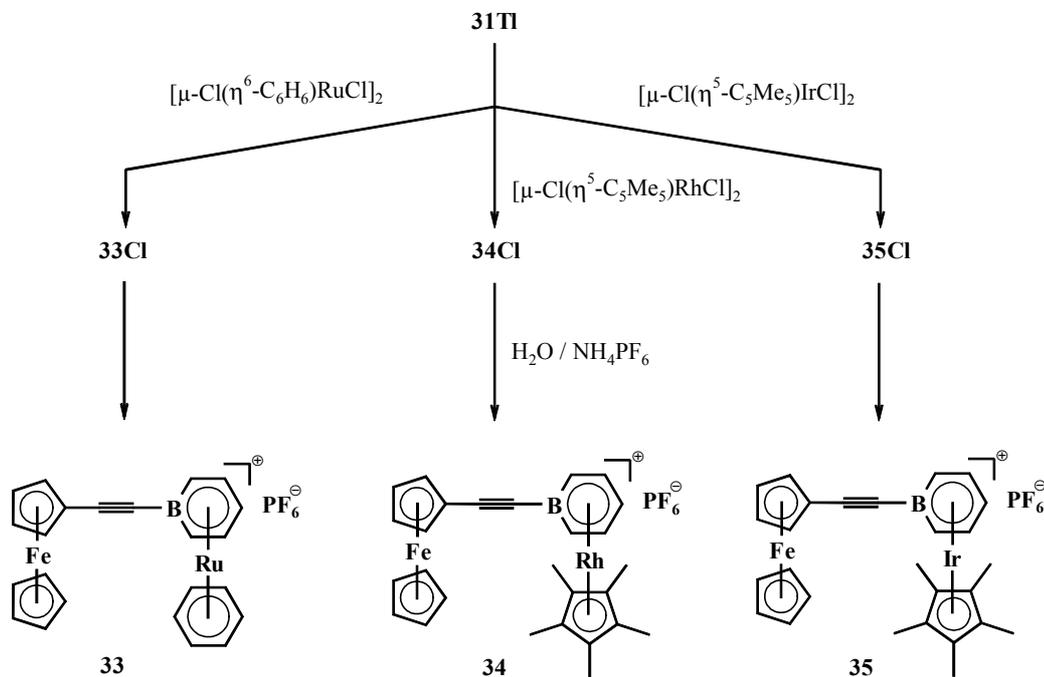
Aufgrund der zu hohen Nucleophilie der Alkali-Borinate müssen diese zunächst in ihre Thalliumverbindungen überführt werden, die einen geringeren ionischen Charakter als die Alkali-Borinate besitzen. Hierzu können die Lithiumsalze direkt in MeCN mit TlCl umgesetzt werden (Schema 3.6). Eine Isolierung der Thalliumverbindungen ist nicht

notwendig, jedoch können diese aus Pyridin kristallisiert werden^[64]. Da aber für **31Tl** und **32Tl** die Ausbeuten nur gering waren (10-12 %), wurde auf die Isolierung der Thalliumsalze verzichtet. Die Thalliumverbindungen sind im Gegensatz zu ihren Lithiumsalzen inert gegen Luft, und laut ¹H-NMR-Untersuchungen zeigen sie in feuchtem DMSO nach mehreren Tagen noch keine Hydrolyse.



Schema 3.6: Darstellung von **31Tl** und **32Tl** durch Umsalzen aus den Lithiumverbindungen.

Nach der Überführung in die Thalliumverbindungen erfolgt die Komplexierung des Borinats durch Zugabe der dimeren Metallhalogenide $[\mu\text{-Cl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}]_2$ (M = Rh, Ir), bzw. $[\mu\text{-Cl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}]_2$ ^[66]. Die Reaktion von **32Tl** blieb in allen drei Fällen erfolglos und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

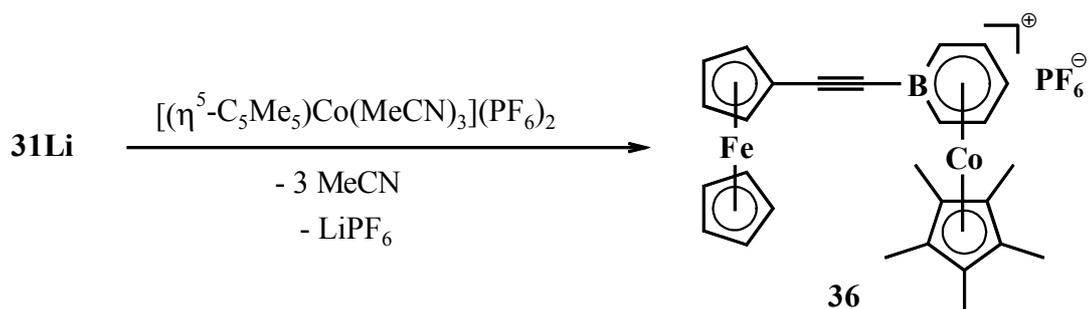


Schema 3.7: Schema zur Darstellung von **33** - **35** aus **31Tl**.

⁶⁴ G. E. Herberich, H. J. Becker, C. Engelke, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 153, 265.

Die intermediär gebildeten Chloride sind wasserlöslich und werden mit NH_4PF_6 ausgefällt (Schema 3.7). Alle drei Hexafluorophosphat-Salze **33** - **35** sind inerte Verbindungen, die selbst in Lösung nach Wochen keine Zersetzung zeigen.

Zur Darstellung einer zu **34** oder **35** analogen Cobaltverbindung erfolgt die Reaktion von **31Li** mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{MeCN})_3](\text{PF}_6)_2$. Durch Ligandenaustauschreaktion unter Bildung von LiPF_6 konnte hierdurch Komplex **36** synthetisiert werden. Jedoch zeigte sich, daß diese Verbindung selbst als Feststoff auf Dauer nicht stabil ist und dadurch nur NMR- und IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.



Schema 3.8: Synthese von **36**.

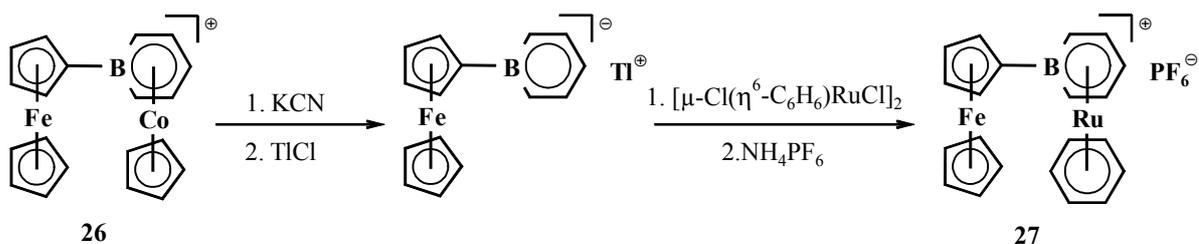
3.1.4 Metall-Fragment Austausch durch Cyanidabbau

Durch Substitution von Ferrocenyllithium an **30** war es nicht möglich, zum direkt verknüpften Ferrocenylborabenzol-Anion zu gelangen. Zur Variation des am Borabenzol koordinierten Metallfragments in **26** wurde daher eine Methode nach Herberich *et al.* versucht, die sich den Komplexabbau der kationischen Cobalt-Borabenzol-Komplexe mit Alkalicyaniden^[65] zunutze macht. Die Reaktion mit Cyanid erfolgt unter Abspaltung des Cyclopentadienylcobalt und ergibt das entsprechende Alkalisalz des Borabenzols, das für die Reaktion mit Metallsalzen wie $[\mu\text{-Cl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) oder $[\mu\text{-Cl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}]_2$ zunächst in die Thalliumverbindung überführt werden muß (siehe auch Kapitel 3.1.3)^[66].

Der Cyanidabbau von **26** mit anschließender Umsetzung über das Thalliumsalz zu **27** führte jedoch zu einem Gemisch aus Edukt **26** und Produkt **27**, das nur in sehr geringen Ausbeuten anfiel und durch Kristallisation von **26** nicht zu trennen war.

⁶⁵ G. E. Herberich, H. J. Becker, K. Carsten, C. Engelke, W. Koch, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2382.

⁶⁶ G. E. Herberich, C. Engelke, W. Pahlmann, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 607.



Schema 3.9: Schema zur Darstellung von **27** durch Cyanid-Abbau von **26**.

3.2 Einkristallstrukturanalyse

Die PF_6 -Salze der Verbindungen **33** – **35** kristallisierten in sehr dünnen Plättchen, die für Einkristalluntersuchungen ungeeignet waren. Durch Umsalzen in die sterisch anspruchsvollere Tetraphenylborat-Verbindung und anschließender Gasphasen-Diffusion von Et_2O in eine konzentrierte Lösung von **33BPh**₄ in MeCN konnten Einkristalle von genügender Größe und Qualität gewonnen werden (Abbildung 3.3). Die Verbindung kristallisiert in einer triklinen Zelle in der Raumgruppe P-1. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur.

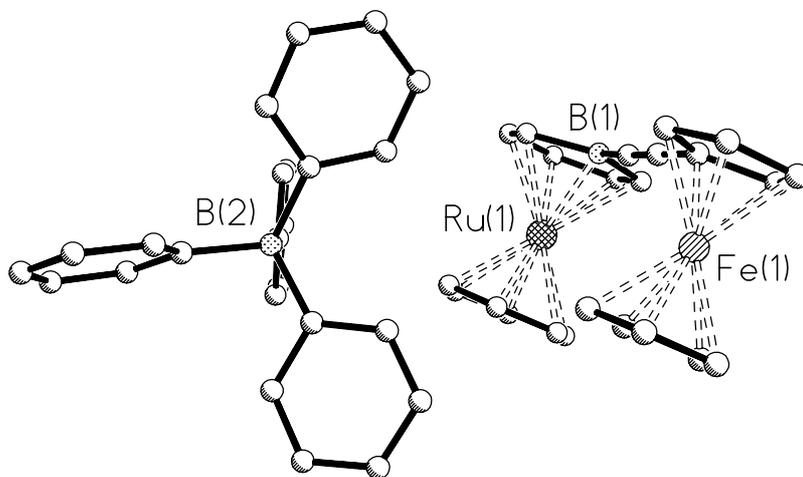


Abbildung 3.3: Molekülstruktur von **33** mit raumerfüllendem BPh_4 -Anion; Wasserstoffatome wegen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Verbindung liegt in der *cis*-Konformation bezüglich der Sandwicheinheiten vor. Der Ferrocenteil der Verbindung besitzt keine Besonderheiten bezüglich der Geometrie. Das Eisenatom liegt 165.2(2), bzw. 165.1(2) pm von den Ebenen der Cyclopentadienylringe

entfernt. Die Abstände im substituierten (C_5H_4) sind erwartungsgemäß für die zur Brücke benachbarten Bindungen etwas länger. Das Eisenatom zeigt zu allen C-Atomen des (C_5H_4)-Rings in etwa gleiche Abstände, was auf keine besondere Wechselwirkung mit dem π -System der Acetylenbrücke schließen läßt.

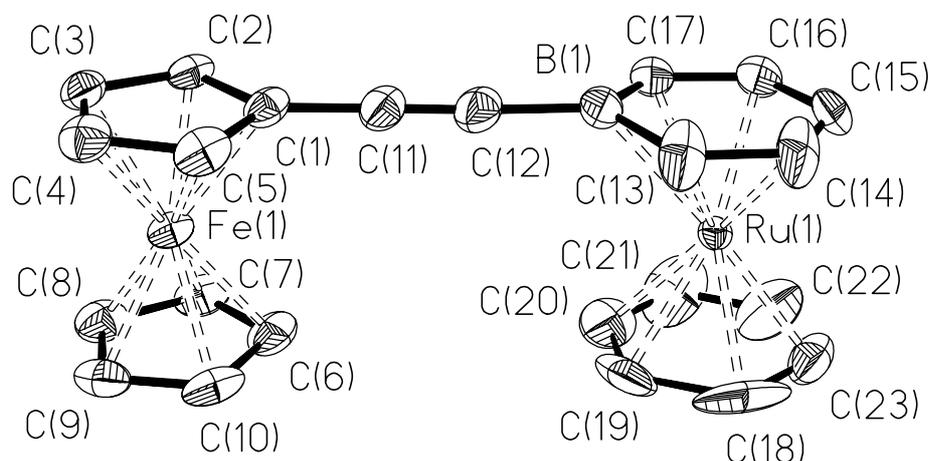


Abbildung 3.4: Struktur von **33BPh₄** (50 % Schwingungsellipsoide); das Anion und die Wasserstoffatome sind wegen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Ebene des Cyclopentadienylrings (C_5H_4) ist lediglich um $1.9(2)^\circ$ zur Ebene des Borabenzols verdrillt. Der Borabenzolligand selbst ist nahezu planar (maximale Abweichung aus der besten Ebene $4.8(3)$ pm (B1)).

Tabelle 3.1: Ausgewählte Bindungsabstände [pm] von **33BPh₄**.

C1 – C2	144.1(5)	C15 – C16	141.0(7)	B1 – C13	153.1(7)
C2 – C3	141.1(5)	C16 – C17	141.2(6)	B1 – C17	150.6(8)
C3 – C4	141.4(6)	Ru – C13	223.8(4)	Fe – C1	204.3(4)
C4 – C5	141.3(5)	Ru – C14	220.3(4)	Fe – C2	204.4(3)
C5 – C1	143.3(5)	Ru – C15	218.7(4)	Fe – C3	204.9(3)
C1 – C11	143.3(5)	Ru – C16	220.0(4)	Fe – C4	205.4(4)
C11 – C12	120.3(5)	Ru – C17	224.1(4)	Fe – C5	204.4(4)
C13 – C14	141.0(6)	Ru – B1	237.7(5)	Ru-[C_5H_5B] ^{a)}	171.2(2)
C14 – C15	140.8(7)	B1 – C12	155.0(6)	Ru-[C_6H_6] ^{b)}	169.6(2)

a) Abstand des Rutheniumatoms zur besten Ebene des Borabenzolrings; b) Abstand des Rutheniumatoms zur besten Ebene des Benzolliganden.

Durch die Strukturanalyse von **33BPh₄** wird erstmals eine Quarternisierung des Boratoms im Borabenzol durch eine σ -Kohlenstoffbindung einer Acetyleneinheit strukturell nachgewiesen. Die Acetylenbrücke zeigt einen kurzen $\text{-C}\equiv\text{C-}$ Bindungsabstand von 120.3(5) pm und eine lange C-C-Bindung von 143.3(5) pm zum Cyclopentadienylring. Die Winkel [C1-C11-C12] von 178.7(4)° und [C11-C12-B1] mit 175.1(4)° zeigen die lineare Anordnung der Brücke. Die Dreifachbindung besitzt somit einen ähnlichen Bindungsabstand wie im freien Acetylen (120.4 pm)^[67], bzw. eine leicht aufgeweitete Bindung gegenüber isolierten Dreifachbindungen $\text{R-C}\equiv\text{C-R}'$ mit ca. 118.3 pm^[68]. Auf die Stärke der D-A-Wechselwirkungen im Grundzustand kann hieraus jedoch keine eindeutigen Schlüsse gezogen werden, da im allgemeinen durch Delokalisierung nur sehr geringe Änderungen der Bindungslängen in Acetylenen beobachtet werden^[68].

Tabelle 3.2: Winkel zwischen Bindungen und Ebenen (in [°]) von **33BPh₄**.

C1–C11–C12	178.7(4)	C13–B1–C17	113.4(4)	[C ₅ H ₄][C ₅ H ₅ B] ^{a)}	1.9(2)
C11–C12–B1	175.1(4)	B1–C13–C14	121.4(5)	[C ₆ H ₆][C ₅ H ₅ B] ^{a)}	2.0(2)
C2–C1–C11	126.8(3)	C16–C17–B1	121.3(5)	[C ₅ H ₄][C ₅ H ₅] ^{a)}	2.9(3)
C5–C1–C11	126.0(3)	C13–C14–C15	120.8(5)		
C12–B1–C13	120.7(5)	C14–C15–C16	121.1(4)		
C12–B1–C17	125.5(4)	C15–C16–C17	121.4(5)		

a) Winkel zwischen den Ebenen.

Das Borzentrum ist innerhalb der Standardabweichungen ungefähr gleich weit zu den drei benachbarten C-Atomen entfernt. Eine geringfügige Verkürzung der B-C-Abstände des Borabenzolrings kann beobachtet werden, die auf eine erhöhte Bindungsordnung innerhalb des aromatischen Rings hindeutet. Der exocyclische B1-C12 Abstand von 155.0(6) pm ist entsprechend der unterschiedlichen Hybridisierung des Kohlenstoffatoms etwas kürzer als die Abstände der B-C-Bindung in Methylborabenzol-Verbindungen mit 158.5(13) – 159.8(4) pm^[72,69]. Die C-C-Bindungen innerhalb des Borabenzol-Liganden sind mit

⁶⁷ *Tables of Interatomic Distances and Configuration of Molecules and Ions*, The Chemical Society, London **1965**, M74s.

⁶⁸ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, 1.

⁶⁹ G. E. Herberich, W. Klein, T. P. Spaniol, *Organometallics* **1993**, *12*, 2660.

140.8(7) – 141.2(6) pm äquidistant und entsprechen den aus der Literatur bekannten Bindungslängen.

Die meisten bekannten Kristallstrukturen metallkomplexierter Borabenzolderivate enthalten ein basenstabilisiertes Borabenzol (z.B. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{B-NMe}_2]^{[70]}$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{B-OC}_4\text{H}_8]^{[71]}$ oder das Methylderivat des Borabenzols ($[\text{C}_5\text{H}_5\text{BMe}]^{[69,72]}$). Die Bindungsverhältnisse zwischen Metallzentrum und Ligand weisen sich durch eine generelle Verkürzung der M-C-Bindungen des zum Boratom *p*-ständigen C-Atoms und eine entsprechende M-B-Bindungsaufweitung aus. Ähnliche strukturelle Auffälligkeiten werden für **33BPh₄** gefunden. Die Bindung Ru-C15 ist mit 218.7(4) pm am kürzesten, und die Bindung zum Boratom ist demgegenüber ca. 19 pm länger.

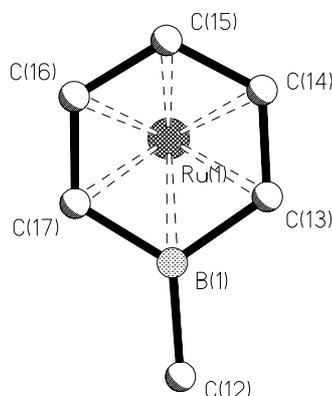


Abbildung 3.5: Lage des Rutheniumatoms zum Borabenzolliganden in **33BPh₄**; die Wasserstoffatome sind wegen der Übersicht weggelassen.

Ein Vergleich mit den Strukturdaten der Cobaltverbindung **26** zeigt einige Unterschiede^[20]. Komplex **26** zeigt in der Struktur eine Abwinkelung der (C₅H₅B)-Ebene zum (C₅H₄)-Ring um 7°. Außerdem besitzt **26** mit 153.5(5) pm eine deutlich verkürzte B-C-Bindung zum Cyclopentadienylring gegenüber einer B-C-Bindungslänge von 157.7(11) pm des Phenylderivats $[(\text{CO})_3\text{Mn}(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{B-C}_6\text{H}_5)]^{[73]}$. Dies deutet auf eine ausgeprägte π -Wechselwirkung zwischen Ferrocenyl-Donator und Borabenzol-Akzeptor in **26**.

⁷⁰ G. E. Herberich, B. Schmidt, U. Englert, T. Wagner, *Organomet.* **1993**, *12*, 2891.

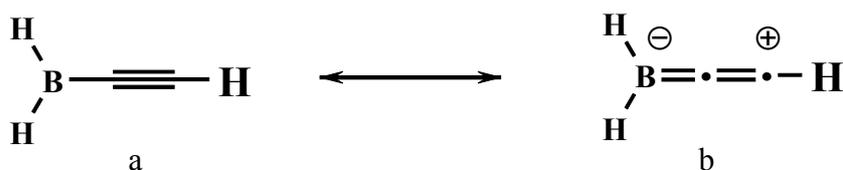
⁷¹ M. C. Amendola, K. E. Stockman, D. A. Hoic, W. M. Davis, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 278.

⁷² G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Hessner, W. Koch, E. Raabe, D. Schmitz, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *265*, 225; G. E. Herberich, U. Englert, D. Pubanz, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 1.

⁷³ G. Huttner, W. Gartzke, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3786.

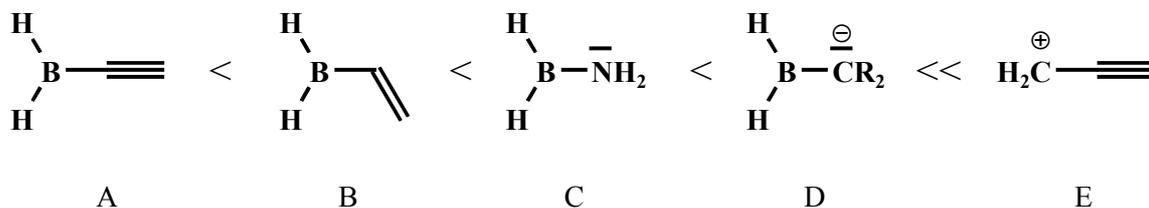
Die Differenz in den Bindungslängen zwischen dem Boratom und dem Metallzentrum ist gegenüber den M-C-Abständen in **26** von 19 – 26 pm wesentlich größer als im Rutheniumkomplex **33BPh₄**. Der neutrale 19-Valenzelektronen-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BMe})_2\text{Co}]$ besitzt entsprechende Differenzen in den Bindungslängen von 6 – 18 pm, die methoxysubstituierte Verbindung $[(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{BOMe})_2\text{Co}]$ dagegen von 11 – 29 pm^[74]. Allgemein gilt offensichtlich, daß je stärker die Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Borabenzolkomplex und Borsubstituent zunimmt, desto größer ist die Differenz in den M-B-Bindungslängen im Vergleich zu den M-C-Abständen.

Demzufolge sind die Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen im Grundzustand des acetylenverbrückten Komplexes **33BPh₄** geringer als in der direkt verknüpften Cobaltverbindung **26**. Theoretische Arbeiten von Metzler-Nolte *et al.* zur Elektronenakzeptorstärke von Ethinylboranen zeigen, daß diese nur eine geringe Tendenz zur Ausbildung eines delokalisierten Heteroallens besitzen^[75].



Schema 3.10: Resonanzformen des Ethinylboran: a) Acetylenform; b) Heteroallenform.

Verschiedene Boran- π -Systeme wurden berechnet und die Ergebnisse mit einigen vorhandenen experimentellen Daten verglichen. Die Autoren kommen zum Schluß, daß die π -Akzeptorstärke im Grundzustand und die damit einhergehende Ausbildung einer B-C-Doppelbindung in der Reihenfolge $A < B < C < D \ll E$ (siehe Schema 3.11) zunimmt.



Schema 3.11: Zunehmende Donator- π -Akzeptorwechselwirkung von substituierten Boranen im Vergleich zum isoelektronischen Carbokation.

⁷⁴ G. Huttner, B. Krieg, W. Gartzke, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3424.

⁷⁵ V. Bachler, N. Metzler-Nolte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 733.

Wie die Rechnungen zeigen, besitzt die Acetylenverbindung A überwiegend Alkynylcharakter (> 92 %). Dieser wird durch Funktionalisierung des Alkinrestes mit einem starken Donator (NH₂) lediglich auf 84 % gesenkt; das freie Elektronenpaar bleibt überwiegend am Stickstoff lokalisiert. Das Carbokation E besitzt nur zu 45 % eine Alkynylbindungssituation gegenüber 42 % einer Allenylbindung. Die Ergebnisse verdeutlichen die stärkeren π -Akzeptoreigenschaften eines Carbokations gegenüber den Boranen, die sich auch im Unterschied der D-A-Wechselwirkungen zwischen den Sesquifulvalen- und den Borabenzolkomplexen äußert.

Das Methylboran-Carbanion D zeigt jedoch zu fast 37 % Doppelbindungscharakter und eine berechnete B-C-Bindungslänge von knapp 145 pm gegenüber 152.5 pm im Alkynylboran A. Dies läßt zusammen mit dem strukturellen Vergleich zwischen **26** und **33** bei formaler Betrachtung des Cyclopentadienylliganden als einem cyclischen Carbanion den Schluß zu, daß die Acetylenbrücke eine Wechselwirkung zwischen Donator und Akzeptor eher behindert. Dagegen kann bei direkter Bindung des Cyclopentadienyl-Anion an den Borabenzol-Akzeptor eine wesentlich bessere Delokalisation im Grundzustand erreicht werden.

3.3 Spektroskopische Untersuchung

3.3.1 NMR- und IR-Spektroskopie

In Abbildung 3.6 ist beispielhaft ein für kationische Borabenzolkomplexe typisches ¹H-NMR abgebildet. Wie die ¹H-NMR-Daten der Verbindungen **33** – **35** zeigen, hat die Art der Borabenzolkomplexeinheit keinen Einfluß auf die Verschiebungen der Ferrocenylsignale. Desweiteren sind die Signalverschiebungen des Borabenzolliganden vergleichbar mit denen der entsprechenden phenylsubstituierten Borabenzolkomplexe^[66]. Dies läßt auf eine hauptsächlich am kationischen Borabenzolkomplexeil lokalisierte Ladung in den Molekülen schließen. Einen Trend zum Ladungsausgleich, der sich, wie für die Sesquifulvalenverbindungen, in den NMR-Daten wiederzufinden ist, zeigen die Komplexe **33** - **35** nicht. Der Einfluß des koordinierten Metallfragments am Borabenzolliganden auf die Ladungsverteilung im Molekül scheint in diesen Verbindungen daher gering zu sein.

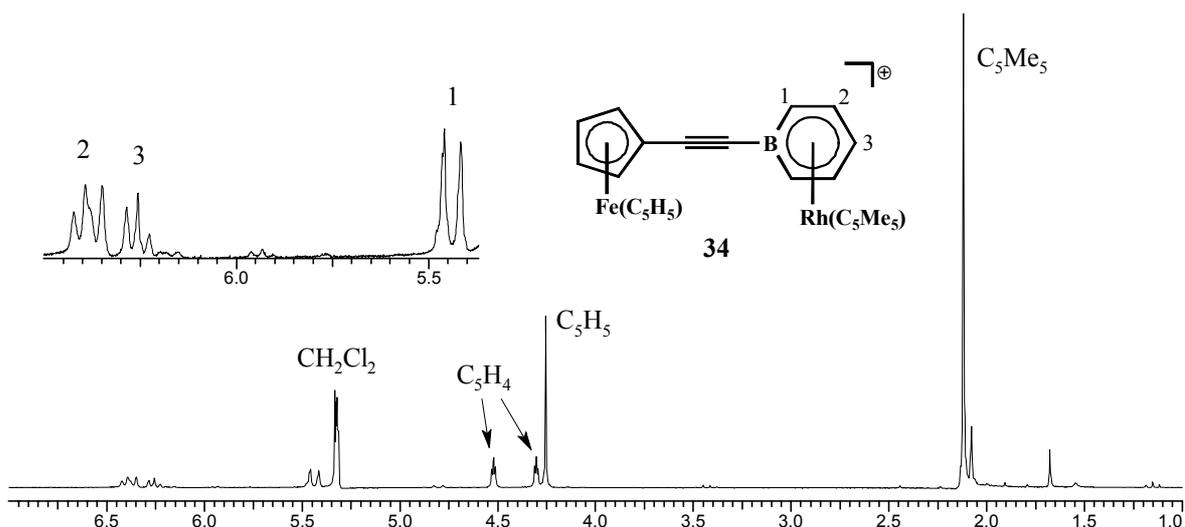


Abbildung 3.6: $^1\text{H-NMR}$ der Verbindung **34**.

Die Signale der zum Bor benachbarten Kohlenstoffatome konnten im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zum größten Teil nicht beobachtet werden. Ebenso war die Aufnahme von $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren nicht erfolgreich, da die Borabenzole sehr breite, zum Teil überhaupt nicht erkennbare Signale lieferten.

Die Valenzschwingung der Dreifachbindung zeigt im IR-Spektrum eine geringe Abnahme der Energie und deutet somit auf eine leichte Erniedrigung der Bindungsordnung in der Reihenfolge **33** > **35** \approx **36** > **34** hin (Tabelle 3.3). Die Intensität der Schwingungsbanden fällt für Donator-Akzeptorsysteme relativ gering aus (Abbildung 3.7). Die Thalliumverbindung **31TI** besitzt dabei nur eine sehr schwache Acetylschwingung

Tabelle 3.3: Acetylen-Valenzschwingungen der Borabenzolverbindungen und Ethinylferrocen.

	$M'L'$	$\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}}$ ^{b)}
$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{-C}\equiv\text{CH}]^{\text{a)}$		2104(m)
31TI	TI^+	2159(w)
33	$\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$	2166(m)
34	$\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+$	2156(m)
35	$\text{Ir}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+$	2160(m)
36	$\text{Co}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+$	2159(m)

a) Ethinylferrocen; b) in cm^{-1} ; gemessen in KBr.

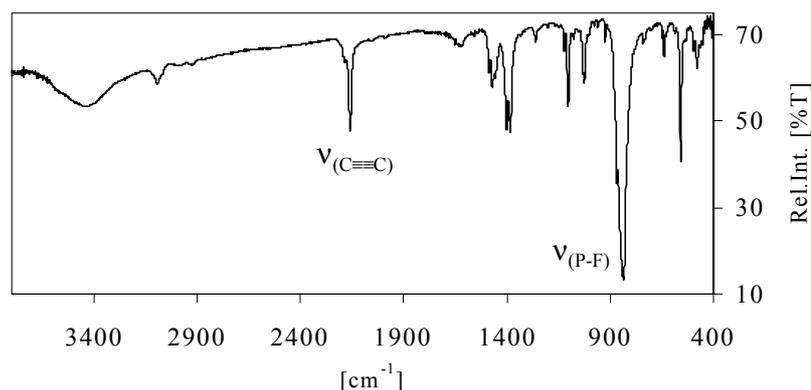


Abbildung 3.7: IR-Spektrum von **34**.

3.3.2 UV-vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie

Die UV-vis Spektren der Borabenzolverbindungen enthalten drei bis vier Absorptionsbanden im Bereich von 280 – 700 nm (Tabelle 3.4). Um 300 nm wird die intensivste Bande mit Extinktionen um $10000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ beobachtet, eine zweite Bande um 350 nm besitzt dagegen nur ein Drittel der Intensität. In den Verbindungen **34** und **35** überlagert sich diese Absorptionsbande mit einer dritten. Vermutlich handelt es sich hierbei um Metall-Ligand-Übergänge. Sie zeigen eine geringe Solvatochromie und sollten kaum Einfluß auf die Hyperpolarisierbarkeit nehmen.

Tabelle 3.4: UV-vis Daten der Borabenzolverbindungen **26**, **33** - **35** in CH_2Cl_2 und MeCN.

M'L'	π		λ_{max} [nm] (ϵ) [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]		$\Delta \tilde{\nu}$ ^{a)} [cm^{-1}]
			CH_2Cl_2	MeCN	
$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$	-	26	300 (9695)	295 (8250)	-565
			371 (4250)	365 (3135)	-443
			420 (sh)	415 (sh)	
			661 (2180)	600 (1520)	-1538
$\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$	-C≡C-	33	288 (11115)	288 (8080)	-
			310 (sh)	355 (sh)	
			370 (sh)		
			446 (966)	440 (sh)	
$\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+$	-C≡C-	34	293 (12195)	290 (12475)	-353
			335 (7065)	331 (5810)	-361
			456 (1325)	450 (sh)	
$\text{Ir}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+$	-C≡C-	35	292 (10760)	288 (11020)	-476
			360 (sh)	350 (sh)	
			442 (545)	446 (455)	203

a) $\Delta \tilde{\nu} = \tilde{\nu}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) - \tilde{\nu}(\text{MeCN})$.

Die langwelligste Absorptionsbande in **26** liegt bei 600 nm und zeigt eine starke Solvatochromie von 1538 cm^{-1} . Daher liegt die Annahme nahe, daß es sich um einen charge-transfer (CT) Übergang zwischen dem Donator und Akzeptor handelt; ein entsprechender Übergang wird auch für die Sesquifulvalenkomplexe gefunden, allerdings mit einer wesentlich größeren Extinktion. Ein Vergleich der UV-vis Spektren der Metallkomplexe der Gruppe 9-Metalle zeigt, daß mit steigender Periode sich die Lage des Absorptionsmaximums der längstwelligsten Bande nur unwesentlich ändert, die Extinktion jedoch dabei jeweils ungefähr halbiert wird (Abbildung 3.8).

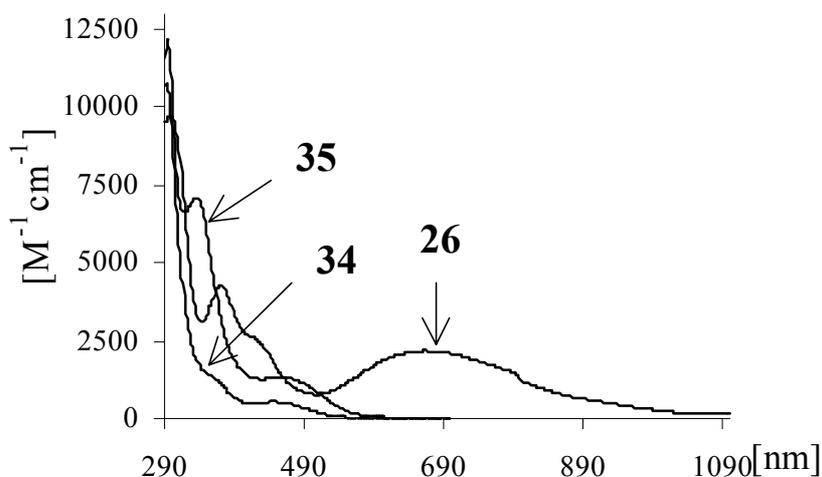


Abbildung 3.8: UV-vis Spektren von **26**, **34** und **35**; Lösungsmittel: CH_2Cl_2 .

Die ethinylverbrückten Komplexe **33** – **35** besitzen eine relativ geringe Solvatochromie der langwelligsten Absorptionsbande (Tabelle 3.4 und Abbildung 3.9). Durch die Überlagerung der Absorptionsbanden ist es jedoch nicht immer möglich die Solvatochromie zu berechnen.

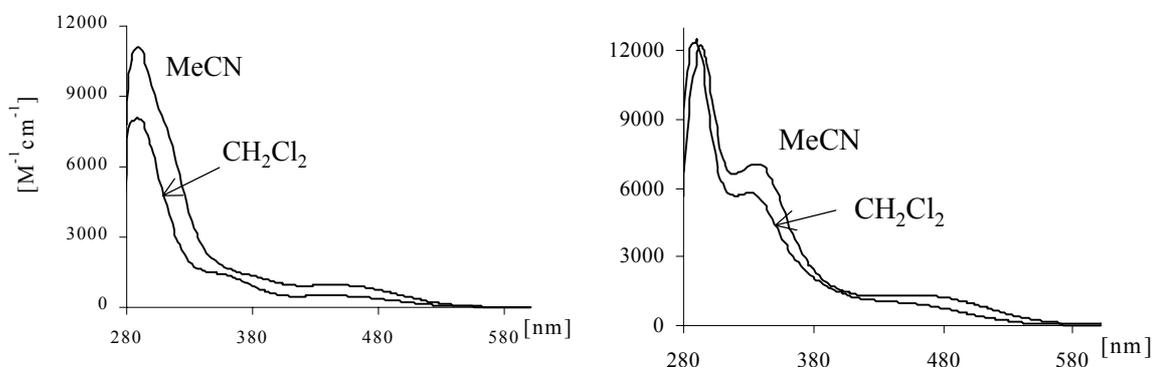


Abbildung 3.9: Solvatochromie der Verbindungen **33** (links) und **34** (rechts); in CH_2Cl_2 und MeCN gemessen.

