

Neuartige donor- und akzeptorsubstituierte, cyclometallierte 2- Phenylpyridine mit nichtlinear optischen Eigenschaften

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
am Institut für Anorganische und
Angewandte Chemie
der Universität Hamburg

Sebastian Triller

Hamburg, 2018

Neuartige donor- und akzeptorsubstituierte, cyclometallierte 2- Phenylpyridine mit nichtlinear optischen Eigenschaften

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
am Institut für Anorganische und
Angewandte Chemie
der Universität Hamburg

Sebastian Triller

Hamburg, 2018

Datum der Druckfreigabe: 29.06.2018

True breakthroughs are the outcome of serendipity and are (by definition) unforeseen. It is misguided to place too much faith in the funding of strategic, highly networked, business-like, results-driven research. The independent but promising dreamer should not be forgotten.

Axel D. Becke

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom April 2012 bis Dezember 2017 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jürgen Heck am Institut für anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

1. Gutachter:

Prof. Dr. Jürgen Heck

2. Gutachter:

Prof. Dr. Carmen Herrmann

Datum der Disputation: 01.06.2018

Danksagung:

Ein wichtiges Anliegen und auch eine große Freude ist es für mich, an dieser Stelle den Blick auf die zurückliegende Zeit als Doktorand im Fachbereich Chemie zu richten, die ich als sehr abwechslungsreich, interessant und auch aus zwischenmenschlicher Sicht als große Bereicherung in Erinnerung behalten werde. Ich habe in diesem Arbeitskreis ein gutes Arbeitsklima, einen von Hilfsbereitschaft und gegenseitigem Respekt geprägten Umgang der Kollegen miteinander vorgefunden, was keineswegs als selbstverständlich angesehen werden kann und eine wichtige Voraussetzung dafür war, dass diese Arbeit, so wie sie nun vorliegt, vollendet werden konnte.

Ich möchte mich insbesondere bei Herrn Professor Dr. Jürgen Heck bedanken, dass er mir die Möglichkeit gab, an diesem spannenden Thema nicht nur im Rahmen dieser Promotionsarbeit, sondern auch vorher schon im Rahmen der Diplomarbeit und auch im Rahmen von Praktika, intensiv zu forschen sowie auch bei Dr. Marina Werner, die mich während dieser Praktika sehr gut betreut hat und einen ganz großen Anteil daran hatte, dass ich das Interesse an der nichtlinearen Optik gefunden habe.

Ich bedanke mich bei Frau Prof. Dr. Carmen Herrmann für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie auch bei den weiteren Mitgliedern der Prüfungskommission, Herrn Prof. Dr. Michael Steiger und Herrn Prof. Dr. Alf Mews, die bei der Disputation beteiligt waren und sich hierzu ebenfalls mit meiner Arbeit auseinandergesetzt haben.

Dr. Christian Wittenburg und Dr. Elisabeth Ziemann danke ich für die gemeinsame Zeit des Experimentierens an unserem Laser, der altersbedingt bereits einige Schwächen zeigte und deshalb aussagekräftige Messungen zur Hyper-Rayleigh-Streuung nicht mehr hervorbringen konnte, aber dennoch einen großartigen Einblick in diese Messmethode und die Technologie der hierzu verwendeten Geräte gewährte.

Die Tätigkeit als Betreuer von Studierenden in diversen Praktika, die meine Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Chemie mit sich brachte, gab mir die Möglichkeit, eine große Zahl wundervoller und zum Teil auch sehr talentierter, moti-

vierter Menschen kennenzulernen. Es war nicht zuletzt auch deshalb eine Arbeit, die auch mir viel Freude gemacht und einen großen Zuwachs an wertvoller Lebenserfahrung gebracht hat. Namentlich erwähnen möchte ich vor allem auch diejenigen Studierenden, die im Rahmen eines Praktikums oder ihrer Bachelorarbeit an diesem Projekt mitgewirkt haben, dies sind Fritz Polt, Joel Jaschek, Tobias Meller, Torben Sick, Tim Dittmann, Jan Schnelle, Tom Friedmann, Joyce Grimm und Mareike Bendig. Mareike Bendig hat darüber hinaus auch einen Teil dieser Arbeit zur Korrektur gelesen, auch dafür möchte ich meinen herzlichen Dank aussprechen.

Auch bei Philip Saul möchte ich mich für das Korrekturlesen eines Teils dieser Arbeit herzlich bedanken und außerdem für die sehr ausführlichen und interessanten Gespräche, die wir häufig nach Feierabend noch geführt haben.

Bei den Mitarbeitern der Abteilungen für Massenspektrometrie, NMR-Spektroskopie und elementare Analytik bedanke ich mich für die Messung der Spektren, beziehungsweise für die Durchführung der Elementaranalysen, bei Isabelle Nevoigt für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und bei Ute Gralla und Cornelia Bretzke für die Messung der FIR und Raman-Spektren. Auch den Mitarbeitern der übrigen Service-Abteilungen wie der Abteilung für Arbeitssicherheit und Entsorgung, der Haustechnik, dem IT-Service und dem Team des Chemikalienlagers möchte ich meinen Dank aussprechen.

Prof. Dr. Coen Clays und Nick van Steerteghem danke ich für die für die Messungen zur nichtlinear optischen Aktivität einiger meiner Verbindungen zusammen mit denen von Marie Christin Wolff, die diese Messungen auch organisiert hat und der ich hierfür ebenfalls meinen Dank ausspreche.

In dieser Auflistung dürfen auch unsere beiden Laboranten, Beate Hoppe und Thomas Schuld nicht fehlen, die ich menschlich sehr schätze. Thomas Schuld danke ich darüber hinaus für die Durchführung einer Synthese von 4-Iod-N,N-Diethylanilin (2a-I). Katrin Brüggmann möchte ich dafür danken, dass sie sich zum einen viel um organisatorische Dinge gekümmert hat sowie zum anderen auch um zwischenmenschliche Belange, was ein wichtiger Beitrag zu diesem insgesamt sehr guten Arbeitsklima war.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei jenen drei Kolleginnen, mit denen ich in den letzten Monaten unseren letzten Schreibraum, die ehemalige "Herrenumkleide" im Keller des Instituts für Pharmazie, gemeinsam genutzt habe. Das sind Marie Christin Wolf, der ich auch für die schöne Zeit bei der Betreuung und teilweise Neugestaltung des Grundpraktikums in anorganischer und analytischer Chemie (ACP) danke, Sarah Puhl, mit der ich ebenfalls eine schöne Zeit der gemeinsamen Betreuung eines Praktikums (Grundpraktikum der allgemeinen Chemie) hatte und der ich für ihre Hilfe zur Lösung von Einkristallstrukturen danke sowie Anne Katrin Baum, die ich als sehr nette Kollegin kennen und schätzen gelernt habe, die in schlechten Tagen auch mal das eine oder andere Wort der Aufmunterung für mich hatte.

Sarah Puhl danke ich auch noch einmal besonders für die gemeinsame Zeit der Vorbereitung unserer Disputationen. Es war eine produktive, schöne und letztendlich sehr erfolgreiche Zusammenarbeit.

Ein ganz großer Dank soll an dieser Stelle auch den vielen Menschen ausgesprochen werden, die ihre Freizeit zur Entwicklung von frei verfügbarer Software opfern. Für die Anfertigung dieser Arbeit kam fast ausschließlich derartige Software zum Einsatz und sie ist insofern von großem wissenschaftlichen und auch gesellschaftlichem Wert, als dass sie die Reproduzierbarkeit und Nachvollziehbarkeit von Ergebnissen verbessert und nicht zuletzt auch einen wichtigen Beitrag zur allgemeinen Bildung liefert.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) hat dieses Projekt (Nr. 1309/19-1) finanziell unterstützt, auch dafür möchte ich mich gern bedanken.

Ich danke meinen Eltern Marlies Triller und Friedemann Triller für ihre Unterstützung meiner Arbeit und ganz besonders meiner Frau Ines Triller, die die komplette Arbeit zur Korrektur gelesen hat. Sie war für mich all die Jahre eine niemals versiegende Quelle von Lebensfreude und Optimismus und hat dadurch einen ganz erheblichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet.

Eidesstattliche Versicherung:

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertationsschrift selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, 09.03.2018

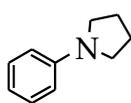
Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	2
2 Theoretische Grundlagen	8
2.1 Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen mit Materie.....	9
2.2 Nichtlineare Optik.....	14
2.2.1 Der nichtlineare Oszillator.....	15
2.2.2 Nichtlineare Effekte erster Ordnung.....	16
2.2.3 Nichtlineare Effekte höherer Ordnung.....	19
2.2.4 Nichtlineare Kramers-Kronig-Relationen.....	20
2.3 Materialien für die nichtlineare Optik.....	21
2.3.1 Anorganische Materialien.....	21
2.3.2 Organische Materialien.....	23
2.3.3 Metallorganische Materialien.....	27
2.3.4 Aktuelle Trends.....	30
2.4 Messung der nichtlinearen optischen Eigenschaften.....	38
2.4.1 Kurtz-Perry-Pulvermethode.....	38
2.4.2 Z-Scan.....	39
2.4.3 Electric field induced second harmonic generation (EFISHG).....	39
2.4.4 Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS).....	41
2.5 Quantenmechanische Methoden zur Berechnung von nichtlinearen optischen Eigenschaften.....	45
2.5.1 Grundlagen zur Dichtefunktionaltheorie (DFT).....	45
2.5.2 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TDDFT).....	48
2.5.3 Semiempirische Methoden.....	50
3 Ziele der Arbeit	54
4 Planung der Synthesen	58
4.1 Komplexierung.....	58
4.2 Synthese der Liganden.....	61
4.3 Enantioselektive Reaktionsführung.....	63
5 Ergebnisse und Diskussion, praktischer Teil	66
5.1 Synthese der Liganden.....	66
5.1.1 Synthese der Anilinderivate.....	66
5.1.2 Regioselektive Halogenierung der aromatischen Amine.....	68
5.1.3 Diazotierung von in 5-Position halogeniertem 2-Aminopyridin.....	70
5.1.4 Formylierung durch selektiven Brom-Lithium-Austausch bei 2,5-Dibrompyridin in 5-Position.....	71
5.1.5 Formylierung durch selektiven Brom-Lithium-Austausch bei 2-Chlor-5-Brompyridin.....	73
5.1.6 Synthese der Acetale aus 2-Halogen-5-Formylpyridin.....	74
5.1.7 Oxidative Veresterung von 2-Brom-5-Formylpyridin.....	75
5.1.8 Knoevenagel Kondensation unter Verwendung von Zitronensaft als Katalysator.....	76
5.1.9 Eisenkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion zur Synthese von 2-Phenylpyridinderivaten.....	77
5.1.10 Nickelkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion zur Synthese von 2-Phenyl-	

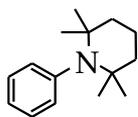
pyridinderivaten	81
5.1.11 Optische Eigenschaften der 2-Phenylpyridinderivate	84
5.1.12 Kristallstrukturuntersuchungen der substituierten 2-Phenylpyridine mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie.....	93
5.1.13 Synthese dendritischer Chromophore.....	99
5.2 Cyclometallierungsreaktionen.....	102
5.2.1 Synthese <i>bis</i> -Cyclometallierter Verbindungen bei 120 °C in Ethoxyethanol und Wasser.....	102
5.2.2 Versuch der direkten <i>tris</i> -Cyclometallierung in Glycerin bei 240 °C.....	104
5.2.3 Versuch der direkten <i>tris</i> -Cyclometallierung bei 190 °C ohne Lösungsmittel ...	105
5.2.4 Versuch der <i>tris</i> -Cyclometallierung über die Substitution von verbrückenden Chlorido-Liganden durch Acetonitril.....	106
5.2.5 Versuch der Synthese einer <i>tris</i> -cyclometallierten Verbindung unter Verwendung von Silbertrifluormethansulfonat in Diglyme bei 110 °C	108
5.3 Cyclometallierung mit carbanionischen 2-Phenylpyridinen.....	109
5.3.1 Deprotonierung am Phenylkohlenstoffatom.....	109
5.3.2 Umsetzung deprotonierter 2-Phenylpyridine mit Iridium- und Rhodiumverbindungen.....	112
5.3.3 Ansätze zur Optimierung der anionischen Cyclometallierung.....	115
5.3.4 Struktur der Produkte der anionischen Cyclometallierung.....	118
5.3.5 Linear und nichtlinear optische Eigenschaften der cyclometallierten Verbindungen.....	123
5.3.6 Cyclometallierung eines chiralen 2-Phenylpyridins.....	126
5.3.7 Versuch der Synthese einer cyclometallierten Verbindung mit sterisch anspruchsvollen Substituenten.....	128
5.3.8 Versuche zur Synthese <i>tris</i> -cyclometallierter Verbindungen.....	130
5.3.9 Versuch der Gewinnung des Aldehyds aus cyclometalliertem 2-Phenylpyridin mit Acetal- Substituenten.....	133
5.3.10 Cyclometallierung einer dendritischen Verbindung mit Rhodium.....	135
5.3.11 Lineare Optische Eigenschaften des cyclometallierten Dendrimers (RhdCM09)D2.....	138
6 Ergebnisse und Diskussion, theoretischer Teil.....	140
6.1 Allgemeine Details zu den durchgeführten Berechnungen.....	140
6.2 Basissätze und Austausch-Korrelations-Funktionale für die Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen	141
6.3 Berechnungen an Molekülen mit literaturbekannter nichtlinear optischer Aktivität	143
6.4 Berechnungen zur nichtlinear optischen Aktivität donor- und akzeptorsubstituierter 2-Phenylpyridine	146
6.5 lineare und nichtlineare optische Effekte benachbarter 2-Phenylpyridine mit Donor- und Akzeptorsubstitution.....	151
6.6 Berechnungen zu cyclometallierten zweikernigen Komplexen mit Donor- und Akzeptorsubstituierten 2-Phenylpyridinen.....	155
6.7 Berechnungen zu cyclometallierten zweikernigen Komplexen mit chiralen donor- und akzeptorsubstituierten 2-Phenylpyridinen.....	166
6.8 Berechnungen zu cyclometallierten zweikernigen Komplexen mit sterisch anspruchsvollem Donorsubstituenten.....	167
6.9 Cyclometallierte 2-Phenylpyridine in dendritischen Systemen.....	168
6.10 <i>Tris</i> -cyclometallierte 2-Phenylpyridine mit Donor- und Akzeptorsubstituenten	

.....	170
6.11 Der Einfluss ungepaarter Elektronen auf die nichtlinear optische Aktivität von <i>tris</i> -cyclometallierten 2-Phenylpyridinen mit Donor- und Akzeptorsubstituenten ...	174
7 Zusammenfassung.....	182
8 Summary.....	185
9 Experimenteller Teil.....	188
9.1 Materialien und Methoden.....	188
9.2 Beschreibung der Synthesen.....	189
10 Anlagen.....	228
10.1 Zusammenstellung der berechneten Werte der Hyperpolarisierbarkeit und Absorptionsmaxima.....	228
10.2 Methodische Details zu den durchgeführten Berechnungen.....	244
10.3 Gemessene und berechnete Schwingungsspektren.....	251
10.4 ¹ H-NMR-Spektren.....	260
10.5 ¹³ C-NMR-Spektren.....	273
10.6 Zusammenstellung einiger durch Dekonvolution erhaltener UV-Vis Banden....	285
10.7 Kristallographische Daten.....	287
10.8 Angabe von Atomkoordinaten einiger berechneter Komplexe.....	294
10.9 Liste der Publikationen.....	334
10.10 Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien.....	335
Literaturverzeichnis.....	340

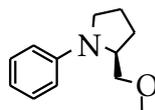
Verzeichnis der Verbindungen



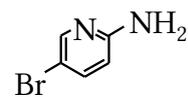
1b



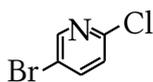
1c



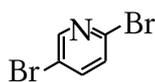
1e



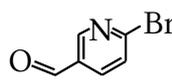
4



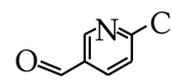
5-Cl



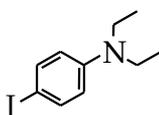
5-Br



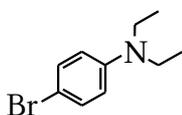
6-Br



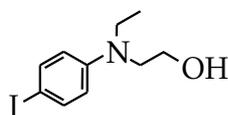
6-Cl



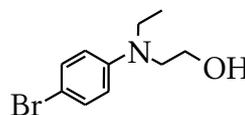
2a-I



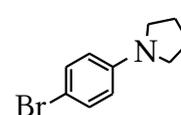
2a-Br



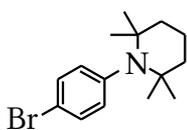
2d-I



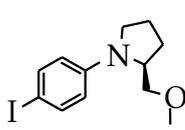
2d-Br



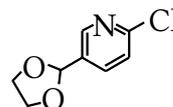
2b-Br



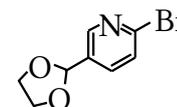
2c-Br



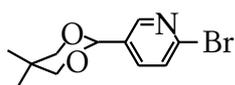
2e-I



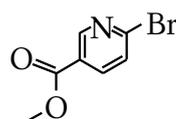
7a-Cl



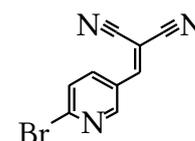
7a-Br



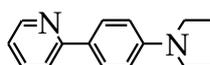
7b-Br



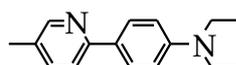
7c-Br



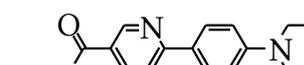
7d-Br



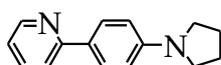
PPY01



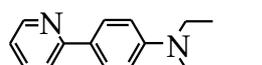
PPY04



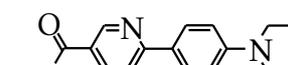
PPY07



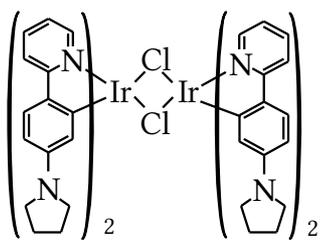
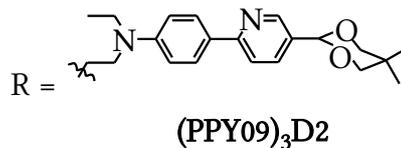
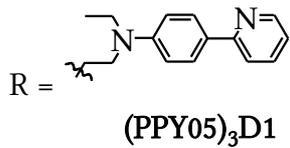
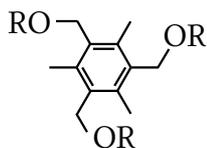
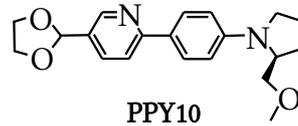
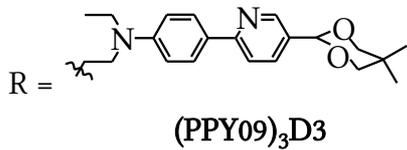
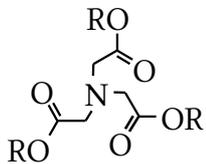
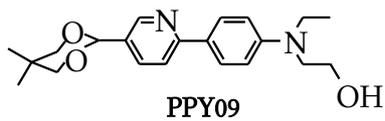
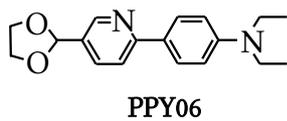
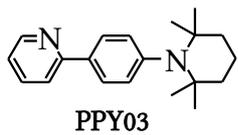
PPY02



