

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 Kumulenylyden-, sowie Diphenylacetylen- und Heterostilbenverbindungen, aber auch kationische Triferrocenylalkinyle. 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 ($\pi = \text{E-CH=CH}$). 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 tetraphenylcyclobutadienecobalt 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.