Das Cyclovoltammogramm der Cobaltverbindung **26** zeigt drei reversible Redoxprozesse. Sie können den Übergängen +1/+2 für die Oxidation des Eisenzentrums und +1/0, bzw. 0/-1 für die Reduktion des Cobaltzentrums zu $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ zugeordnet werden. Für das höhere homologe Rhodium wird nur eine irreversible Reduktion beobachtet. Ein Vergleich der Peak-Ströme der Oxidation und Reduktion spricht für eine irreversible Ein-Elektronen-Reduktion, entsprechend dem Redoxpaar $\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^{\text{II}}$. Für die Rutheniumverbindung **33** wird ebenfalls eine irreversible Reduktion beobachtet.

Tabelle 3.5: Redox-Potentiale der Borabenzolkomplexe **26**, **33** und **34** gemessen in CH_2Cl_2 .

M'L'	π		$E_{1/2}^{\text{a,b)}$ [mV]	$E_{1/2}^{\text{a,c,d)}$ [mV]	$E_{\text{pc}}^{\text{a,d,e)}$ [mV]	$\Delta E^{\text{f)}$ [mV]	$E_{1/2}^{\text{a,g)}$ [mV]
$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$	-	26	52	-887	-	939 ^{h)}	-1995
$\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+$	-C≡C-	34	122	-	-1657	1779	-
$\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$	-C≡C-	33	97	-	-1923	2020	-

a) gegen $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]/[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$; b) reversible Oxidation; c) erste reversible Reduktion; d) Vorschubgeschwindigkeit 100 mVs^{-1} ; e) Peakpotential der irreversiblen Reduktion; f) $\Delta E = E_{1/2} - E_{\text{pc}}$; g) zweite reversible Reduktion; h) $\Delta E = E_{1/2}(\text{Ox.}) - E_{1/2}(\text{Red.})$.

Die Differenzen des Halbstufenpotentials der reversiblen Oxidation zum Peakpotential der irreversiblen Reduktion, bzw. des Halbstufenpotentials der ersten reversiblen Reduktion für **26** zeigen einen starken Anstieg beim Übergang vom direkt gekoppelten zum acetylenverbrückten D-A-System. Desweiteren steigt die Differenz ΔE vom Rh^{III} zum Ru^{II} -Akzeptormetall. Demnach erhöht sich die Differenz zwischen HOMO (Donator) und LUMO (Akzeptor) von **26** über **34** nach **33**. Leider konnten aufgrund technischer Probleme keine CV-Messungen am Ir-Komplex **35** durchgeführt werden. Den CV-Untersuchungen nach nehmen die Wechselwirkungen zwischen Donator und Akzeptor der Verbindungen in Übereinstimmung zu den Strukturuntersuchungen von **26** und **33** in der Folge **26** >> **34** > **33** ab.

3.4 Hyper-Rayleigh-Streuungs-Messungen

Die hyper-Rayleigh-Streuungs-Experimente wurden in MeNO_2 mit *p*-NA als Referenzsubstanz durchgeführt (Tabelle 3.6). Für Verbindung **26** ist die erste Hyperpolarisierbarkeit β in CH_2Cl_2 an der Katholischen Universität Leuven bestimmt

worden^[20]. Der daraus zu berechnende Wert für β_0 stimmt mit dem in MeNO₂ gemessenen Wert gut überein.

Tabelle 3.6: Erste Hyperpolarisierbarkeiten der Borabenzolverbindungen gemessen in MeNO₂.

M'L'	π		λ_{\max} [nm] (ϵ) [$M^{-1}cm^{-1}$]	β^a [10^{-30} esu]	β_0 [10^{-30} esu]
Co(C ₅ H ₅) ⁺	-	26	606 (1625)	153 (90) ^{b,c)}	31 (30) ^{d)}
Rh(C ₅ Me ₅) ⁺	-C \equiv C-	34	445 (sh)	59	15
Ir(C ₅ Me ₅) ⁺	-C \equiv C-	35	444 (575)	46	12
Ru(C ₆ H ₆) ⁺	-C \equiv C-	33	446 ^{b)} (966)	n.d. ^{b,e)}	

a) Referenz: *p*-NA in MeNO₂ ($\beta = 34.6 \cdot 10^{-30}$ esu; b) gemessen in CH₂Cl₂; c) siehe Lit [20]; d) berechnet mit $\lambda_{\max} = 661$ nm; e) nicht detektierbar.

Für die acetylenverbrückten Komplexe werden nur halb so große β_0 -Werte wie für **26** gefunden. Für den Rutheniumkomplex **33** konnte kein β -Wert bestimmt werden. Geringe β -Werte führen zudem zu größeren Standardabweichungen. Dadurch werden die Aussagen dieser Werte stark eingeschränkt. Sie lassen jedoch vermuten, daß die Acetylenbrücke ungeeignet für eine genügende Donator-Akzeptor-Wechselwirkung ist.

4. Hyper-Rayleigh-Streuung zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β

Zur Bestimmung der molekularen ersten Hyperpolarisierbarkeit β wurden verschiedene Verfahren entwickelt. Einige einfachere Methoden dienen lediglich der groben Abschätzung von β aus leicht zu bestimmenden Größen, wie z.B. das Verfahren zur Bestimmung der Differenz der Dipolmomente zwischen Grund- und Anregungszustand durch Messungen der Solvatochromie^[76,77].

Von Levine *et al.* wurde zur genauen Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeit das Verfahren der *Electric Field-Induced Second-Harmonic Generation*, kurz EFISHG, entwickelt^[78]. Hierbei wird eine Lösung der zu untersuchenden Substanz in ein elektrisches Feld gebracht und mit einem Laser durchstrahlt. Durch die Ausrichtung der dipolaren Moleküle im elektrischen Feld wird eine konstruktive Wechselwirkung der Moleküle mit dem elektromagnetischen Feld der Fundamentalwelle möglich. Im Experiment wird die Intensität des SHG-Signals relativ zur SHG-Intensität einer Referenzsubstanz, zumeist Quarz, gemessen. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes kommt es zu einem Prozeß dritter Ordnung. Die gemessene Intensität γ^0 dieses Prozesses für ein Molekül mit einem Dipolmoment μ parallel zur Molekülachse z im EFISHG-Experiment kann vereinfacht ausgedrückt werden durch:

$$\text{Gl. 12} \quad \gamma^0 = \gamma \frac{\mu_z \beta_z}{5kT}$$

γ : zweite Hyperpolarisierbarkeit; μ_z : Vektorpart des Dipolmoments parallel zur Molekülachse z ; β_z : Projektion des Hyperpolarisierbarkeitstensors auf die Diploachse z des Moleküls.

Bei dieser Meßtechnik ergeben sich daher einige Voraussetzungen zur Bestimmung von β :

⁷⁶ P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*, John Wiley & Sons, New York, **1991**.

⁷⁷ R. N. DeMertino, E. W. Choe, G. Khanarian, D. Hass, T. Leslie, G. Nelson, J. Stamatoff, D. Steutz, C. C. Teng, H. Yoon, in P. N. Prasad and D. R. Ulrich (Eds.), *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers*, Plenum, New York, **1988**, 169.

⁷⁸ B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 2666.

- Wegen des angelegten elektrischen Feldes können nur nichtleitende Lösungsmittel verwendet werden. Dies schließt ein, daß keine ionischen Verbindungen vermessen werden können.
- Da eine Ausrichtung der Moleküle im Feld nötig ist, müssen diese ein Dipolmoment besitzen.
- Zur Berechnung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β muß die zweite Hyperpolarisierbarkeit γ bekannt sein.
- Weiterhin muß das Dipolmoment des Moleküls gemessen werden.

Da die Bestimmung des Dipolmoments eines Moleküls aufwendig ist und zudem nur das Gesamtdipolmoment gemessen werden kann, wird häufig anstatt β bei EFISHG-Messungen das skalare Produkt aus Dipolmoment und Hyperpolarisierbarkeit $\mu_z\beta_z$ angegeben. Die hyper-Rayleigh-Streuung bietet demgegenüber andere Möglichkeiten.

4.1 Theorie zur hyper-Rayleigh-Streuung in Lösung

Bei der Rayleigh-Streuung handelt es sich um elastische Lichtstreuung an Molekülen. Hierbei werden die Moleküle durch ein elektromagnetisches Feld der Frequenz ω polarisiert. Die Polarisation des Moleküls führt bei Relaxation zu elektromagnetischer Strahlung gleicher Frequenz ν . Bei diesem Prozeß kann sich jedoch durch die translatorische Bewegung und Rotation des Moleküls die Richtung der elektromagnetischen Strahlung ändern.

Die hyper-Rayleigh-Streuung beinhaltet die anisotrope und anharmonische Streuung von Licht. Sie findet an anisotropen Molekülen statt, die eine oder mehrere Vorzugsrichtungen für die Polarisation besitzen (Abbildung 4.1).

Für einen in z-Richtung polarisierten Lichtstrahl in y-Richtung mit der Intensität I_z wird die Intensität der anharmonischen Streuung in x- und z-Richtung angegeben durch^[79]:

$$\text{Gl. 13} \quad \langle I_{2\omega} \rangle_x = \frac{1}{105} (6\beta_{zzz}^2 - 8\beta_{xxz}\beta_{zzz} + 40\beta_{xxz}^2) \cdot G(\mathbf{r}) I_z^2$$

$$\text{Gl. 14} \quad \langle I_{2\omega} \rangle_z = \frac{1}{105} (18\beta_{zzz}^2 + 28\beta_{xxz}\beta_{zzz} + 104\beta_{zzz}^2) \cdot G(\mathbf{r}) I_z^2$$

⁷⁹ K. Clays, A. Persoons, *Modern Nonlinear Optics, Part 3*, John Wiley & Sons, Inc. **1993**, 455-498.

Der Faktor $G(r)$ ist ein vom Energiefluß eines ausstrahlenden Dipols abhängiger Faktor, β_{xxz} und β_{zzz} sind unterschiedliche Tensorelemente des dreidimensionalen β -Tensors, die die Molekül-Dipolachse in z-Richtung beinhalten.

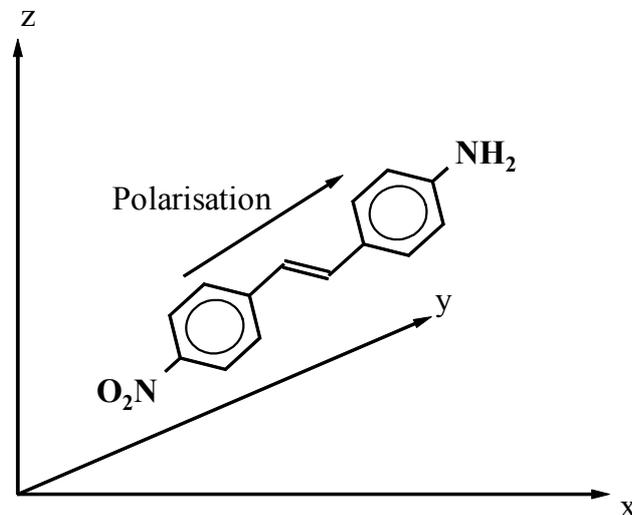


Abbildung 4.1: Polarisationsrichtung im anisotropen Molekül.

Wird anstatt eines Moleküls eine Vielzahl von Molekülen betrachtet, so würde im statischen Fall ohne Bewegung der Moleküle eine destruktive Interferenz des SHG-Streulichts im makroskopisch isotropen Medium eintreten (siehe auch Kapitel 1.1). Die lineare Lichtstreuung entsteht hauptsächlich durch die translatorische Bewegung der Moleküle und die dadurch entstehende Dichtefluktuation in kleinen Volumenelementen. Der Hauptgrund für die Streuung von SHG-Licht wird dagegen in einer Fluktuation der Orientierung der Moleküle gesehen^[80]. Da die anharmonische makroskopische Polarisation abhängig von der Anzahl der Teilchen ist, wird für die Intensität der in J-Richtung ($J = X$ oder Z) polarisierten SHG-Streuung dann folgende Abhängigkeit gefunden:

Gl. 15
$$I_J(2\omega) = gB_{JZZ}^2 I_Z^2$$

Der Faktor g gibt die Geometrie zwischen Streuwinkel und Detektionseinheit wieder und ist somit eine Gerätekonstante. Da die Polarisation eines dipolaren Moleküls entlang des Dipols bevorzugt ist, besitzt die Tensorkomponente entlang der charge-transfer Achse, β_{zzz} , den größten Anteil an der makroskopischen Suszeptibilität B_{JZZ} . Aus Gl. 15 wird dann für das im HRS-Experiment gemessene Signal $I(2\omega)$:

⁸⁰ T. Verbiest, E. Hendrickx, A. Persoons, K. Clays, *Proceedings of the SPIE* **1992**, 1775, 206.

Gl. 16
$$I(2\omega) = G_J B^2 I_z^2 = G_J \sum_s N_s \beta_{zzz,s}^2 I_z^2$$

N_s : Anzahl der Teilchen mit der molekularen Hyperpolarisierbarkeit $\beta_{zzz,s}$.

Der Faktor G_J beinhaltet g und alle Gerätefaktoren der Messung. Für eine Lösung einer NLO-aktiven Verbindung ergibt sich aus Gl. 16 mit N_L als Teilchenzahl des Lösungsmittels und N_S für die Anzahl an solvatisierten Molekülen:

Gl. 17
$$I(2\omega) = G_J (N_L \beta_{zzz,L}^2 + N_S \beta_{zzz,S}^2) \cdot I_z^2$$

Für die Relation von gemessenem SHG-Licht und der Intensität der eingestrahnten Fundamentalwelle ergibt sich somit eine quadratische Abhängigkeit, die durch die Konzentration (N_S) variiert werden kann (Abbildung 4.2).

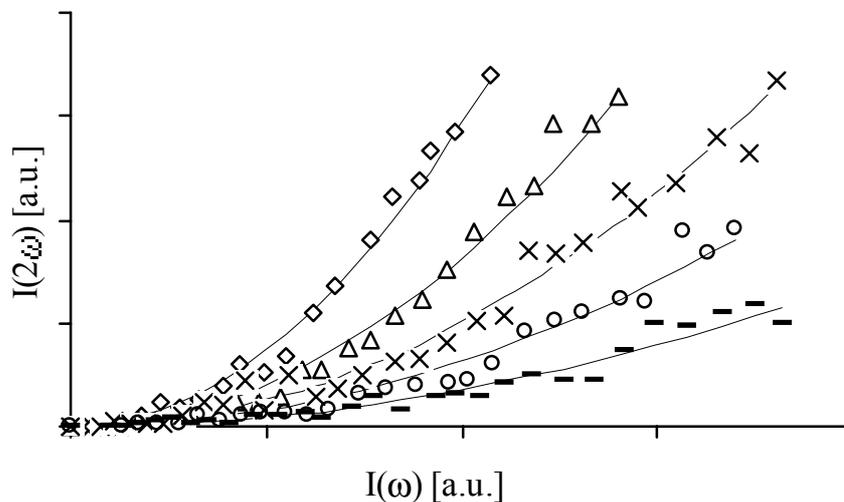


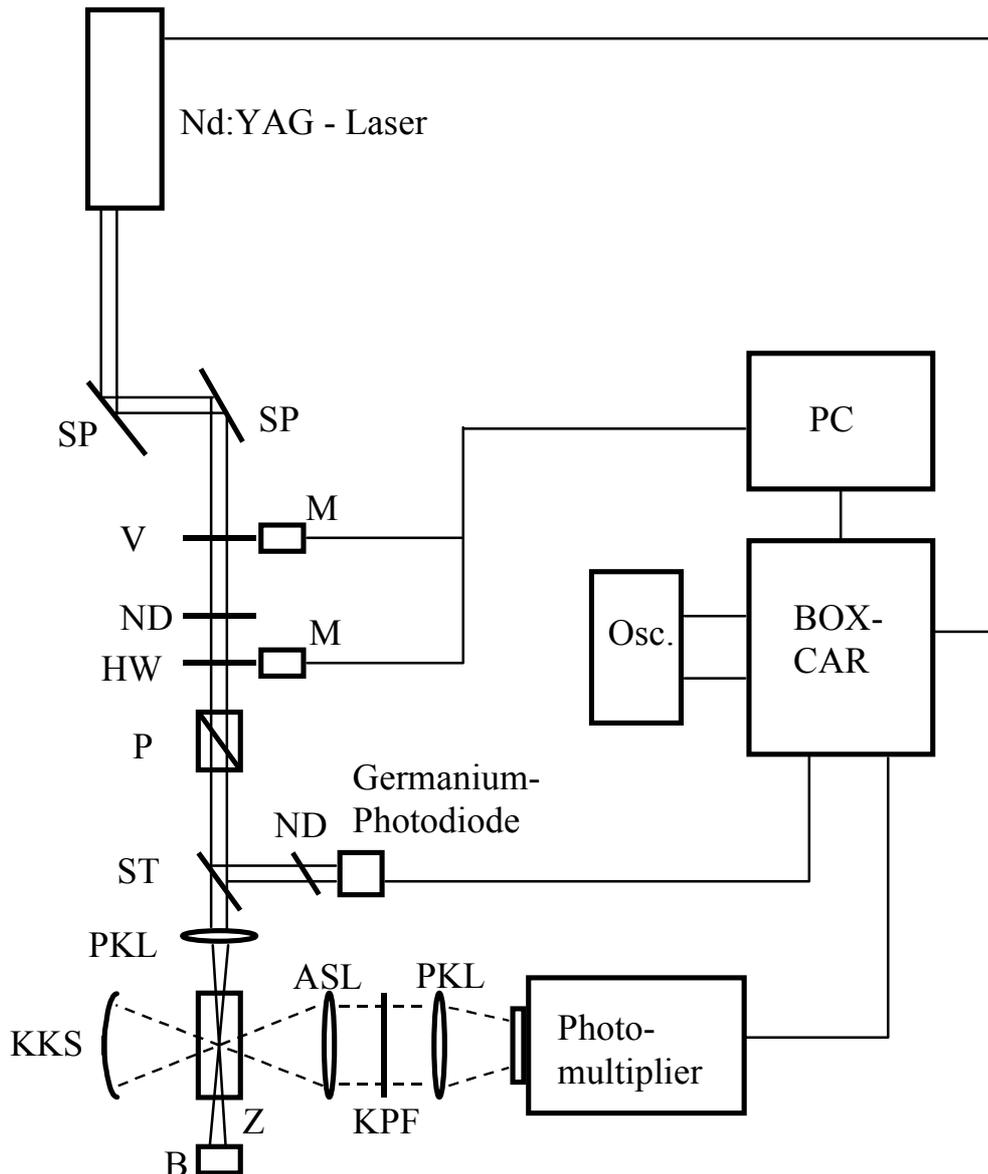
Abbildung 4.2: Quadratische Abhängigkeit der Intensität des SHG-Signals $I(2\omega)$ zur Intensität des eingestrahnten Lichtes $I(\omega)$ am Beispiel von p -NA in CH_2Cl_2 in verschiedenen Konzentrationen ($N_L = 0$ (-), 2.28 (o), 4.55 (x), 9.10 (Δ), 22.76 (\diamond) [10^{18}cm^{-3}]).

4.2 Experimenteller Aufbau und Funktion

Der Aufbau des hyper-Rayleigh-Streuungs-Experiments erfolgt entsprechend der Beschreibung von Persoons *et al.*^[81] (Abbildung 4.3). Als Laserquelle dient der Nd:YAG-Laser Infinity 40-100 der Firma Coherent. Er wird für die Messungen mit einer

⁸¹ K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, 63, 3285.

Pulsernergie von 100 mJ betrieben, um eine gute Puls zu Puls Stabilität zu erzielen. Die Pulsrate kann von 10 bis 100 Hz variiert werden, die Pulsdauer beträgt ca. 7 ns. Für die Messungen wurde eine Pulsrate von 20 Hz gewählt. Die Wellenlänge beträgt 1064 nm und besitzt vertikale Polarisation. Über zwei Spiegel [SP] werden ca. zehn Prozent der Ausgangsleistung in den HRS-Experimentaufbau geleitet. Ein vom Computer [PC] gesteuerter Verschuß [V] unterbricht den Strahlengang am Eingang und gewährleistet somit eine Nullpunktsbestimmung am Anfang der Messung.



ASL:Aspherische Linse; B: Beamstop; ST: Strahlteiler; KKS: Konkav-Spiegel; HW: Halbwellen-Platte; KPF: Kurzpass-Filter; M: Motor; SP: Spiegel; ND: Neutrale-Dichtefilter; Osc.: Oszilloskop; P: Polarisator; PC: Personalcomputer; PKL: Planconvex-Linse; V: Verschuß; Z: Zelle.

Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau des hyper-Rayleigh-Streuungs Experiments.

Der gesamte HRS-Aufbau befindet sich unter einer Kunststoffabdeckung, um den lichtsensitiven Photomultiplier zu schützen und die Hintergrundstrahlung so gering wie möglich zu halten. Der Strahlengang des Streulichts wird zusätzlich durch ein schwarzes Tuch abgedeckt um innerhalb der Kunststoffabdeckung Streustrahlungen in den Strahlengang zu minimieren.

Die Intensität der Fundamentalstrahlung wird durch die Kombination einer Halbwellen-Platte [HW] mit einem Polarisator [P] geregelt. Die Halbwellen-Platte dreht je nach Stellung die Polarisationssebene der Fundamentalwelle. Eine 45°-Drehung der HW-Platte bewirkt eine Drehung der Polarisationssebene um 90°. Der PC steuert den Motor, der die HW-Platte stufenweise dreht. Der Polarisator ist nur für vertikal polarisiertes Licht durchlässig und lässt somit nur den von der Stellung der HW-Platte abhängigen vertikalen Anteil des polarisierten Lichts durch. Auf diese Weise wird die Intensität des Lichts stufenweise geregelt. Durch einen Strahlteiler [ST] wird ein konstanter Bruchteil dieser Strahlung auf eine schnelle Photodiode (Germanium-PD) reflektiert. Hierdurch wird die Intensität der Fundamentalstrahlung relativ gemessen. Der Hauptteil des Strahls wird durch eine Planokonvex-Linse [PKL] in die Messzelle [Z] fokussiert. Ein Kollektorsystem aus einem Konkav-Spiegel [KKS], einer aspherischen Linse [ASL] und einer Planokonvex-Linse stellt sicher, dass die senkrecht zur Einstrahlrichtung der Fundamentalwelle austretende Streustrahlung auf die aktive Schicht des Photomultiplier fokussiert wird. Um die Streustrahlung der Fundamentalwelle herauszufiltern, wird ein Kurzpass-Filter [KPF] in den Strahlengang eingebaut. Am Photomultipliereingang befindet sich ein auswechselbarer Interferenzfilter [IF] mit einer Transmission von 532 +/-1 nm.

Ein Boxcar-Averager (gated-integrator) dient zur Synchronisation von Laserausgangspuls und der Messung der Streuintensität (Photomultiplier) sowie der Intensität der Fundamentalwelle (Photodiode). Mittels eines Oszilloskops wird ein 10 ns weites Messfenster so gelegt, daß sowohl die Einstrahlung des Laserpulses, als auch die Messung der frequenzverdoppelten Streustrahlung innerhalb dieses Fensters liegen. Die Auswertung der Daten erfolgt am PC durch ein Steuerprogramm^[82]. Für einen Datenpunkt werden über 150 Pulse gleicher Intensität integriert. Das Programm trägt die Intensitäten der Erregerpulse gegen die gemessenen Streulichtintensitäten des frequenzverdoppelten Lichts auf und berechnet eine ideale Kurve quadratischer Abhängigkeit nach:

⁸² Andre Scheelen 1989, KU-Leuven, update 1990 durch Koen Clays, KU-Leuven.

Gl. 18
$$I(2\omega) = b \cdot I_Z^2$$

$I(2\omega)$: Intensität der Frequenzverdoppelten Strahlung; I_Z^2 : Quadrat der Intensität der Fundamentalwelle.

Sie dient der Abschätzung der Güte einer Messung. Es handelt sich dabei nur um relative, nicht um absolute Intensitäten. Der Quotient b aus $I(2\omega)/I^2(\omega)$ wird zur weiteren Berechnung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β vom Programm ermittelt.

4.3 Auswertung der Meßdaten aus dem HRS-Experiment

Nach Gl. 17 besitzt der Quotient aus $I(2\omega)/I_Z^2$ eine lineare Abhängigkeit zur Teilchenzahl N_S (Abbildung 4.4).

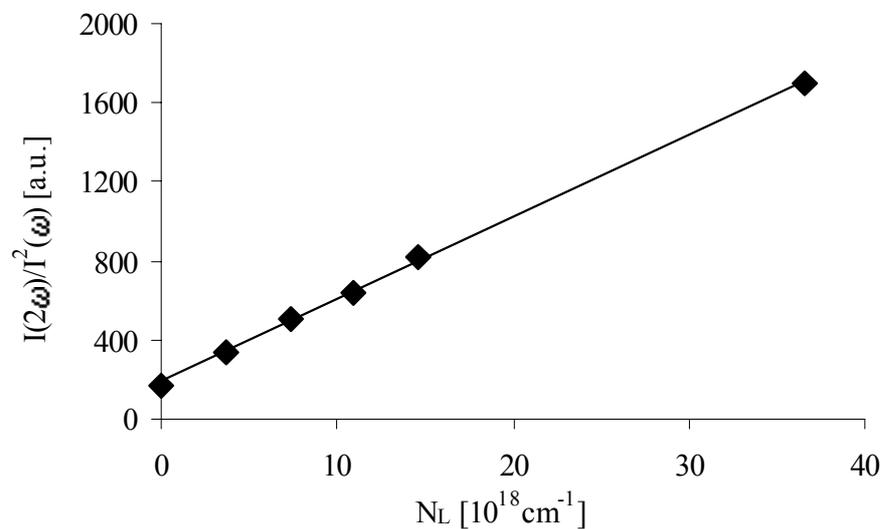


Abbildung 4.4: Lineare Abhängigkeit des quadratischen Koeffizienten $b = I(2\omega)/I^2$ zur Teilchenzahl N_S für p -NA in CH_2Cl_2 .

Eine Auftragung des nach Kapitel 4.2 gemessenen Quotienten b gegen die Teilchenzahl ergibt nach Gl. 19:

Gl. 19
$$b = \frac{I(2\omega)}{I_Z^2} = G_J N_L \beta_L^2 + G_J N_S \beta_S^2$$

für die Steigung m und den Achsenabschnitt a :

Gl. 20
$$m = G_J \beta_S^2 \quad a = G_J N_L \beta_L^2$$

Zur Berechnung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β_S der zu vermessenden Substanz aus der Steigung m und dem Achsenabschnitt a gibt es unterschiedliche Methoden:

i. Interne Referenzmethode

Für die interne Referenzmethode wird die erste Hyperpolarisierbarkeit des Lösungsmittels vorausgesetzt. Bei bekanntem β_L ergibt sich aus Gl. 20 für die erste Hyperpolarisierbarkeit β_S der gelösten Substanz:

$$\text{Gl. 21} \quad \beta_S = \sqrt{\frac{m}{a} N_L \beta_L^2}$$

Die Teilchenzahl N_L der Lösungsmittelmoleküle wird dabei aus der Dichte des Lösungsmittels berechnet. Diese Methode besitzt einen entscheidenden Nachteil darin, daß die Hyperpolarisierbarkeiten β_L des Lösungsmittels meist nur sehr gering sind, ihre genaue Bestimmung also bereits eine große Fehlerquelle darstellt. Desweiteren wird durch die Anpassung der gewonnenen Daten an eine Gerade nach der Methode der kleinsten Quadrate der gemessene Wert für das Lösungsmittel unterrepräsentiert, wenn die Daten für die gemessene Substanz wesentlich größer sind als die des Lösungsmittels. Hierbei kann der berechnete Achsenabschnitt stark variieren und teilweise in den negativen Bereich gelangen. Dadurch werden erhebliche Fehler in der Berechnung von β_S möglich. Eine Umgehung dieses Problems liefert ii..

ii. Normalisierte interne Referenzmethode^[83]

Die Intensität $I_S(2\omega)$ einer Konzentrationsreihe von S wird gegen die Intensität $I_L(2\omega)$ des Lösungsmittels normalisiert. Aus Gl. 17 wird dann:

$$\text{Gl. 22} \quad \frac{I(2\omega)_{S+L}}{I(2\omega)_L} = 1 + \frac{N_S \beta_S^2}{N_L \beta_L^2}$$

Die Auftragung der normalisierten Intensität des SHG-Signals gegen N_S ergibt als Achsenabschnitt 1 und aus der Steigung kann bei bekanntem β_L entsprechend i. die Hyperpolarisierbarkeit β_S berechnet werden.

iii. Externe Referenzmethode

Bei der externen Referenzmethode wird zusätzlich zur zu untersuchenden Substanz eine Konzentrationsreihe einer Referenzsubstanz R mit bekannter Hyperpolarisierbarkeit

⁸³ S. Stadler, G. Bourhill, C. Bräuchle, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6927.

vermessen. Bei bekanntem β_R -Wert folgt dann für die Bestimmung von β_S aus den Steigungen M der Referenzsubstanz und m der zu bestimmenden Substanz:

$$\text{Gl. 23} \quad \beta_S = \sqrt{\frac{m}{M}} \beta_R^2$$

Durch diese Methode wird der Gerätefaktor G_J aus der Berechnung vollständig eliminiert. Als häufigste Referenzsubstanz wird *p*-NA verwendet. Zum einen ist *p*-NA eine recht stabile Substanz mit einer hohen optischen Transparenz im sichtbaren Spektrum und zum anderen wurde deren Hyperpolarisierbarkeit bereits in vielen unterschiedlichen Lösungsmitteln untersucht und bestimmt (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Erste Hyperpolarisierbarkeit β der Referenzsubstanz *p*-Nitroanilin in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen mit HRS und EFISHG.

	λ_{\max} [nm]	ϵ	$\beta_{\text{HRS}}^{\text{a)}$ [10^{-30} esu]	$\beta_{\text{EFISHG}}^{\text{b)}$ [10^{-30} esu]
CHCl ₃	348	4.81 ^{c)}	16.8 ^{f)}	16.8 ^{h)} / 23 ⁱ⁾
CH ₂ Cl ₂	350	7.77 ^{c)}	21.6 ^{g)}	16.9 ^{h)}
1,4-Dioxan	354	2.21 ^{c)}	16.9 ^{g)}	16.3 ^{h)} / 16.9 ^{j)}
THF	362	7.58 ^{d)}	19.9 ^{f)}	21.4 ^{h)}
MeCN	366	37.5 ^{d)}	23.3 ^{f)}	29.2 ^{h)}
Aceton	368	20.7 ^{c)}		25.9 ^{h)}
MeOH	370	32.63 ^{d)}	22.4 ^{f)}	32.0 ^{h)} / 34.5 ^{k)}
MeNO ₂	370	37.45 ^{e)}	34.6 ^{e)}	
DMF	382	36.71 ^{d)}	26.6 ^{f)}	30.0 ^{h)}
NMP	386	32.0 ^{d)}		38.4 ^{h)}

a) aus HRS-Messungen; b) aus EFISHG-Messungen; c) Ref.[84]; d) Ref.[85]; e) Ref.[86]; f) Ref.[87]; g) Ref.[88]; h) Ref.[89]; i) Ref.[90]; j) Ref.[91]; k) Ref.[92].

⁸⁴ J. A. Dean, *Handbook of organic chemistry*, McGraw-Hill, New York, **1987**.

⁸⁵ D. R. Lide, ed., *Handbook of chemistry and physics*, 71st Ed., CRC Press, Boca Raton, **1990**.

⁸⁶ T. Verbiest, K. Clays, C. Samyn, J. Wolff, D. Reinhoudt, A. Persoons, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9320.

⁸⁷ T. Kodaira, A. Watanabe, O. Ito, M. Matsuda, K. Clays, A. Persoons, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3039.

⁸⁸ C. Dehu, F. Meyers, E. Hendrickx, K. Clays, A. Persoons, S. R. Marder, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10127.

⁸⁹ M. Stähelin, D. M. Burland, J. E. Rice, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 245.

Tabelle 4.1 zeigt, daß aus den verschiedenen Meßmethoden HRS und EFISHG unterschiedliche Werte für β erhalten werden. Aufgrund der unterschiedlichen Meßtechnik sind die aus EFISHG-Messungen erhaltenen Daten nicht direkt vergleichbar zu Daten aus HRS-Messungen. So wird im EFISHG-Experiment nur eine Tensorkomponente, für eindimensionale D-A-Systeme zumeist entlang der Dipolachse des Moleküls, gemessen, wohingegen im HRS-Experiment die Summe mehrerer Tensorkomponenten (β_{xxz} , β_{zzz}) bestimmt wird^[93].

Im HRS-Experiment wird zudem das Quadrat der Hyperpolarisierbarkeit β_S bestimmt. Aus diesem Grund kann anhand der HRS-Messung im Gegensatz zu EFISHG-Experimenten kein Vorzeichen für β angegeben werden. Im HRS-Experiment treten jedoch noch andere Probleme auf, die im Folgenden näher ausgeführt werden sollen.

4.4 Absorption vs. Resonanzverstärkung

Die aus dem Zwei-Niveau-Modell abgeleitete Gleichung (Gl. 10) zur Beschreibung der Hyperpolarisierbarkeit besitzt zwei Terme. Der erste Term gibt die statische Hyperpolarisierbarkeit β_0 wieder, während der zweite Term die Dispersion der Hyperpolarisierbarkeit beschreibt.

$$\text{Gl. 24} \quad \beta = \beta_0 \frac{\omega_{eg}}{(\omega_{eg}^2 - \omega^2)(\omega_{eg}^2 - 4\omega^2)}$$

Wenn die Erregerfrequenz ω des eingestrahlt Lichts oder die doppelte Frequenz 2ω nahe der Frequenz des CT-Übergangs ω_{eg} des Moleküls liegt, erfährt das System eine Resonanzverstärkung der Hyperpolarisierbarkeit. Für Messungen hat dies zwei konträre Konsequenzen:

- Durch die Resonanzverstärkung werden auch bei geringen statischen Hyperpolarisierbarkeiten SHG-Signale im Experiment gemessen.
- Bei zu hoher Absorption im Bereich des SHG-Signals wird dieses stark abgeschwächt. Durch geeignete Wahl einer geringeren Konzentration kann das Ausmaß der

⁹⁰ K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Letters* **1991**, 66, 2980.

⁹¹ C. C. Teng, A. F. Garito, *Phys. Rev. B* **1983**, 28, 6766.

⁹² J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664.

⁹³ K. Clays, E. Hendrickx, T. Verbiest, A. Persoons, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 643.

Absorption verringert werden. Für Verbindungen mit sehr kleinen β_0 -Werten kann eine Konzentrationsverringerng allerdings dazu führen, daß kein signifikantes Signal mehr gemessen wird.

Diese beiden konkurrierenden Effekte haben häufig zur Folge, daß durch zunehmende Absorption bei höheren Konzentrationen keine lineare Abhängigkeit des Quotienten $I(2\omega)/I(\omega)^2$ zur Teilchenzahl N_S berechnet werden kann. Die Abschwächung des SHG-Signals kann nach Persoons *et al.* durch eine Modifikation von Gl. 17 berücksichtigt werden^[79,80].

$$\text{Gl. 25} \quad I(2\omega) = G_J (N_L \beta_{zzz,L}^2 + N_S \beta_{zzz,S}^2) \cdot e^{-\epsilon(2\omega) \cdot l \cdot N_S} I_\omega^2$$

$\epsilon(2\omega)$: Extinktionskoeffizient der Verbindung S bei der Frequenz 2ω ; l : effektive optische Weglänge des SHG-Lichts durch die Lösung.

Durch die Anpassung der Daten für den quadratischen Quotienten $b = I(2\omega)/I^2(\omega)$ gegen die Teilchenzahl N_S mittels einer nichtlinearen Regression der drei Parameter $a = G_J N_L \beta_L^2$, $m = G_J b_S^2$ und $n = \epsilon(2\omega) \cdot l$ kann die Steigung m für den absorptionsfreien Fall ($\epsilon(2\omega) = 0$) berechnet werden (Abbildung 4.5).