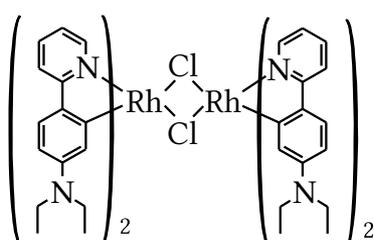
PPY05



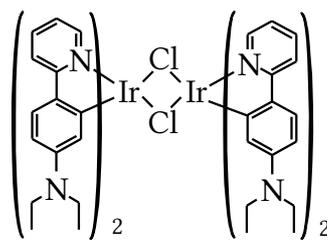
PPY08



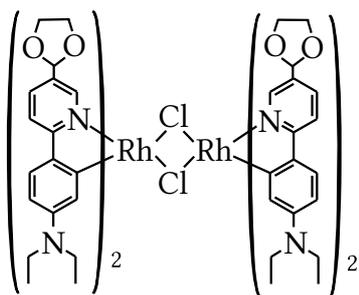
IrdCM02



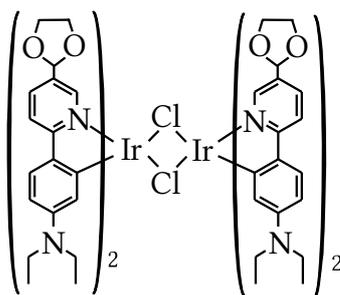
RhdCM01



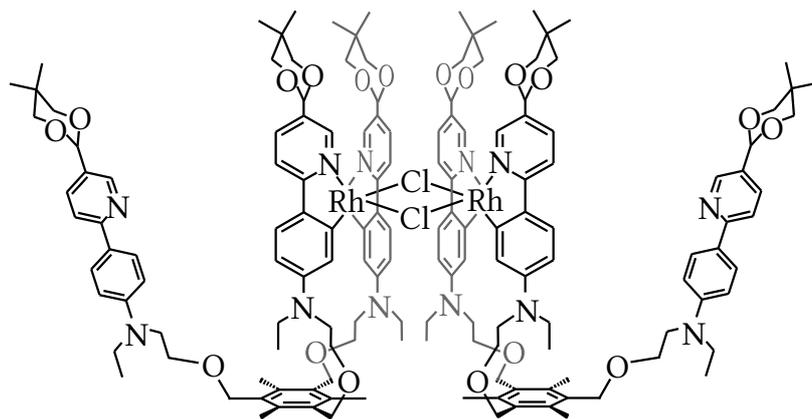
IrdCM01



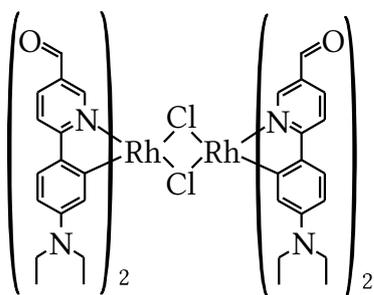
RhdCM06



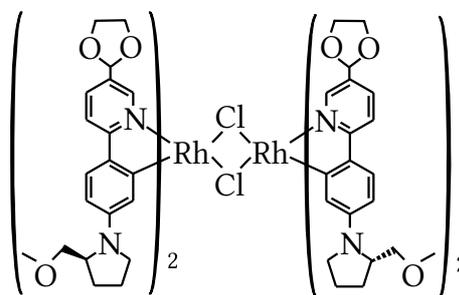
IrdCM06



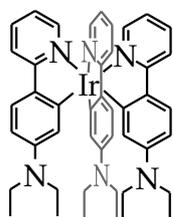
(RhCM09)D2



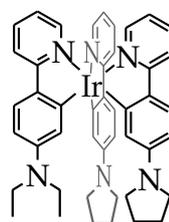
RhdCM06-A



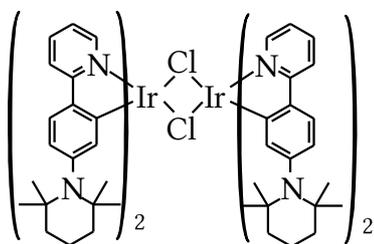
RhdCM10



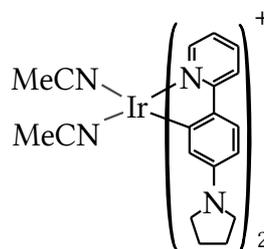
IrCM01



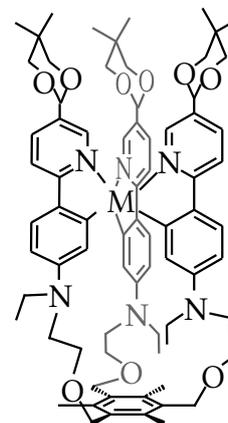
IrCM02b



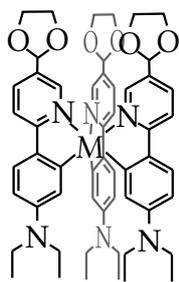
IrdCM03



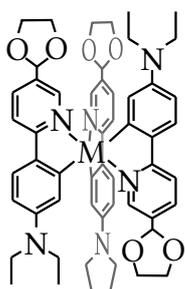
IrCM02MeCN



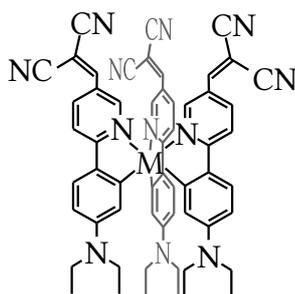
M = Rh:
(RhCM09)D2
M = Ir:
(IrCM09)D2



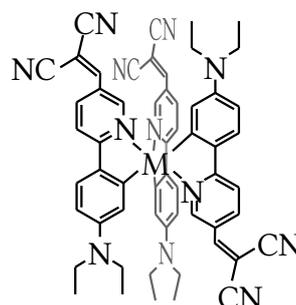
M = Ir:
***fac*-IrCM06**
M = Rh:
***fac*-RhCM06**



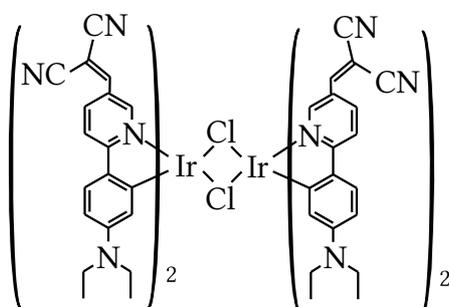
M = Ir:
***mer*-IrCM06**
M = Rh:
***mer*-RhCM06**



M = Ir:
***fac*-IrCMCN**
M = Rh:
***fac*-RhCMCN**
M = Fe:
***fac*-FeCMCN⁻**
M = Co:
***fac*-CoCMCN**
M = Ni:
***fac*-NiCMCN⁻**



M = Ir:
***mer*-IrCMCN**
M = Rh:
***mer*-RhCMCN**
M = Fe:
***mer*-FeCMCN⁻**
M = Co:
***mer*-CoCMCN**
M = Ni:
***mer*-NiCMCN⁻**



IrdCMCN

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor
Ac	Acetyl
acac	Acetylacetonat
BLA	Bindungslängenalternanz
BOA	Bindungsordnungsalternanz
CMR	carcinogen, mutagen, reproduktionstoxisch
CT	charge transfer
D	Donor
DCM	Dichlormethan
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	N,N-Dimethylformamid
ECP	effective core potential
EE	Essigsäureethylester
EFISHG	Electric Field Induced Second Harmonic Generation
EI	Elektronenionisation
EOAM	Elektrooptische Absorptionsmessung
ESI	Electron Spray Ionisation
Et	Ethyl
FIR	fernes Infrarot
GGA	generalized gradient approximation
HRS	Hyper-Rayleigh-Streuung
HOMO	highest occupied molecular orbital
IR	Infrarot
LDA	local density approximation
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
Me	Methyl
MS	Massenspektrum
NBS	N-Bromsuccinimid
NLO	nichtlinear optisch, nichtlineare Optik
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ppm	parts per million
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
RHF	restricted hartree fock
r.t.	Raumtemperatur
SOMO	single occupied molecular orbital
THF	Tetrahydrofuran
TOL	Toluol
UHF	unrestricted hartree fock
UV	Ultraviolett
Vis	Visible
YAG	Yttrium Aluminium Granat

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1.....	4
<i>Aufbauskitze des Photophons von Graham Bell</i>	
Abbildung 1.2.....	5
<i>Prinzip der Nutzung von on-off Keying zur Übertragung von Informationen mit Licht</i>	
Abbildung 2.1.....	12
<i>Modell des Lorentzoszillators für die lineare Anregung von Molekülen durch elektromagnetische Strahlung</i>	
Abbildung 2.2.....	13
<i>Funktionsgraph von Imaginärteil und Realteil der Kramers-Kronig Relation in Abhängigkeit von der Frequenz</i>	
Abbildung 2.3.....	15
<i>Modell des Lorentzoszillators für die lineare Anregung von Molekülen durch elektromagnetische Strahlung</i>	
Abbildung 2.4.....	17
<i>Vereinfachte Energieniveaudiagramme zur Veranschaulichung wichtiger nichtlinear optischer Effekte 1. Ordnung</i>	
Abbildung 2.5.....	19
<i>Illustration des Prinzips zur Übertragung von Informationen auf Licht unter Ausnutzung des Pockels-Effekts</i>	
Abbildung 2.6.....	22
<i>Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Lithiumniobat (LiNbO_3)</i>	
Abbildung 2.7.....	22
<i>Vereinfachte Darstellung der physikalischen Mechanismen der nichtlinearen Anregung im Festkörper nach dem Bändermodell</i>	
Abbildung 2.8.....	24
<i>4-4'-Dimethylaminonitrostilben als Beispiel zum D-π-A Aufbauprinzip von organischen NLO-Chromophoren</i>	
Abbildung 2.9.....	26
<i>Einige Beispiele für literaturbekannte organische NLO-Chromophore</i>	
Abbildung 2.10.....	26
<i>Veranschaulichung von Bindungsordnungsalteranz (BOA) beziehungsweise Bindungslängenalteranz (BLA) am Beispiel von 1-Dialkylamino-4-Nitrobuta-1,3-dien</i>	
Abbildung 2.11.....	28
<i>Dipolare NLO-Chromophore mit metallhaltigen Donor- und Akzeptorgruppen</i>	
Abbildung 2.12.....	28
<i>Zwei Beispiele dreidimensionaler NLO-Chromophore</i>	
Abbildung 2.13.....	30
<i>Zwei Beispiele für nichtlinear optisch aktive Chromophore mit Chelatliganden</i>	
Abbildung 2.14.....	31
<i>Spin crossover als Mechanismus zur Schaltung der molekularen magnetischen Eigenschaften über die Temperatur</i>	
Abbildung 2.15.....	32
<i>Zwei Beispiele für mögliche Anordnungen von nichtlinear optisch aktiven Molekülen in Materialien zur magnetischen Induktion von nichtlinearer Suszeptibilität</i>	
Abbildung 2.16.....	33
<i>Das Konzept der through space-Wechselwirkung von π-Systemen mit Donor- und Akzeptorgruppen zur Vermeidung von intensiven Absorptionsbanden</i>	
Abbildung 2.17.....	35
<i>Graphische Illustration der berechneten Auswirkungen von unterschiedlichen Anordnungen zweier</i>	

<i>nichtlinear optisch aktiver Chromophore auf die Hyperpolarisierbarkeit</i>	
Abbildung 2.18.....	36
<i>Beispiele zur Realisierung einer fixierten Anordnung von Donor -Akzeptor Systemen</i>	
Abbildung 2.19.....	38
<i>Prinzip der Dendrimere mit Vorzugsausrichtung unter Verwendung von Silizium als Basis.</i>	
Abbildung 2.20.....	42
<i>Skizze eines typischen Versuchsaufbaus zur Messung von Hyper-Rayleigh-Streuung</i>	
Abbildung 3.1.....	55
<i>Veranschaulichung der Auswirkung der fac/mer-Isomerie tris-cyclometallierter 2-Phenylpyridine auf die räumliche Anordnung von Donor (D)- und Akzeptor(A)- Substituenten.</i>	
Abbildung 4.1.....	63
<i>Übersicht über die möglichen enantiomeren Formen tris-cyclometallierter 2-Phenylpyridine und zweikerniger chloridoverbrückter bis-cyclometallierter 2-Phenylpyridine</i>	
Abbildung 5.1.....	85
<i>Vergleich der Absorptionsspektren von vier Phenylpyridinderivaten in Methanol</i>	
Abbildung 5.2.....	87
<i>UV-Vis Spektren der Säure PPY08 und des Esters PPY07 in unterschiedlichen Lösungsmitteln</i>	
Abbildung 5.3.....	88
<i>UV-Vis Spektrum der Säure PPY08 in Abhängigkeit vom pH-Wert in Wasser und Dichlormethan</i>	
Abbildung 5.4.....	89
<i>Emissionsspektrum des Esters PPY07 in verschiedenen Lösungsmitteln</i>	
Abbildung 5.5.....	91
<i>Zusammenstellung der – jeweils auf 1 normierten – Absorptions- Emissions und Anregungs-spektren des Esters, gemessen in Chloroform und Propanol</i>	
Abbildung 5.6.....	91
<i>Absorptions- Anregungs- und Emissionsspektrum der Säure (PPY08) in Toluol und 2-Propanol</i>	
Abbildung 5.7.....	92
<i>Absorptions- Anregungs- und Emissionsspektrum von PPY06 in 2-Propanol und in Dichlormethan</i>	
Abbildung 5.8.....	93
<i>Absorptionsspektrum des Acetals PPY06 in Abhängigkeit von verschiedenen Lösungsmitteln mit unterscheidender Polarität</i>	
Abbildung 5.9.....	93
<i>Emissions- und Anregungsspektrum sowie Absorption des Tetramethylpiperidin-1-yl Derivats PPY03 in Dichlormethan</i>	
Abbildung 5.10.....	94
<i>Zwei Strukturlösungen für die Verbindung PPY05 auf Grundlage gewonnener Daten aus der Röntgendiffraktometrie</i>	
Abbildung 5.11.....	95
<i>Wahrscheinliche Anordnung der Moleküle der Verbindung PPY05 im Kristall relativ zueinander mit eingezeichneter Elementarzelle</i>	
Abbildung 5.12.....	96
<i>Anordnung der Moleküle des Esters PPY07 im Kristall relativ zueinander mit eingezeichneter Elementarzelle.</i>	
Abbildung 5.13.....	96
<i>Molekülstruktur der Säure PPY08 mit den Zuordnungsnummern der einzelnen Atome, die kein Wasserstoff sind</i>	
Abbildung 5.14.....	96
<i>Molekülstruktur des chiralen Derivates PPY10 mit den Zuordnungsnummern der einzelnen Atome, die kein Wasserstoff sind</i>	
Abbildung 5.15.....	97
<i>Anordnung der Moleküle der Säure PPY08 im Kristall relativ zueinander mit eingezeichneter Elementarzelle</i>	
Abbildung 5.16.....	98

<i>Anordnung der Moleküle des chiralen Derivates im Kristall relativ zueinander mit eingezeichneter Elementarzelle</i>	
Abbildung 5.17.....	102
<i>Beispiele von 2-Phenylpyridinen mit stickstoffhaltigen Substituenten, über deren Cyclometallierung in der Literatur bereits berichtet worden ist.</i>	
Abbildung 5.18.....	107
<i>¹H-NMR Spektrum des Produktes, das nach der Umsetzung von IrdCM02 mit Acetonitril und Silberhexafluorophosphat erhalten wurde</i>	
Abbildung 5.19.....	117
<i>Ausschnitt aus zwei nach unterschiedlichen Zeiten der Cyclometallierung, die bei +55 °C ausgeführt wurde, aufgenommenen ¹H-NMR Spektren</i>	
Abbildung 5.20.....	118
<i>Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum des Produktes der anionischen Cyclometallierung</i>	
Abbildung 5.21.....	120
<i>Aus den Daten der Röntgenstreuung gewonnene Strukturinformation der Verbindung RhdCM06</i>	
Abbildung 5.22.....	121
<i>NOESY-NMR Spektrum der cyclometallierten Verbindung RhdCM06</i>	
Abbildung 5.23.....	122
<i>Ausschnitt aus den gemessenen FIR-Spektren der beiden Verbindungen IrdCM06 und RhdCM06 mit Angabe der berechneten Werte für die asymmetrische Deformationsschwingung des viergliedrigen Metallacyclus</i>	
Abbildung 5.24.....	123
<i>UV-Vis Spektren der donor- und akzeptorsubstituierten cyclometallierten Komplexe in Abhängigkeit verschiedener Lösungsmittel</i>	
Abbildung 5.25.....	124
<i>Auftragung des empirischen Parameters der Lösungsmittelpolarität gegen die Lage der Absorptionsmaxima</i>	
Abbildung 5.26.....	125
<i>Anregungs- und Emissionsspektrum von IrdCM06</i>	
Abbildung 5.27.....	127
<i>Ausschnitt des Bereiches der aromatischen Signale der ¹H-NMR Spektren des Produktes RhdCM10</i>	
Abbildung 5.28.....	129
<i>¹H-NMR Spektrum der nach Umsetzung von PPY03 und erster säulenchromatographischer Aufarbeitung erhaltenen Verbindung</i>	
Abbildung 5.29.....	131
<i>¹H-NMR Spektrum der zuletzt eluierten Fraktionen bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung nach der Umsetzung von RhdCM06 mit weiterem deprotonierten PPY06</i>	
Abbildung 5.30.....	134
<i>Veranschaulichung der möglichen Reaktionsprodukte nach der versuchten Umsetzung von RhdCM06 zum entsprechenden Aldehyd anhand stark vereinfachter Molekülzskizzen, die nur die Acetal- beziehungsweise die Aldehydgruppen zeigen.</i>	
Abbildung 5.31.....	135
<i>¹H-NMR Spektrum des Produktes der Umsetzung von RhdCM06 mit Iod und Aceton, nach einmaliger säulenchromatographischer Aufarbeitung.</i>	
Abbildung 5.32.....	137
<i>Zusammenfassung einiger Ergebnisse der Strukturaufklärung zur Verbindung (RhdCM09)D2 mittels NMR-Spektroskopie</i>	
Abbildung 5.33.....	139
<i>Absorptions- und Emmissionsspektrum von (RhdCM09)D2 mit den dazugehörigen Anregungsbanden</i>	
Abbildung 6.1.....	144
<i>Die nach den Optimierungen erhaltenen Strukturen einiger Moleküle mit literaturbekannter Hyperpolarisierbarkeit mit den dazugehörigen berechneten Werten der statischen Hyperpolarisierbarkeit</i>	

<i>beziehungsweise der Hyperpolarisierbarkeit bei 1064 nm</i>	
Abbildung 6.2.....	145
<i>Verwendung unterschiedlicher Basissätze in einem Molekül am Beispiel der optimierten Struktur des Acetals PPY06</i>	
Abbildung 6.3.....	147
<i>ausgewählte Bindungslängen und Torsionswinkel von PPY10 und PPY07 im Vergleich mit den Werten, die aus der Kristallstrukturanalyse erhalten wurden.</i>	
Abbildung 6.4.....	150
<i>Wellenlängen der Absorptionsmaxima in Nanometer und statische Hyperpolarisierbarkeit der in unterschiedlicher Weise geladenen Derivate der Aminosäure PPY08</i>	
Abbildung 6.5.....	152
<i>Visualisierung des höchsten besetzten Orbitals (HOMO) sowie der beiden nächsthöheren unbesetzten Molekülorbitale in einem System aus zwei PPY06-Molekülen</i>	
Abbildung 6.6.....	153
<i>Visualisierung des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) sowie der beiden niedrigsten unbesetzten Orbitale (LUMO+1 und LUMO+2) in einer Anordnung der Säure PPY08 mit <i>p</i>-Toluolsulfonsäure</i>	
Abbildung 6.7.....	154
<i>Berechnete statische Hyperpolarisierbarkeiten für verschiedene Anordnungen von zwei PPY06-Molekülen zueinander</i>	
Abbildung 6.8.....	158
<i>Überblick über die verschiedenen möglichen isomeren Formen der zweikernigen cyclometallierten Iridiumverbindung, die sich aus den verschiedenen <i>cis</i> oder <i>trans</i>-Anordnungen der Stickstoffatome relativ zueinander ergeben</i>	
Abbildung 6.9.....	160
<i>Visualisierung von Orbitalen, die wesentlich an dem als „MAX1“ bezeichneten berechneten elektronischen Übergang bei RhdCM06 beteiligt sind</i>	
Abbildung 6.10.....	161
<i>Visualisierung von Orbitalen, die wesentlich an dem als „MAX2“ bezeichneten berechneten elektronischen Übergang bei RhdCM06 beteiligt sind</i>	
Abbildung 6.11.....	162
<i>Übersicht über die wichtigsten Tensorkomponenten, die bei IrdCM06 und <i>syn-cis</i>-IrdCM06 an der Gesamthyperpolarisierbarkeit einen wesentlichen Anteil haben</i>	
Abbildung 6.12.....	165
<i>Optimierte Strukturen und die berechnete Haupttensorkomponente der statischen Hyperpolarisierbarkeit der Isomere IrdCMCN und <i>syn-cis</i>-IrdCMCN mit Malonsäuredinitrilsubstituenten als Akzeptoren an den Liganden</i>	
Abbildung 6.13.....	166
<i>Optimierte Molekülstrukturen der beiden diastereomeren Formen von RhdCM10 und Angabe des berechneten Wertes für die Haupttensorkomponente der Hyperpolarisierbarkeit</i>	
Abbildung 6.14.....	167
<i>Optimierte Geometrie der Verbindung IrdCM03</i>	
Abbildung 6.15.....	168
<i>Berechnete Strukturen der unkomplexierten dendritischen Struktur (PPY09)₃D₂ sowie der tris-cyclometallierten Variante mit Rhodium (RhCM09)D₂ und die Werte der Haupttensorkomponente der Hyperpolarisierbarkeit</i>	
Abbildung 6.16.....	169
<i>Optimierte Geometrie der im Experiment hergestellten Verbindung (RhdCM09)D₂</i>	
Abbildung 6.17.....	171
<i>Graphische Erläuterung zu der in Tabelle 6.4 angegebenen Abstandsmessung zwischen zwei Liganden in den berechneten tris-cyclometallierten Verbindungen.</i>	
Abbildung 6.18.....	178
<i>Visualisierung der für <i>fac</i>-NiCMCN berechneten mit ungepaarten Elektronen besetzten Orbitale</i>	

<i>und einem weitgehend auf der Donor-Seite lokalisierten Orbital</i>	
Abbildung 6.19.....	178
<i>Visualisierung der für mer-NiCMCN⁻ berechneten mit ungepaarten Elektronen besetzten Orbitale und einem weitgehend auf der Donor-Seite lokalisierten Orbital</i>	
Abbildung 6.20.....	179
<i>Visualisierung der für fac-FeCMCN⁻ berechneten mit ungepaarten Elektronen besetzten Orbitale und eines unbesetzten Orbitals</i>	
Abbildung 6.21.....	179
<i>Visualisierung der für mer-FeCMCN⁻ berechneten mit ungepaarten Elektronen besetzten Orbitale und eines unbesetzten Orbitals</i>	

Verzeichnis der Reaktionsschemata

Schema 4.1.....	58
<i>allgemeine Retrosynthese der cyclometallierten Verbindungen mit Iridium oder Rhodium</i>	
Schema 4.2.....	61
<i>Retrosynthese für die substituierten Liganden (PPY) zur Cyclometallierung an Iridium, beziehungsweise Rhodium</i>	
Schema 4.3.....	63
<i>Änderung der Akzeptorfunktion am 2-Phenylpyridin nach erfolgter Cyclometallierung</i>	
Schema 4.4.....	64
<i>Reduktion von Mandelsäureestern zu chiralen Diolen mit Hilfe von Natriumborhydrid und Lithiumchlorid.</i>	
Schema 5.1.....	66
<i>Synthese unterschiedlicher Anilinderivate durch Umsetzung von Iodbenzol mit einem sekundären Amin in Dimethylsulfoxid in Gegenwart von Kaliumhydroxid</i>	
Schema 5.2.....	67
<i>Alternative Synthese von Anilinderivaten unter Verwendung von n-Butyllithium und mit Brombenzol als Ausgangsverbindung</i>	
Schema 5.3.....	68
<i>Buchwald-Hartwig-Kupplung in der Reaktionsvariante, in der die Racemisierung durch β-Hydrid-Eliminierung vermieden wird.</i>	
Schema 5.4.....	69
<i>Bromierung von 2-Aminopyridin sowie der Anilinderivate 1a, 1b und 1d</i>	
Schema 5.5.....	70
<i>Reaktionsgleichung zur regioselektiven Iodierung von Anilinderivaten in para-Position</i>	
Schema 5.6.....	71
<i>Diazotierung von 2-Amino-5-Brompyridin und Substitution der Diazogruppe durch ein weiteres Halogen</i>	
Schema 5.7.....	72
<i>Vermuteter Mechanismus für den C5-selektiven Brom-Lithiumaustausch von 2,5-Dibrompyridin über eine zweifach lithiierte Spezies, die über einen at-Komplex als Intermediat weiteres 2,5-Dibrompyridin lithiiert</i>	
Schema 5.8.....	74
<i>Chemoselektive Lithiierung an vollständig gelöstem 2-Chlor-5-Brompyridin in 5-Position</i>	
Schema 5.9.....	75
<i>Bildung von Acetalen an halogenierten Pyridinaldehyden</i>	
Schema 5.10.....	75
<i>Vermuteter Mechanismus der oxidativen Veresterung von 2-Brom-5-Formylpyridin</i>	
Schema 5.11.....	76
<i>Mechanismus der sauer katalysierten Bildung von 2-Brom-5-(1,1-dicyanoethenyl)pyridin durch Knoevenagel Kondensation unter Verwendung von Zitronensaft als Protonenquelle</i>	
Schema 5.12.....	77
<i>Umsetzung von Pyridin mit lithiiertem Benzol zu 2-Phenylpyridin</i>	
Schema 5.13.....	79
<i>Vermutete mechanistische Details zur eisenkatalysierten Kupplung von N,N-Dialkylanilin-Grignard Verbindungen mit 2-Chlorpyridin</i>	
Schema 5.14.....	81
<i>Reaktionsgleichung und der wahrscheinliche Ablauf des Katalysezyklus der nickelkatalysierten reduktiven Kreuzkupplungsreaktion</i>	
Schema 5.15.....	88
<i>Protonierung, beziehungsweise Deprotonierung der Aminosäure PPY08.</i>	

Schema 5.16.....	100
<i>Williamsonsche Ethersynthese zur Herstellung der Trichromophore (PPY05)₃D1 und (PPY09)₃D2 unter Verwendung von Tetrabutylammoniumiodid als Katalysator.</i>	
Schema 5.17.....	101
<i>Synthese des Triesters (PPY09)₃D3 unter Verwendung von N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) zur Aktivierung der Carbonsäuregruppen und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) als Steglich-Katalysator</i>	
Schema 5.18.....	103
<i>Übersicht über die durchgeführten Versuche zur Synthese der zweikernigen bis-cyclometallierten Verbindung IrdCM mit Hilfe der etablierten Methode mit Iridiumtrichlorid Trihydrat bei 120 °C</i>	
Schema 5.19.....	104
<i>vorgeschlagener Mechanismus der fac-selektiven Cyclometallierung von Iridium durch 2-Phenylpyridin in Glycerin bei 290 °C.</i>	
Schema 5.20.....	106
<i>Versuch der Cyclometallierung von PPY01 das ohne Lösungsmittel und unter Zusatz von Silbertrifluoroacetat im Überschuss eingesetzt wurde</i>	
Schema 5.21.....	108
<i>Ablauf des durchgeführten Versuches zur Synthese der tris-cyclometallierten Verbindung IrCM02b über die einkernige Verbindung IrCM02MeCN</i>	
Schema 5.22.....	109
<i>Versuch der tris-Cyclometallierung, die durch Einsatz von leicht löslichem Silbertrifluormethansulfonat die Fällung von Silberchlorid bewirken soll und dadurch die Reaktionsführung bei 110 °C ermöglicht</i>	
Schema 5.23.....	111
<i>Struktur der aus dem "Turbo-Grignard" und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin hergestellten Amidbase in Tetrahydrofuran</i>	
Schema 5.24.....	112
<i>Erzeugung und Umsetzung des deprotonierten 2-Phenylpyridins PPY01^o mit Iridiumtrichlorid Trihydrat zu der zweikernigen cyclometallierten Verbindung IrdCM01.</i>	
Schema 5.25.....	113
<i>Bestimmung des Gehaltes einer „Turbo-Grignard“ Reagenzlösung mit dem Indikator 2-Hydroxybenzaldehyd-N-phenylhydrazon</i>	
Schema 5.26.....	114
<i>Übersicht über die durchgeführten Umsetzungen mit anionischen 2-Phenylpyridinen</i>	
Schema 5.27.....	130
<i>Versuch der Synthese tris-cyclometallierter Verbindungen durch nochmalige Umsetzung mit deprotoniertem 2-Phenylpyridin</i>	
Schema 5.28.....	133
<i>Reaktionsbedingungen zur Umsetzung von RhdCM06 zum entsprechenden Aldehyd</i>	
Schema 5.29.....	136
<i>Reaktionsgleichung zur Cyclometallierung der dendritischen Verbindung (PPY09)₃D2</i>	

Tabellenverzeichnis

Tabelle 5.1.....	83
<i>Zusammenstellung der hergestellten 2-Phenylpyridinderivate</i>	
Tabelle 5.2.....	86
<i>Zusammenstellung von molaren Extinktionskoeffizienten und den näherungsweise bestimmten Oszillatorstärken einiger 2-Phenylpyridine, die aus den gemessenen UV-Vis Spektren erhalten wurden</i>	
Tabelle 5.3.....	86
<i>Zusammenstellung von molaren Extinktionskoeffizienten und den nach durchgeführter Dekonvolution näherungsweise bestimmten Oszillatorstärken einiger 2-Phenylpyridine, die aus den gemessenen UV-Vis Spektren erhalten wurden</i>	
Tabelle 5.4.....	115
<i>Auswirkung der Variation von Temperatur und der Stoffmengen von Metall-Vorläufer, Amid-Base und 2-Phenylpyridins auf die Ausbeute der anionischen Cyclometallierungsreaktion</i>	
Tabelle 5.5.....	132
<i>Vergleich der gefundenen chemischen Verschiebungen der möglicherweise hergestellten Verbindung RhCM06 mit Verschiebungen der literaturbekannten Verbindung mer-Ir(tpy)₃</i>	
Tabelle 6.1.....	148
<i>Optimierte Strukturen einiger 2-Phenylpyridine mit den durch TDDFT erhaltenen Hyperpolarisierbarkeiten und die ebenfalls berechneten Maxima der Absorption inklusive der dazugehörigen Oszillatorstärken</i>	
Tabelle 6.2.....	156
<i>Mit zwei unterschiedlichen Basissätzen berechneten Strukturen des Komplexes RhdCM06 und einige ausgewählte Bindungslängen, Abstände und Winkel im Vergleich untereinander sowie mit den Daten, die aus der gemessenen Molekülstruktur erhalten wurden.</i>	
Tabelle 6.3.....	159
<i>Berechnete Werte für die nichtlinear optische Aktivität der verschiedenen Isomere der zweikernigen cyclometallierten Iridium- und Rhodiumverbindungen in Bezug auf die Haupttensorkomponente</i>	
Tabelle 6.4.....	172
<i>Berechnete Strukturen tris-cyclometallierter 2-Phenylpyridine mit Donor- und Akzeptorsubstituenten mit einigen Bindungslängen und Winkel sowie dem Abstand von zwei Acetal-Kohlenstoffatomen zueinander</i>	
Tabelle 6.5.....	173
<i>Berechnete Werte für die wichtigsten Tensorkomponenten der statischen Hyperpolarisierbarkeit und der Hyperpolarisierbarkeit bei 1064 nm der tris-cyclometallierten Komplexe mit Iridium und Rhodium</i>	
Tabelle 6.6.....	177
<i>Zusammenfassung der mit Hilfe der Finite-Field Methode berechneten Werte für die Tensorkomponente der statischen Hyperpolarisierbarkeit in Richtung des molekularen Dipols (z-Richtung) für cyclometallierte Systeme mit unterschiedlichen Übergangsmetallen und unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen</i>	

1 Einleitung

Seitdem sich das Internet Mitte der 1990er Jahre global etabliert hat und heute zu einem festen, bedeutsamen Bestandteil der Arbeitswelt sowie auch der Freizeitgestaltung geworden ist, vollzieht sich ein rasanter Wettlauf zwischen der immer weiter gesteigerten Leistungsfähigkeit aktueller Computer und der Geschwindigkeit der Übertragung von Daten.

In einer Studie des amerikanischen Herstellers von Datennetzwerkkomponenten (Cisco) wurde die Vermutung formuliert, dass im Jahre 2019 das weltweit übertragene Datenvolumen etwa 2 Zettabyte, also 2000000000000000000 Bytes betragen wird.^[1] Das entspricht derjenigen Datenmenge, die weltweit zwischen den Jahren 1989 und 2005 übertragen wurde. Einen wesentlichen Anteil an dieser Entwicklung hat die Verbreitung von audiovisuellen Inhalten über das Internet. Zunehmend ersetzen Streaming-Dienste, online Videotheken sowie interaktive Videoportale das klassische Fernsehen, diese entwickeln sich nicht nur hinsichtlich der Vielfalt, sondern auch hinsichtlich der Qualität rasant und erfordern den flächendeckenden Zugang zu immer schnelleren Internetzugängen. "Triple play"^[2] ist die Bezeichnung für die sich immer weiter verbreitende Bereitstellung von Telefonie, Internet und Video, bzw. Fernsehangeboten über einen einzigen Anbieter. Zusätzlich spielen noch die internetbasierten Massenspeicherdienste und die stark wachsende Anzahl der über das Internet kommunizierenden Geräte eine Rolle wie Smartphones oder auch einfache Haushaltsgeräte, die sich über das Internet mit betriebsrelevanten Informationen versorgen und so die Bedienung durch den Nutzer erleichtern, bzw. komplett überflüssig werden lassen.^[3]

Längst schon vollzieht sich der Wettlauf der Datenübertragung nicht nur hinter den Kulissen, sondern das offensichtliche Defizit der Datenübertragungsgeschwindigkeiten macht sich im Alltag bemerkbar, nicht nur in der Form, dass zu bestimmten Zeiten die

Nutzung von Videoplattformen nur sehr eingeschränkt möglich ist, sondern auch in Form einer im großen Maßstab geführten öffentlichen Diskussion, in der beispielsweise die Drosselung der Übertragungsgeschwindigkeit oder auch die Staffelung der Datenübertragung in unterschiedlichen Qualitätsklassen in Erwägung gezogen werden.^[4]

Somit kann der weitere Ausbau, bzw. die Verbesserung der Kommunikationsinfrastruktur als eine der zentralen Herausforderungen für die kommenden Jahre angesehen werden.

Die effiziente Nutzung von Licht als Medium zur Datenübertragung in Glasfaserkabeln, die der elektronischen Kommunikation über Kupferkabel in Hinblick auf Bandbreitenumfang und Störanfälligkeit bei weitem überlegen ist, war die Voraussetzung dafür, dass sich das Internet in seiner heutigen Form überhaupt erst entwickeln konnte und entsprechend befinden sich in der weiteren Entwicklung photonischer Kommunikation und Datenverarbeitung Ansatzpunkte für die aktuelle Forschung.

Das Prinzip, dass sich Informationen auf Licht übertragen lassen, ist schon lange bekannt und wurde erstmals im Jahre 1880 in Form des Photophons durch Modulation der Lichtintensität von Graham Bell zur Übermittlung von Gesprächen benutzt^[5] (Abbildung 1.1). Aufgrund der sehr begrenzten Reichweite bei atmosphärischer Übertragung und der großen Störanfälligkeit bedingt durch Witterungseinflüsse, blieb diese Form der Kommunikation jedoch zunächst ohne große kommerzielle Bedeutung. Erst 90 Jahre später, in den 1970er Jahren, als es erstmals möglich war, Glas in genügend guter Qualität herzustellen, begann die Erprobung glasfasergebundener Kommunikation und schon im Jahre 1976 wäre theoretisch das Streamen eines einzelnen 4K Filmes über Glasfaserleitungen möglich gewesen.^[6] Wegen fehlender Rechenleistung und fehlender massenhafter Verbreitung von Computern war allerdings die Anzahl simultan übertragbarer Telefongespräche die wichtigste Kenngröße zur Beschreibung der Leistungsfähigkeit, dies galt auch noch in der Zeit der Verlegung des ersten transatlantischen Glasfaserkabels (TAT-8),^[7] das schließlich im Jahre 1988 in Betrieb genommen wurde und auch als eine entscheidende Voraussetzung dafür angesehen werden kann, dass ab 1990 das globale Internet aufgebaut werden konnte.^[8]

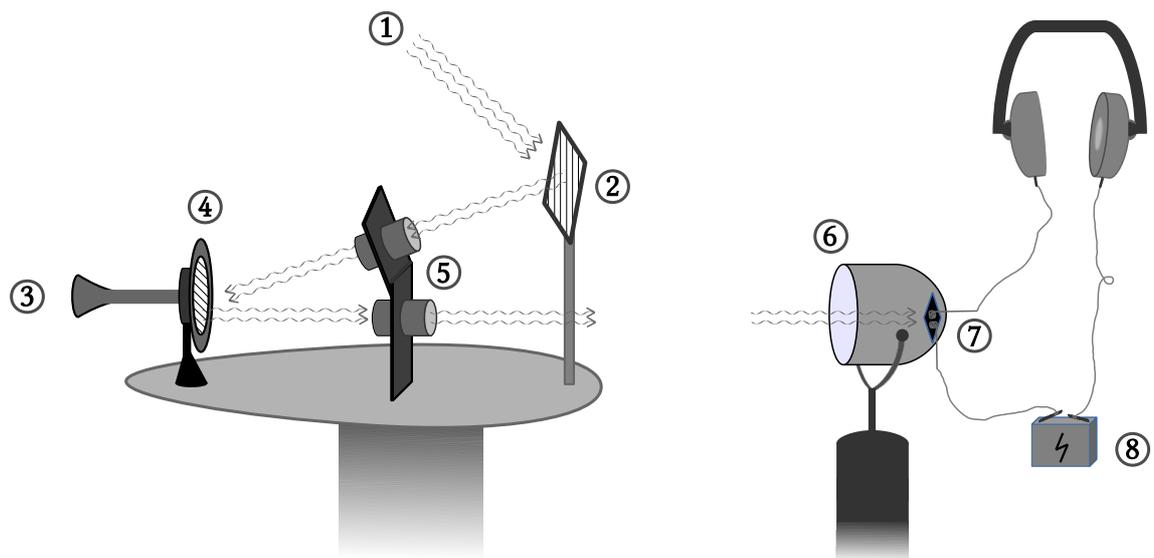


Abbildung 1.1: Aufbauskitze des von Graham Bell entwickelten Gerätes zur Schallübermittlung per Licht (Photophon). Sonnenlicht (1) wird mit Hilfe eines Spiegels (2) und einem Linsensystem (5) auf einen Spiegel aus sehr dünnem Material (4), das durch Schall (3) zu Vibrationen angeregt werden kann, fokussiert. Das reflektierte Licht weist dann eine Modulation der Intensität auf, die in dem Empfänger wieder in ein elektrisches Signal umgewandelt werden kann, indem das Licht mittels Parabolspiegel (6) auf einem Material (7) gebündelt wird, dessen elektrische Leitfähigkeit abhängig ist von der Intensität des einfallenden Lichtes. Ein Beispiel für so ein Material ist Selen. Eine Batterie (8) kann als Stromquelle dienen.

Interkontinentale Kommunikation per Glasfaserkabel ist auch heute noch eine große technische Herausforderung. Kleinste Unreinheiten in der Glasfaser sowie störende optische Effekte, die normalerweise vernachlässigbar sind, sich über große Distanzen aber doch bemerkbar machen, beeinflussen das Signal nachteilig. Alle ca. 50 bis 90 Kilometer sind daher Stationen zur Regeneration und Verstärkung erforderlich,^[9] die, oftmals am Grund von Ozeanen gelegen, besondere Anforderungen hinsichtlich der Stabilität und Zuverlässigkeit stellen. Diese auftretende Störung optischer Signale ist auch als wichtigster Grund dafür anzusehen, dass die Modulation des Lichtes in modernen Glasfasern im Prinzip noch immer die Gleiche ist, wie zu Zeiten Graham Bells. Die digitale Form dieser Intensitätsmodulation, die auch als „on-off Keying (OOK)“ bezeichnet wird, gestattet die Regeneration von Informationen auch bei stark gestörten Signalen,^[10] wie in Abbildung 1.2 veranschaulicht ist.

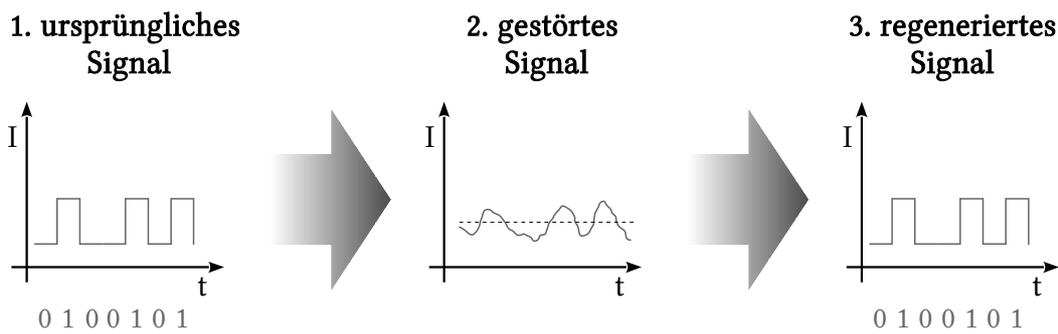


Abbildung 1.2: Ein durch OOK modulierter Lichtstrahl mit digitalen Informationen (1), kann, nachdem eine größere Distanz in einer Glasfaser durchlaufen wurde und unerwünschte optische Einflüsse die Signalqualität drastisch herabgesetzt haben (2) noch immer ausgelesen und wieder regeneriert werden (3).

Die Verteilung der Daten auf Licht verschiedener Wellenlänge, das gleichzeitig durch die Glasfasern transferiert wird,^[11] sowie die Steuerung der Lichtintensität durch externe elektrooptische Modulatoren, die verglichen mit dem direkten Schalten der Lichtquelle ein schärferes und kürzeres Signal liefern,^[12] tragen wesentlich dazu bei, dass die für das heutige Internet erforderlichen hohen Datendurchsatzraten erreicht werden können. Im letztgenannten Fall kommt der nichtlinearen Optik eine maßgebliche Rolle zu. Indem man nämlich über den elektrooptischen Effekt die optischen Eigenschaften von nichtlinear optisch aktiven Materialien in Abhängigkeit einer elektrischen Feldstärke ändert, gelingt es, die Intensität von Licht zu schalten und hierdurch Informationen zu übertragen. Die Erhöhung der Geschwindigkeit dieser Schaltvorgänge zur Erhöhung der Datenübertragungsgeschwindigkeit kann dabei als ein herausragendes Ziel der Forschung auf dem Gebiet der nichtlinearen Optik genannt werden.

Nichtlinear optisch aktive Materialien werden auch benötigt, wenn die exakte Frequenzlage eines Frequenzkammes bestimmt werden soll.^[13] Frequenzkämme sind Züge aus Laserpulsen mit einer Pulsdauer von wenigen Femtosekunden. Derart kurze Laserpulse besitzen ein verbreitertes Frequenzspektrum, wobei sich dieses nicht kontinuierlich über einen bestimmten Frequenzbereich erstreckt, sondern aus vielen, nah beieinander liegenden, diskreten Frequenzen besteht, deren Abstand mit der Repetitionsrate der Pulse zusammenhängt und damit in einer Auftragung der Intensität gegen die Frequenz das Aussehen eines Kammes hat. Ein Frequenzkamm mit exakt bekannter Frequenzlage

kann als Maßstab zur präzisen Bestimmung der Frequenz von Licht aus einer beliebigen anderen Quelle verwendet werden. Es wurde sogar gezeigt, dass durch Messung der Verzerrung von Signalen in Glasfasern mittels Frequenzkamm unerwünschte nichtlineare optische Effekte, die beispielsweise zur Erzeugung neuer Frequenzen und damit zu einem „Übersprechen“ auf andere Kanäle führen, kompensiert werden können.^[14] Damit rückt immer mehr auch die Möglichkeit in den Fokus, eine Steigerung der Datenübertragungsgeschwindigkeit durch Verwendung komplexerer Modulationstechniken zu erreichen, die höhere Anforderungen an die Qualität der Signalübertragung stellen, wie z. B. die Quadraturamplitudenmodulation (QAM),^[15] bei der außer der Amplitude auch die Phasenlage der Lichtwelle moduliert wird.