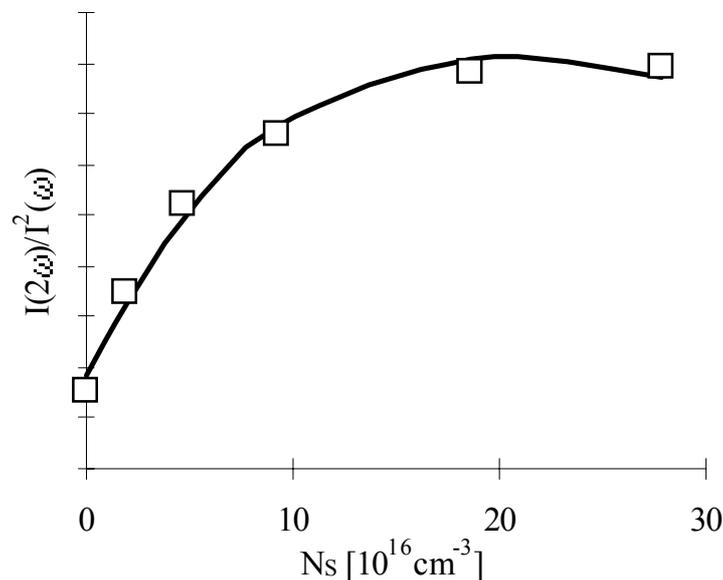


Abbildung 4.5: Quadratischer Koeffizient $b = I(2\omega)/I^2(\omega)$ gegen Teilchenzahl N_S für Verbindung 7 in CH_2Cl_2 . Durchgezogene Linie: Angepasste Daten nach Gl. 25^[94].

⁹⁴ Anpassung mit SigmaPlot[®] Vers. 3.06, Jandel Corporation; nichtlineare Regression nach: $f = (a + b \cdot x) \cdot 10^{-c \cdot x}$: f wird angepaßt an y mit $x = N_S$; $y = \text{quadrat. Koeffizient } I(2\omega)/I^2(\omega)$.

4.5 Multi-Photon-Absorptions-Fluoreszenz

Die Generierung der zweiten harmonischen Frequenz ist ein instantaner Prozeß, in dem durch Aufnahme der Energie zweier Photonen ein CT-Prozeß initiiert wird. Dieser CT ist jedoch nicht stabil, so daß eine sofortige Relaxation des Systems unter Abgabe eines Photons mit der Frequenz 2ω erfolgt. Die Aufnahme von n Photonen der Frequenz ω kann dann zur Emittierung eines Photons der Frequenz $n \cdot \omega$ führen.

Dieser Prozeß wird durch die Nähe eines realen CT-Zustands verstärkt (Abbildung 4.6). Je enger beide Zustände benachbart sind, desto wahrscheinlicher wird die Besetzung des realen Zustands mit einer endlichen Lebensdauer. Die Relaxation in unterschiedliche Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands kann dann zur Emission von Photonen unterschiedlicher Wellenlänge führen.

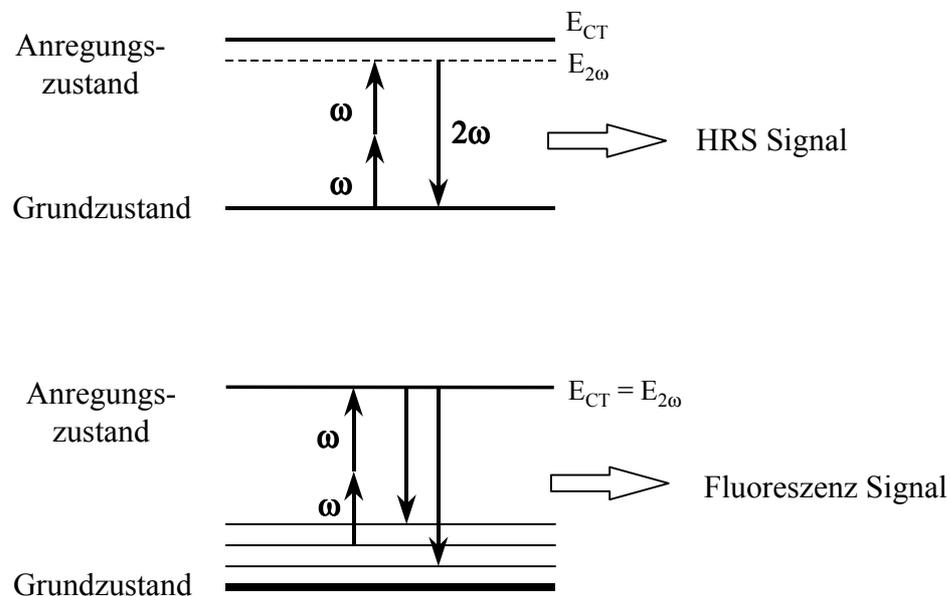


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung zur Entstehung höherer harmonischer Frequenzen und Multi-Photon-Fluoreszenz.

Während bei EFISHG-Messungen das Auftreten von Multi-Photon-Absorptions-Fluoreszenz (MPF) aufgrund des Meßverfahrens keine Rolle spielt, kann es im HRS-Experiment zu einer Überlagerung des MPF- mit dem SHG-Signal kommen und dessen Intensität enorm steigern. Überlagerungen im Bereich des SHG können vor allem durch Emissionen auftreten, die auf eine Drei-Photonen-Absorptions- und einer Zwei-Photonen-Absorptions (TPA)-Fluoreszenz zurückzuführen sind. Erstere liefert einen kubischen Anteil an der Intensität des Streulichts und kann gegebenenfalls daran erkannt werden. Der TPA-Prozeß hat dagegen eine quadratische Abhängigkeit zur eingestrahnten Intensität $I(\omega)$.

Um diesen Effekt sichtbar zu machen müßte also ein Fluoreszenzspektrum im HRS-Experiment aufgenommen werden. Jenneskens *et al.* konnten z.B. für das organische Molekül *p*-Dimethylamino-Nitrostilben (DANS) durch die Aufnahme eines TPA-Fluoreszenzspektrums zeigen, daß dessen lineares Fluoreszenzspektrum durch ein TPA-Prozeß bei hohen Energiedichten erzeugt wird^[95]. Die Besetzung realer Niveaus durch nichtlineare Absorptionsprozesse ist also grundsätzlich möglich und geschieht bei hohen Energiedichten, wie sie auch im HRS-Experiment auftreten.

4.5.1 Fluoreszenzdetektion

Zur Detektion eventuell auftretender Fluoreszenz in den HRS-Experimenten erweiterten wir eine Methode, die bereits von Bräuchle *et al.* benutzt wurde, um die spektrale Reinheit des SHG-Signals im HRS-Experiment zu untersuchen^[83]. Hierzu wird das Experiment mit Interferenzfiltern unterschiedlicher Transmission am Eingang des Photomultipliers durchgeführt (Abbildung 4.7).

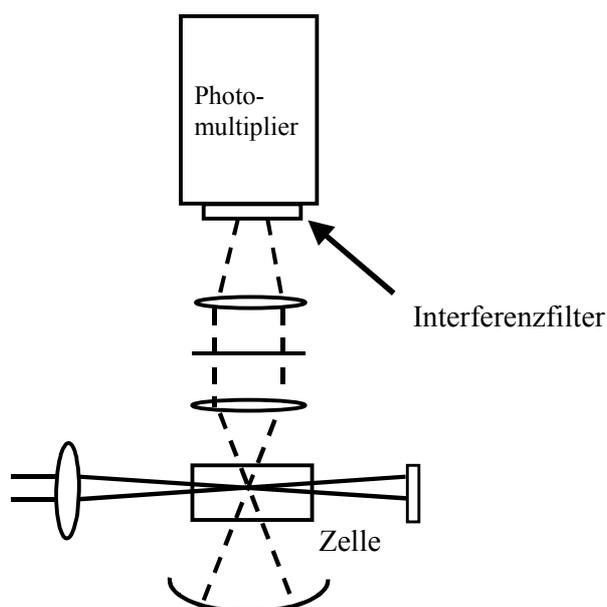


Abbildung 4.7: Variation der Interferenzfilter am Eingang des Photomultipliers; Transmission der verwendeten Filter: 400, 450, 500, 532, 560, 600, 650, 700 und 750 nm.

Bei genügender Anzahl an Filtern kann eine Art Emissionsspektrum erzeugt werden. Wenn keine Fluoreszenz eintritt, wird im idealen Fall lediglich Streuintensität mit einem Filter

⁹⁵ M. C. Flipse, R. de Jonge, R. W. Woudenberg, A. W. Marsman, C. A. van Walree, L. W. Jenneskens, *Chem. Phys. Letters* **1995**, 245, 297.

der Transmission $\lambda(2\omega)$ gemessen. Für die als nicht fluoreszierend bekannte Referenzverbindung *p*-NA wird ein entsprechendes Verhalten bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 1064$ nm gefunden (siehe Abbildung 4.8).

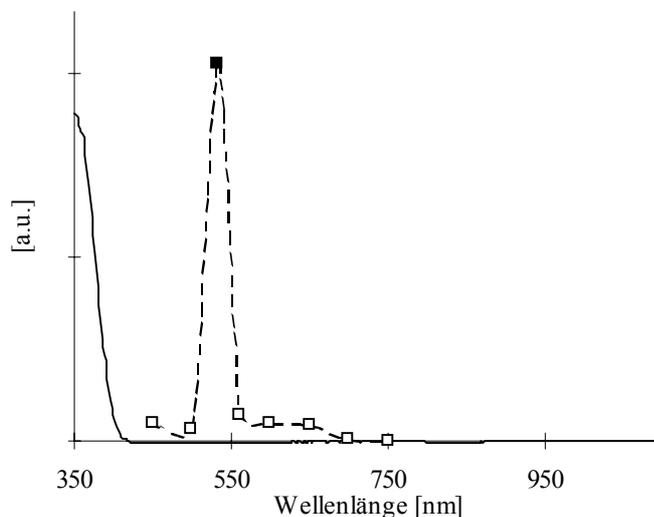


Abbildung 4.8: Absorptions- (durchgezogen) und Emissionsspektrum (strichliert) von *p*-NA in CH₂Cl₂; Quadrate: Filtertransmissionen, gefülltes Quadrat: 532 nm Filter.

Aufgrund der starken Absorptionen vieler metallorganischer Verbindungen im sichtbaren Bereich ist der Vergleich des gewonnenen nichtlinearen Emissions- mit dem linearen Absorptionsspektrum der Verbindung unerlässlich, um eine genaue Interpretation zu gewährleisten. Durch starke Absorption z.B. im Bereich von $\lambda(2\omega)$ kann die dort gemessene Intensität gegenüber anderen Wellenlängen so stark vermindert werden, daß eine Aussage über die Fluoreszenzeigenschaften der Verbindungen nicht gemacht werden können.

Als Beispiel sind in Abbildung 4.9 die Absorptions- und Emissionsbanden von verschiedenen Ferrocenyl-Sesquifulvalenverbindungen abgebildet. Während die direkt gekoppelte Verbindung **9** das Emissionsmaximum im 532 nm Filter zeigt, wandert das Maximum für die ethylenverbrückte Verbindung nach 560 nm. Die Verlängerung des π -Systems durch Thiophengruppen führt zu einer weiteren bathochromen Verschiebung nach 600 nm (Thiophenbrücke) und 700 nm (Bithiophenbrücke).

Die Breite der Emissionsbande für **9** zeigt, daß Fluoreszenz vorhanden ist, deren Maximum relativ nahe 532 nm liegt. Eine bessere Auflösung des Spektrums durch einen Monochromator würde hier genauere Daten liefern. Die Intensität des HRS-Signals wird zunehmend durch die bathochrome Verschiebung der LA-CT-Absorption geschluckt. Im

Falle des Bithiophens liegt das Maximum der Absorption bereits bei 618 nm, weshalb das HRS-Signal im Emissionsspektrum zu erkennen ist.

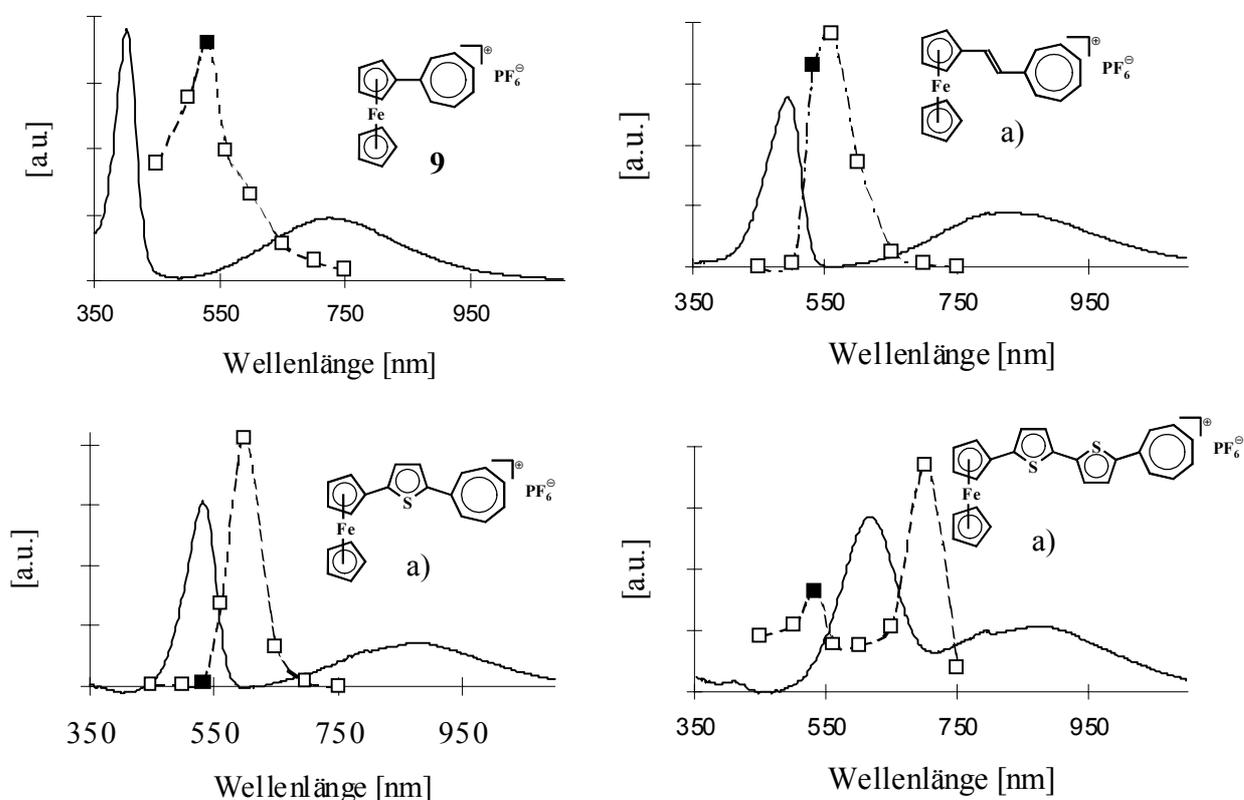


Abbildung 4.9: Absorptions- (durchgezogen) und Emissionsspektren (strichliert) für verschiedene Ferrocenylsesquifulvalen-Komplexe; a) siehe Ref. [15]; Quadrate: Filtertransmissionen, gefülltes Quadrat: 532 nm Filter.

Die gleichzeitige Verschiebung von LA-CT-Absorptionsbande und Emissionsmaximum zu längeren Wellenlängen ließ vermuten, daß der LA-CT-Übergang für die Fluoreszenz verantwortlich ist. Daß es sich hierbei ausschließlich um eine Mehr-Photonen-Absorptions-Fluoreszenz handelt, hat eine Fluoreszenzmessung mit Anregungswellenlängen nahe der LA-CT-Maxima gezeigt. Es konnte dabei keine Fluoreszenz nachgewiesen werden. Eine Ursache für die TPA könnte daher ein Übergang in der Nähe des LA-CT-Übergangs sein, dessen Anregung aufgrund des Lapport-Verbots nicht erlaubt ist. Für Zwei- oder Mehr-Photonen Anregungen gelten diese Verbote nicht.

Sämtliche untersuchte Ruthenocenylverbindungen des Sesquifulvalen zeigen im Gegensatz zu ihren Ferrocenylderivaten keine Fluoreszenz (Abbildung 4.10). Einige bimetallische Ferrocenverbindungen wie z.B. **13** und **15** zeigen jedoch ebenfalls keine Fluoreszenz

(Abbildung 4.11). Eventuell liegt dies daran, daß in diesen Verbindungen die LA-CT-Absorptionsbande im Vergleich zu 532 nm relativ weit hypsochrom entfernt ist.

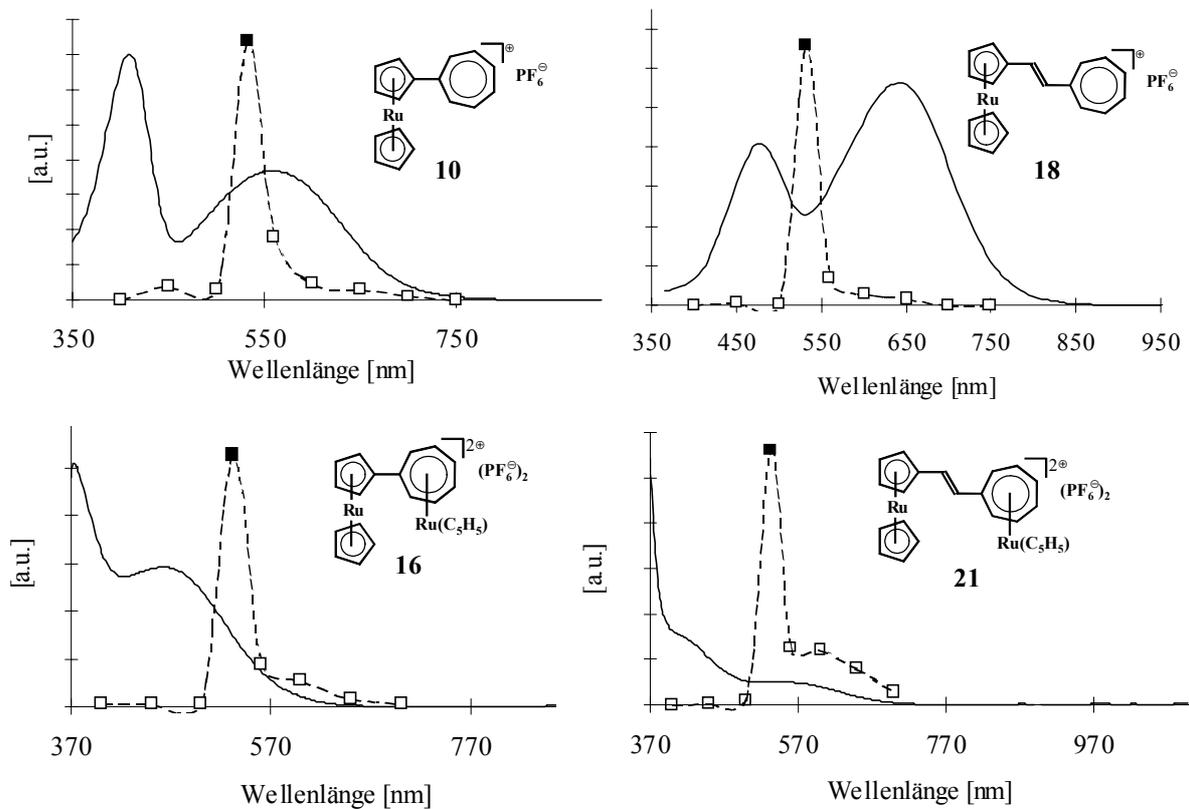


Abbildung 4.10: Absorptions- (durchgezogen) und Emissionsspektren (strichliert) für verschiedene Ruthenocenylsesquifulvalen-Komplexe; Quadrate: Filtertransmissionen, gefülltes Quadrat: 532 nm Filter.

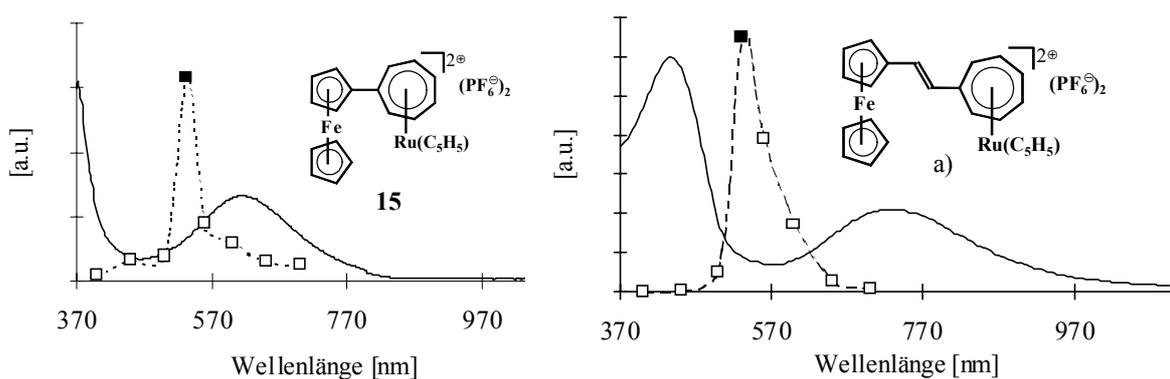


Abbildung 4.11: Absorptions- (durchgezogen) und Emissionsspektren (strichliert) für verschiedene bimetalliche Sesquifulvalenkomplexe; a) siehe Ref.[15]; Quadrate: Filtertransmissionen, gefülltes Quadrat: 532 nm Filter.

4.5.2 Meßtechniken zur Bestimmung der Hyperpolarisierbarkeit β bei auftretender Fluoreszenz

Um Bestimmungen der Hyperpolarisierbarkeit β trotz auftretender Fluoreszenz durchführen zu können, wurden verschiedene Methoden entwickelt. Song *et al.* und andere ersetzten den Interferenzfilter am Eingang des Photomultipliers durch einen Monochromator und waren somit in der Lage ein Emissionsspektrum aufzunehmen, das sowohl eine breite Fluoreszenzbande als auch das darüberliegende scharfe HRS-Signal zeigt^[96]. Die Intensität der Fluoreszenzbande wird rechnerisch eliminiert und so ein fluoreszenzbereinigter Wert für die Intensität des HRS-Signals erhalten. Um genaue Werte erhalten zu können müssen jedoch einige zeitraubende Kalibrierungen vorgenommen werden.

Die Nutzung von Femtosekunden Lasern ermöglicht eine andere Art der Dekonvolution von HRS- und Fluoreszenzsignal. Da Fluoreszenzen eine Lebensdauer im Nanosekundenbereich besitzen, SHG jedoch ein instantaner Prozeß ist, wird es möglich, durch die geringe Pulsdauer (ca. 80 fs) eine Unterscheidung im Antwortsignal zwischen HRS- und Fluoreszenzsignal zu treffen^[97]. Hierbei reicht eine elektronische Auflösung des Signals in Pikosekunden, was derzeit nur durch microchannel plate (MCP) Photomultiplier möglich ist.

Persoons *et al.* änderten die Zeitauflösung im HRS-Experiment in eine Frequenzauflösung^[98]. In einem hochfrequenten Wechselfeld erfährt die Amplitude der Fluoreszenz aufgrund ihrer längeren Lebensdauer eine Phasenverschiebung ϕ zur Amplitude der Erregerwelle und des HRS-Signals, das Phasengleich mit der Erregerwelle ist (Abbildung 4.12).

Im Frequenzbereich von einigen Hundert MHz wird die Phase der Fluoreszenz vollständig aus der Phase des HRS-Signals verschoben. Eine entsprechende frequenz aufgelöste Messung erfaßt dann nur noch die Amplitude des HRS-Signals. Diese Demodulation kann durch die hochfrequente Strahlung eines Femtosekunden Lasers erreicht werden. Ein Ti^{3+} :Saphir Femtosekunden Laser arbeitet bereits mit einer Frequenz von 80 MHz.

⁹⁶ N. W. Song, T.-I. Kang, S. C. Jeoung, S.-J. Jeon, B. R. Cho, D. Kim, *Chem. Phys. Letters* **1996**, 261, 307; O. K. Song, J. N. Woodford, C. H. Wang, *J. Phys. Chem A* **1997**, 101, 3222.

⁹⁷ O. F. J. Noordman, N. F. van Hulst, *Chem. Phys. Letters* **1996**, 253, 145.

⁹⁸ G. Olbrechts, R. Strobbe, K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, 69, 2233.

Aufgrund der extrem kurzen Pulsdauer besitzt ein Femtosekundenpuls nach der Heisenberg'schen Unschärferelation eine große Anzahl an höheren harmonischen Frequenzen der Fundamentalfrequenz von hier 80 MHz. Aus der Fourier Transformation eines Femtosekundenpulses werden mit Abnehmender Intensität nach einer Gauss'schen Verteilung ein Spektrum von höheren Frequenzen erhalten, die bis in den GHz-Bereich reichen. Eine Limitierung für das HRS-Experiment erfolgt nur durch die stark abnehmende Intensität mit zunehmender Frequenz. Durch einen entsprechenden instrumentellen Aufbau kann die Messung auf eine gezielte Frequenz eingestellt werden. Die so gemessenen Werte für β können gegen die Meßfrequenz aufgetragen und auf einen vollständig demodulierten Wert extrapoliert werden (Abbildung 4.13).

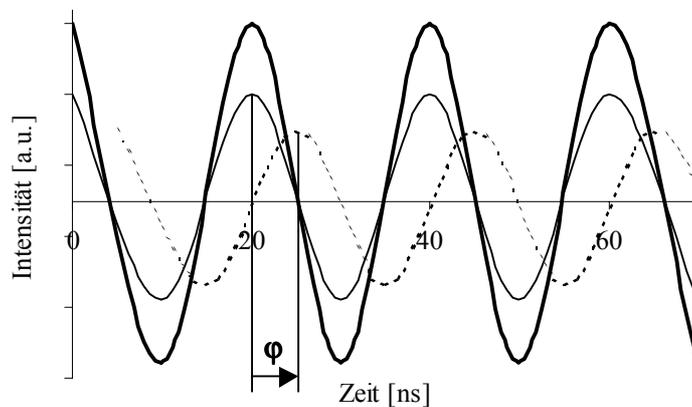


Abbildung 4.12: Phasenverschiebung ϕ der Fluoreszenz (gestrichelte Linie) zum HRS-Signal (dünne Linie) im Hochfrequenzfeld der Erregerwelle (dicke Linie).

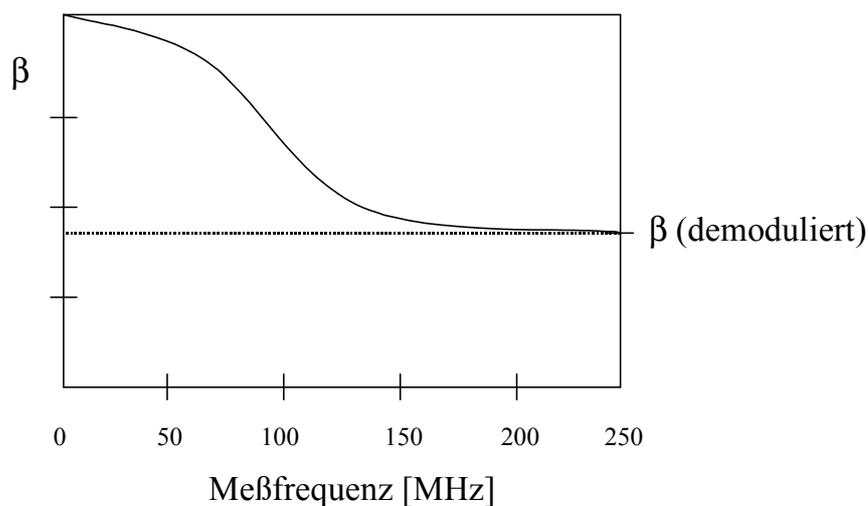


Abbildung 4.13: Demodulierung von β bei hohen Meßfrequenzen; gestrichelte Linie: demodulierter β -Wert.

Die Femtosekunden Technik besitzt neben diesen Meßmethoden noch andere Vorteile gegenüber dem Gebrauch von Nanosekundenlasern. Durch ihre kurze Pulsdauer werden trotz enormer Peakintensitäten keine dielektrischen Zusammenbrüche im Fokus des Fundamentalstrahls erreicht. Diese führen bei Nanosekundenlasern zur Emittierung eines Breitbandspektrums und verfälschen damit die gemessenen Signalintensitäten.

Ein großer Nachteil ist jedoch derzeit noch, daß die möglichen Laser in Wellenlängenbereichen um 800 nm arbeiten. Dies schließt Messungen von Verbindungen, die in diesem Bereich stark absorbieren, aus. Die Nutzung von optischen parametrischen Oszillatoren (OPO) zur Generierung längerer Erregerwellen ermöglicht die Erzeugung von Wellenlängen im IR-Bereich. Ihr Nachteil ist der hohe Verlust an Intensität, der gerade im Bereich der Demodulationstechnik die nutzbaren Frequenzen limitiert.

4.5.3 HRS-Messungen bei großen Wellenlängen

Wird die Anregungswellenlänge weit genug von der für die Fluoreszenz verantwortlichen Absorption entfernt, wird die Wahrscheinlichkeit für die Population des Zustands, aus dem die Fluoreszenz erfolgt, sehr gering^[83]. Die Nutzung einer langwelligen Erregerlinie kann weitere Vorteile mit sich bringen, wenn die zu untersuchende Verbindung eine hohe Absorption im sichtbaren Bereich besitzt. Zum einen wird die Absorption durch die bathochrome Verschiebung des SHG-Signals verringert. Wenn die Absorptionsbande gleichzeitig die für den NLO-Effekt verantwortliche CT-Bande ist, wird zudem die Resonanzverstärkung nach Gl. 21 gesenkt. Das ist besonders wichtig, wenn die Absorption sehr nahe 2ω liegt, da in diesem Falle das Zwei-Niveau-Modell nur sehr unzureichend eine Berechnung der statischen Hyperpolarisierbarkeit β_0 zuläßt (siehe Kapitel 2).

In der Lasertechnik gibt es zur Erzeugung längerer Wellen aus einer gegebenen Fundamentalwelle eines Lasers zwei Methoden. Farbstofflaser benutzen organische Chromophore in zumeist methanolischer Lösung, die in einem Jetstrahl mit hoher Geschwindigkeit durch den Laserstrahl geschickt werden. Die Chromophore erfahren dabei eine Anregung, die sie in Form einer oder mehrerer spezifischer Wellenlängen kohärent emittieren. Die Chromophore altern durch diesen Prozeß schnell und müssen daher regelmäßig ersetzt werden. Zudem ist ihre hohe Toxizität ein Problem.

In jüngerer Zeit wurde eine Technik entwickelt, die eine Umkehrung des SHG-Effekts darstellt und geeignet ist, Wellenlängen von über 2000 nm zu generieren. Die sogenannte

optische parametrische Oszillation (OPO) wurde von Bräuchle *et al.* verwendet um HRS-Messungen bei Wellenlängen von 1450 und 1500 nm durchzuführen^[99]. Um ebenfalls Messungen bei entsprechenden Wellenlängen durchführen zu können, wurde ein ähnlicher Aufbau versucht, jedoch mit einer anderen Pumpwellenlänge für den OPO. Hierbei ergeben sich jedoch wesentlich andere technische Bedingungen, die im folgenden näher beschrieben werden sollen.

4.5.3.1 Optische parametrische Oszillation (OPO)

Die parametrische Oszillation ist ein Umkehrprozeß der SHG-Erzeugung. Im SHG-Prozeß werden aus zwei Photonen z.B. der Wellenlänge 1064 nm ein Photon mit 532 nm generiert. Im OPO zerfällt ein Photon kürzerer Wellenlänge induziert durch das NLO-aktive Medium spontan in zwei Photonen längerer Wellenlängen. Hierzu passieren die Photonen nach Abbildung 4.14 ein NLO-aktives Medium, wie z.B. LiNbO₄ oder KH₂PO₄.

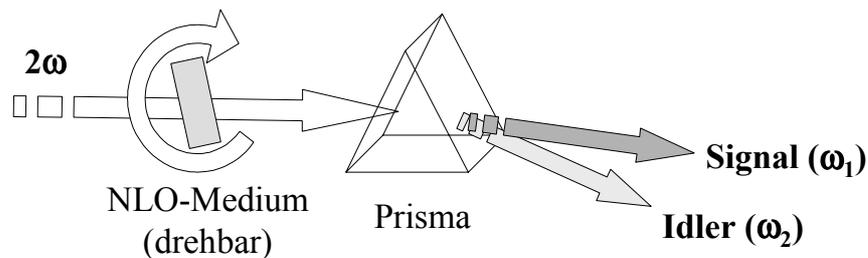


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung zur Erzeugung zweier Photonen durch optische parametrische Oszillation (OPO).

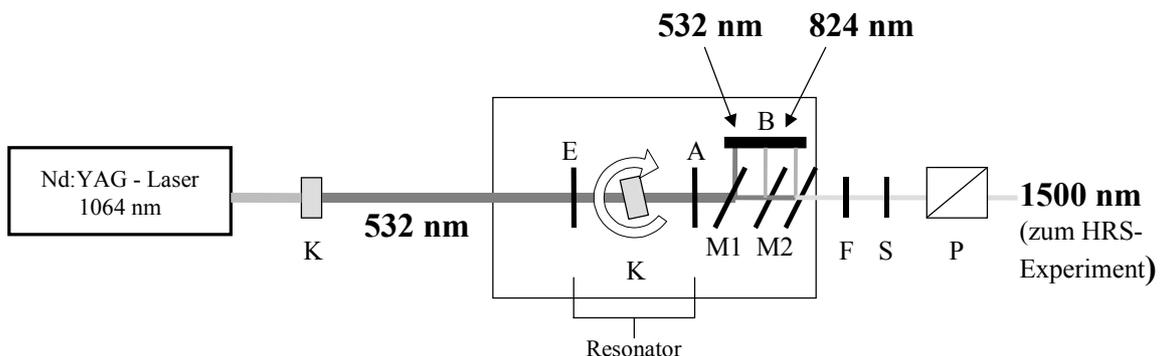
Die Ausrichtung der Kristallachse des in diesem Fall anorganischen NLO-Kristalls zur Richtung des Laserstrahls entscheidet über die Frequenzen ω_1 und ω_2 der zwei Photonen. Bei paralleler Ausrichtung der NLO-aktiven Hauptachse zum Fundamentalstrahl werden zwei Photonen gleicher Wellenlänge erzeugt, in diesem Falle mit 1064 nm (Entartungspunkt). Durch die Reflexion der generierten Photonen zurück zum NLO-Medium wird der Zerfall der Fundamentalwelle in zwei Photonen forciert. Hierzu wird ein Resonatorsystem aus zwei Spiegel, zwischen denen der NLO-Kristall montiert ist, benutzt (Abbildung 4.15). Die generierten Photonen werden zu 80 % vom Auskopplungsspiegel und vollständig vom Einkoppelspiegel reflektiert. Dadurch wird ein einfach resonantes System mit einer hohen Effizienz (laut Herstellerangaben von 20 – 40 %, bezogen auf Idler- und Signalintensität) erlangt.

⁹⁹ S. Stadler, R. Dietrich, G. Bourhill, Ch. Bräuchle, *Optics Letters* **1996**, 21, 251.