Die Entwicklung neuer Materialien mit stärker ausgeprägten nichtlinear optischen Eigenschaften und schnellerem Signal-Antwort-Verhalten würde also sowohl durch die dann möglichen kürzeren Schaltzeiten, als auch durch die möglicherweise kostengünstiger zu realisierenden modernen Fehlerkorrekturmechanismen einen entscheidenden Beitrag zur Verbesserung der optischen Datenübertragung liefern.

Neben der Geschwindigkeit der Datenübertragung ist jedoch auch der Energiebedarf der Glasfaserinfrastruktur sowie der Rechenzentren, deren Betrieb für Verarbeitung von Suchanfragen und die Bereitstellung von Speicherkapazität erforderlich ist, ein weiterer wichtiger Aspekt. Etwa 5 % des gesamten Energieverbrauchs der USA entfielen im Jahre 2013 auf das Internet und damit verbundene Rechenoperationen.^[16] Somit ist auch hier dem weiteren Wachstum des Internets eine Grenze gesetzt, die nur durch den weiteren Ersatz elektronischer durch effiziente optische Schaltelemente, die eines Tages vielleicht auch photonische Computer mit komplett optischer Datenverarbeitung ermöglichen, überwunden werden kann.

2 Theoretische Grundlagen

Die Eigenschaften elektrischer und magnetischer Felder werden allgemein durch die Maxwell-Gleichungen beschrieben, die aus vier gekoppelten partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung (Gl. 1.1a-d) bestehen.^[17]

$$\nabla \times \mathbf{E} = - \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.1a) \quad \nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \left(\mathbf{J} + \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right) \quad (1.1b)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (1.1c) \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.1d)$$

Die differentiell formulierten mikroskopischen Maxwell-Gleichungen E = elektrische Feldstärke, B = magnetische Flussdichte, t = Zeit, J = elektrische Stromdichte, ρ = Ladungsdichte, ϵ_0 = elektrische Feldkonstante, μ_0 = magnetische Feldkonstante. Vektorielle Größen sind durch Fettdruck gekennzeichnet.

Die wichtigste Aussage dieser Gleichungen besteht darin, dass ein zeitlich variables Magnetfeld ein räumlich variables elektrisches Wirbelfeld (Faraday-Gesetz, Gleichung 1.1a) sowie auch umgekehrt ein zeitlich variables elektrisches Feld ein räumlich variables magnetisches Wirbelfeld induziert (erweitertes Ampère-Gesetz, Gleichung 1.1b). Gleichungen 1.1c (Gaußsches Gesetz) und 1.1d beziehen sich auf statische Felder. Sie sagen aus, dass elektrische Ladungen Quellen für elektrische Felder und dass magnetische Felder stets quellenfrei sind.

Im Vakuum, das frei von elektrischen Ladungen ($\rho = 0$) und elektrischen Strömen ($J = 0$) ist, besitzt die Aussage, dass elektrische und magnetische Felder sich gegenseitig induzieren, weiterhin Gültigkeit. Die bereits intuitiv naheliegende Folgerung der Existenz von Wellen aus sich wechselseitig induzierenden elektrischen und magnetischen Feldern,^[18] die sich auch im Vakuum fortpflanzen, lässt sich auch mathematisch demonstrieren, indem man die Gleichungen 1.1a und 1.1b durch geeignete Umformung als Wellengleichung schreibt (Gleichungen 1.2a und 1.2b). Aus den Maxwellschen Gleichungen

folgt weiterhin, dass elektromagnetische Wellen transversale Wellen sind, dass elektrische und magnetische Feldkomponenten der Wellen senkrecht zueinander stehen und in Phase schwingen. Liegt die Auslenkung der elektrischen Feldkomponente in x-Richtung, und die Auslenkung der magnetischen Feldkomponente in z-Richtung, erfolgt die Ausbreitung der Welle in y-Richtung mit der Geschwindigkeit $c = (\epsilon_0 \mu_0)^{-1/2}$.

$$\epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{B} = 0 \quad (1.2a) \quad \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} - \nabla^2 \mathbf{E} = 0 \quad (1.2b)$$

Die Wellengleichungen für elektrische und magnetische Felder, die aus den Maxwell-Gleichungen gewonnen werden können.

2.1 Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen mit Materie

Bei der Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit Materie, dominiert die elektrische Feldkomponente, wohingegen der Einfluss der magnetischen Komponente in der Regel vernachlässigbar klein ist.^[19] Sie beruht letztendlich darauf, dass auf bewegliche elektrische Ladungen in einem elektrischen Feld nach dem Coulombschen Gesetz eine Kraft wirkt, die proportional zur Feldstärke \mathbf{E} ist. Bei einem oszillierenden elektrischen Feld führen diese Ladungen eine erzwungene Schwingung aus. Dies können im makroskopischen Fall die Elektronen des Leitungsbandes eines Metalls sein, die unter der Einwirkung von Radiowellen zu Schwingungen angeregt werden oder im mikroskopischen Fall partiell geladene Atomgruppen in Molekülen mit permanentem Dipolmoment, die die Anregung von Molekülrotationen durch Mikrowellenstrahlung sowie die Anregung von intramolekularen Schwingungen durch Infrarotstrahlung ermöglichen. Den aus dem Alltag bekannten optischen Phänomenen wie Reflexion, Streuung, Brechung, Absorption und Fortpflanzung von Licht durch transparente Medien liegen Prozesse zugrunde, die die Außenelektronen von Molekülen betreffen.

Als einfaches Modell zur Beschreibung des Verhaltens molekular gebundener Elektronen unter dem Einfluss elektromagnetischer Strahlung kann der Lorentz-Oszillator^[20] dienen, in dem man sich ein Elektron über eine Feder mit dem um mehrere Größenordnungen schwereren und damit als stationär zu betrachtenden Atomrumpf verbunden

vorstellt (Abbildung 2.1). Die durch das äußere Feld ausgeübte Kraft $F_{osz} = A \cdot \cos \omega t$ erzwingt, sofern die Erregerfrequenz (ω) von der Resonanzfrequenz (ω_0) der Feder nicht allzu verschieden ist, eine mit dem Faktor γ gedämpfte harmonische Oszillation. Mit der Masse des Elektrons (m_e), das mit der Kraft $F = -k_F \cdot x$ gebunden ist, kann man Gleichung 2.3 als allgemeine Bewegungsgleichung für diesen Fall formulieren.

$$m_e \frac{d^2 x}{dt^2} + m_e \gamma \frac{dx}{dt} + k_F \cdot x = q A \cdot e^{-i\omega t} \quad (2.3)$$

Die Bewegungsgleichung für den gedämpften harmonischen Oszillator, der eine durch die externe Kraft $F_{osz} = A e^{-i\omega t}$ erzwungene Schwingung ausführt. A ist die Amplitude der äußeren Kraft, x die Auslenkung

Die Resonanzfrequenz (ω_0) hängt über $\omega_0^2 = k_F/m_e$ mit der Federkonstanten zusammen. Die potenzielle Energie der harmonischen Schwingung ergibt sich durch Integration der Kraft, man erhält daher bei der Auftragung der Energie gegen die Auslenkung (x), wie in Abbildung 2.1 gezeigt, eine Parabel. Erweitert man das Bild auf drei Dimensionen, erhält man eine gleichmäßig kugelförmig verteilte Elektronendichte, die über Lichtwellen mit beliebig orientierten elektrischen Feldvektor zur Schwingung angeregt werden kann. Es wird aber auch deutlich, dass bei einer nicht kugelförmigen Elektronenverteilung, wie sie in Molekülen meist gegeben ist, mit einer Abhängigkeit der Schwingungsamplitude von der räumlichen Orientierung des elektrischen Feldvektors der Lichtwelle zu rechnen ist.

Gleichung 2.3 kann durch den in Gleichung 2.4 gegebenen Ausdruck gelöst werden.

$$x(t) = \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i \gamma \omega} \cdot \frac{q}{m_e} \cdot A \cdot e^{-i\omega t} \quad (2.4)$$

Die Wellenfunktion der erzwungenen Schwingung des gedämpften harmonischen Oszillators

Dies ist die stationäre Lösung, die sich nach der Relaxationszeit $1/\gamma$ eingestellt hat. Man erhält hiermit entsprechend Ausdrücke für das induzierte Dipolmoment, $\mu_{ind}(t) = q \cdot x(t)$, die Polarisierbarkeit (α) $\mu_{ind}(t) = \alpha A \cdot e^{-i\omega t}$, über die Clausius-Mossotti-Gleichung (für Moleküle ohne permanentes Dipolmoment, Gleichung 2.5a), beziehungsweise die Debye-Gleichung (für Moleküle mit permanentem Dipolmoment, Gleichung 2.5b)^[17] kann die

Verknüpfung mit der makroskopischen Größe der elektrischen Permittivität (ϵ_E), beziehungsweise Suszeptibilität ($\chi_E = 1 + \epsilon_E$) erfolgen.

$$\frac{\epsilon_E - 1}{\epsilon_E + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A \alpha}{3 \epsilon_0} \quad (2.5a) \quad \frac{\epsilon_E - 1}{\epsilon_E + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3 \epsilon_0} \cdot \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3 k_B T} \right) \quad (2.5b)$$

Über die Clausius-Mossotti-Gleichung (2.5a) und die Debye-Gleichung (2.5b) besteht die Möglichkeit, Aussagen über die molekulare Polarisierbarkeit α , beziehungsweise das permanente Dipolmoment (μ) von Molekülen zu gewinnen sofern die elektrische Suszeptibilität (ϵ_E) bekannt ist. Als weitere Größen treten in den beiden Gleichungen die Avogadro-Zahl (N_A), die molare Masse (M), die Dichte (ρ), die Boltzmann-Konstante (k_B) und die Temperatur (T) auf. Die Debye-Gleichung ist nur auf Gase oder verdünnte Lösungen im unpolaren Lösungsmittel sowie für statische elektrische Felder und oszillierende Felder mit kleiner Oszillationsfrequenz anwendbar.

Die elektrische Permittivität wiederum steht gemeinsam mit der magnetischen Permeabilitätszahl μ_{mag} mit dem Brechungsindex $n^2 = \epsilon_E \cdot \mu_{\text{mag}}$ im Zusammenhang, wobei die magnetische Permeabilitätszahl für nicht magnetische Materialien ungefähr gleich eins gesetzt werden kann.

Alle diese Größen, das induzierte Dipolmoment, die Polarisierbarkeit sowie die elektrische Permittivität und der Brechungsindex hängen also mit der Kraftkonstante k_F (Gl. 2.3) zusammen. Die Dämpfungskonstante (γ) drückt den Energieverlust des oszillierenden Dipols aus, im Modell des Lorentz-Oszillators wird angenommen, dass dieser Energieverlust ausschließlich durch Abgabe von Strahlung zustande kommt. In diesem Fall kann über die Strahlungsleistung des Hertzchen Dipols (P_{rad} , Gleichung 2.6) und die Bewegungsgleichung des Oszillators, nach Multiplikation mit dx/dt ein Ausdruck für die Dämpfungskonstante gewonnen werden (Gleichung 2.7).^[21]

$$P_{\text{rad}} = \frac{q^2 \cdot \omega_0^4 \cdot x^2}{6 \pi \cdot \epsilon_0 \cdot c^3} \quad (2.6)$$

Die Leistung (P_{rad}) der von einem Hertzchen Dipol emittierten Strahlung

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} m_e \cdot \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} m_e \omega_0^2 x^2 \right) + m_e \gamma \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = P_{\text{rad}} + m_e \gamma \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = 0 \quad (2.7a)$$

$$\gamma = \frac{q^2 \cdot \omega_0^2}{6 \pi \epsilon_0 c^3 m_e} \quad (2.7b)$$

Unter der Voraussetzung, dass die Dämpfung sehr schwach ist, ist die Annahme gerechtfertigt, dass sich die Auslenkung während eines Schwingungsvorganges kaum ändert.^[21] Es kann dann (d^2x/dt^2) durch $\omega_0^2 x$ und (dx/dt) durch $\omega_0 x$ ersetzt werden und Gleichung 2.7b als Ausdruck für die Dämpfungskonstante γ geschrieben werden.

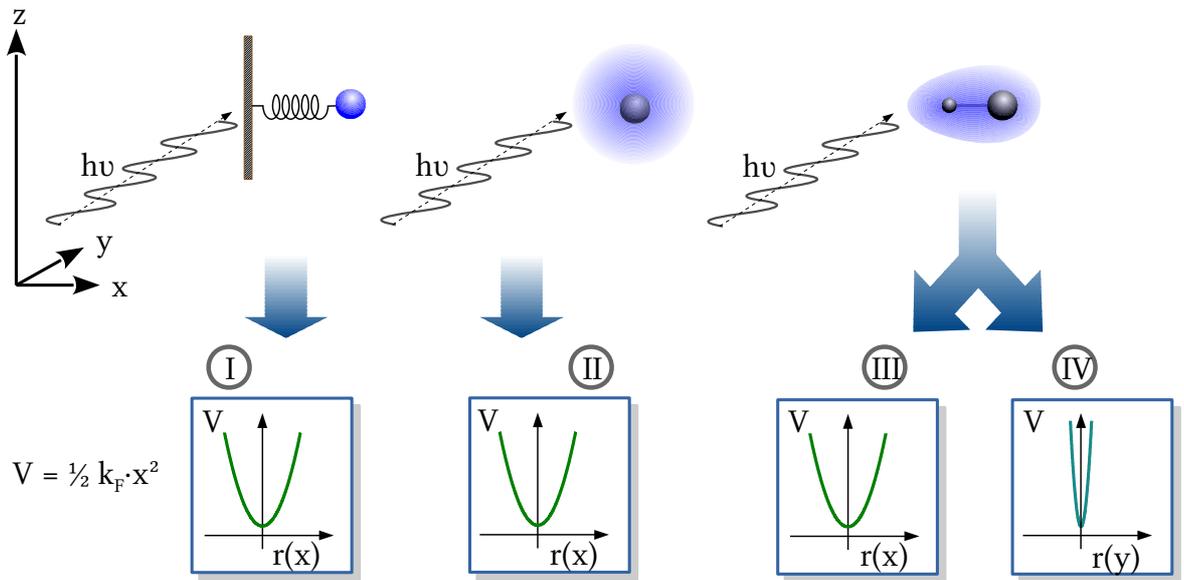


Abbildung 2.1: Das Modell des Lorentzoscillators beschreibt Elektronen als Kugeln, die über eine Feder mit der Federkonstanten k_F an den sehr viel größeren Atomrumpf gebunden sind. Diese Feder wird durch elektromagnetische Strahlung ($h\nu$) zur erzwungenen harmonischen Schwingung angeregt. Die Kraft $F = -k_F x$ ist die negative erste Ableitung des Potentials (V). Das eindimensionale Modell (I) lässt sich auf den dreidimensionalen Fall der kugelförmigen Elektronendichteverteilung um einen Atomkern übertragen (II). Es wird jedoch bei diesem Modell bereits deutlich, dass nicht kugelförmige Elektronendichteverteilungen, wie sie in Molekülen in der Regel gegeben sind, Federkonstanten aufweisen, die von der Raumrichtung (III), (IV) abhängen, die damit zusammenhängenden physikalischen Größen sind somit Tensoren zweiter Stufe.

Bei der Wellenfunktion für die erzwungene Schwingung (Gleichung 2.4) und den daraus abgeleiteten physikalischen Größen handelt es sich um komplexwertige Ausdrücke, deren Real und Imaginärteil in definierter Weise voneinander abhängen. Auf Grund des Prinzips der Kausalität, das besagt, dass die Reaktion eines Systems erst nach einer Anregung erfolgt, ist es möglich Real- und Imaginärteil über eine Integraltransformation zu

verknüpfen.^[22] Es handelt sich hierbei um die Kramers-Kronig Relation, die für alle Größen, die aus dem Modell des harmonischen Oszillators abgeleitet werden, aufgestellt werden können. Hier ist als Beispiel die Kramers-Kronig Relation für den Real- (Gleichung 2.8a) und Imaginärteil (Gleichung 2.8b) des komplexen Brechungsindex gezeigt sowie in Abbildung 2.2 der entsprechende Verlauf von Real- und Imaginärteil in Abhängigkeit von der Frequenz. Dabei entspricht der Realteil (n), der auch refraktiver Anteil genannt wird, der Brechzahl und der Imaginärteil (κ), der als absorptiver Anteil bezeichnet wird, dem Absorptionskoeffizient.^[23]

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\zeta \cdot \kappa(\zeta)}{\zeta^2 - \omega^2} d\zeta \quad (2.8a)$$

$$\kappa(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \cdot [n(\zeta) - 1]}{\omega^2 - \zeta^2} d\zeta \quad (2.8b)$$

Die Kramers-Kronig-Relation für den komplexen Brechungsindex n zeigt, dass Brechzahl und Absorption (κ) sich gegenseitig bedingen und entsprechend bei Kenntnis des Verlaufs der Absorption, der Verlauf der Brechzahl konstruiert werden kann (und umgekehrt). Für die Integrationsvariable, die auf die komplexe Zahlenebene verallgemeinerte Kreisfrequenz, wurde ζ als Bezeichnung gewählt.

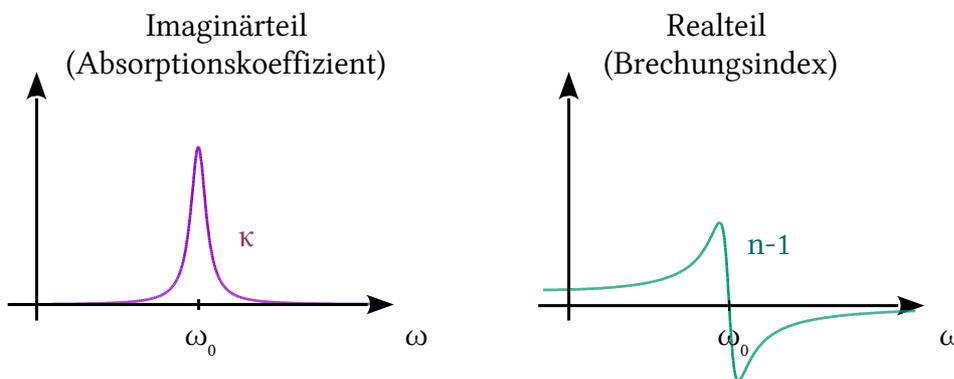


Abbildung 2.2: Verlauf des Absorptionskoeffizienten (κ) und der Brechzahl ($n-1$) in Abhängigkeit von der Frequenz (ω).

Da reale Atome und Moleküle nicht nur eine Resonanzfrequenz aufweisen, weicht der Verlauf des Brechungsindex von dem in Abbildung 2.2 gezeigten entsprechend ab, so dass beispielsweise auf Grund des Einflusses nächsthöherer Resonanzfrequenzen keine Brechungsindizes kleiner als eins zu erwarten sind. Diese treten dann allerdings bei Frequenzen jenseits aller optischen Übergänge im fernen UV, beziehungsweise im Röntgen-

bereich auf. Zusammen mit der Oszillatorstärke (f), einem Faktor zur Gewichtung eines optischen Überganges kann mit Hilfe der Clausius-Mossotti-Gleichung ein Ausdruck zur Beschreibung des Brechungsindex unter Berücksichtigung mehrerer Resonanzfrequenzen formuliert werden (Gleichung 2.9).^[21]

$$n = 1 + \frac{N}{2} \cdot \sum_k \frac{q^2}{\epsilon_0 m} \cdot \frac{f_{if}}{(\omega_{ik}^2 - \omega^2) - i\omega \gamma_{if}} \quad (2.9)$$

2.2 Nichtlineare Optik

Im Allgemeinen sind die Feldstärken natürlicher Lichtquellen um viele Größenordnungen kleiner als die Feldstärken, die typischerweise im Innern von Atomen herrschen. Für das Wasserstoffatom beispielsweise ergibt sich als Feldstärke (E) im Abstand des Bohrschen Radius um das Proton nach dem Coulombschen Gesetz^[24] ein Wert von ungefähr $5 \cdot 10^{11}$ V/m. Auch wenn die Annahme nahe liegt, dass in großen Molekülen auch kleinere Feldstärken vorkommen können, kann im Falle von Sonnenlicht, das elektrische Feldstärken von ca. 10^3 V/m erzeugt,^[25] davon ausgegangen werden, dass nichtlineares Verhalten hier keine Rolle spielt, was durch die im Alltag zu beobachtende Gültigkeit des Prinzips der Frequenzerhaltung sowie des Superpositionsprinzips Bestätigung findet. Durch heute verfügbare starke Laser können allerdings auch Feldstärken erreicht werden, die den atomaren bzw. intramolekularen Feldstärken nahe kommen. Die Feldstärke von Laserlicht mit einer Leistung von 10 W erzeugt bei Fokussierung auf eine Fläche von einem μm^2 eine Feldstärke von ca. 10^8 V/m. Für die Erzeugung nichtlinearer Effekte verwendet man häufig gepulste Laser, die besonders hohe Spitzenleistungen erzielen. Die stärksten heute verfügbaren Laser erreichen Leistungen im Petawatt (10^{15} W)^[26] Bereich, die hier erreichbaren Feldstärken (10^{13} V/m) liegen sogar deutlich oberhalb atomarer Feldstärken.

2.2.1 Der nichtlineare Oszillator

Ein qualitatives Verständnis für die nicht mehr lineare Auslenkung von Elektronen bei großen Feldstärken kann mit Hilfe des oben vorgestellten klassischen Oszillator-Modells gewonnen werden (Abbildung 2.3), indem man in die Bewegungsgleichung des Elektrons (Gleichung 2.3) um einen anharmonischen Term erweitert und die Dämpfung durch Absorption, die bei der Betrachtung nichtlinearer Prozesse ohnehin störend ist und daher möglichst vermieden wird, vernachlässigt (Gleichung 2.10). Der Nichtlineare Term kann durch Potenzreihenentwicklung der Rückstellkraft F' erhalten werden (Gleichung 2.11).

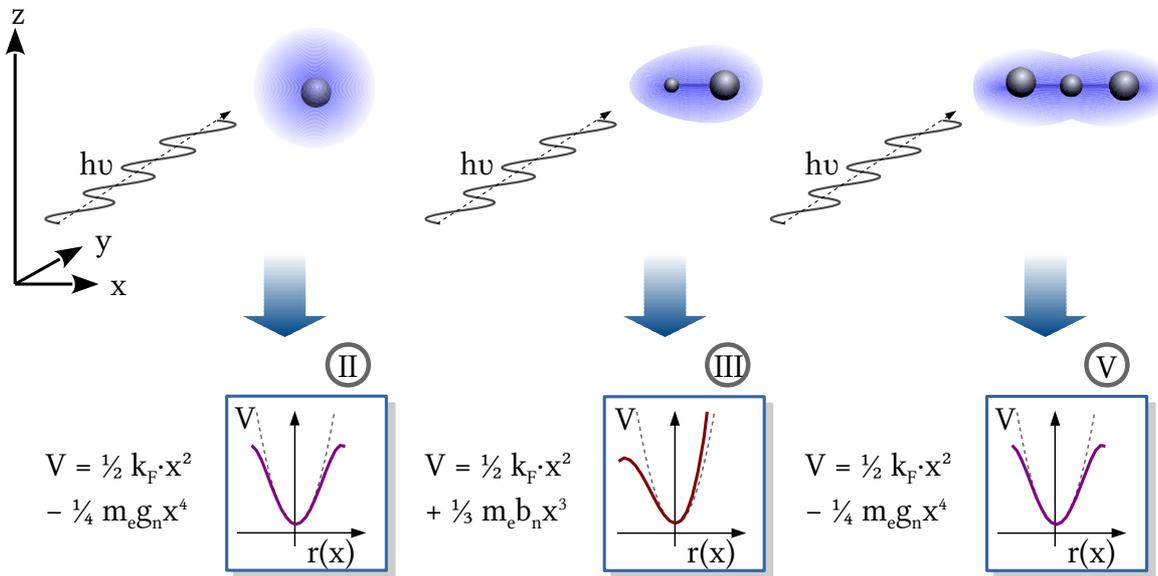


Abbildung 2.3: Im nichtlinearen Modell des Lorentzoszillators erfolgt die Annäherung an das reale Potenzial durch die Entwicklung einer Potenzreihe. Es ist erkennbar, dass nur solche Moleküle ohne Inversionssymmetrie (III) ein asymmetrisches Potenzial aufweisen, welches in mindestens einer Raumrichtung durch eine kubische Parabel angenähert werden kann. Im Fall inversionssymmetrischer Moleküle (V) und Atome (II) existiert das zweite Glied der Potenzreihe nicht, sondern nur das dritte, bzw. alle höheren Glieder ungeradzahligter Ordnung. Die Ausdrücke b_n und g_n kennzeichnen die Stärke der Anharmonizität.

$$m_e \frac{d^2 x}{dt^2} + k_F \cdot x + m_e b_n x^2 = 2 q A \cdot e^{-i\omega t} \quad (2.10)$$

Die Bewegungsgleichung für einen ungedämpften Oszillator mit dem zusätzlichen anharmonischen Term $m_e b_n x^2$.

$$F' = -k_F \cdot x - m_e \cdot b_n \cdot x^2 - \dots \quad (2.11)$$

Die Annäherung der tatsächlichen, nichtlinearen Rückstellkraft F' durch Potenzreihenentwicklung und Abbruch der Reihe nach dem zweiten Glied. Durch Integration wird das in Abbildung 2.3 gezeigte Potenzial erhalten.

Die Lösung von Gleichung 2.10 kann, da eine analytische Lösung nicht existiert, störungstheoretisch mit dem Ansatz $k_f x \gg m_e b_n x^2$ gewonnen werden.^[17] Man erhält dann als Lösung Gleichung 2.12.

$$x(t) = \underbrace{\frac{q/m_e}{\omega_0^2 - \omega^2} A \cdot e^{-i\omega t}}_{\text{linearer Term}} - \underbrace{\frac{b_n}{2\omega_0^2} \left(\frac{q/m_e}{\omega_0^2 - \omega^2} \right)^2 A^2}_{\text{statischer Term}} - \underbrace{\frac{b_n}{2(\omega_0^2 - 4\omega^2)} \left(\frac{q/m_e}{\omega_0^2 - \omega^2} \right)^2 A^2 \cdot e^{-2i\omega t}}_{\text{nichtlinearer Term}} \quad (2.12)$$

Mit Hilfe der Störungstheorie gewonnene Näherungslösung für die Bewegungsgleichung des nichtlinearen Oszillators, die außer dem linearen und dem nichtlinearen Term auch noch einen nicht oszillierenden statischen Beitrag enthält.

Analog zu den linearen optischen Größen, lassen sich mit dem nichtlinearen Term aus Gleichung 2.12 nichtlineare optische Größen definieren, was hier für das nichtlineare induzierte Dipolmoment $\mu_{\text{ind}}^{(2)}$ bzw. die nichtlineare Polarisierbarkeit β , die auch als Hyperpolarisierbarkeit bezeichnet wird, gezeigt ist (Gleichung 2.13). Die Hyperpolarisierbarkeit ist ein Tensor dritter Stufe,^[27] was damit zusammenhängt, dass bei diesen nichtlinearen Prozessen zwei Photonen beteiligt sind.

$$\mu_{\text{ind}}^{(2)}(t) = \beta \cdot A^2 \cdot e^{-2i\omega t} = \frac{b_n}{2(\omega_0^2 - 4\omega^2)} \left(\frac{q/m_e}{\omega_0^2 - \omega^2} \right)^2 A^2 \cdot e^{-2i\omega t} \quad (2.13)$$

Der aus dem nichtlinearen Term von $x(t)$ gewonnene Ausdruck für das nichtlinear induzierte Dipolmoment. Der Vorfaktor vor dem oszillierenden Beitrag ist die Hyperpolarisierbarkeit β .

2.2.2 Nichtlineare Effekte erster Ordnung

Die nichtlinearen Effekte erster Ordnung,^[28] die sich aus der ersten Hyperpolarisierbarkeit ergeben und nur bei inversionssymmetrischen Molekülen auftreten können, sollen im Folgenden kurz beschrieben und graphisch (Abbildung 2.4) dargestellt werden.

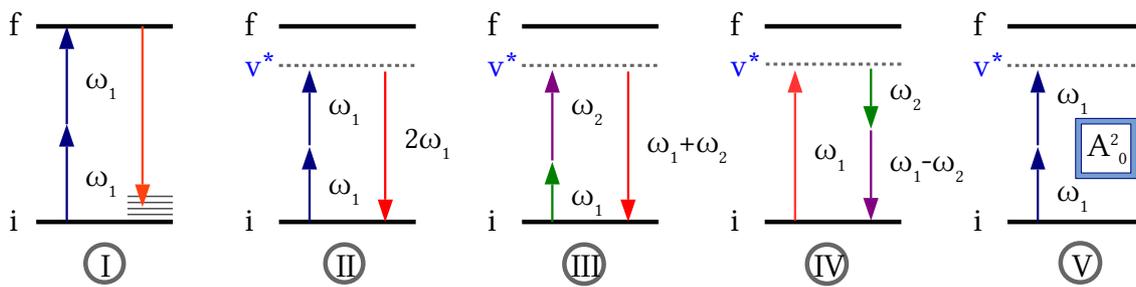


Abbildung 2.4: vereinfachte Energieniveaudiagramme zur Veranschaulichung wichtiger nichtlinear optischer Effekte 1. Ordnung. Das erste Diagramm (I) zeigt die Zwei-Photonenabsorption, die nicht von der Hyperpolarisierbarkeit abhängt und deshalb nicht zu den nichtlinearen optischen Effekten gezählt wird. Sie tritt auf, wenn ein realer unbesetzter Energiezustand (f) in passendem Abstand zum besetzten Zustand (i) existiert. Die Relaxation kann über die Emission von Fluoreszenzstrahlung erfolgen. Strahlung mit exakt der doppelten Wellenlänge kann nur erreicht werden, wenn ein virtuelles Energieniveau (v^*) angeregt wird, das keine endliche Lebensdauer hat (II). Die beteiligten Photonen können auch verschiedene Wellenlängen haben, was dann zur Summenfrequenzbildung (III) bzw. zur Differenzfrequenzbildung (IV) führen kann. Außerdem kann noch die Bildung eines statischen elektrischen Feldes beobachtet werden (V).

- I. Die Zwei-Photonenabsorption (TPA) ist eine Erscheinung, die nicht mit der Hyperpolarisierbarkeit zusammenhängt und auf der Besetzung eines realen angeregten Energieniveaus beruht. Die Relaxation geschieht nach einem endlichen Zeitintervall und kann in Form von nicht monochromatischer Fluoreszenzstrahlung erfolgen, die, sofern andere Effekte von Interesse sind, die Messungen stören kann und deshalb unerwünscht ist.
- II. Bei der Frequenzverdopplung (SHG) erfolgt die Anregung durch zwei Photonen in ein virtuelles Niveau und es erfolgt die sofortige Abstrahlung von monochromatischem Licht doppelter Frequenz.
- III. Haben die eingestrahnten Photonen verschiedene Frequenzen ($\omega_1 \neq \omega_2$), kann Strahlung emittiert werden, die der Summe der beiden Photonen entspricht. Die SHG kann als Spezialfall dieser Summenfrequenzbildung (SFG) angesehen werden.
- IV. Bei eingestrahnten Photonen mit unterschiedlicher Frequenz ist ebenso die Erzeugung der Differenzfrequenz (DFG) möglich. Werden nur Photonen mit einer Frequenz eingestrahlt, kann die spontane Umwandlung des eingestrahnten Photons in zwei Sekundärphotonen (SPDC) genutzt werden. Durch Verwendung eines Resonators ist es möglich, die generierten Wellen zu verstärken und hohe Umwandlungseff-

fizienz zu erreichen. Diesen Prozess bezeichnet man als Optisch Parametrische Oszillation (OPO)

- V. Gleichung 2.12 enthält außer dem nichtlinearen und dem linearen Term auch noch einen statischen Term. Dieser entspricht wiederum der Erzeugung eines elektrischen Feldes, das aus der Umverteilung der Ladungsträger im asymmetrischen Potenzial herrührt und als optische Gleichrichtung (OR) bezeichnet wird.

Als Grenzfall der Summenfrequenzbildung kann derjenige Fall angesehen werden, bei dem die Frequenz einer der beiden eingestrahnten Lichtwellen (ω_2) gleich Null ist. Es wirkt dann ein statisches elektrisches Feld ein und bei genügend großer Feldstärke kommt es zur Änderung, beziehungsweise zur Induktion von Doppelbrechung, die sich linear mit der Stärke des elektrischen Feldes ändert. Dieses Phänomen, das im Jahre 1893 publiziert wurde^[29] und damit viel länger bekannt ist, als der Laser, ist als linearer elektrooptischer Effekt oder, nach dem Entdecker Friedrich Pockels, als Pockels-Effekt bekannt. Der Pockels-Effekt kann unter Verwendung der nichtlinearen Suszeptibilität ($\chi^{(2)}$) als nach dem zweiten Glied abgebrochene Potenzreihe beschrieben werden (Gleichung 2.14a) und ist somit ebenfalls von der Hyperpolarisierbarkeit (β) abhängig und daher nur in nicht zentrosymmetrischen Medien beobachtbar.

$$\chi(E) = \chi + \chi^{(2)} \cdot E + \dots \quad (2.14a) \qquad \eta(E) = \eta^0 + r \cdot E + \dots \quad (2.14b)$$

Die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Stärke eines angelegten Feldes (E), und der nichtlinearen Suszeptibilität ($\chi^{(2)}$), beziehungsweise analog dazu der Ausdruck mit Impermeabilitätstensor (η) und elektrooptischem Koeffizienten (r)

Historisch bedingt ist in der Literatur allerdings die Beschreibung mittels Impermeabilitätstensor (η) und elektrooptischen Koeffizienten (r) gebräuchlich^[30] (Gleichung 2.14b). Der Elektrooptische Effekt ermöglicht das Übertragen von Informationen aus elektrischen Systemen auf Licht (Abbildung 2.5).

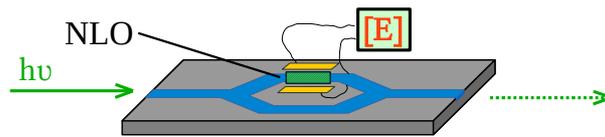


Abbildung 2.5: Illustration des Prinzips zur Übertragung von Informationen auf Licht unter Ausnutzung des Pockels-Effekts.^[30] Ein nichtlinear optisch aktives Medium (NLO) erfährt unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes $[E]$ eine richtungsabhängige Änderung des Brechungsindex. Für den Fall dass biaxiale Anisotropie erzeugt wird, kann die hier gezeigte transversale Anordnung der Elektroden (parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes im oberen Strahlengang) realisiert werden. Das Licht erhält hierdurch eine von der Feldstärke abhängige veränderte Phasenlage und durch Überlagerung mit dem unveränderten Licht (unterer Strahlengang) wird durch destruktive oder konstruktive Interferenz eine Modulation der Lichtintensität erreicht.

2.2.3 Nichtlineare Effekte höherer Ordnung

Für nichtlineare Prozesse zweiter Ordnung sowie auch noch höherer geradzahlgiger Ordnung fällt die notwendige Bedingung der Inversionssymmetrie, wie bereits in Abbildung 2.3 gezeigt, weg.^[31] Das bedeutet, solche Prozesse sind außer für inversionssymmetrische Materialien auch für alle Materialien wie z.B. Luft, Edelgase, Glas und, nach den Vorhersagen der Quantenelektrodynamik (QED), sogar Vakuum zu erwarten. Nichtlinear optisches Verhalten von Vakuum wird für sehr große Feldstärken im Bereich des „Schwinger-Limits“ erwartet, das bei ungefähr 10^{18} V/m liegt und in dem es zum Zusammenbruch des Vakuums durch Erzeugung von Elektron/Positron Paaren und Gamma-Strahlung kommen sollte.^[32]

Die Potenzreihenentwicklung des Dipolmoments ($\mu(t)$) für Substanzen ohne (Gleichung 2.15a) und mit Inversionssymmetrie (Gleichung 2.15b) demonstriert die unterschiedlichen Arten nichtlinear optischen Verhaltens.^[31]

$$\mu(t) = \mu^0 + \alpha E(t) + \frac{1}{2} \beta E^2(t) + \frac{1}{6} \beta^{(2)} E^3(t) + \frac{1}{24} \beta^{(3)} E^4(t) + \frac{1}{120} \beta^{(4)} E^5(t) + \dots \quad (2.15a)$$

$$\mu(t) = \mu^0 + \alpha E(t) + \frac{1}{6} \beta^{(2)} E^3(t) + \frac{1}{120} \beta^{(4)} E^5(t) + \dots \quad (2.15b)$$

Beschreibung des molekularen Dipolmoments als Potenzreihenentwicklung. Liegt Inversionssymmetrie vor, verschwinden die Beträge der ersten, dritten und höheren Hyperpolarisierbarkeit ungeradzahlgiger Ordnung (Gleichung 2.15b). Hyperpolarisierbarkeiten geradzahlgiger Ordnung existieren allerdings in jedem Fall. Für die zweite Hyperpolarisierbarkeit ($\beta^{(2)}$) ist in der Literatur auch die Variable γ gebräuchlich.

Optische Effekte, die auf Nichtlinearität zweiter Ordnung basieren, kommen durch Wechselwirkung von drei Photonen zustande. Entsprechend handelt es sich bei den dazugehörigen Größen wie zum Beispiel die zweite Hyperpolarisierbarkeit um Tensoren vierter Stufe. Bedeutende Beispiele für solche Effekte sind die Frequenzverdreifung als Spezialfall der Bildung von Summen, beziehungsweise Differenzfrequenzen. Hierzu ist auch die Vierwellenmischung zu zählen, die bei der Glasfaser-basierten Kommunikation auf mehreren Kanälen mit Hilfe von Licht unterschiedlicher Wellenlängen zu einem „Übersprechen“ der Kanäle führt^[11] und daher unerwünscht ist. Die große Interaktionslänge bei Lichtleitung in Glasfaserkabeln ist der Grund dafür, dass sich solche Effekte auch schon bei eher moderaten Lichtintensität deutlich bemerkbar machen. Eine weitere Folge dieser Art der nichtlinearen Wechselwirkung ist die energieabhängige Änderung des Brechungsindex.^[30] Diese Erscheinung, die man als Vierwellenmischung unter ausschließlicher Beteiligung der Grundfrequenz beschreiben kann und auch als optischer Kerr-Effekt bekannt ist, ist in der Glasfaserkommunikation ebenfalls unerwünscht. Große technische Bedeutung hat sie jedoch in der Erzeugung ultra kurzer Laserpulse als „Kerr-lense mode locking“ mit Titan-Saphir Lasern erlangt.^[33]

2.2.4 Nichtlineare Kramers-Kronig-Relationen

Auch für diejenigen Größen, die nichtlineare optische Eigenschaften beschreiben, lassen sich vielfach Kramers-Kronig-Relationen aufstellen,^[31] die es im Prinzip ermöglichen, aus nichtlinearen Absorptionsmessungen Informationen über den frequenzabhängigen Verlauf der nichtlinearen Suszeptibilität oder des Brechungsindex zu gewinnen.

$$\chi^{(n)}(\omega^*; \omega_1 + p_1 \omega, \omega_2 + p_2 \omega, \dots, \omega_n + p_n \omega) = \frac{1}{i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi^{(n)}(\zeta^*; \omega_1 + p_1 \zeta, \omega_2 + p_2 \zeta, \dots, \omega_n + p_n \zeta)}{\omega^2 - \zeta^2} d\zeta \quad (2.16)$$

Die verallgemeinerte nichtlineare Form der Kramers Kronig Relation für die Suszeptibilität n-ter Ordnung ($\chi^{(n)}$) in komplexer Schreibweise

Aus der allgemeinen Formulierung (Gleichung 2.16) können zum Beispiel, nach Separation von Imaginär- und Realteil, Ausdrücke für die nichtlinearen Suszeptibilitäten bei Frequenzverdopplung ($\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$) oder Verdreifachung ($\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$) gewonnen

werden. Entsprechende Messungen sind allerdings technisch anspruchsvoll, da die nichtlineare Absorption sehr schwach ist und außerdem eine möglichst große spektrale Breite benötigt wird. Solche Messungen können mittels Pump-Probe-Technologie realisiert werden,^[34] bei der durch nichtresonantes Pumpen mit Laserpulsen die Population eines virtuellen Energiezustandes hervorgerufen und mit Probe-Pulsen großer spektraler Bandbreite untersucht wird.