Durch die Drehung des Kristalls wird der Zerfall des Photons asymmetrisch in Bezug auf Wellenlänge, bzw. Frequenz. Es erfolgt der Zerfall in ein längerwelliges (Idler) und ein demgegenüber kürzerwelliges Photon (Signal) nach:

Gl. 26
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\text{Signal}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{Idler}}}$$

Die Gruppe um Bräuchle verwendet als Fundamentalwelle die zweite Oberschwingung (355 nm) eines Nd:YAG-Lasers mit 1064 nm Grundwellenlänge. Nach Gl. 26 wird für eine Idler-Wellenlänge von 1500 nm ein Signal von 465 nm erzeugt. Im Gegensatz dazu benutzen wir die erste Oberwelle von 532 nm und erhalten so für den Idler von 1500 nm eine Signalwellenlänge von 824 nm. Hierzu wird ein NLO-aktiver Kristall im Laser eingebaut, der die zweite Oberwelle generiert. Die Leistung des Lasers wird dann entsprechend der emittierten Leistung bei 532 nm justiert, so daß der OPO mit einer Leistung von 200 mJ/Puls der Wellenlänge 532 nm bei einer Repititionsrate von 20 Hz gepumpt wird.



A: Auskopplungsspiegel; B: Beamstop; E: Einkoppelspiegel; F: Grünlichtfilter; K: NLO-Kristall; M: IR-durchlässige Spiegel; P: Glan-Taylor Polarisator; S: Siliziumfilter.

Abbildung 4.15: Schematischer Aufbau des OPO im HRS-Experiment für Messungen mit einer Wellenlänge von 1500 nm.

Der Vorteil in der Nutzung der ersten Oberwelle liegt in einer wesentlich höheren Laserleistung, da nur eine Oberschwingung erzeugt werden muß, jedoch wird die Pumpleistung durch die Belastbarkeit der Optiken im OPO begrenzt. Als ein entscheidender Nachteil hat sich die Lage des Signals herausgestellt. Für das HRS-Experiment muß die Signalwelle vom Idler getrennt werden. Dies erfolgt durch entsprechende Filter, die jedoch im Fall von 824 nm nicht mit ausreichender Trennqualität erhältlich sind. Durch verschiedene Filter konnte eine Trennung der beiden Wellenlängen

schließlich gewährleistet werden, die jedoch eine Minderung der Idlerintensität zur Folge hat (Abbildung 4.15). Zunächst trennt ein Spiegel M1 den größten Teil der Fundamentalwelle mit 532 nm ab. Zwei weitere Spiegel M2 reflektieren einen Großteil der Signalintensität aus dem Strahl. Um restliche Intensitäten der Fundamentalwelle und des Signals abzutrennen, wird ein Grünlichtfilter F und ein Siliciumfilter S in den Strahl gebracht. Ein Glan-Taylor Polarisator stellt sicher, daß nur vertikal polarisiertes Licht in den HRS-Aufbau gelangt.

Bei einer Ausgangsleistung von 200 mJ ($\lambda = 532$ nm) werden schließlich durch Reflexions- und Absorptionsverluste von den im OPO generierten 15 mJ ($\lambda = 1500$ nm) lediglich 4 – 5 mJ Leistung in die Meßzelle fokussiert.

4.5.3.2 HRS-Experiment bei 1500 nm

Im Verlauf dieser Arbeit konnte die Funktion des OPO optimiert werden, so daß eine brauchbare Fundamentalwelle von 1500 nm mit genügender Intensität erzeugt werden konnte. Dennoch verhinderten einige unvorhergesehene Probleme HRS-Messungen in längerwelligem Bereich. Insgesamt sind die zu erwartenden Intensitäten für das SHG-Signal im HRS-Experiment bei langwelliger Anregung schwächer als im Vergleich zu Messungen bei 1064 nm, weil eine wesentlich geringere Resonanzverstärkung nach Gl. 10 eintritt. Weiterhin nimmt die Sensitivität des Photomultiplier mit längerer Wellenlänge stark ab (Abbildung 4.16).

Das Diagramm in Abbildung 4.16 zeigt ein Maximum für die Empfindlichkeit des Photomultiplier (PM) bei ca. 400 nm. Von 532 nm zu 750 nm fällt diese um ca. drei Zehnerpotenzen ab (Quantenausbeute QE sinkt von ~12 % auf ~4 %). Um dem entgegenzuwirken muß eine Peltier-Kühlung für die PM-Kathode zu einem besseren Signal/Rausch-Verhältnis verhelfen. Das Kühlsystem kann für eine Kathoden-Temperatur von bis zu -20°C führen, so daß die Qualität des gemessenen Signals wesentlich gesteigert werden kann. Aus zeitlichen Gründen konnte der Einbau dieses Systems nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit erfolgen.

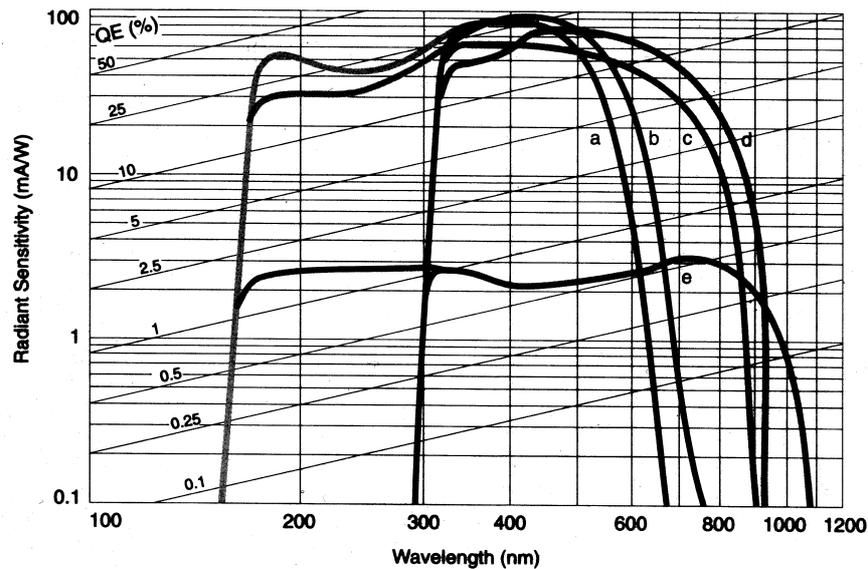


Abbildung 4.16: Abhängigkeit der Sensitivität der aktiven Photomultipliererschicht verschiedener PM-Modelle von der Wellenlänge (Kurve c für PM Modell 9863B/350)^[100].

Wenn der Einbau erfolgt ist, muß eine geeignete Referenzsubstanz für die Messungen gefunden werden. Bei einer Wellenlänge von 1500 nm besitzt *p*-NA eine zu geringe Hyperpolarisierbarkeit, so daß andere stabile Chromophore benutzt werden müssen. Hier bieten sich das N,N-Dimethylzimaldehyd oder Dispersions Rot 1 an (Abbildung 4.17). Sie besitzen Werte für die erste Hyperpolarisierbarkeit bei 1500 nm von $24 \cdot 10^{-30} \text{esu}$ ^[104], bzw $66 \cdot 10^{-30} \text{esu}$ ^[99] und geben damit ein genügend intensives Signal.

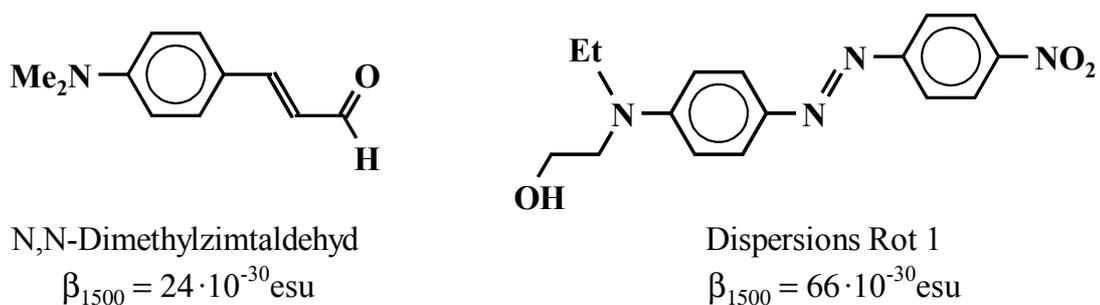


Abbildung 4.17: N,N-Dimethylzimaldehyd (links) und Dispersions Rot 1 (rechts) als potentielle Referenzsubstanzen für langwellige Messungen.

Eine Messung der Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-(C}_4\text{H}_2\text{S)}_2\text{-(C}_7\text{H}_6)]\text{PF}_6$ ohne Pelletierkühlung mit 1500 nm Erregerwellenlänge ergab entsprechend der hohen Absorption bei 750 nm eine durch nichtlineare Regression angepaßte Abhängigkeit des quadratischen Koeffizienten zur Konzentration (Abbildung 4.18). Da eine geeignete

¹⁰⁰ Electron Tubes Ltd. 1996

Referenzsubstanz noch nicht vorhanden war, konnte kein Wert für die erste Hyperpolarisierbarkeit berechnet werden. Die interne Referenzmethode versagt bei langen Wellenlängen, da das Lösungsmittel kein meßbares Signal mehr liefert.

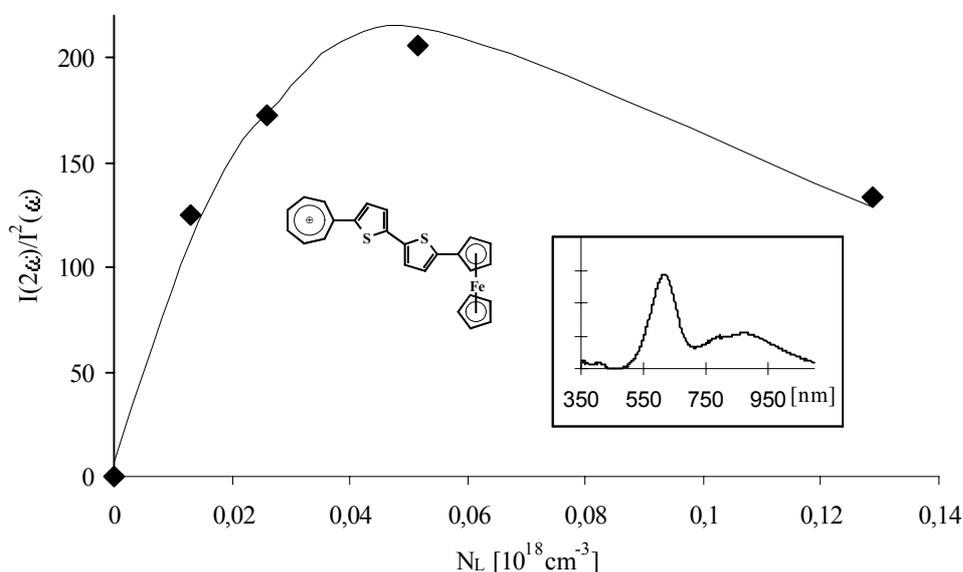


Abbildung 4.18: Anpassung von $I(2\omega)/I^2(\omega)$ gegen N_L für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-(C}_4\text{H}_2\text{S)}_2\text{-(C}_7\text{H}_6)]\text{PF}_6$ ^[15] durch nichtlineare Regression; Messung mit $I(\omega) = 1500 \text{ nm}$; kleines Bild: UV-vis Spektrum der Verbindung in CH_2Cl_2 .

4.6 Meßergebnisse aus HRS-Experimenten bei 1064 nm

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen zu nichtlinear optischen Eigenschaften verschiedener Verbindungstypen vorgenommen. Anhand von drei organometallischen Verbindungsklassen sollen die daraus gewonnenen Ergebnisse diskutiert werden.

Die Arbeitsgruppe um Fischer synthetisierte eine Reihe neutraler Kumulenyliidenverbindungen mit Dialkylamin-Donatoren und Metallpentacarbonylen als Akzeptorfunktion^[101] (Abbildung 4.19).

Nach den spektroskopischen und strukturellen Daten befindet sich das System elektronisch zwischen Kumulen und Acetylid, wie es die Resonanzformen in Schema 4.1 aufzeigen. Die Komplexe zeigen eine starke negative Solvatochromie. Der Grundzustand sollte daher bereits relativ polar sein, also einen starken Anteil der Acetylidform besitzen.

¹⁰¹ G. Roth, H. Fischer, T. Meyer-Friedrichsen, J. Heck, S. Houbrechts, A. Persoons, *Organomet.* **1998**, *17*, 1511.

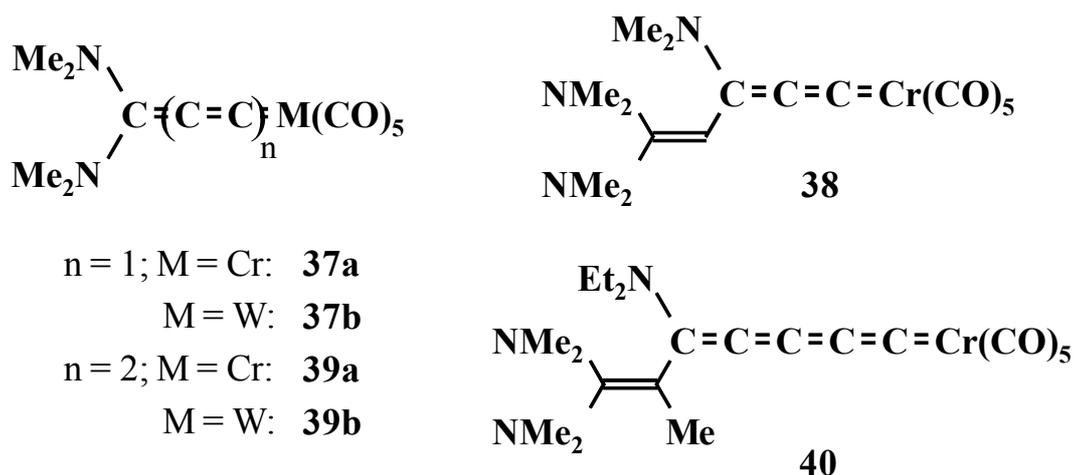
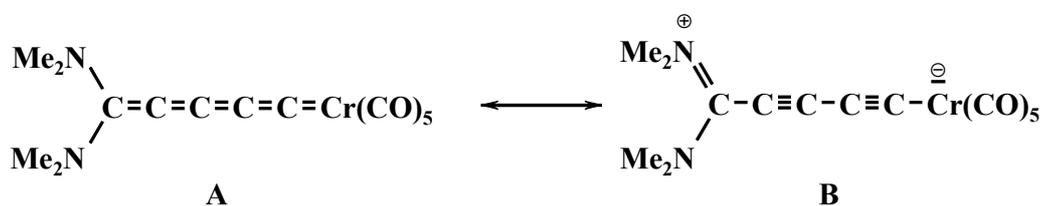


Abbildung 4.19: Kumulenylidenkomplexe.



Schema 4.1: Mesomere Grenzformen der Kumulenylidenkomplexe; A: Kumulen; B: Acetylid.

Die Ergebnisse der hyper-Rayleigh-Streuungs-Experimente in Tabelle 4.3 zeigen deutlich die Steigerung der Hyperpolarisierbarkeit durch Verlängerung des Dipols. Einfügen einer C_2 -Einheit ins Kumulen (**37a/39a**) verdreifacht den Wert für β_0 . Der Ersatz einer terminalen Amineinheit durch eine Bis(dimethylamino)alkenylfunktion (**37a/38; 39a/40**) erhöht β_0 dagegen nur gering. Der Ersatz des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Akzeptors durch das höhere Homologe $\text{W}(\text{CO})_5$ hat praktisch keine Auswirkungen auf β , bzw. β_0 . Dies ist ungewöhnlich, da $\text{W}(\text{CO})_5$ eine stärkere Lewis-Säure sein sollte, und steht in Gegensatz zu anderen Arbeiten^[102]. Eventuell könnte hier bereits der Fall vorliegen, daß durch das große Gewicht der Resonanzform **B** in Schema 4.1 die Zunahme des Dipolmoments im Grundzustand zu einer Abschwächung der Hyperpolarisierbarkeit führt (siehe Zwei-Niveau-Modell, Kapitel 1.2).

¹⁰² S. Maiorana, A. Papagni, E. Licandro, A. Persoons, K. Clays, S. Houbrechts, W. Porzio, *Gazz. Chim. Ital.* **1995**, 125, 377; S. Houbrechts, K. Clays, A. Persoons, V. Cadierno, M. P. Gamasa, J. Gimeno, I. R. Whittall, M. G. Humphrey, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **1996**, 98, 2852.

Tabelle 4.2: Solvatochromie und erste Hyperpolarisierbarkeit β der Kumulenylydenkomplexe **37 - 40**.

	λ_{\max} [nm]		$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\beta^a)$ [10 ⁻³⁰ esu]	β_0 [10 ⁻³⁰ esu]
	Toluol	DMF			
37a	408	372	-2372	21	9.5
37b	406	368	-2543	25	11
38	426	388	-2299	22	9
39a	510	424	-3977	100	31
39b	500	424	-3585	102	31
40	496	418	-3762	125	40

a) gemessen in DMF; Ref.: *p*-NA ($\beta = 30.0 \cdot 10^{-30}$ esu).

Im Gegensatz zu den Metallcarbonyl-Kumulene Komplexen liegt die Organometalleinheit der Kumulene von Bildstein *et al.* mit Ferrocen als Donator nicht direkt in der π -Ebene der Chromophore^[103]. Auch für diese Kumulene lassen sich die Bindungsverhältnisse durch zwei mesomere Grenzformen beschreiben. Anders als in den Fischerschen Kumulenylyden-Komplexen liegt hier ein kationisches NLO-Chromophor vor (Abbildung 4.20).

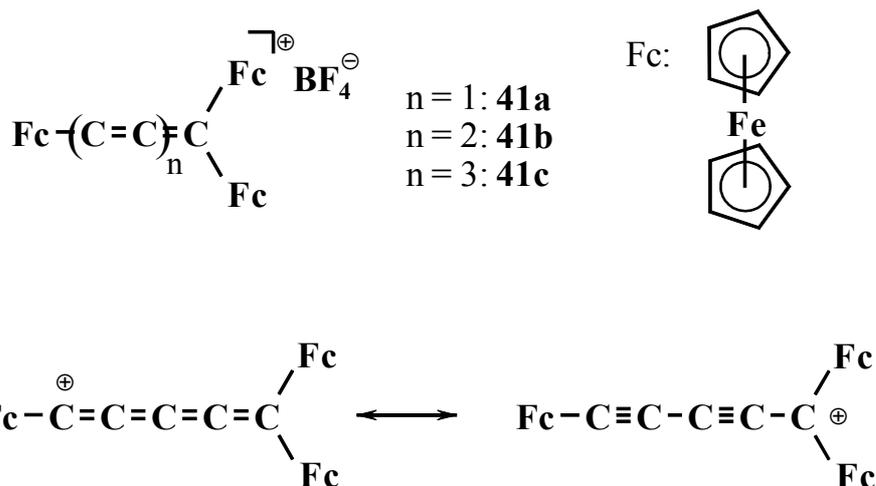


Abbildung 4.20: Ferrocenyl-Kumulene von Bildstein *et al.*; unten: Mesomere Grenzformen.

Die Komplexe zeigen eine wesentlich schwächere Solvatochromie. Dafür werden bei vergleichbarer Kettenlänge (**37/41a**; **39/41b**) um ein vielfaches höhere Werte für β gefunden (Tabelle 4.3). Hier liegt der Verdacht nahe, daß die kationische Natur des Ferrocenyl-Kumulens bessere Akzeptoreigenschaften als die neutralen Kumulenylyden-Metallkomplexe besitzen.

¹⁰³ B. Bildstein, Universität Innsbruck **1997**, nicht publiziert.

Tabelle 4.3: Solvatochromie und erste Hyperpolarisierbarkeit β der Ferrocenyl-Kumulenkomplexe **41a-c**.

n	λ_{\max} [nm]		$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\beta^a)$ [10 ⁻³⁰ esu]	β_0 [10 ⁻³⁰ esu]
	CH ₂ Cl ₂	MeNO ₂			
3	380	b)		260	140
(41a)	790	765	-414		
5	395	b)		320	173
(41b)	790	770	-329		
7		n.m. ^{c)}	-	421	228
(41c)	790				

a) gemessen in CH₂Cl₂; Ref.: *p*-NA ($\beta = 21.6 \cdot 10^{-30}$ esu); b) $\lambda_{\max} < 370$ nm; c) nicht gemessen.

Bemerkenswerterweise ändert sich die Lage des DA-CT Absorptionsmaximums bei 790 nm nicht durch Kettenverlängerung. Die Resonanzverstärkung sollte daher bei allen Verbindungen sehr ähnlich sein, was die Vergleichbarkeit der Meßergebnisse verbessert. An organischen Stilbenen und Stilbenanaloga sowie 4,4'-Diphenylacetylen als Grundgerüst für NLO-Chromophore wurden viele Untersuchungen durchgeführt^[104]. Mayr *et al.* konnten entsprechende Komplexe mit metallorganischen Funktionen darstellen^[105] (Abbildung 4.21).

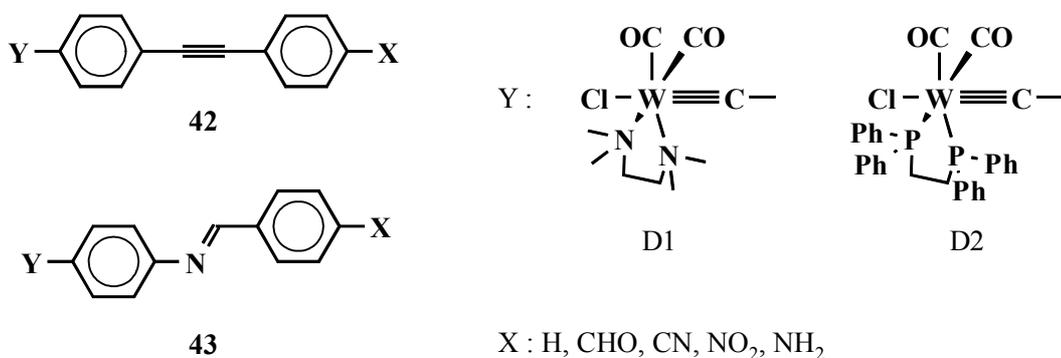


Abbildung 4.21: 4,4'-Diphenylacetylen- und Heterostilbenkomplexe mit metallorganischen Funktionen.

Da es sich um eindimensionale Chromophore handelt und somit die Tensorkomponente β_{zzz} entlang der Hauptdipolachse den größten Beitrag zu β_{HRS} leisten sollte, sind keine

¹⁰⁴ L.-T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken, S. R. Marder, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10631; L.-T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Stiegman, G. Rikken, C. W. Spangler, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10643.

¹⁰⁵ A. Mayr, University of Hong Kong **1997**, nicht publiziert.

großen Abweichungen zu β_{EFISHG} zu erwarten, was ein Vergleich zu Ergebnissen aus EFISHG-Untersuchungen entsprechender organischer Chromphore mit NH_2 als Donator ermöglicht. Für Komplex **42d** mit der stärksten Akzeptorfunktion NO_2 wird ein β_0 -Wert von $26 \cdot 10^{-30}$ esu gefunden (Tabelle 4.4). Für die entsprechende organische Verbindung mit NMe_2 als Donator wird $29 \cdot 10^{-30}$ esu für β angegeben^[104]. Dies entspricht für ein Absorptionsmaximum bei 372 nm und einer Erregerwellenlänge von 1910 nm einem β_0 -Wert von $24 \cdot 10^{-30}$ esu. Das metallorganische Donatorsystem sollte demnach eine vergleichbare Stärke zu NMe_2 besitzen.

Tabelle 4.4: Solvatochromie und erste Hyperpolarisierbarkeit β für **42a-f** und **43a-c**.

D	X		λ_{max} [nm]		$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$\beta^{\text{a)}$ [10^{-30} esu]	β_0 [10^{-30} esu]
			CH_2Cl_2	Aceton			
D1	H	42a	476	476	-	n.d. ^{b)}	
D1	CHO	42b	484	484	-	98	13
D1	CN	42c	484	486	85	127	17
D1	NO_2	42d	492	490	-83	228	26
D2	NH_2	42e	454	-		81	18
D2	NO_2	42f	482	-		166	24
D1	H	43a	468	468	-	69	13
D1	CN	43b	476	476	-	163	26
D1	NO_2	43c	496	500	161	302	29

a) gemessen in CH_2Cl_2 ; Ref.: *p*-NA ($\beta = 21.6 \cdot 10^{-30}$ esu); b) nicht detektierbar.

Die Hyperpolarisierbarkeit β_0 steigt mit zunehmender Akzeptorstärke in der Reihenfolge $\text{H} < \text{CHO} < \text{CN} < \text{NO}_2$. Entsprechendes gilt für die Komplexe **43a-c**. Zwischen Diphenylacetylen und Heterostilbengerüst (**42/43**) wird kein wesentlicher Unterschied in der Hyperpolarisierbarkeit gefunden. Auch ein Ersatz des TMEDA-Liganden am Wolfram durch dppe zeigt keinen merklichen Effekt (**42d/42f**). Überraschend und auszeichnend gegenüber den organischen Verbindungen ist die Ambivalenz der organometallischen Einheit sowohl als Donator, als auch als Akzeptor wirken zu können. Der Ersatz der Nitro- durch die Aminogruppe führt zu einer nur wenig geringeren statischen Hyperpolarisierbarkeit β_0 (**42e**). Ein anderes aus der Literatur bekanntes Beispiel ist [η^6 -Benzol(tricarbonyl)chrom], das sowohl als Donator wie auch als Akzeptor eingesetzt werden kann^[106].

¹⁰⁶ D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 195; T. J. J. Müller, A. Netz, M. Ansorge, E. Schmälzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle, XVIIIth ICOMC, München **1998**, *Book of Abstracts II*, B23.

5. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung organometallischer Komplexe mit Donator- und Akzeptorendgruppen, die über organische π -Brücken miteinander wechselwirken können. Für derartige Verbindungen werden nichtlinear optische (NLO) Eigenschaften erwartet, insbesondere Frequenzverdopplung, die indikativ ist für eine hohe Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung (β). Dazu konnten mono- und dinucleare Sesquifulvalenkomplexe der allgemeinen Form $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{-}\pi\text{-}\{(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{M}'\text{L}'\}]^+$ dargestellt und untersucht werden, in denen die Ferrocenyl- ($\text{M} = \text{Fe}$) und Ruthenocenyleinheiten ($\text{M} = \text{Ru}$) als Donator und der kationische Tropyliumteil als Akzeptor dienen; die elektronische Kommunikation wurde durch direkte Kopplung der Donator- und Akzeptoreinheiten ($\pi = -$) oder durch eine Ethylenbrücke ($\pi = \text{E-CH=CH}$) gewährleistet. Die Akzeptorstärke der Tropyliumeinheit wurde zudem durch zusätzliche Koordination ($\text{M}'\text{L}' = \text{Cr}(\text{CO})_3, \text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+, \text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$) moduliert. Durch die kationischen Metallfragmente $\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+$ und $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ konnten somit erstmals dikationische Akzeptoreinheiten erhalten werden.

Als neuer Akzeptortyp wurden außerdem kationische Borabenzol-Komplexe eingeführt, die über Ethinbrücken mit dem Donator verbunden sind und somit zu den Verbindungen $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{-C}\equiv\text{C-}\{(\eta^6\text{-BC}_5\text{H}_5)\text{ML}\}]^+$ ($\text{ML} = \text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6), \text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5), \text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$) führte. Borabenzol-Komplexe sind bekannt für ihre hohe thermische und chemische Stabilität und machen sie daher für die Anwendung interessant.

Zur Charakterisierung der Donator-Akzeptor-Wechselwirkung wurden verschiedene Methoden herangezogen: Cyclovoltammetrische Untersuchungen zeigten eine irreversible Ein-Elektronen-Reduktion (E_{pc}) und eine elektrochemisch reversible Ein-Elektronen-Oxidation für Ferrocenyl-derivate, während die Ruthenocenylverbindungen eine irreversible Zwei-Elektronen-Oxidation aufwiesen. Das Peak-Potential E_{pc} hängt von der Akzeptorstärke ab, die, wie aus den Daten zu schließen war, in der Reihenfolge $\text{Cr}(\text{CO})_3 < \text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+ < - < \text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ der koordinierten Metallfragmente am Tropylium steigt. Die elektrochemischen Daten zeigen zudem, daß mit abnehmender Akzeptorstärke und zunehmender π -Brückenlänge die Kommunikation zwischen Donator und Akzeptor im Grundzustand sinkt. Die NMR-Spektren der dinuclearen Sesquifulvalenkomplexe deuten ebenso auf einen zunehmenden Ladungsausgleich zwischen Donator- und Akzeptorkomplexeinheit mit steigender Akzeptorstärke.

Die Kristallstrukturanalysen der archetypischen Sesquifulvalenverbindungen ($\pi = -$) bestätigen diese Ergebnisse: der steigende Elektronenzug führt vom Bisaromatenkomplex zu einer fulvenartigen Struktur, die durch das zunehmende „Abknicken“ der exocyclischen Doppelbindung des substituierten Metallocenyl- C_5H_4 -Liganden zum Donatormetall in der Reihenfolge $Cr(CO)_3 < Ru(C_5Me_5)^+ \approx - \ll Ru(C_5H_5)^+$ dokumentiert wird.

Das solvatochrome Verhalten der Verbindungen spiegelt die Polarisierbarkeit der Komplexe wider und gibt somit erste Hinweise bezüglich der NLO-Eigenschaften. Die Sesquifulvalenkomplexe besitzen dabei zwei Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich, von denen beide eine ausgeprägte negative Solvatochromie aufweisen. Die hochenergetische Bande um ca. 400 nm wurde einem Ligand-Akzeptor charge transfer (LA-CT) Übergang zugeordnet, während der Donator-Akzeptor charge-transfer (DA-CT) Übergang bei längeren Wellenlängen (ca. 600 nm) auftritt. Die langwelligste Absorption der Borabenzolkomplexe um 450 nm wird dem DA-CT Übergang zugeordnet. Sie besitzt eine geringere negative Solvatochromie im Vergleich zu den Sesquifulvalenverbindungen.

Zur Untersuchung der NLO-Eigenschaften wurden hyper-Rayleigh-Streuungs-(HRS) Experimente durchgeführt, die durch die Messung der Frequenzverdoppelung einfallenden Lichts zur Bestimmung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β der Verbindungen benutzt wird. Die Absorption der Verbindungen im Bereich des frequenzverdoppelten Signals führt zu einer beachtlichen Resonanzverstärkung von β . Daher wurde die resonanzfreie statische Hyperpolarisierbarkeit β_0 durch Anwendung des Zwei-Niveau-Modells berechnet. Die Ergebnisse der HRS-Messungen an den Ruthenocenylverbindungen haben gezeigt, daß der DA-CT-Übergang den größten Anteil zur optischen Nichtlinearität in den Sesquifulvalenkomplexen beiträgt. In den direkt gekoppelten Verbindungen ($\pi = -$) steigt der β_0 -Wert mit zunehmender Akzeptorstärke und führt beim dikationischen Komplex $[(\eta^5-C_5H_5)Ru(\eta^5-C_5H_4)]\{(\eta^7-C_7H_6)Ru(C_5H_5)\}^{2+}$ zu einem im Vergleich zur Länge des Dipols außerordentlich hohen β_0 -Wert von $53 \cdot 10^{-30}$ esu. Die Pentamethylierung des Akzeptor- C_5 -Rings führt dagegen zu einer Halbierung von β_0 , erhöht aber enorm die Stabilität. Ein Nachteil der Carbonylverbindungen ist ihre Lichtempfindlichkeit, besonders in verdünnten Lösungen. Weitere HRS-Untersuchungen wurden an Sesquifulvalenkomplexen mit Cymantrenyl- und Tetraphenylcyclobutadiencobalt-Donatoren durchgeführt. Sie zeigen die Optimierung von β_0 durch Modulation der Donatoreigenschaften. Die Borabenzolkomplexe besitzen einen relativ geringen β_0 -Wert als Konsequenz einer schlechten Donator-Akzeptor-Kommunikation.

Ein intrinsisches Problem bei der Bestimmung von β in HRS-Experimenten ist das mögliche Auftreten von Zwei-Photonen-Absorptions (TPA) Fluoreszenz, die zu einer Verfälschung der gemessenen β -Werte führt. Um auf TPA-Fluoreszenz zu prüfen, wurden im HRS-Experiment Interferenzfilter mit verschiedener Transmission vor der Detektionseinheit installiert. Während die Ruthenocenylverbindungen ein scharfes HRS-Signal besitzen, zeigen die meisten Ferrocenylsesquifulvalen-Komplexe ein durch Fluoreszenz verstärktes breites Signal. Um TPA-Fluoreszenz im HRS-Experiment zu vermeiden, wurden Messungen mit möglichst langwelliger Fundamentalstrahlung angestrebt. In einem ersten Experiment wurde mittels eines optischen parametrischen Oszillators (OPO) eine Fundamentalstrahlung von 1500 nm erzeugt. Die Versuche haben gezeigt, daß eine höhere Sensibilität der Photomultiplier-Detektoreinheit zur Messung des SHG-Streulichts nötig ist, die eine Pelletierkühlung des Photomultipliers erfordert.

Mittels HRS-Experimenten wurden auch andere Klassen von Organometallkomplexe auf ihre NLO-Eigenschaften untersucht, wie mononukleare Kumulenylden-, sowie Diphenylacetylen- und Heterostilbenverbindungen, aber auch kationische Triferrocenylalkinyne. Die untersuchten organometallischen Verbindungen stehen dabei in ihren NLO-Eigenschaften denen organischer Chromophore in nichts nach. Der Vorteil organometallischer NLO-Verbindungen ist die Fähigkeit der Metallfragmente zur Redox-schaltbarkeit und Stabilisierung ungewöhnlicher organischer Moleküle wie Carbene, Carbine und Carbokationen, die zu einer großen Variationsvielfalt zur Darstellung NLO-aktiver Materialien führt. Das Ergebnis dieser Arbeit zeigt, daß das Sesquifulvalengerüst ein modulierbares System zur Darstellung effizienter organometallischer Chromophore für die nichtlineare Optik ist. Überdies ist die Zwei-Photonen-Absorptions Fluoreszenz ein weiterer interessanter Aspekt dieser Verbindungen, der bereits in der NIR-Spektroskopie und in neuartigen Speichermedien Anwendung findet.

Summary

The objective of this work was to synthesize and characterize push-pull organometallic complexes where the donor and the acceptor can interact via a π -bridge. These types of compounds are expected to exhibit nonlinear optical (NLO) properties, specially frequency doubling indicative of large first hyperpolarizabilities β . Mono- and dinuclear sesquifulvalene complexes of the general form $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{-}\pi\text{-}\{(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{M}'\text{L}'\}]^+$ have been synthesized and investigated, wherein the ferrocenyl ($\text{M} = \text{Fe}$) and ruthenocenyl unit ($\text{M} = \text{Ru}$) acts as the donor and the cationic tropylium moiety as the acceptor. The electronic communication is warranted by direct coupling ($\pi = -$) or via an ethylenic spacer ($\pi = E\text{-CH=CH}$). The acceptor strength is modulated by additional coordination of metal groups ($\text{M}'\text{L}' = \text{Cr}(\text{CO})_3, \text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+, \text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$) at the tropylium unit. With the cationic fragments $\text{M}'\text{L}' = \text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+$ and $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ it was therefore possible to obtain the first dicationic acceptor species.

A new type of acceptor was introduced by using the cationic borabenzene species, which is connected via a ethynyl bridge to the ferrocene donor to receive complexes of the general form $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{-C}\equiv\text{C-}\{(\eta^6\text{-BC}_5\text{H}_5)\text{ML}\}]^+$ ($\text{ML} = \text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6), \text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5), \text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$). Borabenzene complexes are well known to have high thermal and chemical stability, which is desirable for applications in photonic devices.

Several methodologies were used to characterize the donor-acceptor-interaction, namely: Cyclic voltammetry studies reveal an irreversible one electron reduction (E_{pc}) and an electrochemically reversible one electron oxidation step for the ferrocene derivatives whereas the ruthenocene complexes have an irreversible two electron oxidation. The peak potential E_{pc} depends on the acceptor strength which from the data infers that the acceptor strength is increasing in the row $\text{Cr}(\text{CO})_3 < \text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)^+ < - < \text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ of the coordinated metallfragment at the tropylium moiety. The electrochemical data also demonstrate that a decrease in acceptor strength and an increase in the length of the π -bridge reduces the ground state communication between the donor and acceptor. The NMR-spectra of the dinuclear sesquifulvalene complexes also show that the charge compensation between the donor and acceptor moieties of the sesquifulvalene complexes increases with the acceptor strength.

The X-ray structure analysis of the archetype sesquifulvalene complexes ($\pi = -$) confirmed the above conclusions: increased electron withdrawing ability leads to a deviation from the

bisaromatic to a more fulvene like structure documented by the bending of the exocyclic bond of the substituted metallocenyl-C₅H₄-ligand towards the metal in the order Cr(CO)₃ < Ru(C₅Me₅)⁺ ≈ - << Ru(C₅H₅)⁺.

The solvatochromic behaviour demonstrates the polarizability of the compounds and gives a first indication regarding their NLO properties. The sesquifulvalene complexes reveal two absorption bands in the visible region, both of them showing strong negative solvatochromism. The high energy absorption at ca. 400 nm is assigned to a ligand-acceptor charge transfer (LA-CT) transition whereas the donor-acceptor charge transfer (DA-CT) transition occurs at lower energies (ca. 600 nm). The longest wavelength transition at about 450 nm of the borabenzene complexes is assigned to the DA-CT transition in these compounds. This absorption band displays lower negative solvatochromism compared to the sesquifulvalene complexes.

The investigations of the NLO properties were made by the hyper-Rayleigh-scattering (HRS) technique to measure the capability of frequency doubling to determine the first hyperpolarizability β of the compounds. The absorption of the complexes at the frequency doubled signal leads to a strong resonance enhancement of β . This was recalculated by the two-level model to obtain the resonance free static hyperpolarizability β_0 . The results of the HRS measurements for ruthenocenyl compounds revealed that the DA-CT absorption gives the highest contribution to β in the sesquifulvalene complexes. For the directly coupled compounds ($\pi = -$) an increase in β_0 with increasing acceptor strength was found and in fact the dicationic complex $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\{(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)\}]^{2+}$ showed an exceptionally high β_0 -value ($53 \cdot 10^{-30}$ esu) compared to the length of the π -system. Pentamethylation of the acceptor C₅-ring leads to a halving of β_0 , but increases stability. A disadvantage of the carbonyl compounds is their light sensitivity especially in dilute solutions. HRS-measurements were also made of sesquifulvalene complexes with cymantrenyl and tetraphenylcyclobutadiencobalt as electron donating groups. These complexes demonstrate the modulation of the donating ability to optimize β_0 . The borabenzene complexes revealed relatively low β_0 -values that are a consequence of poor electronic communication between the donor and the acceptor.

A shortcoming of the HRS method to determine β is two-photon-absorption (TPA) fluorescence, which can affect the intensity of β . In order to check for TPA fluorescence of the complexes bandpass filters with peak-transmittances at different wavelengths have

been introduced in front of the photomultiplier of the HRS setup. The ruthenocenyl chromophores had sharp HRS signals in contrast to the broad fluorescence enhanced signals of most of the ferrocenyl-sesquifulvalene complexes. Therefore, measurements with a long irradiation wavelength were tried to avoid the TPA fluorescence. In a first experiment a fundamental wavelength of 1500 nm was produced via an optical parametrical oscillator (OPO). The experiment showed the need of a higher sensitivity of the photomultiplier system, that can be realized with a pelletier-cooling system for the photomultiplier.

Other classes of organometallic compounds have been investigated by the HRS technique in this work, too, like mononuclear cumulenyliene, biphenylacetylene and heterostilbene compounds, but also cationic triferrocenyl complexes. These compounds exhibit comparable NLO properties to organic chromophores. The advantage of organometallic NLO chromophores is the capability of the metalfragments for redox-switching and stabilizing unusual organic molecules like carbenes, carbynes and carbocations leading to increased scope for creating materials with NLO properties. The result of this work clearly demonstrates the potential of the sesquifulvalene skeleton as a modifiable system towards the design of efficient organometallic chromophores with nonlinear optical properties. Moreover the two-photon-absorption fluorescence phenomenon is a further interesting aspect of these compounds that has already applications in NIR-spectroscopy and new classes of data storage material.

6. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in der Standard-Schlenk Technik unter Sauerstoffausschluß in einer trockenen Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Diethylether (Et₂O), Tetrahydrofuran (THF), *n*-Hexan und Toluol wurden über Na/K, Dichlormethan (CH₂Cl₂), Acetonitril (MeCN) und Nitromethan (MeNO₂) über Calciumhydrid getrocknet und von Sauerstoff befreit. NMR: Varian Gemini 200 BB; Bruker AM 360; gemessen bei 295 K relativ zu TMS. UV-vis: Perkin-Elmer Modell 554. Cyclovoltammetrie: Messungen wurden in MeNO₂, 0.4 M (*n*-Bu₄N)PF₆, bei Raumtemperatur durchgeführt; Referenzelektrode Ag/AgCl und als Standard wurde [Fc/Fc⁺] eingesetzt. Infrarot Spektroskopie: Perkin-Elmer Modell 325. Massenspektrometer: Finnigan MAT 311 A (EI-MS); 70-250S VG Analytical (Manchester) (FAB-MS). Elementaranalyse: Elementaranalysator CHN-O-Rapid, Fa. Heraeus.

Tropyliumhexafluorophosphat^[107] (**22**), Tritylhexafluorophosphat/tetrafluoroborat^[108], Tricarbonyl(trispropionitril)chrom^[109], [η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl(trisacetonitril)ruthenium]hexafluorophosphat^[110], [η^5 -Cyclopentadienyl(trisacetonitril)ruthenium]hexafluorophosphat^[111], (Cyclohepta-1,3,5-trien-1-methyl)(diethyl)phosphonat^[15], Ethinylferrocen^[112], Di- μ -chlorobis[chloro(η^6 -benzol)ruthenium]^[113], Di- μ -chlorobis[chloro(η^5 -pentamethylcyclopentadien)rhodium]^[114], Di- μ -chlorobis[chloro(η^5 -pentamethylcyclopentadien)iridium]^[114] und [(Trisacetonitril)(η^5 -pentamethylcyclopentadien)cobalt]bishexafluorophosphat^[115] wurden entsprechend den angegebenen Vorschriften in der Literatur synthetisiert.

¹⁰⁷ K. Conrow, *Organic Synthesis* **1979**, 1979, 101.

¹⁰⁸ G. A. Olah, J. J. Svoboda, J. A. Olah, *Synthesis* **1972**, 544.

¹⁰⁹ J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 293.

¹¹⁰ P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1698.

¹¹¹ T. P. Gill, K. R. Mann, *Organometallics* **1982**, *1*, 485.

¹¹² P. J. Graham, R. V. Lindsey, G. W. Parshall, M. L. Peterson, G. M. Whitman, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3416; T. S. Abram, W. E. Watts, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1976**, *6*, 31.

¹¹³ T. A. Stephenson, D. A. Tocher, *Organomet. Synth.* **1986**, *3*, 99.

¹¹⁴ J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5970.

¹¹⁵ G. Fairhurst, C. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1524.

6.1 Sesquifulvalen-Komplexe

Ruthenocen: Zu aktiviertem Zink^[116] (1.26 g, 218 mmol) in EtOH (75 ml) wird frisch destilliertes Cyclopentadien (2.79 g, 42.0 mmol) gegeben und bei Raumtemperatur RuCl₃·2H₂O (5 g, ~20.5 mmol) in EtOH (150 ml) langsam zugetropft, so daß sich die rote Lösung sofort entfärbt. Anschließend wird vom Zink abfiltriert, mit reichlich Toluol nachgewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das Rohprodukt wird chromatographiert (Kieselgel, Toluol) und bei –18°C auskristallisiert; Ausbeute: 3.76 g (16.25 mmol) weißer bis schwach gelber Feststoff (79 %).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.56 (s, C₅H₅) ppm; ¹H-NMR (CD₃NO₂): δ 4.56 (s, C₅H₅) ppm.

Monolithio-Metalloen: Das Metalloen wird in THF gelöst, bzw. suspendiert und bei Raumtemperatur 1.1 Äquivalente einer *t*-BuLi-Lösung in Pentan langsam zugetropft. Die homogene Lösung wird noch 15 Minuten gerührt, anschließend auf –15°C gekühlt und das Produkt mit *n*-Hexan gefällt. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen im Vakuum wird ein überwiegend monolithiiertes Produkt erhalten^[117].

Ferrocenyllithium (LiFc): Ferrocen (20 g, 0.1 mol), *t*-BuLi (74 ml, 1.6 M in Pentan, 0.11 mol), THF (50 ml), *n*-Hexan (200 ml); Ausbeute: 11.5 g (0.06 mol) orangefarbener Feststoff (60 %).

Ruthenocenyllithium (LiRu): Ruthenocen (2.72 g, 11.8 mmol), *t*-BuLi (7.6 ml, 1.6 M in Pentan, 12.9 mmol), THF (10 ml), *n*-Hexan (50 ml); Ausbeute: 1.74 g (7.3 mmol) weißer Feststoff (62 %).

Formylruthenocen^[118]: Bei –78°C werden zu Ruthenocen (610 mg, 2.64 mmol) und KO*t*-Bu (40 mg, 0.35 mmol) in THF (100 ml) *t*-BuLi (3.1 ml, 1.6 M in Hexan, 5.6 mmol) getropft. Nach 30 Minuten weiterem Rühren wird DMF (0.53 ml, 6.67 mmol) zugetropft und auf –40°C erwärmt. Die Lösung wird mit Wasser (20 ml) hydrolisiert und

¹¹⁶ Aktivierung von Zink: Zink (1.26g, 218mmol) in THF (10 ml) wird mit 1,2-Dibromethan (0.73 ml, 8.5mmol) versetzt, mit dem Fön zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen Me₃SiCl (0.8 ml) zugegeben. Nach 15 Minuten Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen; siehe auch H. J. Reich, C. P. Jasperse, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2390.

¹¹⁷ F. Rebiere, O. Samuel, H. B. Kagan, *Tetr. Lett.* **1990**, *31*, 3121; U. T. Müller-Westerhoff, Z. Yuan, G. Ingram, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 163.

¹¹⁸ R. Sanders, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Org. Chem.* **1996**, *512*, S.219.

anschließend die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand chromatographiert (Kieselgel 60 (4% H₂O), Petrolether 40/60).

Ausbeute: 500 mg (1.93 mmol) kanariengelber Feststoff (73 %).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.73 (s, 1 H, CHO), 5.09 (pt, *J* = 2.0 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.86 (pt, *J* = 2.0 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.65 (s, 5 H, C₅H₄) ppm.

(Cyclohepta-2,4,6-trien-1-yl)metalloen (Metailocen: Ferrocen, Ruthenocen): Zu einer Lösung des Monolithio-metailocen in Et₂O werden portionsweise bei –20° bis –30°C 1.1 Äquivalente [C₇H₇]PF₆ (**22**) gegeben. Nach vollständiger Zugabe wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere drei Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert und das Produkt auskristallisiert.

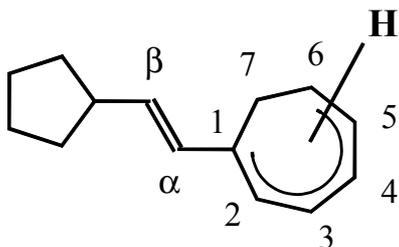


Abbildung 6.1: Allgemeines Numerierungsschema in Cycloheptatrienylverbindungen.

Cyclohepta-2,4,6-trien-1-yl-ferrocen (1 Isomer A)^[14]: LiFc (1.66 g, 8.66 mmol) in Et₂O (70 ml), [C₇H₇]PF₆ (**22**) (2.25 g, 9.53 mmol); Ausbeute: 1.57 g (5.7 mmol) orangegelber Feststoff (66 %).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.72 (t, *J* = 3.2 Hz, 2 H, H-2,7), 6.22 (m, 2 H, H-3,6), 5.48 (dd, *J* = 8.9, 3.4 Hz, 2 H, H-4,5), 4.22 (s, 2 H, C₅H₄), 4.18 (m, 7H, C₅H₅ + C₅H₄), 2.40 (t, *J* = Hz, 1 H, H-1) ppm.

Cyclohepta-2,4,6-trien-1-yl-ruthenocen (2 Isomer A): LiRc (2.37 g, 10 mmol) in Et₂O (50 ml), [C₇H₇]PF₆ (**22**) (2.60 g, 11 mmol); Ausbeute: 2.41 g (7.5 mmol) schwach gelber Feststoff (75 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.68$ (t, $J = 3.1$ Hz, 2 H, H-4,5), 6.16 (dm, $J = 9.0$ Hz, 2 H, H-2,7), 5.27 (dd, $J = 8.9, 3.4$ Hz, 2 H, H-3,6), 4.67 (pt, 2 H, C_5H_4), 4.57 (s, 5 H, C_5H_5), 4.56 (s, 2 H, C_5H_4), 2.28 (t, $J = 5.3$ Hz, 1 H, H-1) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 130.9$ (C-2,7), 127.4 (C-3,6), 123.6 (C-4,5), 94.7 ($\text{C}_q(\text{C}_5\text{H}_4)$), 70.6, 70.0 (C_5H_4 , C_5H_5), 38.2 (C-1) ppm; UV/vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 288 (1530), 335 (sh) nm ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$); MS (EI): m/z (%) = 322 (80) M^+ , 321 (100) M; Anal (%) berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Ru}$ (321.4): C 63.53, H 5.02; gefunden C 63.45, H 5.13.

Isomerisierung zu Isomere B und C: Isomer A wird in *p*-Xylol gelöst und 16 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt das Produkt in Form eines Gemisches aus zwei Isomeren als Öl zurück.

Cyclohepta-1,3,6-trien-1-yl-ferrocen (1 Isomer B) und Cyclohepta-1,3,5-trien-1-yl-ferrocen (1 Isomer C): 1A (340 mg, 1.2 mmol), *p*-Xylol (30 ml); rotes Öl, quantitative Umsetzung; Isomerenverhältnis 1B:1C = 73:27.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.77$ (d, $J = 6.2$ Hz, 1 H, H-2 (Isomer B)), 6.71 (m, 1 H, H-2 (Isomer C)), 6.52 (m, 1 H, H-4 (Isomer C)), 6.47 (d, $J = 10.4$ Hz, 1 H, H-7 (Isomer B)), 6.35 (m, 1 H, H-5 (Isomer C)), 6.25 (m, 1 H, H-3 (Isomer C)), 6.16 (dd, $J = 9.6, 6.2$ Hz, 1 H, H-3 (Isomer B)), 5.54 – 5.39 (m, 2 H (Isomer B) + 1 H (Isomer C), H-4 (Isomer B), H-6 (Isomer B), H-6 (Isomer C)), 4.47 (m, 2 H (Isomer B) + 2 H (Isomer C), C_5H_4 (Isomer B) + (Isomer C)), 4.27 (m, 2 H (Isomer B) + 2 H (Isomer C), C_5H_4 (Isomer B) + (Isomer C)), 4.16 (s, 5 H, C_5H_5 (Isomer C)), 4.07 (s, 5 H, C_5H_5 (Isomer B)), 2.69 (d, $J = 7.1$ Hz, 2 H, H-7 (Isomer C)), 2.35 (t, $J = 6.8$ Hz, 2 H, H-5 (Isomer B)) ppm.

Cyclohepta-1,3,6-trien-1-yl-ruthenocen (2 Isomer B) und Cyclohepta-1,3,5-trien-1-yl-ruthenocen (2 Isomer C): 2A (321 mg, 1.0 mmol), *p*-Xylol (30 ml); gelbes Öl, quantitative Umsetzung; Isomerenverhältnis 2B:2C = 78:22.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 6.50$ (d, $J = 6.0$ Hz, 1 H, H-2 (Isomer B)), 6.41 (d, $J = 9.2$ Hz, 1 H, H-7 (Isomer B)), 6.40 (m, 1 H, H-4 (Isomer C)), 6.31 (m, 1 H, H-5 (Isomer C)), 6.14 (m, 1 H, H-3 (Isomer C)), 6.10 (m, 1 H, H-2 (Isomer C)), 6.07 (dd, $J = 9.4, 3.5$ Hz, 1 H, H-3 (Isomer B)), 5.31 (m, 2H (Isomer B) + 1H (Isomer C), H-4 (Isomer B), H-6 (Isomer B), H-6 (Isomer C)), 4.86 (pt, 2 H, C_5H_4 (Isomer B)), 4.76 (pt, 2 H, C_5H_4 (Isomer C)), 4.53 (pt, 2 H, C_5H_4 (Isomer B)), 4.48 (pt, 2 H, C_5H_4 (Isomer C)), 4.42 (s, 5 H, C_5H_5 (Isomer B)), 4.38

(s, 5 H, C₅H₅ (Isomer C)), 2.59 (d, $J = 7.0$ Hz, 2 H, H-7 (Isomer C)), 2.21 (t, $J = 6.8$ Hz, 2 H, H-5 (Isomer B)) ppm.

***E*-(1-Ruthenocenyl)(2-cyclohepta-1,3,5-trien-1-yl)ethen (5)^[15]:**

Methode A: Zu (Cyclohepta-1,3,5-trien-1-methyl)(diethyl)phosphonat^[15] (270 mg, 1.1 mmol) in THF (20 ml) wird bei -78°C *n*-BuLi (0.73 ml, 1.6 M in *n*-Hexan, 1.2 mmol) zugetropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einer halben Stunde Rühren wird erneut auf -78°C gekühlt und Formylruthenocen (250 mg, 0.96 mmol) in THF (10 ml) zugetropft. Nach erneutem Erwärmen wird mit Dünnschichtchromatographie auf vollständige Umsetzung der Edukte geprüft. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum abgezogen und das Rohprodukt mit *n*-Hexan aus dem Rückstand extrahiert. Säulenchromatographie (Kieselgel 60; *n*-Hexan:Et₂O 1:1) ergibt 300 mg (0.86 mmol) **5** (90 %).

Methode B: In 50 %iger NaOH (30 ml), Benzol (30 ml) und einer katalytischen Menge *n*-Bu₄NBr werden Formylruthenocen (310 mg, 1.2 mmol) und (Cyclohepta-1,3,5-trien-1-methyl)(diethyl)phosphonat^[15] (420 mg, 1.7 mmol) in einer Phasentransfer-Reaktion über Nacht unter Rückfluß gekocht. Über Dünnschicht-Chromatographie wird auf vollständige Umsetzung der Edukte geprüft. Die wässrige Phase wird abgetrennt und die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt chromatographiert (Alox (neutral): Chromatographiesäule: 210 x 35 mm, *n*-Hexan:Et₂O 1:1).

Das Produkt wandert als gelbe Bande und ergibt 198 mg (0.57 mmol, 48 %) gelben Feststoff **5**.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.54$ (m, 2 H, H-3, H-4), 6.53 (d, $J = 15.8$ Hz, 1 H, CH=CH), 6.41 (d, $J = 15.8$ Hz, 1 H, CH=CH), 6.21 (dd, $J = 9.2, 5.0$ Hz, 1 H, H-5), 6.13 (d, $J = 4.8$ Hz, 1 H, H-2), 5.41 (m, 1 H, H-6), 4.81 (t, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C₅H₄), 4.59 (t, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C₅H₄), 4.52 (s, 5H, C₅H₅), 2.60 (d, $J = 7.2$ Hz, 2 H, H-7) ppm.

[Tricarbonyl(η^6 -cycloheptatrien-1-yl)chrom]metalloen (3B, 3C, 4A, 4B und 4C): Äquimolare Mengen der entsprechenden Cycloheptatrienyl-Verbindung und Tricarbonyl(trispropionitril)chrom werden bei Raumtemperatur in THF über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen, filtriert und aus Toluol/*n*-Hexan bei -18°C kristallisiert.

[Tricarbonyl(η^6 -cyclohepta-1,3,6-trien-1-yl)chrom]ferrocen (3 Isomer B) und **[Tricarbonyl(η^6 -cyclohepta-1,3,5-trien-1-yl)chrom]ferrocen (3 Isomer C)**: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**1**, Gemisch aus Isomer B und Isomer C) (340 mg, 1.2 mmol), Tricarbonyl(trispropionitril)chrom (362 mg, 1.2 mmol), THF (40 ml); Ausbeute: 200 mg (0.48 mmol) roter Feststoff (40 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 5.97$ (d, $J = 7.3$ Hz, 1 H, H-2 (Isomer B)), 5.24 (m, 2 H, H-3 (Isomer C), H-4 (Isomer C)), 4.80 (d, $J = 6.2$ Hz, 1 H, H-2 (Isomer C)), 4.72 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H, H-7 (Isomer B)), 4.47 (t, $J = 7.3$ Hz, 1 H, H-5 (Isomer C)), 4.38 (m, 2 H, C_5H_4 (Isomer B)), 4.29 (t, $J = 8.4$ Hz, 1 H, H-3 (Isomer B)), 4.07 (m, 2 H, C_5H_4 (Isomer B)), 4.01 (m, 9 H, C_5H_4 (Isomer C) + C_5H_5 (Isomer C)), 3.77 (s, 5 H, C_5H_5 (Isomer B)), 2.80 (m, 1 H, H-6 (Isomer C)), 2.69 (m, 2 H, H-4 (Isomer B), H-6 (Isomer B)), 2.57 (m, 1 H, H-7_{endo} (Isomer C)), 2.22 (m, 1 H, H-5_{endo} (Isomer B)), 1.41 (m, 1 H, H-7_{exo} (Isomer C)), 1.28 (m, 1 H, H-5_{exo} (Isomer B)) ppm; Anal (%) berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{CrFe}$ (412.2): C 58.28, H 3.91; gefunden C 57.71, H 4.30.

[Tricarbonyl(η^6 -cyclohepta-2,4,6-trien-1-yl)chrom]ruthenocen (4 Isomer A): $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**2** Isomer A) (515 mg, 1.6 mmol), Tricarbonyl(trispropionitril)chrom (480 mg, 1.6 mmol), THF (50 ml); Ausbeute: 300 mg (0.66 mmol) roter Feststoff (41 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 5.14$ (dd, $J = 4.4, 1.6$ Hz, 2 H, H-4,5), 4.57 (pt, $J = 2$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.40 (pt, $J = 2$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.36 (s, 5 H, C_5H_5), 4.16 (dm, $J = 8.1$ Hz, 2 H, H-2,7), 2.82 (dd, $J = 8.1$ Hz, 4.6 Hz, 2 H, H-3,6), 1.69 (t, $J = 3.5$ Hz, 1 H, H-1) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 99.20$ (C-2,7), 97.17 (C-4,5), 71.06 (C_5H_4), 70.77 (C_5H_5), 69.74 (C_5H_4), 62.57 (C-3,6), 34.58 (C-1) ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1972, 1895, 1868$ (ν_{CO}); UV/vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 352 (5735) nm ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$); MS (EI): m/z (%) 458 (10) M^+ , 321 (40) M^+ - $\text{Cr}(\text{CO})_3$; Anal (%) berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{RuCr}$ (457.4): C 52.52, H 3.53; gefunden C 53.38, H 3.85.

[Tricarbonyl(η^6 -cyclohepta-1,3,6-trien-1-yl)chrom]ruthenocen (4 Isomer B) und **[Tricarbonyl(η^6 -cyclohepta-1,3,5-trien-1-yl)chrom]ruthenocen (4 Isomer C)**: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**2**, Gemisch aus Isomer B und Isomer C) (225 mg, 0.7 mmol), Tricarbonyl(trispropionitril)chrom (211 mg, 0.7 mmol), THF (40 ml); Ausbeute: 190 mg (0.42 mmol) roter Feststoff (60 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 6.01 (d, $J = 7.2$ Hz, 1 H, H-2 (Isomer **B**)), 5.17 (m, 2 H, H-3 (Isomer **C**), H-4 (Isomer **C**)), 4.89 (m, 2 H, C_5H_4 (Isomer **B**)), 4.74 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H, H-7 (Isomer **B**)), 4.48 (s, 5 H, C_5H_5 (Isomer **B**)), 4.45 (m, 2 H (Isomer **B**) + 4 H (Isomer **C**), C_5H_4 (Isomer **B**), C_5H_4 (Isomer **C**)), 4.26 (m, 1 H, H-3 (Isomer **B**)), 4.25 (s, 5 H, C_5H_5 (Isomer **C**)), 2.81 (m, 1 H, H-6 (Isomer **C**)), 2.65 (m, 2 H, H-4 (Isomer **B**), H-6 (Isomer **B**)), 2.43 (m, 1 H, H-7_{endo}(Isomer **C**)), 2.16 (m, 1 H, H-5_{endo}(Isomer **B**)), 1.30 (m, 1 H, H-7_{exo}(Isomer **C**)), 1.17 (m, 1 H, H-5_{exo}(Isomer **B**)) ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1956$ (ν_{CO}), 1901 (ν_{CO}), 1860 (ν_{CO}); UV/vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 385 (4925), 396 (sh) (4200) nm ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$); MS (EI): m/z (%) 458 (10) M^+ , 321 (48) M^+ - $\text{Cr}(\text{CO})_3$; Anal (%) berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{RuCr}$ (457.4): C 52.52, H 3.53; gefunden C 53.10, H 3.80.

***E*-(1-Ruthenocenyl)[2-(tricarbonyl)(cyclohepta-1,3,5-trien-1-yl)chrom]ethen (6):** [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-E-CH=CH-C}_7\text{H}_7)$ (5) (90 mg, 0.26 mmol), Tricarbonyl-(trispropionitril)chrom (78 mg, 0.26 mmol), THF (20 ml); Ausbeute: 110 mg (0.23 mmol) rot-violetter Feststoff (88.5 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 6.21$ (d, $J = 15.6$ Hz, 1 H, CH=CH), 5.86 (d, $J = 15.8$ Hz, 1 H, CH=CH), 5.19 (t, $J = 7.4$ Hz, 1 H, H-4), 5.05 (t, $J = 7.7$ Hz, 1 H, H-3), 4.79 (s, 2 H, C_5H_4), 4.67 (s, 2 H, C_5H_4), 4.57 (s, 5 H, C_5H_5), 4.41 (t, $J = 7.2$ Hz, 1 H, H-5), 4.21 (d, $J = 7.0$ Hz, 1 H, H-2), 2.62 (m, 2 H, H-7_{endo}, H-6), 1.07 (m, 1 H, H-7_{exo}) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 232.32$ (CO), 127.57 (C=C), 127.47 (C=C), 100.40 (C-5), 98.75 (C-2), 97.54 (C-4), 96.15 (C-3), 86.91 (C-1), 75.91 ($\text{C}_q(\text{C}_5\text{H}_4)$), 72.02 (C_5H_5), 70.69 (C_5H_4), 68.69 (C_5H_4), 53.21 (C-6), 22.96 (C-7) ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1950$ (ν_{CO}), 1898 (ν_{CO}), 1883 (ν_{CO}), 1849 (ν_{CO}), 1618 ($\nu_{\text{C=C}}$); UV/vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 436 (7320), 560 (sh) (1160) nm ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$); MS (EI): m/z (%) 484 (10) $\text{M}+1$, 400 (60) $\text{M}+1-3\text{CO}$, 347 (100) $\text{M-Cr}(\text{CO})_3$; Anal. (%) berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{CrRu}$ (483.5): C 54.66, H 3.75; gefunden C 53.60, H 3.88.

Darstellung der monokationischen Tropylium-Komplexe durch Hydridabstraktion:

Zur Lösung des Cycloheptatrienyl-Komplexes in CH_2Cl_2 wird eine äquimolare Menge oder in leichtem Unterschub $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{PF}_6$ oder $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{BF}_4$ gegeben. Die Lösung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen eine starke Farbänderung zu tief rot, violett bzw. blau eintritt. Das Produkt wird mit Et_2O ausgefällt, abfiltriert und umkristallisiert.

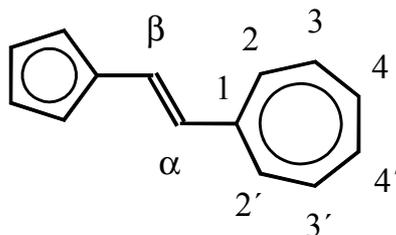


Abbildung 6.2: Allgemeines Nummerierungsschema kationischer Sesquifulvalenkomplexe.

[Cycloheptatrienylium-1-yl-ferrocen]hexafluorophosphat (9a): $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**1A**) (220 mg, 0.8 mmol) in CH_2Cl_2 (10 ml), $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{PF}_6$ (300 mg, 0.77 mmol) in CH_2Cl_2 (20 ml), Raumtemperatur; kristallisiert aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (Gasphasen-Diffusion); Ausbeute: 160 mg (0.44 mmol) blau-grüne Nadeln (57 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 8.49\text{-}8.78$ (m, 6 H, C_7H_6), 5.51 (pt, $J = 2$ Hz, 2 H, C_5H_4), 5.45 (pt, $J = 2$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.40 (s, 5H, C_5H_5) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 175.8$ (C-1), 148.8(C-4,4'), 148.1(C-3,3'), 147.9 (C-2,2'), 84.5 ($\text{C}_q(\text{C}_5\text{H}_4)$), 81.8 (C_5H_4), 75.7 (C_5H_5), 73.4 (C_5H_4) ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3115, 1493, 1440, 1269, 834$ ($\nu_{\text{P-F}}$); UV/vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 400 (14710), 725 (3565) nm ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$); (CH_3NO_2): λ_{max} (ϵ) = 395 (13355), 700 (3335) nm ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$); MS (EI): m/z (%) 276 (100) M^+ , 186 (25) $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_6$; Anal (%) berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{FePF}_6$ (420.1): C 48.60, H 3.60; gefunden C 48.24, H 3.76.

[Cycloheptatrienylium-1-yl-ferrocen]tetrafluoroborat (9b): $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**1A**) (510 mg, 1.85 mmol) in CH_2Cl_2 (20 ml), $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{BF}_4$ (610 mg, 1.85 mmol) in CH_2Cl_2 (20 ml), Raumtemperatur; kristallisiert aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (Gasphasen-Diffusion); Ausbeute: 410 mg (1.1 mmol) blau-schwarze Kuben (61 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 8.49\text{-}8.26$ (m, 6 H, C_7H_6), 5.51 (pt, $J = 2.0$ Hz, 2 H, C_5H_4), 5.45 (pt, $J = 2.0$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.41 (s, 5 H, C_5H_5) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 175.8$ (C-1), 148.8 (C-4,4'), 148.1 (C-3,3'), 147.9 (C-2,2'), 84.5 ($\text{C}_q(\text{C}_5\text{H}_4)$), 81.8 (C_5H_4), 75.7 (C_5H_5), 73.4 (C_5H_4) ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3100, 3060, 1498, 1443, 1383, 1272, 1084$ ($\nu_{\text{B-F}}$), 1059, 1035; Anal (%) berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{FeBF}_4$ (362.0): C 56.41, H 4.18; gefunden C 56.14, H 4.16.

[Cycloheptatrienylium-1-yl-ruthenocen]hexafluorophosphat (10): $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**2A**) (600 mg, 1.9 mmol) in CH_2Cl_2 (20 ml), $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{PF}_6$ (730 mg, 1.9 mmol)

in CH₂Cl₂ (20 ml), Raumtemperatur; kristallisiert aus CH₂Cl₂/Et₂O (Gasphasen-Diffusion); Ausbeute: 545 mg (1.17 mmol) rote rautenförmige Kristalle (62 %).

¹H-NMR (CD₃NO₂): δ = 8.67-8.57 (m, 2 H, C₇H₆), 8.44-8.31 (m, 4 H, C₇H₆), 5.74 (pt, *J* = 1 Hz, 2 H, C₅H₄), 5.48 (pt, *J* = 1 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.74 (s, 5 H, C₅H₅) ppm; (CD₂Cl₂): δ = 8.39-8.16 (m, 6 H, C₇H₆), 5.61 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 5.45 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.72 (s, 5 H, C₅H₅) ppm; ¹³C-NMR (CD₃NO₂): δ = 173.5 (C-1), 149.4 (C-4,4'), 149.2 (C-3,3'), 147.1 (C-2,2'), 88.4 (C_q(C₅H₄)), 80.5 (C₅H₄), 76.8 (C₅H₅), 73.9 (C₅H₄) ppm; (CD₂Cl₂): δ = 172.35 (C-1), 147.73 (C-4,4'), 147.48 (C-3,3'), 145.57 (C-2,2'), 87.53 (C_q(C₅H₄)), 80.42 (C₅H₄), 76.53 (C₅H₅), 73.04 (C₅H₄) ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3091, 1514, 1496, 1442, 1413, 1273, 844 (ν_{P-F}); UV/vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 410 (14020), 560 (7360) nm (M⁻¹ cm⁻¹); (CH₃NO₂): λ_{max} (ε) = 398 (6655), 536 (3245) nm (M⁻¹ cm⁻¹); MS (EI): *m/z* (%) 322 (10) M + 2, 232 (20) M + 2 - C₇H₆; Anal (%) berechnet für C₁₇H₁₅RuPF₆ (465.3): C 43.88, H 3.25; gefunden C 44.07, H 3.54.

Nebenprodukt:

[1,1'-Biscycloheptatrienylum-1-yl-ruthenocen]bishexafluorophosphat (17): Nach dem Ausfällen von [(η⁵-C₅H₅)Ru(η⁵-C₅H₄-C₇H₆)]PF₆ (**10**) wird abfiltriert und das Hauptprodukt mit CH₂Cl₂ bis zur Farblosigkeit der Lösung ausgewaschen. Anschließend wird mit MeNO₂ das dikationische Nebenprodukt **17** aus der Fritte gelöst und aus MeNO₂/Et₂O umkristallisiert; Ausbeute aus obigem Ansatz: 40 mg (0.06 mmol) rote Nadeln (3 %).

¹H-NMR (Aceton-d₆): δ = 8.73 (m, 4 H, C₇H₆), 8.45 (m, 8 H, C₇H₆), 5.87 (pt, 4 H, C₅H₄), 5.61 (pt, 4 H, C₅H₄); UV/vis (CH₃NO₂): λ_{max} (ε) = 395 (8550), 481 (5870) nm (M⁻¹ cm⁻¹); Anal (%) berechnet für C₂₄H₂₀RuP₂F₁₂ (699.4): C 41.21, H 2.88; gefunden C 40.85, H 3.11.

[E-(1-Ruthenocenyl)(2-cycloheptatrienylum-1-yl)ethen]hexafluorophosphat (18): siehe Ref. [15].

[Tricarbonyl(η^7 -cycloheptatrienylum)chrom]hexafluorophosphat (23): $[(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)\text{Cr}(\text{CO})_3]^{[119]}$ (190 mg, 0.8 mmol) in CH_2Cl_2 (10 ml), $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{PF}_6$ (320 mg, 0.8 mmol) in CH_2Cl_2 (10 ml), Raumtemperatur; kristallisiert aus $\text{MeNO}_2/\text{Et}_2\text{O}$, Ausbeute: 210 mg (0.56 mmol) rote Kuben (70 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 6.67$ (s, C_7H_7) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 221.69$ (CO), 106.51 (C_7H_7) ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3092, 2067$ (ν_{CO}), 2026 (ν_{CO}), 1455, 839 ($\nu_{\text{P-F}}$), (CH_3NO_2): $\tilde{\nu} = 2069$ (ν_{CO}), 2029 (ν_{CO}); UV/vis (CH_3NO_2): λ_{max} (ϵ) = 400 (sh) (160) nm ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$); MS (EI): m/z (%) 193 (4) $\text{M}^+ - \text{CO}$, 165 (10) $\text{M}^+ - (\text{CO})_2 + 1$, 91 (100) C_7H_7 ; Anal. (%) berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{CrPF}_6$ (372.1): C 32.28, H 1.90; gefunden C 32.06, H 2.12.