Es gibt allerdings auch Prozesse wie zum Beispiel die selbstinduzierte Änderung des Brechungsindex, die die notwendigen Bedingungen zur Aufstellung von Kramers-Kronig-Relationen nicht erfüllen.^[35]

2.3 Materialien für die nichtlineare Optik

Für den Einsatz im Bereich der optischen Kommunikation ist nicht nur eine möglichst starke Ausprägung der nichtlinearen Eigenschaften wünschenswert, sondern in erster Linie eine hohe Langzeitstabilität gegenüber der zu erwartenden optischen, beziehungsweise thermischen Belastung. Für die Entwicklung neuer Materialien steht außerdem ein schnelles Signal-Antwort-Verhalten im Mittelpunkt, da hierdurch auch eine entsprechend schnellere Verarbeitung von Signalen möglich ist. Außer den seit der Anfangszeit bekannten und heute nach wie vor gebräuchlichen einfachen anorganischen Kristallen stehen auch organische und metallorganische Materialien im Zentrum des Interesses.^[36]

2.3.1 Anorganische Materialien

Als Materialien für die Erzeugung nichtlinearer optischer Effekte erster Ordnung kommen nur Substanzen infrage, die sowohl auf molekularer Ebene (Abbildung 2.6) als auch makroskopisch keine Inversionssymmetrie aufweisen und damit auch piezoelektrisch sind, also kristalline Materialien, die in einer nicht inversionssymmetrischen Punktgruppe kristallisieren.^[31] Beispiele für solche Materialien die heute im großen Maßstab Anwendung finden sind Beta-Bariumborat (BBO), Lithiumniobat, Kaliumdihydrogenphosphat (KDP) und auch Quarz. Obwohl die nichtlinear optische Aktivität von Quarz im

Vergleich zu den vorher genannten Beispielen gering ist, war dies das Material, das bei der ersten Erzeugung frequenzverdoppelter Strahlung zum Einsatz kam.^[37]

Es ist allerdings nicht so, dass die Materialien mit der am stärksten ausgeprägten optischen Nichtlinearität auch das schnellste Signal-Antwort-Verhalten zeigen. Man beobachtet den gegenteiligen Trend, der darauf zurückzuführen ist, dass die schnelle, rein elektronische Anregung nur von untergeordneter Bedeutung ist gegenüber von Vorgängen, die auch Schwingungen von Atomgruppen umfassen und in dem für die Glasfaserkommunikation wichtigen nahen Infrarotbereich einen etwa hundertfach stärkeren Beitrag zur optischen Nichtlinearität liefern.^[36]

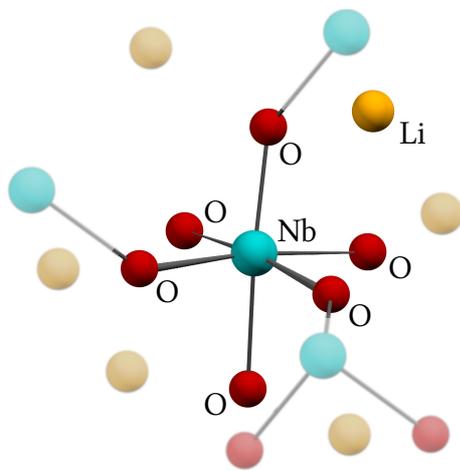


Abbildung 2.6: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Lithiumniobat (LiNbO_3), das in der Raumgruppe $R3c$ kristallisiert. In der hexagonal dichtesten Packung der Sauerstoffatome finden sich in $2/3$ der Oktaederlücken Lithium und Niob. Dabei ergibt sich für Niob in Bezug auf die sechs benachbarten Sauerstoffatome eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie.^[38]

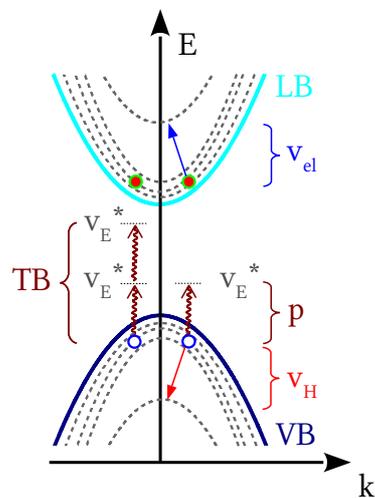


Abbildung 2.7: Vereinfachte Darstellung der physikalischen Mechanismen der nichtlinearen Anregung im Festkörper nach dem Bändermodell.^[39] Die Besetzung virtueller Energieniveaus (v_E^*) hat die Bildung virtueller Löcher (leere Kreise) im Valenzband (VB), beziehungsweise virtueller Elektronen (ausgefüllte Kreise) im Leitungsband (LB) zur Folge.

Eine Skizze, die die physikalischen Mechanismen mit Hilfe des Bändermodells veranschaulicht, ist in Abbildung 2.7 gezeigt.^[39] Die nichtresonante Einstrahlung führt zur Anregung virtueller Energieniveaus (v_E^*), die der Erzeugung virtueller Elektronen und virtueller Löcher entspricht, die dann auch in die entsprechenden Bänder eingezeichnet werden, obwohl dann das Energiemaß (E) nicht mehr stimmt. Die nichtlineare Anregung umfasst im Weiteren Intersubbandübergänge der virtuellen Löcher (v_H), beziehungsweise

hungsweise Elektronen (v_{el}). Den rein elektronischen Vorgang, bei dem auf die erste Anregung (p) noch eine Zweite folgt, nennt man two band Prozess (TB).^[40] Dieses Modell wird auch bei der theoretischen Berechnung des nichtlinear optischen Verhaltens nach der Dichtefunktionaltheorie (DFT) benutzt. Sowohl die Beiträge der einzelnen Mechanismen zur Gesamt-Nichtlinearität, als auch die Beiträge einzelner Atomgruppen können damit modelliert werden.^[41]

Nach wie vor wird auch an der Verbesserung des nichtlinearen Signal-Antwort-Verhaltens solcher anorganischer Feststoffe geforscht. Ein Ansatzpunkt ist es, kleine Kationen durch Größere, leichter Polarisierbare zu ersetzen, zum Beispiel Siliziumionen in Quarz durch Germaniumionen.^[42]

Die Ausnutzung der Oszillationen von Leitungsbandelektronen bei metallischen oder halbleitenden nanostrukturierten Materialien, die als Plasmonen bezeichnet werden, ermöglicht im Prinzip Antwortzeiten, die in der Größenordnung einiger hundert Femtosekunden liegen.^[43] Das Ein-, beziehungsweise Auskoppeln elektromagnetischer Strahlung in einer Weise, dass die Integration solcher Schaltelemente in komplexe photonische Strukturen möglich ist sowie die Verluste bei der Ausbreitung von Plasmonen, die dazu führen, dass die aufzuwendende Energie insgesamt sehr groß ist, stellen allerdings noch Hindernisse auf dem Weg zu einer kommerziellen Anwendung im großen Maßstab^[44] dar.

2.3.2 Organische Materialien

Schnellere Antwortzeiten sollten auch mit Hilfe von Materialien möglich sein, bei denen rein elektronische Vorgänge den größten Beitrag zur nichtlinear optischen Aktivität liefern. Das Modell des Lorentz-Oszillators zeigt bereits, dass Schwingungen von Elektronen besonders dann leicht angeregt werden können, wenn die Frequenz der anregenden elektromagnetischen Welle in der Größenordnung der Resonanzfrequenz liegt. Das von Oudar und Chemla entwickelte Zwei-Niveau Modell^[45] (Gleichung 2.17) präzisiert, welche Voraussetzungen erfüllt sein müssen, damit eine möglichst große, auf rein elektronische Vorgänge zurückzuführenden nichtlinear optische Aktivität erreicht wird. Dem-

nach muss ein elektronischer Übergang vorliegen, der eine geringe Übergangsenergie aufweist, der zudem eine große Übergangswahrscheinlichkeit hat, die Ausdruck findet in einem großen Wert für das Übergangsdipolmoment (M_{fi}) und zu intensiven Absorptionslinien im Spektrum führt und der eine ausgeprägte Änderung des Dipolmoments ($\Delta\mu_{fi}$) mit sich bringt. Eine entsprechende Konfiguration lässt sich in organischen Molekülen realisieren, die ein konjugiertes Doppelbindungssystem aufweisen (π -Brücke) sowie einen elektronenreichen Substituenten (Donor) an einem Ende und einen elektronenarmen Substituenten (Akzeptor) am anderen Ende. Abbildung 2.8 verdeutlicht dieses Aufbauprinzip am Beispiel von 4-4'-Dimethylaminonitrostilben (DANS) und auch die Konsequenzen auf die Lage der Grenzorbitale, das höchste besetzte (HOMO) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO). Die Gesamthyperpolarisierbarkeit solcher Moleküle wird dann maßgeblich nur von derjenigen Tensorkomponente entlang der Dipolachse (β_{xxx}) bestimmt.

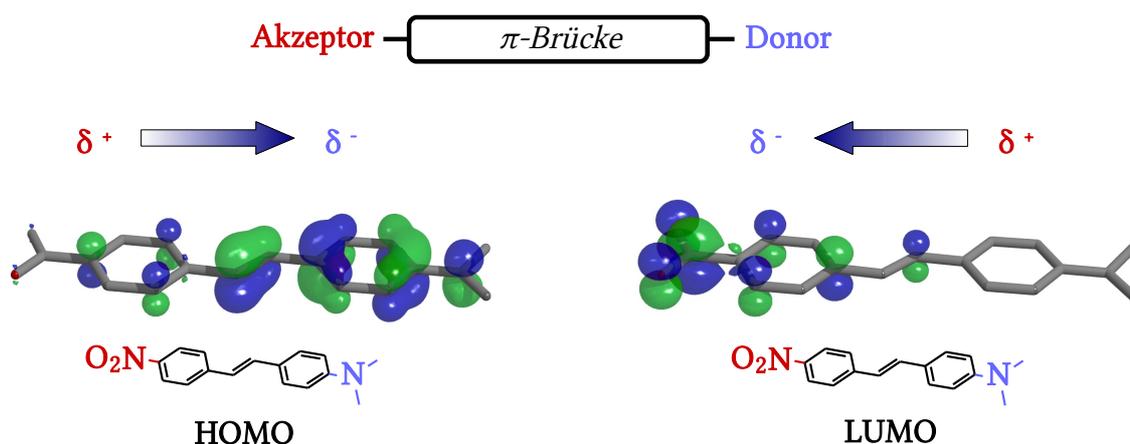


Abbildung 2.8: 4-4'-Dimethylaminonitrostilben als Beispiel zum D- π -A Aufbauprinzip von organischen NLO-Chromophoren. Die Nitrogruppe dient als Akzeptor (A), die Dimethylamino-Gruppe als Donor (D). Beide sind über ein Stilben-Fragment (π) miteinander verbunden. Die berechnete Lage der Grenzorbitale (HOMO, LUMO) veranschaulicht die Änderung des Dipolmoments, die mit der Anregung eines Elektrons in das LUMO in einer solchen Anordnung verbunden ist und nach dem 2-Niveau-Modell zu einer großen Hyperpolarisierbarkeit führen sollte. Die Berechnung der Orbitale erfolgte mittels ZINDO-CI^[46] auf einer mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (B3LYP/6-31G**) optimierten Struktur.

Das Zwei-Niveau-Modell stellt dadurch, dass ausschließlich der HOMO-LUMO Übergang für die Bestimmung nichtlinear optischer Aktivität berücksichtigt wird, eine starke Vereinfachung dar, zumal, auch bei typischen D- π -A Molekülen, zusätzliche unbesetzte

Orbitale oder auch Mehrfachanregungen einen nennenswerten Beitrag zur Hyperpolarisierbarkeit liefern können. Dementsprechend gestattet dieses Modell auch keine genaue Bestimmung sondern nur eine grobe Abschätzung der Hyperpolarisierbarkeit. Es ist nicht anwendbar für Moleküle die nicht dem linearen D- π -A Aufbau entsprechen, wie zum Beispiel das in Abbildung 2.9 gezeigte Molekül „HPEB“ das einen oktopolaren Aufbau hat.^[47]

$$\beta_{xxx}(0) \approx \frac{6 \Delta \mu_{fi} M_{fi}^2}{\omega_0^2} \quad (2.17a) \qquad \beta_{xxx}(0) \approx \frac{9 f \Delta \mu_{fi}}{\omega_0^3} \quad (2.17b)$$

Die nicht wellenlängenabhängige Komponente der Hyperpolarisierbarkeit nach dem Zwei-Niveau Modell. Das Übergangsdipolmoment (M_{fi}) kann auch durch die Oszillatorstärke (f) ausgedrückt werden, entsprechend sind die beiden Ausdrücke 2.17a und 2.17b verbreitet.

$$\beta_{xxx}(2\omega) \approx \beta_{xxx}(0) \cdot \frac{1}{(1 - \omega^2/\omega_0^2) \cdot (1 - 4\omega^2/\omega_0^2)} \quad (2.17c)$$

Der Ausdruck für die Hyperpolarisierbarkeit in Abhängigkeit von der eingestrahnten Wellenlänge (ω) nach dem Zwei-Niveau Modell

Durch Auswahl der Donor- und Akzeptorgruppen sowie durch Variation der Art und Länge der π -Brücke kann die Lage der Absorption beeinflusst werden, so dass ausreichende Transparenz in dem zu nutzenden Wellenlängenbereich gewährleistet ist. Darüber hinaus gestattet der Einbau bestimmter funktioneller Gruppen in das Molekül auch das Schalten der NLO-Eigenschaften, ein Beispiel hierfür ist die Azo-Gruppe, die durch Bestrahlung mit Licht ein Schalten zwischen cis- und trans- Form ermöglicht.^[48]

Die Auswirkung der Auswahl der Donor- und Akzeptorgruppen sowie der π -Brücke auf die Hyperpolarisierbarkeit β_{xxx} kann mit Hilfe der Bindungslängenalternanz (BLA), beziehungsweise der Bindungsordnungsalternanz (BOA) beurteilt werden. Diese Größen, die als Differenz zwischen der mittleren Bindungslänge, beziehungsweise Bindungsordnung der nominellen Doppelbindungen und Einfachbindungen definiert sind,^[49] stellen ein Maß dafür dar, wie groß der Anteil der möglichen Grenzstrukturen (Abbildung 2.10) an der Beschreibung der Bindungssituation ist. Maximale Werte für die Hyperpolarisierbarkeit werden zwischen den Bereichen maximaler Ladungstrennung und vollständiger Konjugation erreicht.

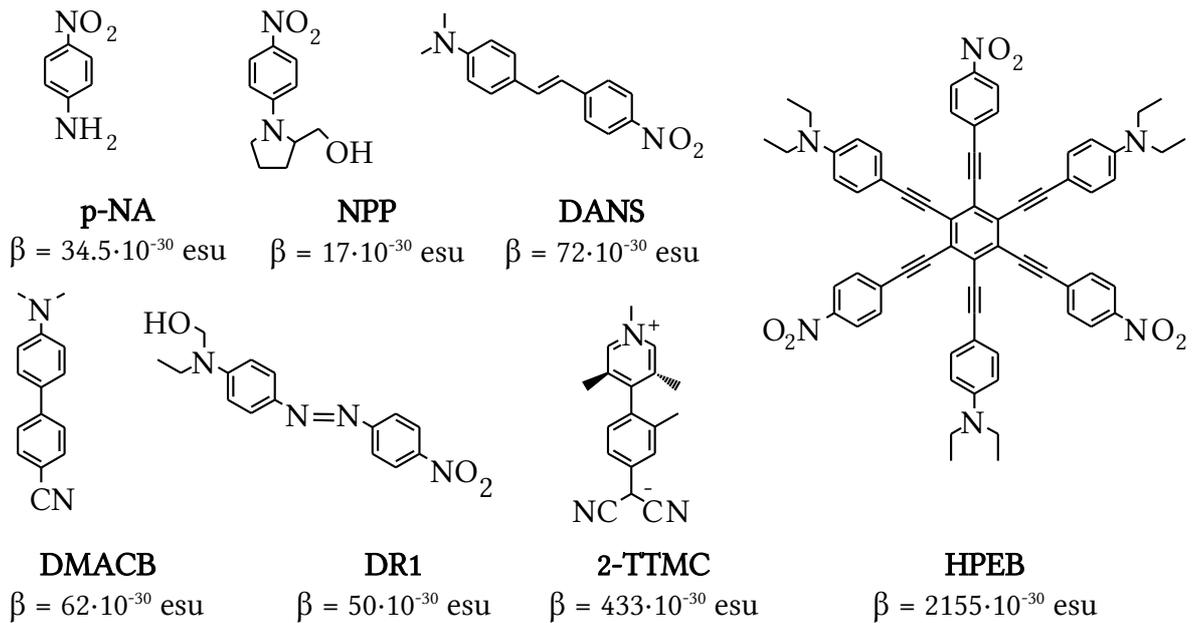


Abbildung 2.9: Einige Beispiele für literaturbekannte organische NLO-Chromophore, **p-NA**,^[45] **NPP**,^[50] **DANS**,^[51] **DMACB**,^[52] **DR1**,^[48] **2-TTMC**,^[53] **HPEB**.^[47] Die angegebenen Hyperpolarisierbarkeiten wurden, außer bei **HPEB**, mit Hilfe von EFISHG Messungen bestimmt. Die Bestimmung erfolgte in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Wellenlängen, sie sind deshalb nur ganz grob miteinander vergleichbar. Für die Verbindung **DANS** findet man in der Literatur auch den Wert $73 \cdot 10^{-30}$ esu.^[54] Die hier angegebenen Kurzbezeichnungen für die Moleküle entstammen den jeweiligen Veröffentlichungen.

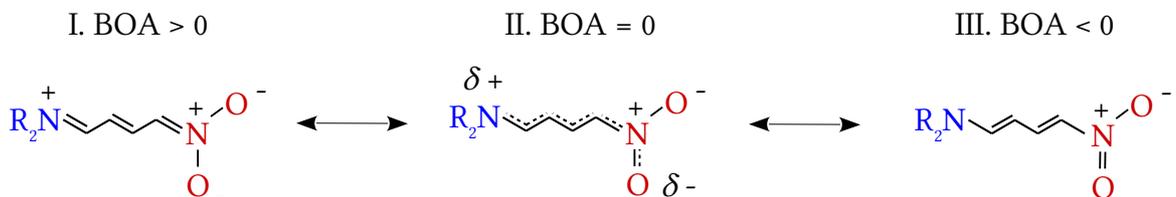


Abbildung 2.10: Bindungsordnungsalternanz (BOA) beziehungsweise Bindungslängenalternanz (BLA) am Beispiel von 1-Dialkylamino-4-Nitrobuta-1,3-dien.^[55] Im Fall der perfekten Konjugation (BOA = 0, Struktur 2) ist auch die Hyperpolarisierbarkeit gleich Null. Sie erreicht ein Maximum zwischen Struktur I und Struktur II, beziehungsweise ein Minimum zwischen Struktur II und Struktur III und nähert sich in Richtung der mesomeren Grenzformen (I und III) wieder der Null. Somit sind die stärksten Donoren, beziehungsweise Akzeptoren nicht unbedingt diejenigen, die die maximale Hyperpolarisierbarkeit erzeugen.^[49]

Bei der Entwicklung von immer stärker nichtlinear optisch aktiven Materialien, die dann auch ein ausgedehntes π -System und komplizierte funktionelle Gruppen aufweisen, muss allerdings auch davon ausgegangen werden, dass die große Hyperpolarisierbarkeit oft auf Kosten der mechanischen, optischen oder auch thermischen Stabilität er-

reicht wird, die bei einfachen Systemen wie z.B. Benzol- oder Stilbenderivaten durchaus gegeben ist und deren Nutzung in optoelektronischen Bauelementen auch schon erprobt werden konnte.^[56] Voraussetzung für eine solche Nutzung ist allerdings auch, dass die Möglichkeit zur effektiven Zucht von großen Einkristallen mit chiraler Raumgruppe existiert.^[57] Die unter Umständen nicht vorhandene Transparenz sowie die Schwierigkeit der Bearbeitung dieser Materialien mit gängigen Mikrostrukturierungsverfahren für die Herstellung von hochintegrierten optoelektronischen Schaltkreisen stellen weitere Hindernisse dar, wobei sich allerdings eine kaum oder gar nicht vorhandene Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln, die für die chemische Synthese problematisch ist, in diesem Fall als ein entscheidender Vorteil herausstellen könnte.^[56]

2.3.3 Metallorganische Materialien

Durch die Verwendung von Metallen lässt sich die bereits bei den organischen Materialien gegebene strukturelle und elektronische Vielfalt nichtlinear optisch aktiver Systeme nochmals erweitern und damit auch die Möglichkeiten zur Einstellung der erwünschten, beziehungsweise zur Vermeidung der unerwünschten Eigenschaften.^[58] Dabei lässt sich das Metall überaus vielfältig einsetzen, beispielsweise als Donor oder Akzeptor in eindimensionalen Chromophoren,^[59] wobei durch Redox-Prozesse auch ein Schalten zwischen Donor- und Akzeptorfunktion desselben Metalls möglich ist.^[60] Die d-Orbitale des Metalls tragen nicht nur zu besonders intensiven Charge-Transfer-Absorptionsbanden bei, sondern auch zu einer höheren Polarisierbarkeit und die damit einhergehende besondere Eignung von solchen Charge-Transfer-Komplexen als Chromophore für die nichtlineare Optik konnte experimentell bestätigt werden.^[61] Es hat sich gezeigt, dass Komplexe mit linearem π -System, in denen metallhaltige Donor- und Akzeptorgruppen enthalten sind, außerordentlich stark ausgeprägtes nichtlinear optisches Verhalten aufweisen (Abbildung 2.11).

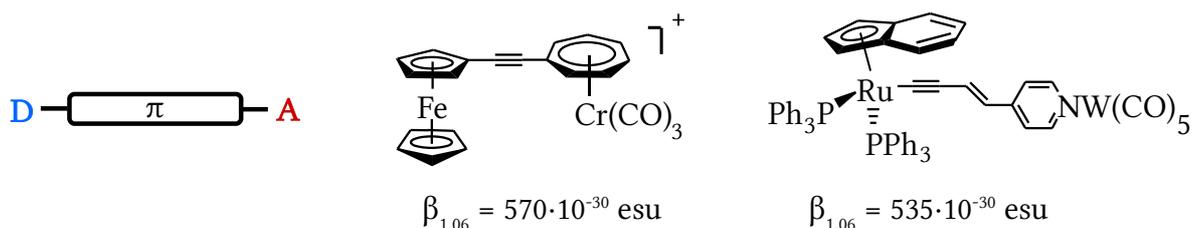


Abbildung 2.11: Dipolare NLO-Chromophore mit metallhaltigen Donor- und Akzeptorgruppen.^{[61], [62]} Durch die erfolgreiche Synthese und den Nachweis der nichtlinearen optischen Aktivität des Sesquifulvalenkomplexes^[61] (links) konnte die theoretisch vorhergesagte^[63] schlechte Eignung von Metallo-*cen*-Verbindungen für die nichtlineare Optik widerlegt werden.