{{(Tricarbonyl)(η^7 -cycloheptatrienylum-1-yl)chrom]ferrocen}hexafluorophosphat

(11): (siehe auch Ref. [14]) $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\} \{(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Cr}(\text{CO})_3\}]$ (3, Gemisch aus Isomer **B** und Isomer **C**) (150 mg, 0.36 mmol) in CH_2Cl_2 (20 ml), $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{PF}_6$ (140 mg, 0.36 mmol) in CH_2Cl_2 (10 ml), bei 0°C zugetropft und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt; kristallisiert aus $\text{MeNO}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (Gasphasendiffusion); Ausbeute: 120 mg (0.22 mmol) blaue Nadeln (61 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 6.75$ (m, 2 H, H-3,3'), 6.55 (dd, $J = 6.1, 2.9$ Hz, 2 H, H-4,4'), 6.45 (d, $J = 9.5$ Hz, 2 H, H-2,2'), 5.12 (pt, $J = 2.0$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.97 (pt, $J = 2.0$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.28 (s, 5 H, C_5H_5) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 223.87$ (CO), 133.13 (C-1), 105.59 (C-3,3'), 104.71 (C-4,4'), 99.76 (C-2,2'), 81.32 ($\text{C}_q(\text{C}_5\text{H}_4)$), 75.97 (C_5H_4), 72.88 (C_5H_5), 70.82 (C_5H_4) ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3100, 2038$ (ν_{CO}), 1996 (ν_{CO}), 1549, 1487, 1384, 1291, 838 ($\nu_{\text{P-F}}$); (CH_3NO_2): $\tilde{\nu} = 2054$ (ν_{CO}), 2014 (ν_{CO}); UV/vis (CH_3NO_2): λ_{max} (ϵ) = 395 (5280), 574 (4880) nm ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$); MS (EI): m/z (%) 276 (50) $\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3 + 1$, 186 (72) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + 1$; Anal. (%) berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{CrFePF}_6$ (556.2): C 43.19, H 2.72; gefunden C 42.68, H 2.97.

{{(Tricarbonyl)(η^7 -cycloheptatrienylum-1-yl)chrom]ruthenocen}hexafluorophosphat

(12):

a) $[\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\} \{(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Cr}(\text{CO})_3\}]$ (4 Isomer **A**) (280 mg, 0.6 mmol) in CH_2Cl_2 (30 ml), $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{PF}_6$ (233 mg, 0.6 mmol) in CH_2Cl_2 (10 ml), über 30 Minuten bei -78°C

¹¹⁹ E. W. Abel, M. A. Bennett, R. Burton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4559.

zugetropft, anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt oder bei Raumtemperatur zugetropft und 30 Minuten gerührt; violetter Feststoff: Mischung aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}_7\text{H}_6)]\text{PF}_6$ (**10**) und $[\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\{(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Cr}(\text{CO})_3\}]$ (**4A**) im Verhältnis von ca. 60:40.

b) $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\{(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Cr}(\text{CO})_3\}]$ (**4**, Gemisch aus Isomer **B** und Isomer **C**) (190 mg, 0.42 mmol) in CH_2Cl_2 (30 ml), $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{PF}_6$ (160 mg, 0.42 mmol) in CH_2Cl_2 (10 ml), bei 0°C zugetropft und 30 Minuten gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt; kristallisiert aus $\text{MeNO}_2/\text{Et}_2\text{O}$; Ausbeute: 90 mg (0.15 mmol) rote Nadeln (36 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 6.70$ (m, 2 H, H-3,3'), 6.52 (dd, $J = 5.8, 2.5$ Hz, 2 H, H-4,4'), 6.47 (d, $J = 10.1$ Hz, 2 H, H-2,2'), 5.48 (pt, $J = 2$ Hz, 2 H, C_5H_4), 5.13 (pt, $J = 2$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.64 (s, 5 H, C_5H_5) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 223.7$ (CO), 130.7 (C-1), 105.6(C-3,3'), 104.8(C-4,4'), 100.2 (C-2,2'), 86.1 ($\text{C}_q(\text{C}_5\text{H}_4)$), 76.3 (C_5H_4), 74.6 (C_5H_5), 72.4 (C_5H_4) ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2054$ (ν_{CO}), 2014 (ν_{CO}), 1549, 1493, 1471, 844 ($\nu_{\text{P-F}}$ in KBr); (MeNO_2): $\tilde{\nu} = 2055$ (ν_{CO}), 2016 (ν_{CO}); UV/vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 410 (5100), 484 nm (3990) ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$); (CH_3NO_2): λ_{max} (ϵ) = 458 (5260) nm ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$); MS (EI): m/z (%) 321 (35) M^+ - $\text{Cr}(\text{CO})_3$; Anal (%) berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{CrRuPF}_6$ (602.3): C 39.95, H 2.51; gefunden C 39.40, H 2.58.

$\{E\text{-}(1\text{-Ruthenocenyl})[2\text{-}(\text{tricarbonyl})(\eta^7\text{-cycloheptatrienyl}^+\text{-1-yl})\text{chrom}] \text{ethen}\}$

hexafluorophosphat (**19**): $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}\text{-}E\text{-C=C-}\{(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_7)\text{Cr}(\text{CO})_3\}]$ (**6**) (110 mg, 0.23 mmol) in CH_2Cl_2 (20 ml), $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{PF}_6$ (90 mg, 0.23 mmol) in CH_2Cl_2 (10 ml), bei 0°C zugetropft und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt; kristallisiert aus $\text{MeNO}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (Gasphasen-Diffusion); Ausbeute: 70 mg (0.11 mmol) rote Nadeln (48.5 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 7.63$ (d, $J = 16.0$ Hz, 1 H, H_α), 6.81 (d, $J = 16.0$ Hz, 1 H, H_β), 6.80 (m, 2 H, H-3,3'), 6.52 (m, 2 H, H-4,4'), 6.48 (d, $J = 9.3$ Hz, 2 H, H-2,2'), 5.13 (s, 2 H, C_5H_4), 4.88 (s, 2 H, C_5H_4), 4.65 (s, 5 H, C_5H_5) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 223.44$ (CO), 142.65 (C_α), 126.78 (C-1), 121.48 (C_β), 106.01 (C-3,3'), 104.69 (C-4,4'), 100.37 (C-2,2'), 85.55 ($\text{C}_q(\text{C}_5\text{H}_4)$), 74.33 (C_5H_4), 73.25 (C_5H_5), 71.84 (C_5H_4) ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3083, 2064$ (ν_{CO}), 2012 (ν_{CO}), 1624 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1546, 839 ($\nu_{\text{P-F}}$), (CH_3NO_2): $\tilde{\nu} = 2054$ (ν_{CO}), 2017 (ν_{CO}); UV/vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 384 (8730), 532 (8375) nm ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), (CH_3NO_2): λ_{max} (ϵ) = 490 (7155) nm ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$); Anal. (%) berechnet für

(C₂₂H₁₇O₃CrRuPF₆)₂(CH₃NO₂) (627.4): C 41.08, H 2.83, N: 1.07; gefunden C 40.42, H 3.09, N 0.68.

Darstellung der dikationischen Tropylium-Verbindungen: Eine Lösung der monokationischen Tropyliumverbindung in CH₂Cl₂ wird mit einer äquimolaren Menge η⁵-Pentamethylcyclopentadienyl(trisacetonitril)rutheniumhexafluorophosphat oder η⁵-Cyclopentadienyl(trisacetonitril)rutheniumhexafluorophosphat versetzt und über Nacht gerührt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit CH₂Cl₂ gewaschen und aus MeNO₂/Et₂O umkristallisiert.

[(η⁵-Pentamethylcyclopentadienyl)(η⁷-cycloheptatrienylium)ruthenium]

bishexafluorophosphat (24): [C₇H₇]⁺PF₆⁻ (22) (100 mg, 0.4 mmol), CH₂Cl₂ (20 ml), [(η⁵-C₅Me₅)Ru(CH₃CN)₃]⁺PF₆⁻ (200 mg, 0.4 mmol); Ausbeute: 150 mg (0.32 mmol) blaßgelbe Prismen (80 %).

¹H-NMR (CD₃NO₂): δ = 7.48 (s, 7 H, C₇H₇), 2.23 (s, 15 H, C₅Me₅) ppm; ¹³C-NMR (CD₃NO₂): δ = 112.58 (C₅Me₅), 107.60 (C₇H₇), 10.91 (C₅Me₅) ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3084, 2972, 1475, 1456, 1420, 1391, 1082, 1028, 832 (ν_{P-F}); UV/vis (CH₃NO₂): λ_{max} = < 370 nm; MS (EI): m/z (%) 372 (20) Ru(C₅Me₅)₂⁺ + 1, 328 (20) M⁺ + 1; Anal. (%) berechnet für C₁₇H₂₂RuP₂F₁₂ (617.4): C 33.07, H 3.49; gefunden C 32.82, H 3.55.

[(η⁵-Cyclopentadienyl)(η⁷-cycloheptatrienylium)ruthenium]

bishexafluorophosphat (25)^[33]: [C₇H₇]⁺PF₆⁻ (22) (120 mg, 0.5 mmol), CH₂Cl₂ (20 ml), [(η⁵-C₅H₅)Ru(CH₃CN)₃]⁺PF₆⁻ (220 mg, 0.5 mmol); Ausbeute: 160 mg (0.4 mmol) blaßgelbe Kristalle (80 %).

¹H-NMR (CD₃NO₂): δ = 7.80 (s, 7 H, C₇H₇), 6.37 (s, 5 H, C₅H₅) ppm; ¹³C-NMR (CD₃NO₂): δ = 107.51 (C₇H₇), 93.07 (C₅H₅) ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3127, 3085, 2971, 1458, 1421, 832 (ν_{P-F}); UV/vis (CH₃NO₂): λ_{max} = < 370 nm; MS (EI): m/z (%) 258 (4) M⁺ + 1, 232 (10) Ru(C₅H₅)₂⁺ + 1; Anal. (%) berechnet für C₁₂H₁₂RuP₂F₁₂ (547.2): C 26.34, H 2.21; gefunden C 26.30, H 2.55.

{[(η⁵-Pentamethylcyclopentadienyl)(η⁷-cycloheptatrienylium-1-yl)ruthenium]

ferrocen}bishexafluorophosphat (13): [(η⁵-C₅H₅)Fe(η⁵-C₅H₄-C₇H₆)]⁺PF₆⁻ (9a) (160 mg,

0.38 mmol), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ (192 mg, 0.38 mmol), CH_2Cl_2 (20 ml); Ausbeute: 213 mg (0.27 mmol) blau-violette Rauten (70 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 7.35$ (m, 2 H, H-4,4'), 7.10 (m, 2 H, H-3,3'), 7.09 (d, $J = 7.3$ Hz, 2 H, H-2,2'), 5.34 (pt, 2 H, C_5H_4), 5.27 (pt, 2 H, C_5H_4), 4.36 (s, 5 H, C_5H_5), 1.98 (s, 15 H, C_5Me_5) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 133.8$ (C-1), 109.9 (C_5Me_5), 105.3 (C-4,4'), 104.2 (C-3,3'), 97.8 (C-2,2'), 79.6 (C_5H_4), 77.6 ($\text{C}_q(\text{C}_5\text{H}_4)$), 74.1 (C_5H_5), 71.6 (C_5H_4), 10.4 (C_5Me_5) ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3086, 2978, 1628, 1546, 1474, 1383, 1292, 1027, 837$ ($\nu_{\text{P-F}}$); UV/vis (CH_3NO_2): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 605$ (4510) nm ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$); MS (EI): m/z (%) 392 (18) M^+ - $\text{FeCp} + 2$; Anal. (%) berechnet für $(\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{FeRuP}_2\text{F}_{12})(\text{CH}_3\text{NO}_2)_2$ (801.4): C 37.72, H 3.93, N 3.03; gefunden C 37.01, H 3.89, N 2.13.

$\{[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^7\text{-cycloheptatrienylum-1-yl})\text{ruthenium}]\text{ferrocen}\}$

bishexafluorophosphat (15): $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}_7\text{H}_6)]\text{PF}_6$ (9a) (280 mg, 0.67 mmol), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ (290 mg, 0.67 mmol), CH_2Cl_2 (30 ml); Ausbeute: 402 mg (0.55 mmol) dunkelblaue, rautenförmige Plättchen (82 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 7.60$ (dd, $J = 5.4, 2.0$ Hz, 2 H, H-4,4'), 7.34 (m, 2 H, H-3,3'), 7.27 (d, $J = 9.8$ Hz, 2 H, H-2,2'), 6.11 (s, 5 H, C_5H_5 '), 5.47 (pt, 2 H, C_5H_4), 5.33 (pt, 2 H, C_5H_4), 4.37 (s, 5 H, C_5H_5) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 138.7$ (C-1), 104.1 (C-4,4'), 102.0 (C-3,3'), 92.9 (C-2,2'), 91.3 (C_5H_5 '), 81.5 (C_5H_4), 81.4 ($\text{C}_q(\text{C}_5\text{H}_4)$), 75.4 (C_5H_5), 72.2 (C_5H_4) ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3126, 1548, 1498, 1474, 1420, 1301, 1266, 834$ ($\nu_{\text{P-F}}$); UV/vis (CH_3NO_2): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 614$ (5270) nm ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$); MS (EI): m/z (%) 440 (4) M^+ , 274 (8) M^+ - RuCp ; Anal. (%) berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{FeRuP}_2\text{F}_{12}$ (731.3): C 36.14, H 2.76; gefunden C 35.80, H 2.76.

$\{[(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\eta^7\text{-cycloheptatrienylum-1-yl})\text{ruthenium}]\text{ruthenocen}\}$

bishexafluorophosphat (14): $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}_7\text{H}_6)]\text{PF}_6$ (10) (350 mg, 0.75 mmol), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ (378 mg, 0.75 mmol), CH_2Cl_2 (20 ml); Ausbeute: 520 mg (0.6 mmol) rote Kristalle (82 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 7.32$ (dd, $J = 5.7, 2.6$ Hz, 2 H, H-4,4'), 7.14 (d, $J = 9.2$ Hz, 2 H, H-2,2'), 7.03 (m, 2 H, H-3,3'), 5.60 (pt, $J = 2$ Hz, 2 H, C_5H_4), 5.43 (pt, $J = 2$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.70 (s, 5 H, C_5H_5), 2.04 (s, 15 H, C_5Me_5) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 131.4$ (C-1), 109.9 (C_5Me_5), 105.7 (C-4,4'), 104.5 (C-3,3'), 97.5 (C-2,2'), 81.6 ($\text{C}_q(\text{C}_5\text{H}_4)$), 79.4 (C_5H_4),

76.1 (C₅H₅), 72.8 (C₅H₄), 10.4 (C₅Me₅) ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3090, 1548, 1474, 1421, 1382, 1291, 1265, 836 (v_{P-F}); UV/vis (CH₃NO₂): λ_{\max} (ϵ) = 472 (7150) nm (M⁻¹ cm⁻¹); MS (EI): m/z (%) 490 (5) M⁺ - C₅H₅, 321 (10) M⁺ - RuC₅Me₅; Anal. (%) berechnet für (C₂₇H₃₀Ru₂P₂F₁₂)(CH₃NO₂) (846.6): C 37.05, H 3.66, N 1.54; gefunden C 37.37, H 3.91, N 1.30.

{{(η⁵-Cyclopentadienyl)(η⁷-cycloheptatrienylum-1-yl)ruthenium}ruthenocen}

bishexafluorophosphat (16): [(η⁵-C₅H₅)Ru(η⁵-C₅H₄-C₇H₆)]PF₆ (**10**) (214 mg, 0.46 mmol), [(η⁵-C₅H₅)Ru(CH₃CN)₃]]PF₆ (200 mg, 0.46 mmol), CH₂Cl₂ (30 ml); Ausbeute: 250 mg (0.32 mmol) rote Kuben (70 %).

¹H-NMR (CD₃NO₂): δ = 7.53 (dd, J = 5.7, 2.8 Hz, 2 H, H-4,4'), 7.06 (m, 2 H, H-3,3'), 6.91 (d, J = 9.3 Hz, 2 H, H-2,2'), 6.06 (s, 5 H, C₅H₅'), 5.68 (pt, 2 H, C₅H₄), 5.63 (pt, 2 H, C₅H₄), 4.77 (s, 5 H, C₅H₅) ppm; ¹³C-NMR (CD₃NO₂): δ = 131.5 (C-1), 103.4 (C-4,4'), 101.1 (C-3,3'), 90.5 (C₅H₅'), 88.0 (C_q(C₅H₄)), 84.8 (C-2,2'), 83.0 (C₅H₄), 79.2 (C₅H₅), 74.6 (C₅H₄) ppm; UV/vis (CH₃NO₂): λ_{\max} (ϵ) = 462 (5820) nm (M⁻¹ cm⁻¹); Anal. (%) berechnet für C₂₂H₂₀Ru₂P₂F₁₂ (776.5): C 34.03, H 2.60; gefunden C 33.96, H 2.93.

***E*-(1-Ruthenocenyl)[2-(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)(η⁷-cycloheptatrienylum-1-yl)ruthenium]ethen}bishexafluorophosphat (20):** [(η⁵-C₅H₅)Ru(η⁵-C₅H₄-*E*-C=C-C₇H₆)]PF₆ (**18**) (50 mg, 0.1 mmol), [(C₅Me₅)Ru(CH₃CN)₃]]PF₆ (51 mg, 0.1 mmol), CH₂Cl₂ (10 ml); Ausbeute: 64 mg (0.07 mmol) dunkelrote Nadeln (73 %).

¹H-NMR (CD₃NO₂): δ = 7.98 (d, J = 15.4 Hz, 1 H, H_α), 7.33 (dd, J = 5.5, 3.6 Hz, 2 H, H-4,4'), 7.23 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, H-2,2'), 7.20 (m, 2 H, H-3,3'), 6.77 (d, J = 15.4 Hz, 1 H, H_β), 5.24 (pt, J = 1.7 Hz, 2 H, C₅H₄), 5.05 (pt, J = 1.7 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.75 (s, 5 H, C₅H₅), 2.13 (s, 15 H, C₅Me₅) ppm; ¹³C-NMR (CD₃NO₂): δ = 152.59 (C_α), 128.61 (C-1), 116.71 (C_β), 110.28 (C₅Me₅), 105.46 (C-4,4'), 104.91 (C-3,3'), 99.07 (C-2,2'), 86.05 (C_q(C₅H₄)), 76.02 (C₅H₄), 73.85 (C₅H₅), 72.69 (C₅H₄), 10.71 (C₅Me₅) ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3071, 1609 (ν_{C=C}), 1539, 1418, 839 (v_{P-F}); UV/vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 438, 594 nm, (CH₃NO₂): λ_{\max} (ϵ) = 409 (10580), 541 (9280) nm (M⁻¹ cm⁻¹); MS (EI): m/z (%) 579 (3) M⁺ - 3; Anal. (%) berechnet für (C₂₉H₃₂Ru₂P₂F₁₂)(CH₃NO₂) (872.7): C 38.59, H 3.78, N 1.50; gefunden C 39.29 H 3.75, N 1.48.

***E*-(1-Ruthenocenyl)[2-(η^5 -cyclopentadienyl)(η^7 -cycloheptatrienyl-1-yl)ruthenium]ethen}bishexafluorophosphat (21):** [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-E-C=C-C}_7\text{H}_6)$] PF_6 (18) (340 mg, 0.7 mmol), [$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3$] PF_6 (300 mg, 0.7 mmol), CH_2Cl_2 (40 ml); Ausbeute: 470 mg (0.6 mmol) rote Kristalle (84 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 7.55$ (d, $J = 13.4$ Hz, 1 H, H_α), 7.21 (dd, $J = 5.4, 2.6$ Hz, 2 H, H-4,4'), 6.47 (m, 2 H, H-3,3'), 6.09 (d, $J = 9.2$ Hz, 2 H, H-2,2'), 5.92 (d, $J = 13.4$ Hz, 1 H, H_β), 5.86 (s, 5 H, $\text{C}_5\text{H}_5'$), 5.83 (pt, 2 H, C_5H_4), 5.38 (pt, 2 H, C_5H_4), 5.11 (s, 5 H, C_5H_5) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 138.11$ (C-1), 121.64 (C_β), 117.39 (C_α), 99.68 (C-4,4'), 97.51 (C-3,3'), 96.46 ($\text{C}_q(\text{C}_5\text{H}_4)$), 88.15 ($\text{C}_5\text{H}_5'$), 87.15 (C_5H_4), 81.90 (C_5H_5), 79.64 (C_5H_4), 70.45 (C-2,2') ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3121, 1599$ ($\nu_{\text{C=C}}$), 1541, 1493, 1418, 835 ($\nu_{\text{P-F}}$); UV/vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 400, 600 (sh) nm, (CH_3NO_2): λ_{max} (ϵ) = 400 (10760), 560 (4975) nm ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$); MS (EI): m/z (%) 299 (0.5) $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + 1$, 252 (0.1) $\{\text{C}_7\text{H}_6\text{RuC}_5\text{H}_5\} + 2$; Anal. (%) berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Ru}_2\text{P}_2\text{F}_{12}$ (802.5): C 35.92, H 2.76; gefunden C 35.45 H 2.86.

6.2 Kationische Cycloheptatrienylkomplexe

***E*-(1-Ruthenocenyl)[2-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -cyclohepta-1,3,5-trien-1-yl)ruthenium]ethen}hexafluorophosphat (7):** Zu [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-E-C=C-C}_7\text{H}_7)$] (5) (120 mg, 0.35 mmol) in CH_2Cl_2 (15 ml) wird [$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3$] PF_6 (227 mg, 0.35 mmol) in CH_2Cl_2 (10 ml) gegeben und über Nacht gerührt. Anschließend wird die orangefarbene Lösung für 3 Stunden auf 50°C erwärmt und eine weitere Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wird mit Et_2O ausgefällt und mehrfach aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (Gasphasen-Diffusion) umkristallisiert bis kein Edukt im $^1\text{H-NMR}$ detektierbar ist. Ausbeute: 125 mg (0.17 mmol) orange Prismen (49 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 6.89$ (d, $J = 15.8$ Hz, 1 H, H_α), 6.25 (d, $J = 15.8$ Hz, 1 H, H_β), 6.18 (m, 2 H, H-2 + H-3), 5.18 (dd, $J = 4.3, 2.6$ Hz, 1 H, H-4), 5.11 (m, 1 H, H-5), 5.07 (m, 1 H, C_5H_4), 4.93 (m, 1 H, C_5H_4), 4.76 (m, 2 H, C_5H_4), 4.66 (s, 5 H, C_5H_5), 3.40 (m, 2 H, H-6 + H-7_{endo}), 1.88 (s, 15 H, C_5Me_5), 1.24 (dd, $J = 12.8, 3.5$ Hz, 1 H, H-7_{exo}) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 135.97$ (C_α), 126.79 (C_β), 99.36 (C_5Me_5), 97.57 (C-2 oder C-3), 95.38 (C-5), 94.65 (C-2 oder C-3), 94.16 (C-4), 88.24 ($\text{C}_q(\text{C}_5\text{H}_4)$), 72.79 (C_5H_4), 72.74 (C_5H_4), 72.54 (C_5H_5), 71.65 (C_5H_4), 69.63 (C_5H_4), 57.80 (C-1), 35.71 (C-6), 23.62 (C-7), 10.20 (C_5Me_5) ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2913, 2860, 1619$ ($\nu_{\text{C=C}}$), 1381, 838 ($\nu_{\text{P-F}}$); UV/vis

(CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 424 (11460) \text{ nm} (M^{-1} \text{ cm}^{-1})$, (CH₃NO₂): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 409 (10225) \text{ nm} (M^{-1} \text{ cm}^{-1})$; MS (EI): m/z (%) 582 (26) M⁺ - 1, 232 (25) Ru(C₅H₅)₂ + 1; Anal. (%) berechnet für (C₂₉H₃₃PF₆Ru₂)₂(CH₂Cl₂)(CH₃NO₂) (728.7): C 44.95, H 4.46, N 0.87; gefunden C 44.62, H 4.39, N 1.07.

***E*-(1-Ruthenocenyl)[2-(η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -cyclohepta-1,3,5-trien-1-yl)**

ruthenium]ethen}hexafluorophosphat (8): [(η^5 -C₅H₅)Ru(η^5 -C₅H₄)-*E*-C=C-C₇H₇)] (5)

(171 mg, 0.49 mmol) wird in CH₂Cl₂ (20 ml) mit [(η^5 -C₅H₅)Ru(CH₃CN)₃]PF₆ (213 mg, 0.49 mmol) versetzt und drei Tage gerührt. Nachdem kein Edukt mehr durch Dünnschicht-Chromatographie detektiert werden kann, wird das Produkt mit Et₂O ausgefällt und aus CH₂Cl₂/Et₂O (Gasphasendiffusion) umkristallisiert.

Ausbeute: 170 mg (0.26 mmol) oranger Feststoff (53 %).

¹H-NMR (CD₃NO₂): $\delta = 6.87$ (d, $J = 15.9$ Hz, 1 H, H _{α}), 6.51 (m, 2 H, H-2 + H-3), 6.40 (d, $J = 15.9$ Hz, 1 H, H _{β}), 5.67 (m, 2 H, H-4 + H-5), 5.35 (s, 5 H, C₅H₅), 5.07 (m, 1 H, C₅H₄), 4.93 (m, 1 H, C₅H₄), 4.75 (t, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C₅H₄), 4.61 (s, 5 H, C₅H₅), 4.15 (m, 1 H, H-6), 3.46 (dd, $J = 13.7, 9.4$ Hz, 1 H, C-7_{endo}), 1.28 (dd, $J = 13.7, 4.9$ Hz, 1 H, H-7_{exo}) ppm; ¹³C-NMR (CD₃NO₂): $\delta = 135.16$ (C _{α}), 126.92 (C _{β}), 95.82, 93.76 (C-2, C-3), 91.09, 89.00 (C-4, C-5), 87.22 (C_q(C₅H₄)), 85.26 (C₅H₅'), 73.06 (C₅H₄), 72.99 (C₅H₄), 72.89 (C₅H₅), 71.90 (C₅H₄), 69.80 (C₅H₄), 56.61 (C-1), 29.95 (C-6), 22.64 (C-7) ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3115, 3058, 2991, 1624$ ($\nu_{C=C}$), 1506, 1416, 1101, 834 (ν_{P-F}), 557; UV/vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 423 (10490) \text{ nm} (M^{-1} \text{ cm}^{-1})$, (CH₃NO₂): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 404 (9410) \text{ nm} (M^{-1} \text{ cm}^{-1})$; Anal. (%) berechnet für C₂₄H₂₃PF₆Ru₂ (658.6): C 43.77, H 3.52; gefunden C 43.16, H 3.68.

6.3 Borabenzol-Komplexe

[(1-Ferrocenyl- η^6 -Borabenzol)(η^6 -Benzol)ruthenium]hexafluorophosphat (27): Eine Lösung von [(η^5 -C₅H₅)Fe(η^5 -C₅H₄)]{(η^6 -BC₅H₅)Co(η^5 -C₅H₅)}]PF₆ (26) (388 mg, 1.0 mmol) in MeCN (50 ml) wird mit NaCN (975 mg, 15 mmol) versetzt und vier Stunden bei 60 - 70°C gerührt, bis sich die Lösung rot färbt. Anschließend wird die Lösung bei Raumtemperatur zu TiCl₄ (790 mg, 3.3 mmol) filtriert und zwei Stunden bei 20°C und über Nacht bei 40 - 50°C gerührt. Nach Zugabe von [μ -Cl(η^6 -C₆H₆)RuCl]₂ (250 mg, 0.5 mmol) wird die Lösung weitere 22 Stunden bei 40 - 50°C gerührt. Nach Abkühlen auf

Raumtemperatur, filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels, wird der Rückstand in Wasser aufgenommen, filtriert und das Produkt mit NH_4PF_6 gefällt.

Es wird ein Gemisch aus Produkt **27** und Edukt **26** im Verhältnis von ca. 1:2 erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 7.11$ (t, $J = 6.0$ Hz, 1 H, H-3 (**26**)), 6.85 (m, 2H (**26**) + 1 H (**27**), H-2,2' (**26**) + H-3 (**27**)), 6.36 (s, 6 H, C_6H_6 (**27**)), 6.28 (m, 2 H, BC_5H_5 (**27**)), 5.92 (s, 5 H, $\text{C}_5\text{H}_5'$ (**26**)), 5.80 (d, $J = 9.5$ Hz, 2 H, H-1,1' (**26**)), 5.42 (m, 2 H, BC_5H_5 (**27**)), 4.71 (t, $J = 1.6$ Hz, 2 H, C_5H_4 (**26**)), 4.64 (t, $J = 1.6$ Hz, 2 H, C_5H_4 (**26**)), 4.50 (br s, 2 H, C_5H_4 (**27**)), 4.45 (br s, 2 H, C_5H_4 (**27**)), 3.97 (s, 5 H, C_5H_5 (**27**)), 3.95 (s, 5 H, C_5H_5 (**26**)).

Propargyl-*p*-Toluolsulfonat^[120]: *p*-Toluolsufonylchlorid (114.4 g, 0.6 mol) wird in Et_2O (1000 ml) gelöst und mit Propargylalkohol (29.2 ml, 0.5 mol) versetzt. Nachdem die Lösung auf -10°C gekühlt ist, wird portionsweise KOH-Pulver (250 g) zugegeben. Die Temperatur sollte dabei -5°C nicht übersteigen. Nach einer Stunde Rühren bei tiefer Temperatur wird in Eiswasser (1500 ml) hydrolisiert, die Etherphase abgetrennt, die wässrige Phase noch zweimal ausgeethert und schließlich die gesammelten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden 89.28 g (0.43 mol, 85%) leicht gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.81$ (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7.36 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 4.70 (s, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 2.51 (s, 1 H, $-\text{CH}$), 2.45 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$).

Trimethylsilylacetylen^[120]:

1. Ethylmagnesiumbromid: Grignardreaktion mit Magnesium-Pulver (34 g, 1.4 mol) und Ethylbromid (85.8 ml, 1.15 mol) in THF (insgesamt 550 ml).

2. Ethinylmagnesiumbromid: Nachdem fünf Minuten ein trockener Acetylenstrom^[121] durch THF (200 ml) geleitet wurde, wird die oben dargestellte Ethylgrignard-Lösung in 5ml Portionen hinzugegeben. Die Entstehung von Ethan kann durch das Auftreten kleiner Blasen neben dem Acetylenstrom beobachtet werden. Nach vollständiger Zugabe wird noch weitere 30 Minuten Acetylen durchgeleitet.

3. Die Ethinylgrignard-Lösung wird auf 5°C gekühlt und über einen Zeitraum von einer Stunde Chlortrimethylsilan (126.9 ml, 1.0 mol) zugetropft. Die Temperatur wird dabei

¹²⁰ L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry* **1988**, 2nd ed., Elsevier.

¹²¹ Die Trocknung erfolgt durch Einleitung in konzentrierte H_2SO_4 .

zwischen 5 und 10°C gehalten, anschließend wird die Lösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt.

Die gelartige Lösung wird nun langsam in einer -5°C kalten NH₄Cl- Lösung (75 g NH₄Cl in 500 ml Wasser) hydrolysiert. Nach vollständiger Lösung des Mg-Salzes wird die organische Phase abgetrennt, fünfmal mit NH₄Cl-Lösung (je 250 ml 4 M, -5°C) und zehnmal mit HCl-saurer NH₄Cl-Lösung (je 100 ml 4 M NH₄Cl / 2 M HCl-Lösung, kalt) ausgeschüttelt um möglichst viel THF herauszuwaschen. Die Scheidetrichter sollten dabei dem Volumen angepasst, werden um Verluste durch Sättigung des Gasraumes mit dem leichtflüchtigen Produkt gering zu halten.

Zur Trocknung der restlichen organischen Phase wird diese auf -60°C gekühlt und vom sich bildenden Eis dekantiert. Das Produkt wird anschließend durch Destillation bei Normaldruck als THF-haltige, farblose Flüssigkeit erhalten: Siedebereich 50-65°C.

Ausbeute: 83.47 g (THF-haltig); Produktgehalt nach quantitativer ¹H-NMR-Analyse: 39.3 g (0.4 mol; 40 %).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.34 (s, 1 H, ≡CH), 0.15 (s, 9 H, -SiMe₃).

1-Trimethylsilyl-1,4-Pentadiin^[120]: Das oben dargestellte Trimethylsilylacetylen (39.3g, 0.4mol) in THF (150 ml) wird bei Raumtemperatur mit Ethylgrignard (aus 18.23 g, 0.75 mol Mg + 37.3 ml, 0.5 mol Ethylbromid in insgesamt 500 ml THF) durch langsames Zutropfen des Grignard über drei Stunden umgesetzt. Die so dargestellte Lösung aus Trimethylsilylacetylen-Grignard in THF wird auf 0°C gekühlt und mit CuBr (2 g) versetzt. Nach 10 Minuten Rühren wird Propargyltosylat (87.16 g, 0.41 mol) zugetropft und die Temperatur dabei zwischen 0 und 5°C gehalten. Anschließend wird über einen Zeitraum von einer Stunde auf 15°C erwärmt.

Zur Aufarbeitung wird *n*-Pentan (300 ml) zugegeben und die Lösung in 2M HCl (2000 ml) hydrolysiert. Nach vollständiger Lösung wird die wässrige Phase abgetrennt und mit *n*-Pentan (50 ml) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Produkt wird durch zweifache Vakuumdestillation als farbloses Öl erhalten: Druck: 20 mbar; Siedebereich: 36 - 41°C.

Ausbeute: 34.99 g wenig THF-haltiges Öl (nach quantitativer ¹H-NMR-Analyse 33.5 g (0.246 mol, 61.5 %) Produkt **33**.

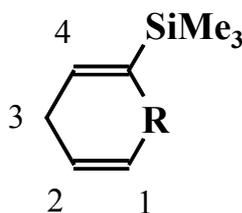
Durch Verwendung von kommerziellem, THF-freiem Trimethylsilylacetylen^[122] wurde ein THF-freies Produkt mit einer Ausbeute von 71 % erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.19 (s, 2 H, -CH₂-), 2.05 (s, 1 H, ≡CH), 0.14 (s, 9 H, -SiMe₃).

Di-*n*-butylzinndihydrid^[123]: Zu einer Suspension aus LiAlH₄ (8.31 g, 0.22 mol) in Et₂O (250 ml) wird Di-*n*-butylzinndichlorid (88.85 g, 0.29 mol) in Et₂O (150 ml) zugetropft. Anschließend wird die Lösung 1.5 Stunden unter Rückfluß gekocht und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem vorsichtig mit Wasser (40 ml) hydrolysiert wurde, wird mit 20 %iger Na/K-Tartrat-Lösung (580 ml) ausgeschüttelt, die wässrige Phase viermal ausgeethert und die gesammelten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Produkt im Vakuum in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage überkondensiert.

Ausbeute: 33.11 g (0.14 mol) farblose Flüssigkeit (48 %).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.47 (m, 2 H, SnH₂), 1.54 (m, 4 H, *n*-Bu), 1.33 (m, 4 H, *n*-Bu), 1.05 (m, 4 H, *n*-Bu), 0.90 (t, 6 H, *n*-Bu).



R: SnBu₂, BCl

Abbildung 6.3: Allgemeines Numerierungsschema der Heterocyclohexadiene.

1,1-Di-*n*-butyl-2-(trimethylsilyl)stannacyclohexa-2,5-dien (28)^[63]: Di-*n*-butylzinndihydrid (12.93 g, 55 mmol) und 1-Trimethylsilyl-1,4-pentadiin (7.31 g, 54 mmol) werden in Toluol (30 ml) acht Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Produkt im Hochvakuum destilliert ($3.5 \cdot 10^{-2}$ mbar, Siedebereich: 90-110°C).

¹²² Aldrich

¹²³ G.J. M. van der Kerk, J. G. Noltes, J. G. A. Luijten, *J. appl. Chem.* **1957**, 7, 366; A. E. Finholt, A. C. Bond, jr., K. E. Wilzbach, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2692.