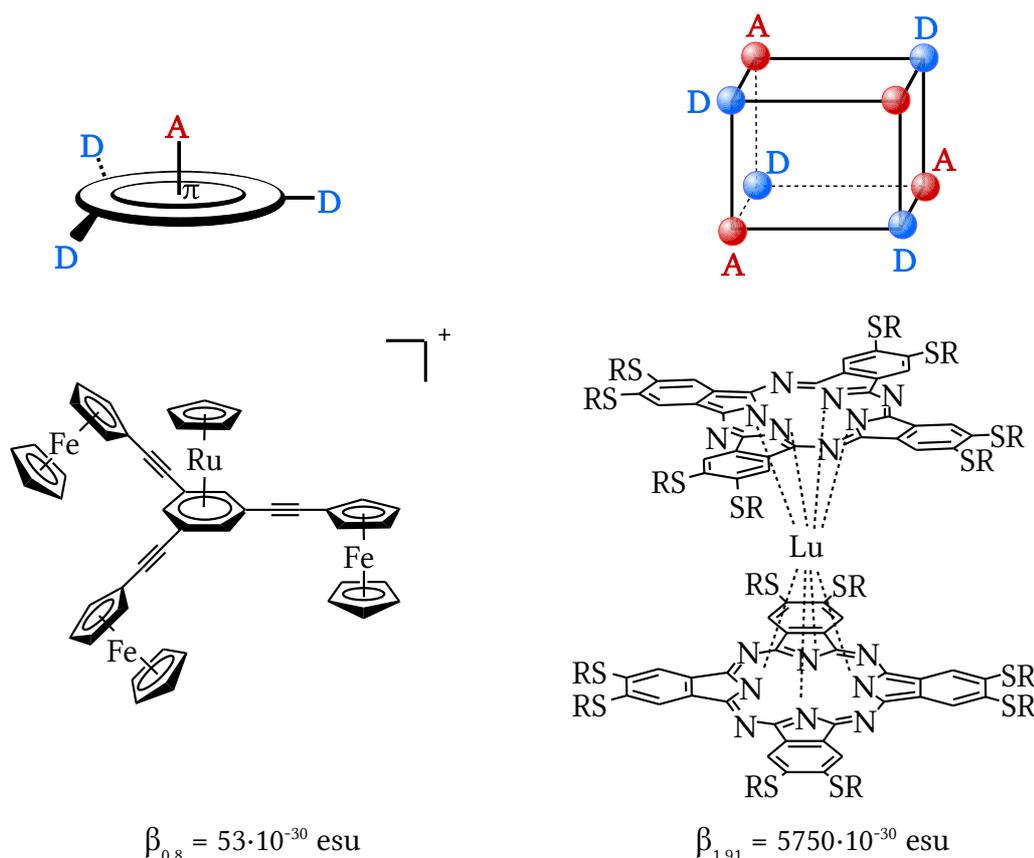


Abbildung 2.12: Zwei Beispiele dreidimensionaler NLO-Chromophore. Die links abgebildete Verbindung wird, wegen der zweidimensionalen Anordnung der Ferrocen-Donor-Einheiten und dem einzelnen Cyclopentadienylruthenium-Akzeptorfragment, das sich senkrecht stehend auf dem π -System befindet, auch als (2+1)-3D-NLO-Chromophor bezeichnet.^[64] Die eher moderate nichtlineare optische Aktivität kann auf die geringe Konjugationslänge des π -Systems zurückgeführt werden. Außergewöhnlich große Hyperpolarisierbarkeiten lassen sich realisieren, wenn man das für rein organische Chromophore bewährte Konzept der oktopolaren Konjugation auf drei Dimensionen erweitert, wie das rechts abgebildete Beispiel des Bis(phthalocyanin)Lutetium Komplexes^[65] zeigt.

Durch die besondere Konnektivität von Metallatomen, die aus der Verfügbarkeit von d- oder auch f-Orbitalen resultiert, können völlig neue Gestaltungskonzepte für nichtlinear optisch aktive Chromophore realisiert werden, wobei das Metall als strukturbestimmen-

des Gerüstelement auch ein Teil des Elektronensystems sein oder wiederum als Donor oder Akzeptor auftreten kann.^[58] Das Konzept der dreidimensionalen NLO-Chromophore wurde daher ganz wesentlich von metallorganischen Verbindungen geprägt, zwei Beispiele neuartiger Aufbaustrategien sind in Abbildung 2.12 gezeigt. Die Ausdehnung des π -Systems auf zwei oder auch drei Dimensionen ist auch eine Möglichkeit, die bevorzugte antiparallele Anordnung der Moleküle im Kristallgitter, die bei dipolaren Einzelsträngen häufig beobachtet wird, zu unterbinden^[66] und dass die Kristallisation in einer chiralen Raumgruppe begünstigt wird. Die abgebildete Lutetium-Sandwichverbindung ist ein Beispiel für eine dreidimensionale oktopolare Verbindung, in der das Metall sowohl eine gerüstbildende Funktion als auch die Funktion einer π -Elektronenbrücke^[65] hat.

Für den Aufbau oktopolarer Chromophore hat sich auch der Einsatz zweizähliger Chelatliganden wie beispielsweise Derivate des 2,2'-Bipyridin bewährt. Verbindungen dieser Art mit Ruthenium oder Eisen als Zentralmetall sind bekannt für stark ausgeprägte MLCT-Banden mit geringer Anregungsenergie.^[67] Durch zusätzliche Substitution mit Elektronendonoren lassen sich auf Basis dieser Übergänge große Hyperpolarisierbarkeiten realisieren (Abbildung 2.13). Das Metall wirkt hier als Elektronenakzeptor. Setzt man als Metallzentrum ein Übergangsmetallkation mit voll besetzten d-Orbitalen wie Zn^{2+} oder Hg^{2+} ein, fehlt der MLCT-Übergang und man beobachtet eine ILCT-Anregung, die allerdings über die Lewis-Acidität des Metalls beeinflusst wird und daher ebenfalls eine starke Ausprägung der Hyperpolarisierbarkeit verursachen kann.^[68]

In den letzten Jahren sind auch cyclometallierte Verbindungen in den Mittelpunkt des Interesses bei der Suche nach neuen NLO-Chromophoren gerückt. Als besonders prominentes Beispiel sind dabei die *tris*-cyclometallierten Phenylpyridinderivate zu nennen, die insbesondere wegen ihrer Eigenschaft als Triplett-Emitter schon länger bekannt sind^[69] und als Bestandteile von organischen Leuchtdioden auch bereits kommerziell zum Einsatz kommen.^[70] Ähnlich wie die Bipyridinkomplexe besitzen solche Verbindungen energetisch niedrig liegende MLCT-Banden, die sich für das Design von NLO-Chromophoren einsetzen lassen. Dabei tritt die $(\text{PPY})_2\text{Ir}$ -Struktureinheit, auf der das HOMO lokalisiert ist, als Elektronendonor auf, der über einen Chelatliganden wie zum Beispiel

Phenanthrolin mit Akzeptor-Substituenten verbunden ist (Abbildung 2.13).^[71]

Trotz der stark ausgeprägten nichtlinear optischen Aktivitäten, die bei metallorganischen NLO-Chromophoren beobachtet werden konnten, muss die oftmals nicht im ausreichenden Maße vorhandene Stabilität gegenüber dem Sauerstoff und der Feuchtigkeit der Luft sowie gegenüber starker thermischer, mechanischer und optischer Beanspruchung als Hindernis für eine mögliche kommerzielle Anwendung genannt werden. Hinzu kommt, dass eine große nichtlinear optische Aktivität oft nur auf Kosten der Transparenz erreicht werden kann. Zusätzlich zu den intensiven Charge-Transfer-Banden, die das Fenster der Transparenz bereits einschränken, treten nämlich oft noch weitere Übergänge mit d-Orbitalbeteiligung auf.^[58] Schwierig wird ein kommerzieller Einsatz auch dann, wenn die Synthese der Verbindungen sehr aufwendig, beziehungsweise teuer ist, wenn entweder Syntheseschritte mit besonders giftigen und schwierig zu handhabenden Substanzen erforderlich sind oder der Chromophor selber giftig ist.

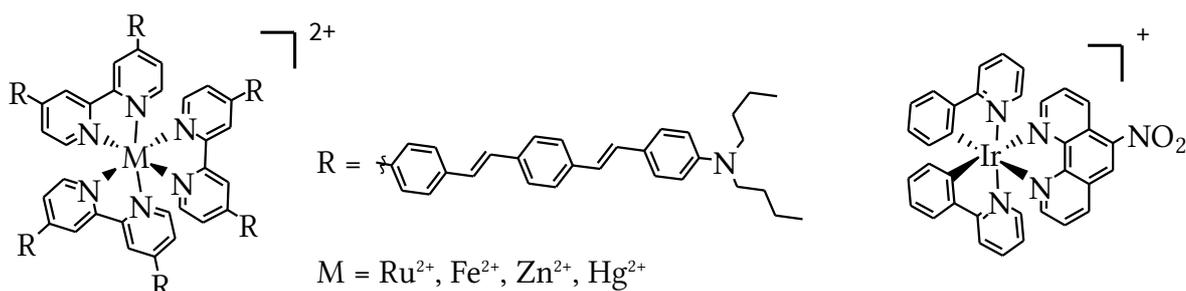


Abbildung 2.13: Zwei Beispiele für nichtlinear optisch aktive Chromophore mit Chelatliganden. Für den links abgebildeten Komplex mit $M = \text{Zn}^{2+}$ wurde eine Hyperpolarisierbarkeit von $\beta_{1,91} = 870 \cdot 10^{-30}$ esu gemessen^[72] und galt lange als größter Wert für eine optisch aktive Verbindung mit oktapolarem Aufbau.^[73] Für die rechts abgebildete Verbindung mit cyclometallierten Phenylpyridinliganden (PPY) kann für die Hyperpolarisierbarkeit kein genauer Wert angegeben werden, aber EFISHG Messungen deuten darauf hin, dass diese stark ausgeprägt ist.^[71] Die durch das Metallzentrum induzierte Chiralität sollte zudem auch die Kristallisation dieser Substanzen in einer chiralen Raumgruppe begünstigen.

2.3.4 Aktuelle Trends

Mit Blick auf eine mögliche zukünftige Anwendung befindet sich der Schwerpunkt des Forschungsinteresses heute nicht mehr nur bei der Optimierung der molekularen Hyperpolarisierbarkeit sondern auch die makroskopische nichtlineare Suszeptibilität, die zum Beispiel sehr stark von der Kristallgeometrie abhängt^[74] und deshalb durch Cokristallisa-

tion anderer Substanzen^[75] oder durch Variation der Gegenionen^[76] bei geladenen Molekülen sehr stark beeinflusst werden kann, findet verstärkt Beachtung. In dem Zusammenhang mit der Beeinflussung der nichtlinearen Suszeptibilität ist auch das Phänomen der magnetisch induzierten nichtlinearen optischen Aktivität zu nennen, die über die Veränderung der Temperatur auch unkompliziert geschaltet werden kann.^[77] Dieser Zusammenhang zwischen temperaturabhängigem molekularem Magnetismus (spin crossover) und der Geometrie des Komplexes ist in Abbildung 2.14 illustriert.

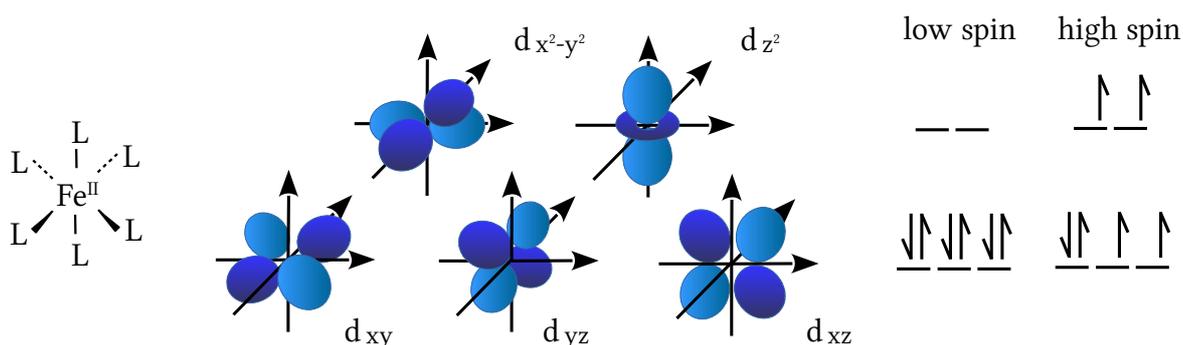


Abbildung 2.14: Spin crossover als Mechanismus zur Schaltung der molekularen magnetischen Eigenschaften über die Temperatur.^[77] Am gewählten Beispiel, oktaedrisch koordiniertes Fe^{II} , ist besonders gut erkennbar, dass die im Falle des high-spin-Komplexes vorliegende Besetzung der e_g -Orbitale ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}), die auf der Bindungsachse zwischen Metall und Ligand lokalisiert sind, eine Veränderung der Komplexgeometrie mit sich bringt und dadurch die nichtlineare Suszeptibilität beeinflusst.

Zusätzlich führt die makroskopische Magnetisierung einer Probe durch Bruch der Symmetrie über die, im Falle des Ferromagnetismus parallele Ausrichtung der Spins, ebenfalls zu einer Verstärkung der nichtlinearen optischen Suszeptibilität.^[78]

Eine Anordnung zum Erzeugen magnetisch bedingter nichtlinearer Suszeptibilität kann durch Einbau eines NLO-aktiven Chromophores in das Kristallgitter einer magnetischen Verbindung erfolgen^[79] oder durch Inkorporation eines magnetischen Metallzentrums in eine Akzeptor- oder Donorgruppe^[80] (Abbildung 2.15). Man geht davon aus, dass auch im letztgenannten Fall in erster Linie die veränderte Molekülgeometrie und nicht allein der Spinzustand der Elektronen ursächlich ist für Änderungen der nichtlinearen Suszeptibilität. Auf Grund der starken Abhängigkeit der nichtlinear optischen Aktivität von elektrischen Feldern liegt es auch nahe, diese Abhängigkeit zur Schaltung zu verwenden. Ein neuartiges Konzept sieht hierfür die Verwendung von Alkalimetallelektriden vor,

freie Elektronen, die als Anionen auftreten und zum Beispiel durch Kronenether oder Calixarene stabilisiert werden. Es ist bekannt, dass sich durch passende Substitution, sowohl eine bessere Stabilität, dieser ansonsten nur bei tiefen Temperaturen handhabbaren Substanzen, als auch eine sehr stark ausgeprägte Hyperpolarisierbarkeit realisieren lässt.

[81]

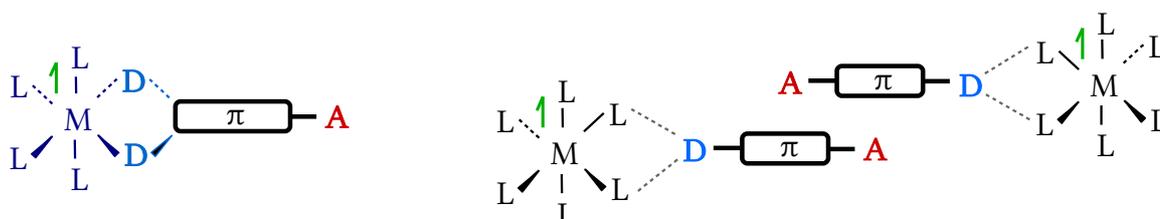


Abbildung 2.15: Zwei Beispiele für mögliche Anordnungen von nichtlinear optisch aktiven Molekülen in Materialien zur magnetischen Induktion von nichtlinearer Suszeptibilität. Das magnetische Metallzentrum (M) kann Teil des Akzeptor- oder, wie im links abgebildeten Fall, Teil des Donorsystems sein und Orbitale mit ungepaarten Elektronen können über das gesamte π -System des Chromophors delokalisiert sein.^[80] Eine definierte Anordnung im Kristallgitter einer Substanz mit magnetischen Eigenschaften kann auch über lockere Bindungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen erfolgen.^[79] Das Beispiel rechts zeigt vereinfachend nur zwei Gitterelemente. Die Liganden (L) können auch Brücken zu weiteren Metallzentren sein, die miteinander magnetisch wechselwirken können und so ein komplizierteres Netzwerk aufbauen.

Für die Hyperpolarisierbarkeit ist dabei entscheidend, dass mit der Anregung der Überschusselektronen auch eine weiträumige, asymmetrische Ladungsverschiebung verbunden ist. In einer theoretischen Studie^[81] wurde ein Singulett-Diradikalartiger Zustand für die beiden Überschusselektronen im hantelförmigen und damit inversionssymmetrischen HOMO eines Elektrids berechnet, das sich unter Einwirkung eines kleinen elektrischen Feldes in ein kugelförmiges Orbital mit gepaarten Elektronen wandelt, das nur auf einer Seite der Molekülebene lokalisiert ist und dadurch die Inversionssymmetrie bricht. Hierdurch sollte ein effektives, schnelles und beliebig oft reproduzierbares Schalten zwischen stark ausgeprägter Hyperpolarisierbarkeit und gar keiner Hyperpolarisierbarkeit möglich sein. Wegen des starken Einflusses auf die Form und damit auf die Symmetrieeigenschaften und die Energie von Orbitalen unter dem Einfluss elektrischer Felder, erweist sich das Zwei-Niveau-Modell in diesem Zusammenhang als kaum brauchbar.

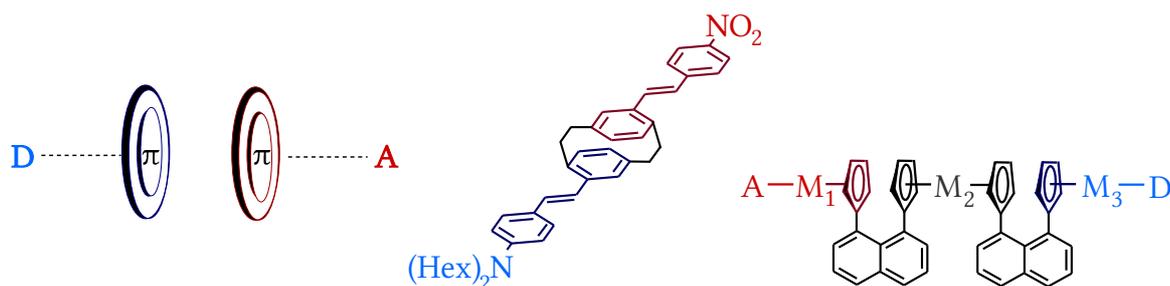


Abbildung 2.16: Das Konzept der through-space-Wechselwirkung von π -Systemen mit Donor- und Akzeptorgruppen zur Vermeidung von intensiven Absorptionsbanden, die bei through-bond Charge-transfer Wechselwirkungen zu beobachten sind. Der Aufbau des in der Mitte abgebildeten para-Cyclophans ist angelehnt an das bekannte Chromophor DANS^[51] (Abbildung 2.9) und durch Vergleich der nichtlinear optischen Aktivität des Paracyclophans mit den einzelnen unverbundenen Teil-Molekülen, Dihexylaminostilben und Nitrostilben, konnte gezeigt werden, dass es offenbar eine Wechselwirkung gibt, die zu einer Hyperpolarisierbarkeit führt, die etwa drei mal größer ist, als diejenige die der Summe der nicht verbundenen Moleküle entspricht.^[82] Bei dem rechts abgebildeten Beispiel erfolgt die Wechselwirkung über Cyclopentadienylringe, die durch 1,8-Substitution an Naphthalin fixiert sind. Als Akzeptor kann ein elektronenarmes Halbsandwichfragment mit A = Cyclobutadien und M1 = Cobalt, als Donor ein elektronenreiches Halbsandwichfragment mit D = Pentamethylcyclopentadien und M3 = Iridium dienen. Durch die Verbindung zweier Naphthalinfragmente über das Metall M2, bei dem es sich um Eisen handelt, kann das π -System erweitert und die nichtlinear optische Aktivität damit möglicherweise erhöht werden. Eine Messung der nichtlinear optischen Aktivität konnte allerdings bislang noch nicht realisiert werden.^[83]

Ein anderes wichtiges Konzept ist die Entwicklung von Substanzen, die auch ohne stark ausgeprägte Absorptionsbanden, die sowohl die spätere Anwendung einschränken, als auch die Messung der Hyperpolarisierbarkeit stören, nichtlineare optische Aktivität aufweisen. Das kann gelingen, indem man die bei den dipolaren Chromophoren vorhandene through-bond-Wechselwirkung durch eine through-space-Wechselwirkung ersetzt,^[82] also ein System aus zwei parallel angeordneten π -Systemen, eines mit Donor, das andere mit Akzeptor-Substituenten, die ohne direkt miteinander verbunden zu sein auf Grund der engen räumlichen Nachbarschaft durch den Tunnel-Effekt miteinander in Wechselwirkung treten können. Derartige Systeme mit moderater nichtlinear optischer Aktivität konnten beispielsweise unter Verwendung von Paracyclophanen hergestellt werden,^[82] auch 1,8-substituierte Naphthaline sollten sich zum Aufbau eines solchen Systems eignen (Abbildung 2.16).^[83]

Wechselwirkungen über den Raum sollen jedoch nicht nur als Bestandteil einer π -Brücke zur Charge-Transfer-Wechselwirkung von Donor- und Akzeptorgruppen beitra-

gen, sondern es ist damit zu rechnen, dass sich NLO-Chromophore untereinander über den Raum hinweg beeinflussen.