Ausbeute: 12.02 g (32 mmol) farbloses Öl (60 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 6.83$ (t, $J = 3.8$ Hz, 1H, H-4), 6.54 (m, 1 H, H-2), 6.29 (d, $J = 13.0$ Hz, 1 H, H-1), 2.96 (m, 2 H, H-3), 1.59 (m, 4 H, *n*-Bu), 1.35 (m, 4 H, *n*-Bu), 1.02 (m, 4 H, *n*-Bu), 0.86 (t, 6 H, *n*-Bu), 0.16 (s, 9 H, SiMe_3).

1-Chloro-2-(trimethylsilyl)boracyclohexa-2,5-dien (29)^[63]: Zu 1,1-Di-*n*-butyl-2-(trimethylsilyl)stannacyclohexa-2,5-dien (**28**) (25.9 g, 69.9 mmol) in CH_2Cl_2 (50 ml) wird bei -78°C BCl_3 (70 ml, 1M in CH_2Cl_2 , 70mmol) über drei Stunden langsam zugetropft. Anschließend wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel der klaren, orangefarbenen Lösung wird im Vakuum entfernt und das verbleibende Öl im Hochvakuum schnell destilliert ($9.2 \cdot 10^{-2}$ mbar, Siedebereich: $35\text{-}40^\circ\text{C}$). Redestillation (0.1 mbar, Siedebereich: $33\text{-}34^\circ\text{C}$) des leicht gelben Öls ergibt 7.16 g (38.8 mmol, 55.5 %) farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.22$ (br s, 1 H, H-4), 6.78 (br d, $J = 11.9$ Hz, 1 H, H-1), 6.58 (dt, $J = 11.9, 1.4$ Hz, 1 H, H-2), 2.46 (m, 2 H, H-3), 0.30 (s, 9 H, SiMe_3).

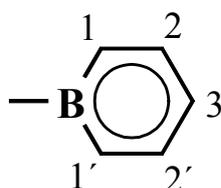


Abbildung 6.4: Allgemeines Nummerierungsschema im Borabenzol.

Borabenzol-Trimethylphosphin (30)^[63]: 1-Chloro-2-(trimethylsilyl)boracyclohexa-2,5-dien (**29**) (3.18 g, 17.34 mmol) wird in *n*-Hexan (20 ml) gelöst und mit einer Spritze PMe_3 (1.794 ml, 17.34 mmol) zugetropft. Das Produkt **30** fällt sofort als weißer Niederschlag aus. Nach fünf Stunden Rühren wird abfiltriert und das Produkt mit *n*-Hexan gewaschen. Aus der Mutterlösung fällt über Nacht weiteres Produkt aus, welches dekantiert und mit *n*-Hexan gewaschen wird.

Ausbeute: 2.14 g (14.1 mmol, 81 %) weißer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (THF-d_8): $\delta = 7.20$ (br s, 2 H, H-1,1'), 6.81 (t, $J = 7.3$ Hz, 2 H, H-2,2'), 6.54 (t, $J = 7.3$ Hz, 1 H, H-3), 1.59 (d, $J_{\text{P-H}} = 11.6$ Hz, 9 H, PMe_3).

Lithium[(1-ferrocenyl)-(2-borabenzol)ethin] (31Li): Eine Lösung aus Borabenzol-Trimethylphosphin (**30**) (435 mg, 2.86 mmol) und Lithiumferrocenylacetylid (658 mg, 3.05 mmol) in THF (30 ml) wird zunächst für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, anschließend eine Stunde unter Rückfluß gekocht und über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein rotes, zähes Öl zurück, das zur Entfernung von PMe_3 mit Benzol^[124] (20 ml) versetzt wird. Beim Abziehen des Benzols im Vakuum wird das PMe_3 mitgeschleppt. Dieser Schritt wird solange wiederholt, bis ein gelber Feststoff zurückbleibt, der in *n*-Hexan digeriert, filtriert und mit *n*-Hexan gewaschen wird.

Ausbeute: 695 mg (2.38 mmol, 83 %) ockerfarbener Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): $\delta = 7.07$ (dd, $J = 9.9, 7.3$ Hz, 2 H, H-2,2'), 6.51 (d, $J = 9.9$ Hz, 2 H, H-1,1'), 6.09 (t, $J = 7.3$ Hz, 1 H, H-3), 4.24 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.12 (s, 5 H, C_5H_5), 4.02 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4).

Thallium[(1-ferrocenyl)-(2-borabenzol)ethin] (31Tl): Das Lithiumsalz von **31** (1.08 g, 3.7 mmol) wird in MeCN (40 ml) mit TlCl (1.34 g, 5.6 mmol) eine Stunde bei Raumtemperatur, anschließend über Nacht bei 50°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der rote Feststoff in wenig Pyridin gelöst und filtriert (Fritte G4). Das Pyridin wird im Vakuum wieder entfernt und der ölige Rückstand mit wenig MeCN versetzt, wobei **31Tl** als ockerfarbener, pyridinhaltiger Feststoff ausfällt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Et_2O gewaschen.

Ausbeute : 190 mg (0.39 mmol, 10.5 %) ockerfarbenes, luftstabiles **31Tl**.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 8.56$ (d, $J = 4.1$ Hz, 1 H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 7.78 (m, 0.5 H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 7.39 (m, 1 H, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 6.89 (dd, $J = 9.8, 7.1$ Hz, 2 H, H-2,2'), 6.30 (d, $J = 9.8$ Hz, 2 H, H-1,1'), 6.02 (t, $J = 7.1$ Hz, 1 H, H-3), 4.32 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.16 (s, 5 H, C_5H_5), 4.12 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C_5H_4). $^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8): $\delta = 131.7, 128.3, 111.2, 69.9$ (C_5H_4), 69.4 (C_5H_5), 67.3 (C_5H_4); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3119, 3016, 2159$ ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$), 1521, 1412, 1102, 1091, 744; MS (EI): m/z (%) 490 (2) $\text{M}^+ + 1$, 286 (4) $\text{M}^+ + 1$, 210 (22) $\text{M}^+ - \text{BC}_5\text{H}_5$, 152 (8) ($\text{C}_5\text{H}_5\text{B}$)₂; Anal (%) berechnet für ($\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{BFeTl}$)₂($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) (489.3): C 44.28, H 3.14, N 1.32; gefunden C 44.00, H 3.43, N 0.91.

¹²⁴ Verwendung von Toluol anstelle von Benzol ist nicht möglich.

$[\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-C}\equiv\text{C}\text{-}\{\eta^6\text{-BC}_5\text{H}_5\text{ML}\}]\text{PF}_6$ (ML = Ru(C₆H₆): **33**; Rh(C₅Me₅): **34**; Ir(C₅Me₅): **35**): Zur Darstellung der bimetallischen Komplexe **33**, **34** und **35** wird **31Ti** nicht isoliert, sondern direkt mit dem entsprechenden Metallsalz umgesetzt: **31Li** wird mit TiCl (1.5 Äquivalente) nach obiger Vorschrift für **31Ti** umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird zur Suspension ein halbes Äquivalent des dimeren Metallsalzes Di- μ -chlorobis[chloro(η^6 -benzol)ruthenium], Di- μ -chlorobis[chloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium oder Di- μ -chlorobis[chloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)iridium zugegeben, zwei Stunden bei Raumtemperatur, fünf Stunden bei 40-50°C und schließlich über Nacht wieder bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, filtriert und das Produkt mit NH₄PF₆ gefällt. Mehrfache Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Et₂O liefert die reinen Produkte **33**, **34** oder **35**.

{1-Ferrocenyl[2-(η^6 -benzol)(η^6 -borabenzol-1-yl)ruthenium]ethin}hexafluorophosphat (33**):** **31Li** (279 mg, 0.96 mmol), TiCl (345 mg, 1.44 mmol), MeCN (40 ml), [μ -Cl(η^6 -C₆H₆)RuCl]₂ (226 mg, 0.45 mmol). Ausbeute: 315 mg (0.52 mmol, 54 %) orangefarbener Feststoff.

¹H-NMR (Aceton-d₆): δ = 6.60 (s, 6 H, C₆H₆), 6.39 (m, 3 H, BC₅H₅), 5.39 (m, 2 H, BC₅H₅), 4.50 (br s, 2 H, C₅H₄), 4.32 (br s, 2 H, C₅H₄), 4.25 (s, 5 H, C₅H₅); ¹³C-NMR (Aceton-d₆): δ = 98.97, 90.48, 86.38, 72.56 (C₅H₄), 70.90 (C₅H₅), 69.88 (C₅H₄); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3097, 2166 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$), 1485, 1444, 1406, 1106, 838 ($\nu_{\text{P-F}}$), 558; UV/vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 288 (11115), 310 (sh), 370 (sh), 446 (966) nm (M⁻¹ cm⁻¹); (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 288 (8080), 355 (sh), 435 (sh) nm (M⁻¹ cm⁻¹); MS (FAB): m/z (%) 465 (100) M⁺ + 1; Anal (%) berechnet für C₂₃H₂₀BFeRuPF₆ (609.1): C 45.35, H 3.31; gefunden C 44.83, H 3.37.

Umkristallisation zum Tetraphenylboratsalz **33BPh₄**: **33PF₆** wird in wenig CH₂Cl₂ gelöst und mit einer äquimolaren Lösung aus NaBPh₄ in MeOH versetzt. Das ausgefallene **33BPh₄** wird abfiltriert und mehrfach aus MeCN/Et₂O umkristallisiert.

Anal (%) berechnet für (C₄₇H₄₀B₂FeRu) (783.4): C 72.06, H 5.15; gefunden C 71.86, H 5.20.

{1-Ferrocenyl[2-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -borabenzol-1-yl)rhodium]ethin}hexafluorophosphat (34**):** **31Li** (700 mg, 2.4 mmol), MeCN (60 ml), TiCl (863 mg,

3.6 mmol), $[\mu\text{-Cl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}]_2$ (750 mg, 1.2 mmol). Ausbeute: 1.06 g (1.6 mmol, 67 %) rote Nadeln.

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 6.68$ (dt, $J = 8.6, 6.0$ Hz, 2 H, H-2,2'), 6.52 (t, $J = 6.0$ Hz, 1 H, H-3), 5.62 (d, $J = 8.6$ Hz, 2 H, H-1,1'), 4.55 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C₅H₄), 4.33 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C₅H₄), 4.28 (s, 5 H, C₅H₅), 2.26 (s, 15 H, C₅Me₅); (CD₂Cl₂): $\delta = 6.39$ (dt, $J = 8.5, 6.0$ Hz, 2 H, H-2,2'), 6.26 (t, $J = 6.0$ Hz, 1 H, H-3), 5.44 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H, H-1,1'), 4.52 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C₅H₄), 4.30 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C₅H₄), 4.26 (s, 5 H, C₅H₅), 2.12 (s, 15 H, C₅Me₅); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3092, 2156$ ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$), 1490, 1403, 1385, 1105, 1026, 837 ($\nu_{\text{P-F}}$), 558; UV/vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 293 (12195), 335 (7065), 456 (1325) nm ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$); (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 290 (12475), 331 (5810), 450 (sh) nm ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$); MS (EI): m/z (%) 522 (5) M^+ ; Anal (%) berechnet für C₂₇H₂₉BFeRhPF₆ (668.1): C 48.54, H 4.38; gefunden C 47.43, H 4.51.

Umkristallisation zum Tetraphenylboratsalz **34BPh₄**: siehe **33**.

$^1\text{H-NMR}$ (CD₂Cl₂): $\delta = 7.33$ (m, 8 H, BPh₄), 7.03 (t, $J = 7.1$ Hz, 8 H, BPh₄), 6.88 (t, $J = 7.1$ Hz, 4 H, BPh₄), 6.02 (m, 2 H, H-2,2'), 5.74 (t, $J = 6.0$ Hz, 1 H, H-3), 5.33 (d, $J = 7.3$ Hz, 2 H, H-1,1'), 4.52 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C₅H₄), 4.31 (t, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C₅H₄), 4.25 (s, 5 H, C₅H₅), 1.98 (s, 15 H, C₅Me₅); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD₂Cl₂): $\delta = 164.89, 163.91, 162.94, 136.36$ (BPh₄), 126.10 (BPh₄), 122.22 (BPh₄), 107.60, 91.88, 72.36 (C₅H₄), 70.48 (C₅H₅), 69.84 (C₅H₄), 10.64 (C₅Me₅); Anal (%) berechnet für C₅₁H₄₉B₂FeRh (842.3): C 72.72, H 5.86; gefunden C 71.20, H 6.16.

{1-Ferrocenyl[2-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -borabenzol-1-yl)iridium]ethin} hexafluorophosphat (35): 31Li (510 mg, 1.8 mmol), MeCN (30 ml), TiCl₄ (648 mg, 2.7 mmol), $[\mu\text{-Cl}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}]_2$ (710 mg, 0.89 mmol). Ausbeute: 909 mg (1.2 mmol, 67 %) oranger Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 6.65$ (m, 3 H, BC₅H₅), 5.64 (m, 2 H, BC₅H₅), 4.52 (pt, $J = 1.9$ Hz, 2 H, C₅H₄), 4.31 (pt, $J = 1.9$ Hz, 2 H, C₅H₄), 4.26 (s, 5 H, C₅H₅), 2.36 (s, 15 H, C₅Me₅); (CD₂Cl₂): $\delta = 6.36$ (m, 2 H, H-2,2'), 6.32 (m, 1 H, H-3), 5.44 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H, H-1,1'), 4.49 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C₅H₄), 4.29 (pt, $J = 1.8$ Hz, 2 H, C₅H₄), 4.25 (s, 5 H, C₅H₅), 2.23 (s, 15 H, C₅Me₅); $^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 100.82, 99.29, 87.55, 72.35$ (C₅H₄), 70.66 (C₅H₅), 69.76 (C₅H₄), 9.86 (C₅Me₅); (CD₂Cl₂): $\delta = 99.87, 98.69, 86.35, 72.26$ (C₅H₄), 70.41 (C₅H₅), 69.63 (C₅H₄), 10.16 (C₅Me₅); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3094, 2160$

($\nu_{C\equiv C}$), 1470, 1400, 1107, 1034, 837 (ν_{P-F}), 558; UV/vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 292 (10760), 360 (sh), 442 (545) nm ($M^{-1} cm^{-1}$); (MeCN): λ_{max} (ϵ) = 288 (11020), 350 (sh), 446 (455) nm ($M^{-1} cm^{-1}$); MS (EI): m/z (%) 612 (1) M^+ ; Anal (%) berechnet für $C_{27}H_{29}BFeIrPF_6$ (757.4): C 42.82, H 3.86; gefunden C 42.37, H 4.16.

Von Verbindung **35** wurde das Chloridsalz (**35Cl**) als Intermediat isoliert und aus CH_2Cl_2/Et_2O umkristallisiert:

1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 6.99 (m, 1 H, H-3), 6.65 (dd, J = 8.0, 5.6 Hz, 2 H, H-2,2'), 5.44 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, H-1,1'), 4.48 (pt, J = 1.8 Hz, 2 H, C_5H_4), 4.27 (pt, J = 1.8 Hz, 2 H, C_5H_4), 4.24 (s, 5 H, C_5H_5), 2.28 (s, 15 H, C_5Me_5); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): δ = 100.73 (C-2,2'), 98.32, 88.11, 72.15 (C_5H_4), 70.36 (C_5H_5), 69.46 (C_5H_4), 10.57 (C_5Me_5).

{1-Ferrocenyl[2-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(η^6 -borabenzol-1-yl)cobalt]ethin}

hexafluorophosphat (36): Zu einer Lösung aus **31Li** (239 mg, 0.82 mmol) in MeCN (20 ml) wird bei Raumtemperatur [(Trisacetonitril)(η^5 -pentamethylcyclopentadien)cobalt]-bishexafluorophosphat (498 mg, 0.82 mmol) in MeCN (50 ml) zugegeben. Die Farbe der Lösung schlägt von rot nach braun um und ein grauer Feststoff fällt aus. Von diesem wird nach einer Stunde Rühren abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der dunkelrote Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen und filtriert. Zurück bleibt ein roter Feststoff, der im IR keine Acetylschwingung aufweist.

Das Lösungsmittel wird erneut abgezogen und der Rückstand aus Aceton/ Et_2O umkristallisiert. Anschließend wird der Feststoff zum Tetraphenylborat-Salz umgesalzt (siehe **33**). Die Verbindung scheint selbst als Feststoff nicht stabil zu sein. Außer 1H -NMR- und IR-Spektroskopie konnten aus diesem Grund keine weiteren Charakterisierungen durchgeführt werden.

1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 7.34 (m, 8 H, BPh_4), 7.04 (t, J = 7.1 Hz, 8 H, BPh_4), 6.89 (m, 4 H, BPh_4), 5.81 (m, 2 H, H-2,2'), 5.66 (t, J = 6.2 Hz, 1 H, H-3), 5.07 (d, J = 9.3 Hz, 2 H, H-1,1'), 4.58 (pt, J = 1.9 Hz, 2 H, C_5H_4), 4.35 (pt, J = 1.9 Hz, 2 H, C_5H_4), 4.28 (s, 5 H, C_5H_5), 1.81 (s, 15 H, C_5Me_5); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3053, 2998, 2159 ($\nu_{C\equiv C}$), 1479, 1426, 1379, 1144, 1031, 734, 706, 613.

1-Chloro-4-ferrocenylbut-1-en-3-in^[125]: In Toluol (60 ml) werden Ethinylferrocen (1.8 g, 8.6 mmol), *n*-Butylamin (3.2 g, 43 mmol, frisch destilliert), 1,2-Dichlorethylen (2.1 g, 21.4 mmol), CuI (250 mg, 1.3 mmol) und PPh_3PdCl_2 (300 mg, 0.43 mmol) gelöst und 16

Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und filtriert. Flash-Chromatographie (Al₂O₃ (neutral), Toluol:*n*-Hexan 1:1) liefert 1.54 g (7.2 mmol, 84 %) Produkt als Gemisch aus *Z/E*- Isomere (1:1).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.52 (*J* = 13.6 Hz, 1 H, d, *E*-CH=CHCl), 6.34 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H, *Z*-CH=CHCl), 6.03 (d, *J* = 13.6 Hz, 1 H, *E*-CH=CHCl), 5.95 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H, *Z*-CH=CHCl), 4.46 (br s, 2 H, C₅H₄), 4.41 (br s, 2 H, C₅H₄), 4.21 (s, 4 H, C₅H₄), 4.14 (s, 10 H, C₅H₅).

Ferrocenylbutadiin^[125]: Eine Lösung aus LDA (6.5 ml, 2.3 M) in Et₂O (50 ml) wird auf –78°C gekühlt und 1-Chloro-4-ferrocenylbut-1-en-3-in (1.54 g, 7.2 mmol) in Et₂O (20 ml) zutropft. Nach 4.5 Stunden Rühren bei –78°C wird auf Raumtemperatur erwärmt, mit kalter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert und ausgeschüttelt. Die Etherphase wird über MgSO₄ getrocknet, eingengt und chromatographiert (Alox (neutral), *n*-Hexan:Et₂O 4:1). Als erste Bande läuft Ferrocen (schwach gelb), die zweite, orangefarbene Bande ergibt nach Umkristallisation aus *n*-Hexan 740 mg (3.4 mmol, 47 %) Produkt als roten Feststoff.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.51 (pt, *J* = 1.8 Hz, 2 H, C₅H₄), 4.26 (s, 2 H, C₅H₄), 4.25 (s, 5 H, C₅H₅), 2.36 (s, 1 H, CH).

Lithiumferrocenylbutadiinylid: Zu einer Lösung von Ferrocenylbutadiin (790 mg, 3.4 mmol) in *n*-Hexan (20 ml) wird bei –78°C *n*-BuLi (2.2 ml, 1.6 M in *n*-Hexan, 3.5 mmol) getropft. Nach einer Stunde Rühren wird auf Raumtemperatur erwärmt, der orangefarbene Feststoff abfiltriert und mit *n*-Hexan gewaschen. Trocknung im Hochvakuum ergibt 800 mg (3.3 mmol, 98 %) hochpyrophores Produkt.

Thallium[(1-ferrocenyl)-(4-borabenzol)butadiin] (32Tl): In THF (100 ml) werden über Nacht bei Raumtemperatur Lithiumferrocenylbutadiinylid (800 mg, 3.3 mmol) und Borabenzol-trimethylphosphin (**30**) (500 mg, 3.3 mmol) gerührt. Anschließend wird 30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der ölige Rückstand wird in Benzol aufgenommen und wie für **31Li**

¹²⁵ Z. Yuan, G. Stringer, I. R. Jobe, D. Kreller, K. Scott, L. Koch, T. B. Marder, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 452, 115.

beschrieben behandelt. Anschließend wird TiCl_4 (1.19 g, 4.6 mmol) und MeCN (100 ml) zum immer noch leicht öligen Rückstand gegeben und damit wie für **31TI** beschrieben verfahren.

Ausbeute: 205 mg (0.4 mmol, 12 %) brauner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): $\delta = 6.95$ (m, 2 H, H-2,2'), 6.48 (d, $J = 10.2$ Hz, 2 H, H-1,1'), 6.28 (t, $J = 7.0$ Hz, 1 H, H-3), 4.51 (pt, $J = 2.0$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.29 (t, $J = 2.0$ Hz, 2 H, C_5H_4), 4.25 (s, 5 H, C_5H_5); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): $\delta = 132.14$, 112.88, 71.20 (C_5H_4), 69.59 (C_5H_5), 68.65 (C_5H_4); Anal (%) berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{BFeTi}$ (513.4): C 44.45, H 2.75; gefunden C 42.40, H 4.13, N 0.56 (enthält laut $^1\text{H-NMR}$ Pyridin).

Anhang

Verwendete Geräte im HRS-Experiment

- Nd:YAG-Laser, Infinity 40-100 der Firma Coherent GmbH
 $\lambda = 1064 \text{ nm}$, Repititionsrate 0 – 100 Hz, Leistung 0 – 500 mJ, Pulsdauer 7 ns;
Erzeugung der zweiten Harmonischen durch BBO-Kristall.
- Paralite OPO der Firma LAS GmbH
NLO-Kristall: BBO; Resonatorlänge 30 mm, Einkoppelspiegel: HR 680 – 850, HT 532, HT 1050 – 2200; Auskopplungsspiegel: R = 80 % 680 – 850, HT 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.

Röntgenographische Tabellen

Im Nachfolgenden sind die kristallographischen Daten sowie die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter der in dieser Arbeit beschriebenen Strukturen der Komplexe **7**, **9b**, **10**, **12**, **13**, **14**, **16**, **21** und **33** aufgelistet.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen der Komplexe **9b** und **10** können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK unter Angabe der Hinterlegungsnummern angefordert werden: **9b**: CCDC 133669; **10**: CCDC 133670.

Die vollständigen Hinterlegungsdaten der übrigen Kristallstrukturuntersuchungen können unter folgender Adresse erhalten werden:

Prof. Dr. J. Heck

Institut für Angewandte und Anorganische Chemie der Universität Hamburg

Martin-Luther-King-Platz 6

D-20146 Hamburg

Tabelle 6.1: Kristallographische Daten der Sesquifulvalenkomplexe **9b**, **10** und **12**.

	9b	10	12
Summenformel	C ₁₇ H ₁₅ BF ₄ Fe	C ₁₇ H ₁₅ F ₆ PRu	C ₂₀ H ₁₅ CrF ₆ O ₃ PRu
Molmasse (g/mol)	361.95	465.33	601.36
Meßtemperatur (K)	173(2)	173(2)	173(2)
λ (pm)	71.073	71.073	71.073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	tetragonal
Raumgruppe	Pnma	P2(1)/c	P4(3)
Zellparameter	a = 2175(2) pm b = 990.0(2) pm c = 688.1(3) pm	a = 810.4(3) pm b = 1820.6(14) pm c = 1122.8(4) pm β = 107.59(3)°	a = 1071.9(3) pm c = 1844.0(9) pm
Zellvolumen (Å ³)	1482.0(15)	1579.1(15)	2118.7(13)
Z	4	4	4
ρ _{ber} (g/cm ³)	1.622	1.957	1.885
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	1.055	1.156	1.374
F (000)	736	920	1184
Kristallgröße (mm ³)	0.6 x 0.4 x 0.1	0.4 x 0.3 x 0.1	1.5 x 0.2 x 0.2
θ _{min, max} (°)	2.78 – 30.10	2.64 – 27.57	2.69 – 27.67
Indexbereich	-1 ≤ h ≤ 30 -13 ≤ k ≤ 1 -1 ≤ l ≤ 9	-1 ≤ h ≤ 10 -1 ≤ k ≤ 23 -14 ≤ l ≤ 13	-2 ≤ h ≤ 13 -2 ≤ k ≤ 13 -24 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe	3134	4590	7944
Unabhängige Reflexe	2293	3661	4871
R _{int}	0.0175	0.0294	0.0696
Reflexe [I>4σ(I)]	1773	2640	4244
Parameter	131	227	280
GOF ^{a)}	1.061	1.000	1.035
R1/wR2 ^{b)} (I>2σ(I))	0.0496/0.1172	0.0455/0.0901	0.0561/0.1400
R1/wR2 ^{b)} (alle Daten)	0.0690/0.1280	0.0778/0.1012	0.0654/0.1468
Min, max resd (e·Å ⁻³)	-0.647/0.549	-0.838/0.775	-1.111/0.733

a) GOF = "Goodness – of – fit" = $\left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)} \right]^{1/2}$

mit n = Zahl der Reflexe, p = Zahl der Parameter.

b) R1 = $\frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$; wR2 = $\left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$.

Tabelle 6.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) für **9b**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Länge des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	653(1)	2500	5684(1)	25(1)
C(1)	1880(1)	1237(3)	2118(4)	34(1)
C(2)	2474(1)	941(3)	1567(4)	43(1)
C(3)	2958(1)	1813(4)	1086(4)	47(1)
C(7)	1587(2)	2500	2379(4)	28(1)
C(8)	939(2)	2500	2867(4)	27(1)
C(9)	566(1)	1321(3)	3253(3)	32(1)
C(10)	-26(1)	1787(3)	3845(3)	35(1)
C(11)	1388(2)	2500	7564(5)	35(1)
C(12)	1021(1)	1341(3)	7880(4)	37(1)
C(13)	422(1)	1786(3)	8387(3)	37(1)
B(1)	3622(2)	2500	6082(6)	33(1)
F(1)	2992(1)	2500	6264(5)	66(1)
F(2)	3906(3)	2500	7836(7)	86(4)
F(3)	3804(3)	1400(4)	5083(8)	63(2)
F(2A)	3854(5)	2500	4425(14)	340(2)
F(3A)	3830(3)	1514(9)	7060(3)	221(8)

Tabelle 6.3: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) für **10**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Länge des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ru(1)	3002(1)	3901(1)	8378(1)	16(1)
C(1)	-988(6)	5138(3)	7501(4)	23(1)
C(2)	-2036(7)	5661(3)	6772(5)	27(1)
C(3)	-1830(8)	6432(3)	6782(5)	30(1)
C(4)	-478(8)	6840(3)	7489(5)	31(1)
C(5)	1057(7)	6587(3)	8361(5)	29(1)
C(6)	1516(7)	5880(3)	8805(5)	24(1)
C(7)	593(6)	5218(3)	8468(4)	18(1)
C(8)	1376(6)	4557(3)	9168(4)	20(1)
C(9)	3079(6)	4513(3)	10063(4)	22(1)
C(10)	3413(6)	3766(3)	10399(4)	25(1)
C(11)	1953(7)	3331(3)	9734(4)	24(1)
C(12)	691(6)	3814(3)	8963(4)	22(1)
C(13)	4563(8)	4368(3)	7284(5)	37(2)
C(14)	2858(8)	4230(3)	6477(4)	26(1)
C(15)	2535(7)	3466(3)	6492(4)	22(1)
C(16)	4019(7)	3131(3)	7293(5)	27(1)
C(17)	5289(7)	3679(4)	7774(5)	39(2)
P(1)	7227(2)	3491(1)	4679(1)	22(1)
F(1)	8253(4)	3394(2)	6140(3)	33(1)
F(2)	8676(4)	4054(2)	4537(3)	37(1)
F(3)	6164(4)	4163(2)	5007(3)	37(1)
F(4)	5794(4)	2923(2)	4834(3)	38(1)
F(5)	8312(5)	2819(2)	4365(3)	40(1)
F(6)	6198(5)	3580(2)	3229(3)	43(1)

Tabelle 6.4: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) für **12**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Länge des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ru(1)	2051(1)	7441(1)	2104(1)	33(1)
Cr(1)	-2242(1)	6340(1)	632(1)	32(1)
O(1)	-4432(6)	7650(7)	-79(4)	63(2)
O(2)	-4188(6)	4448(6)	1121(4)	58(2)
O(3)	-2951(6)	7790(7)	1990(4)	64(2)
C(1)	-549(7)	7573(7)	489(4)	38(2)
C(2)	-1022(9)	7271(10)	-194(4)	53(2)
C(3)	-1393(8)	6108(10)	-475(4)	52(2)
C(4)	-1414(8)	4942(9)	-132(4)	45(2)
C(5)	-988(6)	4677(7)	586(4)	37(2)
C(6)	-499(6)	5461(6)	1110(4)	31(1)
C(7)	-274(6)	6782(6)	1102(4)	30(1)
C(8)	116(6)	7371(6)	1781(4)	30(1)
C(9)	251(7)	6739(7)	2472(4)	38(2)
C(10)	671(8)	7648(8)	2971(4)	47(2)
C(11)	809(8)	8809(8)	2627(5)	50(2)
C(12)	471(7)	8667(7)	1887(4)	40(2)
C(13)	3378(7)	6699(10)	1329(4)	78(4)
C(14)	3394(7)	5917(5)	1950(6)	78(4)
C(15)	3791(7)	6644(8)	2551(4)	72(3)
C(16)	4020(7)	7876(6)	2301(5)	69(3)
C(17)	3765(7)	7910(8)	1546(5)	99(6)
C(18)	-3601(7)	7179(8)	178(4)	44(2)
C(19)	-3458(7)	5130(7)	928(4)	40(2)
C(20)	-2683(7)	7264(9)	1482(5)	43(2)
P(1)	-2606(2)	1092(2)	-62(1)	40(1)
F(1)	-3017(11)	2231(7)	424(5)	109(4)
F(2)	-2142(13)	-16(9)	-543(5)	138(4)
F(3)	-1441(6)	1884(7)	-342(4)	81(2)
F(4)	-3408(7)	1550(9)	-739(4)	93(2)
F(5)	-3748(7)	306(8)	243(5)	99(3)
F(6)	-1808(6)	563(8)	599(3)	84(2)

Tabelle 6.5: Kristallographische Daten der Sesquifulvalenkomplexe **13**, **14** und **16**.

	13	14	16
Summenformel	C _{28.33} H ₃₄ F ₁₂ FeN _{1.33} O _{2.83} P ₂ Ru	C _{28.5} H _{34.5} F ₁₂ N _{1.5} O ₃ P ₂ Ru ₂	C ₂₂ H ₂₀ F ₁₂ P ₂ Ru ₂
Molmasse (g/mol)	885.43	938.16	776.46
Meßtemperatur (K)	173(2)	173(2)	173(2)
λ (pm)	71.073	71.073	71.073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1	P-1
Zellparameter	a = 1749.2(4) pm b = 1756.9(4) pm c = 1767.0(4) pm α = 90.94(3)° β = 90.99(3)° γ = 91.23(3)°	a = 1123.0(7) pm b = 1131.6(7) pm c = 1514.5(9) pm α = 111.44(6)° β = 100.21(6)° γ = 102.05(5)°	a = 929.8(2) pm b = 1055.9(2) pm c = 1248.8(2) pm α = 78.25(3)° β = 89.97(3)° γ = 82.88(3)°
Zellvolumen (Å ³)	5427.8(19)	1682.6(18)	1190.7(4)
Z	6	2	2
ρ _{ber} (g/cm ³)	1.625	1.852	2.166
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.999	1.093	1.509
F (000)	2664	932	756
Kristallgröße (mm ³)	0.8 x 0.5 x 0.3	0.8 x 0.3 x 0.1	0.6 x 0.3 x 0.1
θ _{min, max} (°)	2.31 – 27.56	2.34 – 27.56	2.32 – 27.56
Indexbereich	0 ≤ h ≤ 22 -22 ≤ k ≤ 22 -23 ≤ l ≤ 23	-1 ≤ h ≤ 14 -14 ≤ k ≤ 14 -19 ≤ l ≤ 19	-1 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 13 -16 ≤ l ≤ 16
Gemessene Reflexe	26691	9217	6618
Unabhängige Reflexe	25070	7748	5511
R _{int}	0.0740	0.0293	0.0243
Reflexe [I > 4σ(I)]	20345	6581	5063
Parameter	1353	636	343
GOF ^{a)}	1.058	1.053	1.107
R1/wR2 ^{b)} (I > 2σ(I))	0.0792/0.2199	0.0374/0.0866	0.0377/0.0985
R1/wR2 ^{b)} (alle Daten)	0.0923/0.2350	0.0469/0.0918	0.0407/0.1015
Min, max resd (e·Å ⁻³)	-1.952/1.858	-1.509/0.810	-2.479/1.135

$$a) \text{ GOF} = \text{"Goodness - of - fit"} = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)} \right]^{1/2}$$

mit n = Zahl der Reflexe, p = Zahl der Parameter.

$$b) R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}; \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabelle 6.6: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (\AA $\times 10^3$) für **13**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Länge des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	3225(1)	8358(1)	1468(1)	32(1)
Fe(1)	275(1)	8748(1)	986(1)	41(1)
C(11)	2053(3)	7832(3)	1561(3)	35(1)
C(12)	2581(3)	7237(3)	1579(4)	44(1)
C(13)	3213(3)	7110(3)	1103(4)	46(1)
C(14)	3452(3)	7551(4)	476(4)	47(1)
C(15)	3111(3)	8223(4)	187(3)	42(1)
C(16)	2470(3)	8613(3)	440(3)	37(1)
C(17)	1966(3)	8445(3)	1053(3)	34(1)
C(18)	1378(3)	8998(3)	1215(3)	35(1)
C(19)	1073(3)	9537(3)	687(3)	39(1)
C(110)	452(3)	9903(3)	1040(4)	47(1)
C(111)	373(4)	9619(4)	1784(4)	55(2)
C(112)	938(3)	9052(4)	1904(3)	46(1)
C(113)	225(6)	7709(4)	465(9)	106(5)
C(114)	-151(5)	8238(4)	18(5)	69(2)
C(115)	-746(4)	8552(4)	443(5)	62(2)
C(116)	-744(5)	8213(7)	1170(6)	91(3)
C(117)	-124(7)	7682(6)	1163(9)	118(6)
C(118)	3484(3)	9517(3)	1921(3)	41(1)
C(119)	3279(3)	9042(3)	2535(3)	41(1)
C(120)	3821(3)	8435(3)	2586(3)	39(1)
C(121)	4362(3)	8545(3)	1989(3)	42(1)
C(122)	4155(3)	9217(3)	1573(3)	40(1)
C(123)	3100(4)	10238(3)	1715(4)	57(2)
C(124)	2649(4)	9161(4)	3083(4)	57(2)
C(125)	3827(4)	7839(4)	3179(4)	59(2)
C(126)	5046(3)	8074(4)	1857(4)	58(2)
C(127)	4584(4)	9559(4)	938(4)	55(2)
Ru(2)	1642(1)	3532(1)	1775(1)	32(1)
Fe(2)	1252(1)	4014(1)	4724(1)	41(1)
C(21)	2176(3)	3440(3)	2952(3)	35(1)
C(22)	2764(3)	3420(3)	2414(3)	40(1)
C(23)	2890(3)	3901(4)	1784(4)	46(1)
C(24)	2447(4)	4523(4)	1551(3)	46(1)
C(25)	1783(3)	4815(3)	1891(3)	42(1)
C(26)	1387(3)	4559(3)	2529(3)	36(1)
C(27)	1553(3)	3947(3)	3036(3)	33(1)
C(28)	1001(3)	3784(3)	3620(3)	35(1)
C(29)	462(3)	4315(3)	3929(3)	40(1)
C(210)	98(3)	3963(4)	4547(3)	48(1)
C(211)	382(4)	3217(4)	4623(4)	53(2)
C(212)	947(4)	3102(3)	4064(3)	46(1)

	x	y	z	U(eq)
C(213)	2290(5)	4540(8)	4780(5)	97(4)
C(214)	1758(4)	4981(5)	5156(4)	67(2)
C(215)	1447(4)	4564(5)	5743(4)	62(2)
C(216)	1790(6)	3835(6)	5737(5)	89(3)
C(217)	2324(5)	3843(8)	5126(6)	112(5)
C(218)	961(3)	2467(3)	1718(3)	40(1)
C(219)	1563(3)	2422(3)	1181(3)	40(1)
C(220)	1456(3)	3017(3)	637(3)	41(1)
C(221)	782(3)	3425(3)	842(3)	42(1)
C(222)	481(3)	3075(3)	1515(3)	41(1)
C(223)	833(4)	1913(4)	2346(4)	56(2)
C(224)	2158(4)	1821(4)	1170(4)	57(2)
C(225)	1929(4)	3143(4)	-49(3)	55(2)
C(226)	443(4)	4067(4)	416(4)	57(2)
C(227)	-236(4)	3283(4)	1906(4)	60(2)
Ru(3)	3532(1)	6775(1)	6641(1)	32(1)
Fe(3)	4015(1)	9725(1)	6252(1)	41(1)
C(31)	4554(3)	7530(3)	6387(3)	35(1)
C(32)	4808(3)	6889(3)	6782(3)	42(1)
C(33)	4532(4)	6553(3)	7443(4)	48(1)
C(34)	3900(4)	6785(3)	7885(3)	44(1)
C(35)	3419(3)	7421(3)	7764(3)	41(1)
C(36)	3439(3)	7951(3)	7174(3)	37(1)
C(37)	3943(3)	8035(3)	6558(3)	34(1)
C(38)	3788(3)	8624(3)	5998(3)	35(1)
C(39)	3098(3)	9066(3)	5943(4)	46(1)
C(310)	3224(4)	9626(4)	5381(4)	57(2)
C(311)	3956(4)	9549(3)	5091(3)	48(1)
C(312)	4316(3)	8928(3)	5462(3)	39(1)
C(313)	3839(6)	10741(5)	6786(7)	90(3)
C(314)	4562(5)	10746(4)	6447(4)	63(2)
C(315)	4971(5)	10152(5)	6773(4)	69(2)
C(316)	4541(9)	9781(6)	7301(5)	96(4)
C(317)	3850(9)	10120(6)	7329(6)	112(5)
C(318)	2419(3)	6181(3)	6564(3)	41(1)
C(319)	2465(3)	6720(3)	5971(3)	40(1)
C(320)	3079(3)	6515(3)	5480(3)	40(1)
C(321)	3424(3)	5841(3)	5782(3)	41(1)
C(322)	3016(3)	5634(3)	6454(3)	42(1)
C(323)	1825(4)	6165(4)	7165(4)	59(2)
C(324)	1913(4)	7349(4)	5834(5)	60(2)
C(325)	3286(4)	6900(4)	4768(4)	58(2)
C(326)	4074(4)	5420(4)	5439(4)	55(2)
C(327)	3140(4)	4953(3)	6932(4)	57(2)
P(1)	1594(1)	8942(1)	8161(1)	53(1)
F(11)	1669(3)	8158(4)	7702(4)	106(2)
F(12)	2015(7)	9312(6)	7527(7)	189(5)
F(13)	809(4)	9041(6)	7842(8)	211(7)

	x	y	z	U(eq)
F(14)	1197(12)	8531(8)	8798(9)	287(10)
F(15)	1504(4)	9685(4)	8644(5)	136(3)
F(16)	2408(5)	8814(7)	8494(6)	195(6)
P(2)	3162(1)	1596(1)	3941(1)	53(1)
F(21)	2700(4)	1666(3)	3159(4)	104(2)
F(22)	3805(9)	1198(13)	3526(8)	297(11)
F(23)	2531(7)	2022(7)	4315(6)	195(5)
F(24)	3485(6)	2416(5)	3827(7)	198(6)
F(25)	2852(8)	804(4)	1029(7)	211(7)
F(26)	3653(5)	1503(4)	4681(4)	138(3)
P(3)	1058(1)	6838(1)	3406(1)	53(1)
F(31)	318(4)	6352(5)	3496(4)	136(3)
F(32)	1844(4)	7293(4)	3326(3)	104(2)
F(33)	1183(7)	6496(6)	2596(5)	193(6)
F(34)	966(6)	7171(8)	4189(4)	205(7)
F(35)	1466(8)	6187(9)	3785(13)	302(11)
F(36)	680(6)	7471(7)	2978(7)	196(5)
P(4)	4237(1)	5505(1)	2733(1)	67(1)
F(41)	4504(5)	6245(4)	2266(5)	129(3)
F(42)	3447(4)	5830(6)	2694(8)	181(4)
F(43)	4090(5)	5050(6)	1972(5)	164(4)
F(44)	5074(4)	5245(5)	2663(8)	195(6)
F(45)	4390(7)	5963(4)	3489(4)	152(4)
F(46)	3994(8)	4786(4)	3138(6)	189(5)
P(5)	2265(2)	5764(1)	9496(1)	67(1)
F(51)	2728(5)	5486(5)	8747(4)	132(3)
F(52)	2306(8)	6556(5)	9175(6)	181(4)
F(53)	2340(8)	4917(4)	9755(5)	189(5)
F(54)	3029(5)	5909(5)	9943(6)	171(4)
F(55)	1511(4)	5611(7)	9033(4)	150(4)
F(56)	1872(6)	6017(8)	10216(4)	189(5)
P(6)	4496(1)	2266(1)	763(1)	67(1)
F(61)	4951(6)	3031(5)	905(5)	165(4)
F(62)	4175(6)	2306(8)	1561(5)	178(4)
F(63)	5208(4)	1869(6)	1025(8)	187(5)
F(64)	3746(4)	2720(5)	487(5)	127(3)
F(65)	4031(4)	1509(4)	610(7)	154(4)
F(66)	4750(5)	2357(8)	-87(4)	191(5)
N(1)	4388(3)	2973(3)	5503(3)	52(1)
O(11)	4878(3)	2492(3)	5444(3)	63(1)
O(12)	4300(4)	3471(3)	5037(4)	76(2)
C(1)	3903(6)	2937(7)	6163(6)	94(3)
N(2)	2971(3)	504(3)	9389(3)	51(1)
O(21)	2488(3)	446(3)	9879(3)	62(1)
O(22)	3473(3)	37(4)	9293(3)	75(2)
C(2)	2940(7)	1164(6)	8900(6)	89(3)
N(3)	495(3)	4393(3)	7973(3)	52(1)
O(31)	451(3)	4878(3)	7489(3)	62(1)

	x	y	z	U(eq)
O(32)	33(4)	4300(4)	8474(3)	75(2)
C(3)	1163(6)	3902(6)	7936(6)	90(3)
N(4)	3314(6)	3312(6)	8311(6)	111(4)
C(4)	3817(9)	3806(9)	8806(10)	127(5)
O(41A)	3220(2)	2714(13)	8495(19)	179(12)
O(42A)	3010(2)	3492(13)	7759(17)	179(12)
O(41B)	3552(12)	2950(2)	7810(16)	195(14)
O(42B)	2671(13)	3280(3)	8336(16)	196(14)
O(1)	1648(14)	1629(13)	6609(14)	165(10)

Tabelle 6.7: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) für **14**. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Länge des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	2212(1)	1476(1)	1599(1)	29(1)
Ru(2)	1572(1)	6358(1)	3336(1)	25(1)
C(1)	400(3)	4200(3)	2791(2)	28(1)
C(2)	23(3)	4995(3)	3592(3)	33(1)
C(3)	777(3)	6007(3)	4514(3)	33(1)
C(4)	2098(3)	6447(3)	4870(2)	33(1)
C(5)	2993(3)	5984(3)	4386(2)	33(1)
C(6)	2782(3)	4996(3)	3433(2)	28(1)
C(7)	1630(3)	4144(3)	2698(2)	25(1)
C(8)	1723(3)	3269(3)	1738(2)	28(1)
C(9)	2857(3)	3295(3)	1410(3)	37(1)
C(10)	2535(4)	2204(3)	468(3)	41(1)
C(11)	1236(4)	1500(3)	211(2)	37(1)
C(12)	714(3)	2146(3)	980(2)	31(1)
C(13)	2359(5)	1148(5)	2942(3)	59(1)
C(14)	3556(5)	1309(5)	2749(4)	65(1)
C(15)	3411(4)	254(5)	1818(4)	57(1)
C(16)	2135(4)	-532(4)	1458(3)	50(1)
C(17)	1475(4)	19(4)	2143(3)	50(1)
C(18)	1606(4)	6799(4)	2041(3)	38(1)
C(19)	529(3)	7103(3)	2372(2)	33(1)
C(20)	1015(4)	8136(3)	3364(2)	36(1)
C(21)	2364(4)	8468(4)	3635(3)	45(1)
C(22)	2740(4)	7654(4)	2818(3)	46(1)
C(23)	1543(5)	5827(4)	1041(3)	52(1)
C(24)	-818(4)	6533(4)	1773(3)	40(1)
C(25)	250(5)	8821(4)	3984(3)	49(1)
C(26)	3256(5)	9539(4)	4592(4)	68(1)
C(27)	4074(5)	7756(6)	2766(4)	70(1)
P(1)	6805(3)	6057(3)	4151(3)	39(1)

	x	y	z	U(eq)
F(1)	8020(4)	6379(8)	5002(5)	58(2)
F(2)	5593(5)	5682(12)	3282(6)	84(2)
F(3)	6756(9)	4552(4)	3811(5)	83(2)
F(4)	6882(10)	7567(4)	4490(5)	106(3)
F(5)	5974(6)	5942(11)	4867(5)	110(3)
F(6)	7640(4)	6198(6)	3440(4)	56(2)
P(1A)	6663(4)	5941(4)	3778(4)	32(1)
F(1A)	7880(8)	6186(17)	4599(7)	78(3)
F(2A)	5460(6)	5658(11)	2930(6)	44(2)
F(3A)	6019(13)	4572(10)	3786(10)	97(5)
F(4A)	7293(10)	7326(9)	3789(12)	112(6)
F(5A)	6059(7)	6695(13)	4594(7)	88(5)
F(6A)	7330(10)	5321(17)	2968(7)	103(5)
P(2)	7877(5)	596(4)	2546(3)	39(1)
F(7)	8274(10)	-718(7)	2263(9)	67(3)
F(8)	7694(8)	2021(5)	2859(4)	68(2)
F(9)	8503(14)	870(9)	1767(8)	126(5)
F(10)	7315(17)	290(13)	3344(9)	168(7)
F(11)	6550(7)	-228(11)	1771(9)	102(4)
F(12)	9191(10)	1397(10)	3342(10)	165(7)
P(2A)	7626(5)	436(5)	2547(4)	40(1)
F(7A)	8542(10)	968(9)	3612(4)	76(3)
F(8A)	6742(13)	-23(17)	1481(5)	143(8)
F(9A)	6701(7)	1243(9)	2938(4)	84(3)
F(10A)	8524(14)	-394(15)	2136(12)	111(5)
F(11A)	6902(11)	-772(13)	2717(15)	177(7)
F(12A)	8331(11)	1577(16)	2300(17)	182(9)
N(1)	4922(6)	5476(6)	112(5)	43(1)
O(1)	5110(7)	5166(7)	-694(5)	67(2)
O(2)	3893(6)	5114(8)	227(6)	72(2)
C(28)	5964(8)	6390(10)	988(6)	54(2)
N(2)	6673(7)	2598(13)	700(5)	41(2)
O(3)	7794(8)	3013(19)	798(16)	62(6)
O(4)	5850(7)	1959(9)	-72(5)	90(4)
C(29)	6304(9)	3082(11)	1614(6)	57(2)
N(2A)	6748(8)	2915(9)	667(8)	42(4)
O(3A)	7851(9)	2950(2)	770(13)	47(5)
O(4A)	6307(11)	3600(12)	331(10)	122(5)
C(29A)	5875(10)	1994(18)	898(14)	100(7)

Tabelle 6.8: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) für **16**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Länge des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ru(1)	2293(1)	6187(1)	1211(1)	18(1)
Ru(2)	-2175(1)	8103(1)	3422(1)	18(1)
C(1)	68(3)	8455(3)	2777(3)	26(1)
C(2)	-867(4)	9641(3)	2561(3)	37(1)
C(3)	-2281(5)	9900(4)	2109(3)	47(1)
C(4)	-3098(5)	9027(5)	1755(3)	51(1)
C(5)	-2710(4)	7678(5)	1804(3)	42(1)
C(6)	-1406(3)	6881(4)	2182(2)	29(1)
C(7)	-60(3)	7223(3)	2491(2)	21(1)
C(8)	1173(3)	6216(3)	2710(2)	20(1)
C(9)	1235(4)	4915(3)	2471(2)	26(1)
C(10)	2724(4)	4400(3)	2489(3)	30(1)
C(11)	3577(4)	5332(3)	2730(3)	28(1)
C(12)	2651(3)	6460(3)	2866(2)	23(1)
C(21)	1495(4)	7768(3)	-146(3)	34(1)
C(22)	1204(4)	6558(4)	-387(3)	36(1)
C(23)	2557(5)	5781(4)	-424(3)	37(1)
C(24)	3667(4)	6506(4)	-222(3)	34(1)
C(25)	3011(4)	7739(3)	-44(3)	33(1)
C(31)	-3531(4)	6898(4)	4518(3)	38(1)
C(32)	-2134(5)	6731(4)	4991(3)	37(1)
C(33)	-1832(4)	7938(4)	5183(3)	33(1)
C(34)	-3061(4)	8886(3)	4820(3)	31(1)
C(35)	-4111(4)	8221(4)	4409(3)	34(1)
P(1)	2849(1)	953(1)	1532(1)	25(1)
F(11)	4152(2)	1462(2)	2087(2)	40(1)
F(12)	1564(2)	414(2)	977(2)	42(1)
F(13)	3930(2)	550(2)	617(2)	39(1)
F(14)	1772(3)	1374(3)	2425(2)	52(1)
F(15)	3275(3)	-469(2)	2290(2)	45(1)
F(16)	2448(3)	2365(2)	758(2)	50(1)
P(2)	2452(1)	6925(1)	6035(1)	23(1)
F(21)	1256(2)	6183(2)	5576(2)	43(1)
F(22)	3633(3)	7670(3)	6475(2)	48(1)
F(23)	3657(2)	6224(2)	5355(2)	41(1)
F(24)	2790(3)	5725(2)	7046(2)	47(1)
F(25)	2130(3)	8110(2)	5009(2)	58(1)
F(26)	1232(3)	7581(3)	6720(2)	51(1)

Tabelle 6.9: Kristallographische Daten der Cycloheptatrienylverbindung **7**, des Sesquifulvalenkomplexes **21** und des Borabenzolkomplexes **33BPh₄**.

	7	21	33BPh₄
Summenformel	C ₃₀ H _{35.32} Cl _{11.36} F ₆ N _{0.32} O _{0.64} PRu ₂	C ₂₅ H ₂₅ F ₁₂ NO ₂ P ₂ Ru ₂	C ₄₇ H ₄₀ B ₂ FeRu
Molmasse (g/mol)	805.95	863.54	783.33
Meßtemperatur (K)	173(2)	173(2)	293(2)
λ (pm)	71.073	71.073	71.073
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1	P-1
Zellparameter	a = 1174.8(1) pm b = 1179.6(1) pm c = 2379.7(1) pm	a = 1060.9(2) pm b = 1385.0(1) pm c = 1070.6(2) pm	a = 1057.0(2) pm b = 1092.2(2) pm c = 1835.3(4) pm
	α = 82.73(1)° β = 75.81(1)° γ = 73.37(1)°	α = 80.57(1)° β = 83.36(1)° γ = 69.29(1)°	α = 86.73(3)° β = 75.18(3)° γ = 61.34(3)°
Zellvolumen (Å ³)	3057.7(4)	1448.6(4)	1791.9(6)
Z	4	2	2
ρ _{ber} (g/cm ³)	1.751	1.980	1.452
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	1.219	1.257	0.860
F (000)	1611	848	804
Kristallgröße (mm ³)	0.6 x 0.4 x 0.3	0.4 x 0.4 x 0.2	0.5 x 0.4 x 0.2
θ _{min, max} (°)	0.88 – 29.14	1.59 – 28.73	2.27 – 25.06
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 16 -16 ≤ k ≤ 11 -31 ≤ l ≤ 32	-14 ≤ h ≤ 11 -18 ≤ k ≤ 15 -14 ≤ l ≤ 12	-11 ≤ h ≤ 0 -13 ≤ k ≤ 11 -21 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe	20954	10006	6837
Unabhängige Reflexe	14884	7063	6251
R _{int}	0.0156	0.0246	0.0268
Reflexe [I > 4σ(I)]	12716	5517	
Parameter	787	445	460
GOF ^{a)}	1.032	1.030	1.023
R1/wR2 ^{b)} (I > 2σ(I)) ^{b)}	0.0375/0.0886	0.0436/0.1052	0.0383/0.0967
R1/wR2 ^{b)} (alle Daten)	0.0469/0.0946	0.0637/0.1153	0.0465/0.1016
Min, max resd (e·Å ⁻³)	-0.819/1.296	-0.957/1.167	-0.989/1.279

a) GOF = "Goodness – of – fit" = $\left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)} \right]^{1/2}$

mit n = Zahl der Reflexe, p = Zahl der Parameter.

b) R1 = $\frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$; wR2 = $\left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$.

Tabelle 6.10: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) für 7. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Länge des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	2090(1)	4663(1)	2133(1)	33(1)
Ru(2)	7897(1)	2512(1)	771(1)	20(1)
C(1)	6188(3)	2767(3)	23(1)	30(1)
C(2)	7000(3)	1665(3)	255(1)	28(1)
C(3)	8262(3)	1362(3)	59(1)	32(1)
C(4)	8948(3)	2214(3)	-135(1)	32(1)
C(5)	8534(3)	3456(3)	-60(1)	30(1)
C(6)	7344(3)	4126(3)	213(1)	27(1)
C(7)	6281(3)	3740(3)	355(1)	25(1)
C(8)	3037(3)	5042(3)	1239(1)	32(1)
C(9)	1796(3)	5074(4)	1258(2)	43(1)
C(10)	1017(4)	5996(4)	1612(2)	53(1)
C(11)	1754(4)	6525(4)	1827(2)	52(1)
C(12)	3003(3)	5940(3)	1600(2)	40(1)
C(13)	5206(3)	4459(3)	727(1)	26(1)
C(14)	4091(3)	4278(3)	880(1)	29(1)
C(15)	2783(5)	2887(4)	2506(2)	60(1)
C(16)	1589(6)	3045(5)	2513(3)	73(2)
C(17)	934(5)	3917(6)	2845(2)	75(2)
C(18)	1681(8)	4404(5)	3067(2)	95(3)
C(19)	2940(5)	3690(6)	2830(2)	73(2)
C(20)	7274(3)	3032(3)	1683(1)	26(1)
C(21)	8489(3)	3137(3)	1460(1)	26(1)
C(22)	9256(3)	1983(3)	1310(1)	27(1)
C(23)	8507(3)	1171(3)	1434(1)	28(1)
C(24)	7279(3)	1824(3)	1659(1)	28(1)
C(25)	6196(3)	4010(3)	1933(2)	40(1)
C(26)	8919(4)	4231(3)	1429(2)	41(1)
C(27)	10611(3)	1698(4)	1083(2)	44(1)
C(28)	8947(4)	-148(3)	1382(2)	43(1)
C(29)	6194(3)	1341(4)	1870(2)	41(1)
Ru(3)	10043(1)	2531(1)	4973(1)	29(1)
Ru(4)	6159(1)	7385(1)	3319(1)	28(1)
C(30)	8717(4)	6883(4)	3388(2)	51(1)
C(31)	7783(4)	8031(4)	3374(2)	47(1)
C(32)	7371(4)	8497(4)	2882(2)	48(1)
C(33)	7228(4)	7869(4)	2460(2)	45(1)
C(34)	7315(4)	6635(4)	2501(2)	52(1)
C(35)	7579(4)	5790(3)	2971(2)	47(1)
C(36)	8010(3)	5991(3)	3462(2)	36(1)
C(37)	8515(3)	4074(4)	4862(2)	45(1)
C(38)	8858(4)	4160(3)	5375(2)	45(1)
C(39)	8704(4)	3183(3)	5760(2)	42(1)

	x	y	z	U(eq)
C(40)	8255(3)	2452(3)	5489(2)	42(1)
C(41)	8141(3)	2989(4)	4928(2)	46(1)
C(42)	8008(4)	5084(4)	3945(2)	47(1)
C(43)	8520(4)	5003(4)	4385(2)	46(1)
C(44)	11469(5)	915(6)	5044(3)	91(3)
C(45)	11123(5)	973(4)	4517(3)	77(2)
C(46)	11392(5)	1959(5)	4186(2)	62(1)
C(47)	11895(4)	2492(4)	4496(3)	66(2)
C(48)	11943(4)	1864(8)	5022(3)	89(2)
C(49)	4716(3)	8382(4)	4002(2)	44(1)
C(50)	4876(4)	7170(4)	4145(2)	51(1)
C(51)	4598(4)	6671(4)	3711(2)	52(1)
C(52)	4274(4)	7577(4)	3277(2)	50(1)
C(53)	4360(3)	8665(3)	3457(2)	44(1)
C(54)	4822(5)	9264(7)	4378(3)	99(3)
C(55)	5191(5)	6543(7)	4703(2)	108(3)
C(56)	4572(5)	5392(5)	3731(4)	109(3)
C(57)	3858(6)	7426(7)	2752(3)	107(3)
C(58)	4030(5)	9876(5)	3161(3)	99(2)
Cl(1)	3102(1)	8904(1)	1228(1)	68(1)
Cl(2)	3792(1)	11103(1)	1192(1)	66(1)
C(59)	3764(4)	9952(4)	792(2)	47(1)
C(60)	310(2)	10432(11)	2977(4)	143(15)
Cl(3)	216(4)	9266(4)	3496(2)	67(1)
Cl(4)	1238(5)	9944(4)	2323(2)	78(2)
O(1)	860(2)	9351(18)	3434(6)	277(13)
O(2)	378(8)	8667(9)	2748(5)	139(4)
N(1)	519(12)	9410(2)	2994(7)	181(8)
C(61)	747(19)	10457(14)	2613(7)	207(13)
P(1)	7311(1)	-2377(1)	664(1)	29(1)
F(1)	8194(2)	-3352(2)	231(1)	51(1)
F(2)	8292(2)	-2682(2)	1060(1)	49(1)
F(3)	6436(2)	-1396(2)	1098(1)	46(1)
F(4)	7933(2)	-1386(2)	294(1)	44(1)
F(5)	6329(2)	-2063(2)	267(1)	51(1)
F(6)	6680(2)	-3354(2)	1031(1)	51(1)
P(2)	7004(2)	1949(1)	3495(1)	83(1)
F(7)	7678(6)	1171(5)	2946(2)	143(2)
F(8)	5814(5)	2264(6)	3274(2)	166(2)
F(9)	8255(5)	1670(5)	3704(2)	153(2)
F(10)	7408(8)	2968(5)	3097(3)	191(3)
F(11)	6432(5)	2781(5)	3993(2)	150(2)
F(12)	6817(8)	848(5)	3849(3)	204(3)

Tabelle 6.11: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) für **21**. $U(\text{eq})$ ist definiert als ein Drittel der Länge des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ru(1)	7518(1)	6552(1)	6231(1)	24(1)
Ru(2)	2688(1)	8463(1)	2252(1)	21(1)
C(1)	2546(4)	7386(5)	4030(5)	26(1)
C(2)	1240(5)	7928(5)	3610(6)	32(1)
C(3)	772(7)	8100(6)	2386(5)	34(2)
C(4)	1532(6)	7759(6)	1273(7)	31(2)
C(5)	2913(6)	7161(6)	1140(6)	34(2)
C(6)	3883(6)	6765(5)	2058(4)	28(1)
C(7)	3736(4)	6781(4)	3388(4)	22(1)
C(8)	6322(5)	5646(4)	5939(5)	25(1)
C(9)	7649(6)	5216(5)	5361(7)	34(2)
C(10)	8599(6)	4866(5)	6309(6)	33(1)
C(11)	7845(5)	5079(5)	7477(6)	31(1)
C(12)	6450(6)	5567(6)	7270(5)	34(2)
C(13)	4932(5)	6278(4)	4100(4)	24(1)
C(14)	5065(5)	6204(4)	5328(5)	26(1)
C(15)	6759(7)	8156(4)	5357(7)	59(2)
C(16)	8103(7)	7720(5)	4926(5)	55(2)
C(17)	8915(6)	7412(5)	5986(5)	43(1)
C(18)	8039(5)	7664(4)	7083(5)	39(1)
C(19)	6702(6)	8127(4)	6693(7)	50(2)
C(20)	4219(5)	9193(4)	2208(6)	41(1)
C(21)	3145(6)	9641(4)	3065(5)	45(1)
C(22)	1988(5)	10129(4)	2334(8)	57(2)
C(23)	2368(7)	9956(4)	1074(6)	53(2)
C(24)	3728(6)	9386(5)	1001(6)	50(1)
C(1A)	2079(9)	7527(12)	3994(12)	7(3)
C(2A)	931(14)	8040(15)	3289(16)	14(4)
C(3A)	890(2)	8020(2)	1983(16)	19(5)
C(4A)	1924(16)	7640(2)	1050(2)	19(5)
C(5A)	3280(2)	7060(2)	1308(14)	25(5)
C(6A)	3937(9)	6741(10)	2451(8)	19(4)
C(7A)	3413(9)	6863(10)	3717(8)	10(4)
C(8A)	6500(9)	5603(10)	5708(8)	65(11)
C(9A)	7920(9)	5052(10)	5584(8)	59(12)
C(10A)	8360(2)	4895(18)	6826(10)	31(6)
C(11A)	7307(14)	5334(17)	7726(18)	31(5)
C(12A)	6139(17)	5730(3)	7017(10)	51(8)
C(13A)	4329(10)	6494(11)	4734(10)	22(3)
C(14A)	5648(10)	6002(12)	4640(10)	26(3)
P(1)	2097(1)	2704(1)	-997(1)	31(1)
F(1)	1111(3)	2224(3)	-67(3)	49(1)
F(2)	3071(4)	3164(4)	-1915(4)	84(1)

	x	y	z	U(eq)
F(3)	1723(4)	3624(3)	-145(4)	57(1)
F(4)	3299(3)	2018(3)	-126(3)	65(1)
F(5)	2443(4)	1770(3)	-1816(3)	62(1)
F(6)	858(4)	3358(3)	-1834(4)	68(1)
P(2)	-2240(1)	1075(1)	2687(1)	34(1)
F(7)	-3203(5)	702(6)	2082(6)	132(3)
F(8)	-1267(5)	1508(5)	3265(5)	112(2)
F(9)	-1553(6)	12(4)	3478(5)	125(2)
F(10)	-3325(3)	1435(3)	3825(3)	57(1)
F(11)	-2880(6)	2173(4)	1887(5)	117(2)
F(12)	-1126(4)	717(3)	1560(3)	73(1)
N(1)	-2526(5)	4351(4)	1645(5)	50(1)
O(1)	-2761(6)	4341(5)	2772(5)	98(2)
O(2)	-3358(5)	4613(5)	863(6)	88(2)
C(25)	-1094(5)	3984(5)	1200(6)	52(2)

Tabelle 6.12: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA} \times 10^3$) für **33BPh₄**. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Länge des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	2134(1)	8522(1)	2278(1)	21(1)
Fe(1)	-2173(1)	14918(1)	4454(1)	27(1)
B(1)	1370(7)	9175(5)	3595(3)	46(1)
C(1)	-1291(4)	13009(4)	4886(2)	29(1)
C(2)	-843(4)	13900(4)	5163(2)	29(1)
C(3)	-2144(4)	15099(4)	5554(2)	33(1)
C(4)	-3398(4)	14694(4)	5529(2)	36(1)
C(5)	-2900(4)	13695(4)	5116(2)	34(1)
C(6)	-1408(5)	14517(4)	3312(2)	40(1)
C(7)	-938(5)	15409(5)	3561(2)	40(1)
C(8)	-2224(5)	16643(4)	3921(2)	42(1)
C(9)	-3496(5)	16527(4)	3903(2)	42(1)
C(10)	-2979(5)	15210(5)	3523(2)	43(1)
C(11)	-334(4)	11717(4)	4427(2)	35(1)
C(12)	444(5)	10629(4)	4043(2)	42(1)
C(13)	596(6)	8449(5)	3353(2)	54(1)
C(14)	1423(7)	7120(5)	2952(2)	58(1)
C(15)	2994(6)	6454(4)	2719(3)	57(1)
C(16)	3786(6)	7099(5)	2874(3)	65(2)
C(17)	3038(6)	8431(4)	3270(3)	56(1)
C(18)	911(7)	9088(8)	1419(3)	80(2)
C(19)	735(6)	10410(5)	1788(3)	62(2)
C(20)	1987(7)	10461(5)	1783(3)	60(1)
C(21)	3316(8)	9455(8)	1496(3)	78(2)

	x	y	z	U(eq)
C(22)	3535(6)	8309(7)	1133(3)	67(2)
C(23)	2437(6)	8051(5)	1076(2)	49(1)
B(2)	5796(4)	11870(3)	1766(2)	21(1)
C(24)	4283(3)	13024(3)	1502(2)	21(1)
C(25)	2789(4)	13540(3)	1924(2)	28(1)
C(26)	1579(4)	14465(4)	1650(2)	31(1)
C(27)	1796(4)	14947(3)	938(2)	29(1)
C(28)	3249(4)	14494(3)	506(2)	27(1)
C(29)	4448(4)	13567(3)	787(2)	25(1)
C(30)	7071(3)	12357(3)	1416(2)	21(1)
C(31)	6984(4)	13542(3)	1744(2)	28(1)
C(32)	8006(4)	14025(3)	1456(2)	32(1)
C(33)	9153(4)	13352(4)	813(2)	29(1)
C(34)	9260(4)	12207(3)	458(2)	26(1)
C(35)	8240(3)	11723(3)	758(2)	21(1)
C(36)	6384(3)	10275(3)	1395(2)	22(1)
C(37)	6287(4)	10005(3)	677(2)	23(1)
C(38)	6843(4)	8654(4)	361(2)	28(1)
C(39)	7513(4)	7502(3)	761(2)	30(1)
C(40)	7641(4)	7712(3)	1465(2)	33(1)
C(41)	7096(4)	9075(3)	1776(2)	29(1)
C(42)	5526(4)	11746(3)	2692(2)	24(1)
C(43)	4447(4)	11381(4)	3110(2)	32(1)
C(44)	4313(5)	11093(4)	3867(2)	40(1)
C(45)	5285(5)	11126(4)	4239(2)	45(1)
C(46)	6379(5)	11447(4)	3850(2)	37(1)
C(47)	6475(4)	11762(3)	3098(2)	29(1)

Sicherheitsdaten

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	T F
<i>n</i> -Butyllithium	R: 11-14-17-23/24/25 S: 16-26-36/37/39-44	T F 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
Chromhexacarbonyl	R: 23/24/25 S: 44	T
Di- <i>n</i> -butylzinndichlorid	R: 23/24/25 S: 2-13-44	T
1,2-Dibromethan	R: 45.2-23/24/25-36/37/38 S: 53-45	T
Dichlormethan	R: 40 S: 23.2-24/25-36/37	Xn
Dicyclopentadien	R: 10-22 S: 23-24/25	Xn
Diethylether	R: 12-19 S: 9-16-29-33	F+
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: 21/22 S: 36/37	Xn
<i>n</i> -Hexan	R: 11-48-20 S: 9-16-24/25-29-51	Xn F

Iridium(III)chlorid-hydrat	R: 20/21/22 S: 36	C
Lithiumaluminiumhydrid	R: 15 S: 7/8-24/25-43.6	F
Magnesium	R: 11-15 S: 7/8-43.6	F
Nitromethan	R: 5-10-22 S: 41	Xn
<i>n</i> -Pentan	R: 11 S: 9-16-29-33	F
Propionitril	R: 11-23/24/25 S: 45	F T
Rhodium(III)chlorid-hydrat	R: 22-34 S: 26	C
Ruthenium(III)chlorid -hydrat	R: 22-23 S: 26-36/37/39-45	C
Tetrahydrofuran	R: 11-19-36/37 S: 16-29-33	F Xi
Toluol	R: 11-20 S: 16-25-29-33	F Xn
Trimethylchlorsilan	R: 11-14-34 S: 16-26-36/37/39-45	F C
Trimethylphosphin	R: 17-36/37/38 S: 17-26-36/37/39	F Xi
<i>p</i> -Xylol	R: 10-20/21 S: 25	Xn

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Timo Meyer-Friedrichsen, geb. Meyer
Geburtstag: 15.12.1969
Geburtsort: Brake/Unterweser

Schulausbildung:

1976 – 1980 Grundschule Harrien, Brake
1980 – 1982 Orientierungsstufe Süd, Brake
1982 – 1989 Gymnasium Brake, Brake
1989 Abitur

Wehrersatzdienst:

01.06.1989 – 30.09.1990 Mobiler Hilfsdienst, Arbeiterwohlfahrt Brake

Studium:

WS 1990/91 – SS 1993 Grundstudium, Universität Oldenburg
08.07.1993 Vordiplom
SS 1993 – WS 1996 Hauptstudium, Universität Oldenburg
Diplomarbeit „Derivate der Liponsäure als Liganden: Synthese und Eigenschaften neuer Metallkomplexe“ angefertigt im Arbeitskreis von Priv. Doz. Dr. Henry Strasdeit.
20.02.1996 Zuerkennung des Diploms
1996 – 1999 Promotionsstudium Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen Heck, Universität Hamburg.

Tätigkeiten:

01.04.1996 – 30.09.1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Hamburg am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie

Publikationsliste

1. H. Fischer, O. Podschadly, G. Roth, S. Herminghaus, S. Klewitz, J. Heck, S. Houbrechts, T. Meyer, Pentacarbonyl(cyclobutenyliden)chrom-Komplexe – Synthese, Struktur und nichtlineare optische Eigenschaften, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 541, 321.
2. J. Heck, H. C. Brussaard, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, Bimetallic Sandwich-Like Complexes as Novel NLO-Chromophores, *Proc. Spie, Int. Soc. Opt. Eng.* **1997**, 3147, 53.
3. G. Roth, H. Fischer, T. Meyer-Friedrichsen, J. Heck, S. Houbrechts, A. Persoons, Synthesis and Nonlinear Optical Properties of New Heptapentaenylidene Complexes: Study on the Second Harmonic Generation Efficiencies of Amino-Substituted Group 6 Cumulenylienes, *Organometallics* **1998**, 17, 1511.
4. J. Heck, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, Second Harmonic Generation vs. Two-Photon Fluorescence: Mono- and Dinuclear Dipolar Sandwich Complexes as Test Cases, *Proc. SPIE, Int. Soc. Opt. Eng.* **1999**, 3796, 267.
5. J. Heck, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, Mono- and Dinuclear Sesquifulvalene Complexes, Organometallic Materials with Unusual Large Nonlinear Optical Properties, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190 – 192, 1217.
6. H. Wong, T. Meyer-Friedrichsen, T. Farrell, C. Mecker, J. Heck, Second Harmonic Generation and Two-Photon Fluorescence as Nonlinear Optical Properties of Dipolar Mononuclear Sesquifulvalene Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, im Druck.
7. M. Tamm, T. Bannenberg, K. Baum, R. Fröhlich, T. Steiner, T. Meyer-Friedrichsen, J. Heck, First Hyperpolarizabilities of Manganese(I)-Chromium(0) Sesquifulvalene Complexes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, eingereicht.