Bereits im Jahre 1992 wurde eine theoretische Studie^[84] zu diesem Thema veröffentlicht, in der vorhergesagt wurde, dass eine Agglomeration von p-Nitroanilin Molekülen auf engerem Raum, wie sie etwa bei der Anwendung von sehr großem Druck zu erwarten wäre, zu einer Verstärkung der nichtlinear optischen Aktivität führen sollte. Hierbei wurde nicht nur der Einfluss des Abstandes (R) zweier parallel ausgerichteter p-Nitroanilinmoleküle auf die Hyperpolarisierbarkeit untersucht, sondern auch der Einfluss der Drehung um die Dipolachse (α), die Drehung orthogonal zur Dipolachse (α'), die Translation entlang der Dipolachse (r) sowie die Translation (r') orthogonal zu dieser (Abbildung 2.17). Es stellte sich dabei heraus, dass nicht nur mit einem starken Anstieg der Hyperpolarisierbarkeit zu rechnen ist, sobald der Abstand zwischen den Chromophoren kleiner als drei Ångström ist, sondern auch, dass die Anordnung der Chromophore hierzu nicht parallel sein muss. Während die Drehung um die Dipolachse (α) den Berechnungen zufolge nur wenig Einfluss auf die Hyperpolarisierbarkeit haben sollte, ergab die Untersuchung der Drehung orthogonal zur Dipolachse eine Abnahme der Hyperpolarisierbarkeit erst ab einem Winkel (α') von ca. 90° , während bei kleinerem Winkel kaum Veränderungen zu beobachten sein sollten. Die Anordnung bei 180° entspricht der antiparallelen und damit punktsymmetrischen Form, bei der keine Hyperpolarisierbarkeit festzustellen sein sollte.

Mit der Translation in beide Richtungen (r und r') wäre, gemäß der Berechnungen, sogar noch eine weitere Verstärkung der Hyperpolarisierbarkeit verbunden. Der Umstand, dass die Berechnungen bei 3-Methyl-4-Nitropyridin, ein Molekül, das ein sehr viel kleineres Dipolmoment als p-Nitroanilin aufweist, keine derartigen Abhängigkeiten ergaben, wurde so gedeutet, dass das Ausmaß der gegenseitigen Beeinflussung der Chromophore vom Dipolmoment abhängt. Entsprechend sollten Chromophore mit einem stärkeren Dipolmoment als p-Nitroanilin empfindlicher auf solche verstärkenden Effekte reagieren, die dann auch der Verifikation durch Messungen zugänglich sein müssten.

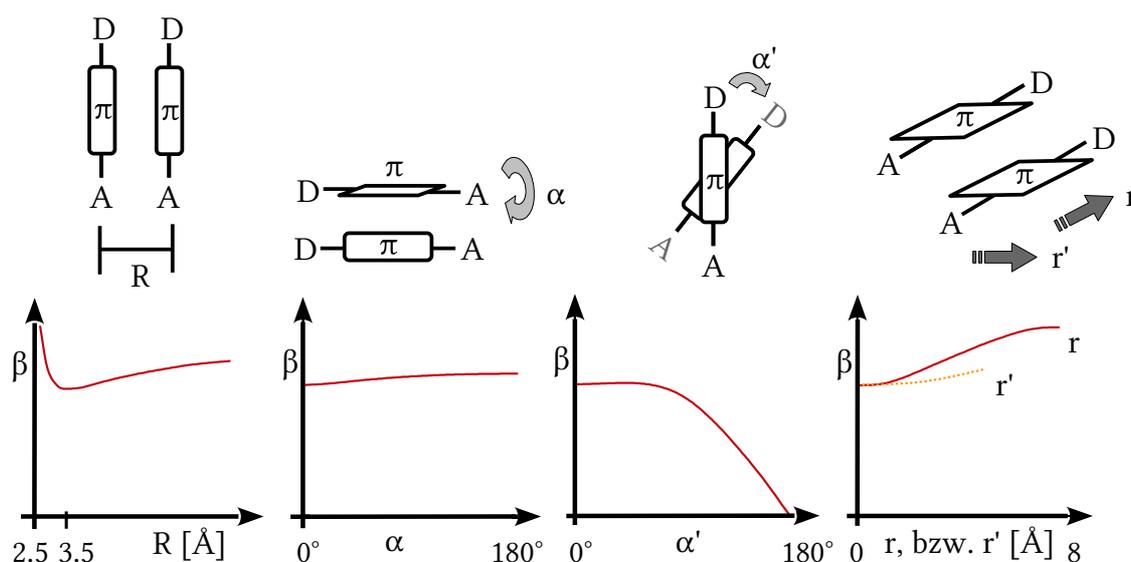


Abbildung 2.17: Graphische Illustration der berechneten Auswirkungen von unterschiedlichen Anordnungen zweier nichtlinear optisch aktiver Chromophore auf die Hyperpolarisierbarkeit.^[84] Gezeigt ist die Auswirkung der Abstandsänderung (R), der Drehung (α) entlang der Dipolachse, der Drehung orthogonal zur Dipolachse (α') sowie die Auswirkung der Translation in Richtung der Dipolachse (r), beziehungsweise orthogonal zur Dipolachse (r'). Außer in dem Fall, in dem die Variation des Abstandes untersucht wurde, wurde ein fester Abstand der Chromophore zueinander von 3.5 Ångström gewählt.

Ähnliche quantenchemische Untersuchungen wurden später auch für stärker NLO-aktive Stilbazoliumsalze vorgenommen^[85] und ergaben für die Abstandsänderung der Chromophore zueinander und die Translation qualitativ die gleiche Abhängigkeit, wie in Abbildung 2.17 für p-Nitroanilin gezeigt. Für die Drehung orthogonal zur Dipolachse wurde allerdings eine Drehachse gewählt, die nicht in der Mitte der Chromophore liegt, sondern knapp außerhalb im Bereich der Akzeptorgruppen. Dennoch hat sich auch hier das Bild geboten, dass sich die Hyperpolarisierbarkeit, die bei 45 ° ein Maximum erreicht, bis zu einem Winkel von 90 ° nur wenig ändert. Darüber hinaus wurden auch Aggregate untersucht, die aus bis zu vier Chromophoren bestehen und es wurde das Ergebnis gewonnen, dass eine derartige Aggregation die Hyperpolarisierbarkeit noch weiter verstärken sollte.

Sollte es also gelingen, Chromophore in naher Nachbarschaft fixiert zueinander anzuordnen, böte sich durch diese, auch als kooperativer Effekt^[86] bezeichnete räumliche Wechselwirkung der Chromophore untereinander, die Möglichkeit zur Verstärkung der

nichtlinearen optischen Aktivität und es würden dann auch solche Chromophore in den Mittelpunkt des Interesses rücken, die allein nur schwach nichtlinear optisch aktiv sind, dafür aber nur wenige Absorptionsbanden aufweisen und damit in einem weiten Spektralbereich nutzbar wären.

Bei der praktischen Realisierung derartiger Systeme ergibt sich jedoch das Problem, dass die zu erwartenden sterischen Wechselwirkungen ein Hindernis für die Synthese darstellen können. Der Einbau von Chromophoren in polymere Systeme ist ein möglicher Ansatzpunkt, wobei hier der Fokus eher darauf liegt, eine punktsymmetrische Anordnung, die vor allem von linearen D- π -A Systemen bevorzugt ist, zu verhindern und so die makroskopische nichtlineare Suszeptibilität zu optimieren. Es könnten polymere Wirt-Gast-Systeme mit lokal geordneten NLO-Chromophoren realisiert werden, die gegenüber einzelnen Chromophoren eine erhöhte nichtlinear optische Aktivität zeigen, die vom Grad der Ordnung abhängt und von der Anzahl der Chromophore pro Raumeinheit.

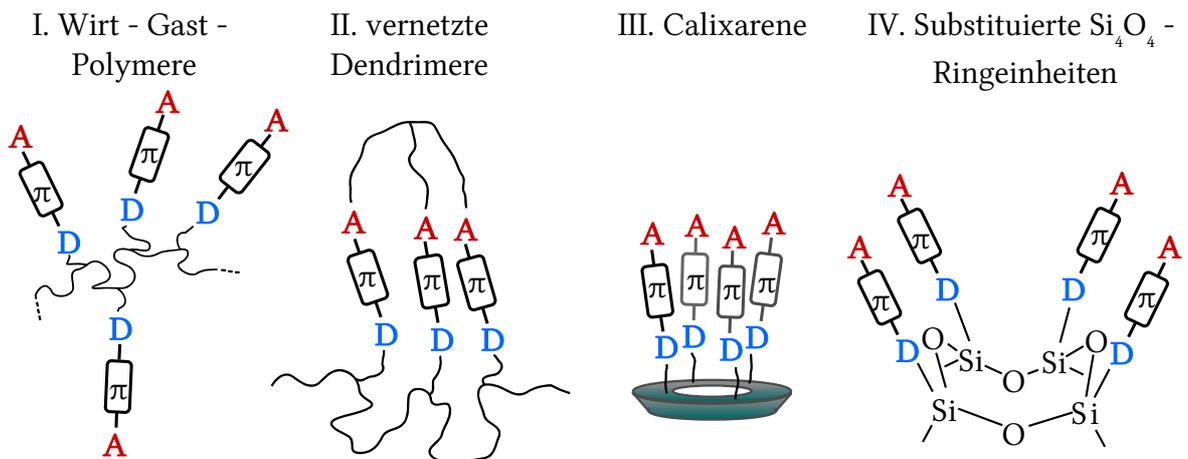


Abbildung 2.18: Einige Beispiele zur Realisierung einer fixierten Anordnung von Donor-Akzeptor Systemen. Bei Wirt-Gast-Polymeren (I) unterliegen die Chromophore einer statistischen Ausrichtung, können aber durch ein elektrisches Feld in eine Vorzugsrichtung orientiert werden, die auch ohne das Feld weiter bestehen kann.^[87] Eine definierte Anordnung kann auch mit Calixarenen^[88] (III) und Si_4O_4 -Ringen^[89] erreicht werden, die im Gegensatz zu den vernetzten Dendrimern (II) auch eine definierte Entfernung zueinander besitzen.

Als Alternative hierzu sind auch mehrfach verzweigte Moleküle untersucht worden, die gegenüber den Polymeren den Vorteil bieten, dass sie monodispers sind und eine große Zahl an Chromophoren pro Raumeinheit ermöglichen.^[90] Durch Mehrfach-Verbindung von Chromophorensträngen in einem rein organischen Dendrimer konnte eine parallele

Anordnung von Chromophorensträngen bereits realisiert und eine stark ausgeprägte nichtlinear optische Aktivität gemessen werden. Theoretische Berechnungen deuten darauf hin, dass die nichtlinear optische Aktivität umso größer werden sollte, je steiler die Einzelstränge in Bezug auf die Dendrimerbasis aufgerichtet sind.^[87] Solche aufgerichteten Dendrimerstränge lassen sich realisieren, indem man eine Basis wählt, die die räumliche Ausrichtung bereits vorgibt. Hier sind zum Beispiel Calixarene^[88] zu nennen oder auch Si_4O_4 -Ringeinheiten eckenverknüpfter SiO_4 -Tetraeder^[89] (Abbildung 2.18).

Solche Systeme (Abbildung 2.18, IV) gestatten eine räumlich definierte Anordnung von Chromophoren in einer Entfernung von ungefähr vier Ångström im ersten, beziehungsweise minimal sieben Ångström im letztgenannten Fall. Die Messung der nichtlinearen optischen Aktivität der Calixarene (Abbildung 2.18, III) erbrachte das Ergebnis, dass diese weitaus geringer ist als theoretisch, mittels semiempirischer Berechnungen vorhergesagt.^[88] Diese Beobachtung wurde auf einen kooperativen Effekt zurückgeführt, der eher eine abschwächende Wirkung zeigt, was jedoch angesichts der dort vorliegenden Abstände zwischen den Chromophorensträngen im Einklang mit den ersten Prognosen wäre (Abbildung 2.17), die eine verstärkende Wirkung erst bei einem Abstand von unter 3.5 Ångström erwarten lässt sowie einen geringer ausgeprägten Anstieg jenseits dieses Abstandes. Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse bei den Wirt-Gast-Polymeren und den organischen dendritischen Strukturen, die eine deutlich verstärkte nichtlinear optische Aktivität auch bei Chromophorenabständen, die über 3.5 Ångström liegen, aufweisen, rückten räumlich fixierte und überkappte Systeme in den Mittelpunkt des Interesses. Mittels Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen konnte gezeigt werden, dass für diejenigen dendritischen Systeme, die eine räumliche Vorzugsausrichtung aufweisen, was durch Einbau eines Benzolringes an Stelle von R^1 an der Dendrimerbasis erreicht werden kann, eine deutliche Verstärkung der nichtlinearen optischen Aktivität zu erwarten ist (Abbildung 2.19, linke Struktur).^[91] Es ist gelungen, solche auch zu synthetisieren und deren nichtlineare optische Aktivität zu messen, wobei jedoch die nichtlinear optische Aktivität geringer als erwartet war. Diese Beobachtung wurde auf intermolekulare Wechselwirkungen sowie auf Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen zurückgeführt, die das verwendete theoretische Modell nur unzureichend erfasst.^[92] Es

sollten sich im Falle der überkappten Moleküle (Abbildung 2.19 rechte Struktur) diese intermolekularen Wechselwirkungen minimieren lassen, was wiederum zu einer weiteren Verstärkung der nichtlinear optischen Aktivität führen sollte. Ob auch aus der im Mittel größeren Nähe der Chromophorenstränge zueinander ebenfalls eine gegenüber der offenen Form verstärkte Hyperpolarisierbarkeit resultiert, ist allerdings fraglich, da gemäß der theoretischen Vorhersagen dies im hohen Maße vom genauen Abstand^[85] abhängig ist. Eine experimentelle Überprüfung ist wegen der Schwierigkeit der Synthese solcher Systeme bislang noch nicht gelungen.

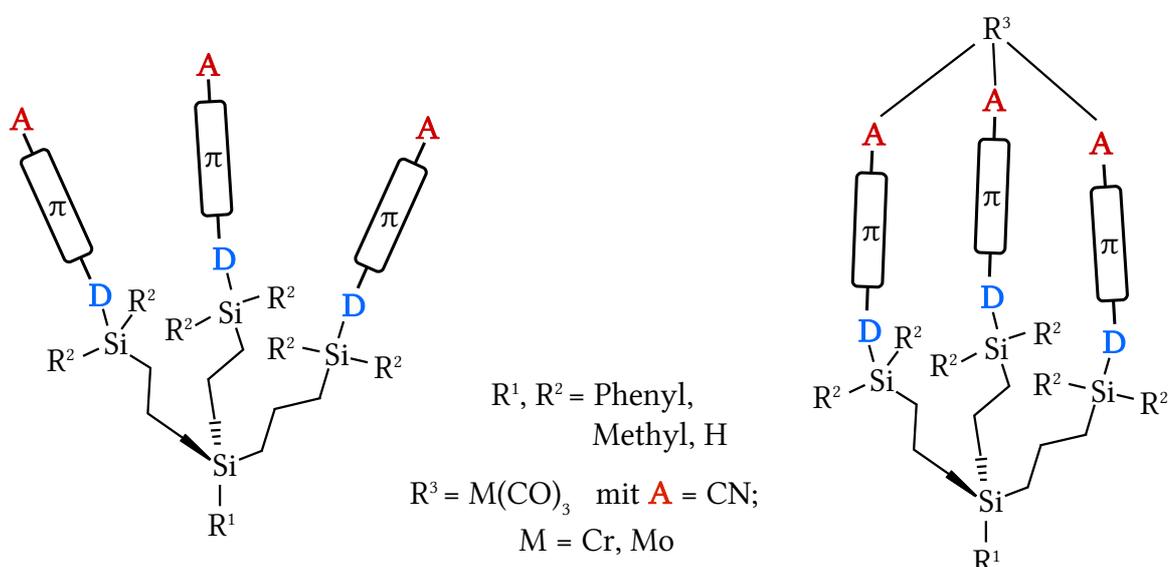


Abbildung 2.19: Prinzip der Dendrimere mit Vorzugsausrichtung unter Verwendung von Silizium als Basis. Die aufgerichtete Anordnung der Chromophorenstränge soll durch Verwendung eines Phenylrestes anstelle von R^1 erreicht werden. Durch die Überkappung dieser Dendrimere (rechte Struktur) wäre wegen der geringeren Zahl der Freiheitsgrade mit einer weiteren Verstärkung der nichtlinearen optischen Eigenschaften zu rechnen.

2.4 Messung der nichtlinearen optischen Eigenschaften

2.4.1 Kurtz-Perry-Pulvermethode

Die Kurtz-Perry-Pulvermethode ist eine Messmethode, die eine Abschätzung nichtlinearer Suszeptibilität von Materialien gestattet und die Frage klären kann, ob es möglich ist, diese durch Phasenanpassung technisch auch nutzbar zu machen, auch die Unterscheidung verschiedener Tensorkomponenten ist bei Wahl eines geeigneten Ver-

suchsaufbaus möglich.^[93]

Hierzu wird ein Pulver von Kristalliten der zu untersuchenden Substanz mit Laserpulsen bestrahlt und die Intensität der frequenzverdoppelten Strahlung gemessen. Diese Methode ermöglicht nur eine Messgenauigkeit von ca. 25 %, da Dispersionseffekte vernachlässigt werden und eine einheitliche Größe der Kristallite angenommen wird, die zufällig orientiert sowie dichtest gepackt, ohne eingeschlossene Hohlräume sein sollen. Voraussetzung für eine erfolgreiche Messung ist, dass die Substanz in einer chiralen Raumgruppe kristallisiert.

2.4.2 Z-Scan

Wegen des einfach zu realisierenden Versuchsaufbaus ist die Z-Scan-Technik heute eine weit verbreitete Methode zur Charakterisierung optischer Nichtlinearität.^[94] Erfasst werden hier allerdings nur Nichtlinearitäten geradzahliger Ordnung. In der zu messenden Probe, die als Lösung^[95] oder auch als Reinstoff in Form eines Filmes vorliegen kann, kommt es, sofern Laserstrahlen mit idealem Gauss-Profil verwendet werden, zu einer ortsabhängigen Änderung des Brechungsindex. Die Probe wirkt somit als Linse und das mehr oder weniger fokussierte Licht trifft, nach Passage einer Lochblende auf einen Photodetektor. Wird die Entfernung der Probe zur Photodiode variiert, also eine Translation in „z-Richtung“ durchgeführt, kommt es zu einer Änderung der Lichtintensität, die mit dem nichtlinearen Brechungsindex im Zusammenhang steht. Es ist auch möglich, das Vorzeichen des nichtlinearen Brechungsindex sowie die nichtlineare Absorption zu bestimmen. Die Methode stellt hohe Anforderungen an die Qualität des Lasers und die Gleichförmigkeit der Probe, die deshalb auch die Hauptfehlerquellen darstellen. Der Fehler kann durch paralleles Messen einer Referenzsubstanz minimiert werden.

2.4.3 Electric field induced second harmonic generation (EFISHG)

Bei der Untersuchung von Substanzen in Lösung hinsichtlich ihrer nichtlinearen optischen Eigenschaften ungeradzahliger Ordnung tritt das Problem auf, dass diese zufällig orientiert sind und dadurch im Mittel Zentrosymmetrie aufweisen. Diese Zentrosymme-

trie wird bei der EFISHG-Methode gebrochen, indem ein gleichförmiges, elektrisches Feld angelegt wird.^[96] Die Chromophore richten sich, sofern es sich um eindimensionale dipolare Systeme handelt, in Richtung des Feldes aus. Die gemessene Intensität der frequenzverdoppelten Strahlung besitzt allerdings, da keine Phasenanpassung erreicht wird, eine periodische Abhängigkeit von der Weglänge des Laserstrahls durch die Messzelle. Man variiert deshalb diese Weglänge, indem eine Messzelle in Keil-Form gewählt wird, die orthogonal zur Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls verschoben werden kann und registriert dann die als Maker-Fringe-Muster bekannte Intensitätsverteilung. Da es sich bei der EFISHG-Methode um einen nichtlinearen Prozess zweiter Ordnung handelt, erhält man als Messgröße, die aus dem Maker-Fringe-Muster bestimmt werden kann, die effektive zweite Hyperpolarisierbarkeit (γ_X'), die jedoch proportional zum Produkt aus der Hyperpolarisierbarkeit (β_X) und molekularem Dipolmoment μ ist (Gleichung 2.18). Es spielen nur diejenigen Tensorkomponenten eine Rolle, die Anteile in Richtung (X) des anliegenden elektrischen Feldes haben, bei linearen organischen D- π -A Systemen ist das fast ausschließlich die Komponente in Richtung des Dipols (β_{XXX}).

$$\gamma_X' = \frac{3}{2} \gamma_X + \frac{1}{2} \cdot \frac{\mu \beta_X}{5kT} \quad 2.18$$

Der Ausdruck für die effektive zweite Hyperpolarisierbarkeit (γ_X'), die als Messergebnis bei EFISHG-Experimenten erhalten wird. Der Beitrag der zweiten Hyperpolarisierbarkeit (γ_X) liegt in der Regel bei unter 10 % und wird normalerweise unter Hinnahme eines geringfügig zu großen Wertes für die erste Hyperpolarisierbarkeit (β_X) ignoriert. k bezeichnet die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur.

Die Messung erfolgt in Bezug auf eine Referenz mit bekannter zweiter Hyperpolarisierbarkeit und für verschiedene Konzentrationen. Durch Extrapolation auf den Konzentrationswert Null können Einflüsse wie zum Beispiel intermolekulare Wechselwirkungen ausgeblendet werden.

In einer „Pump-Probe“ Versuchsanordnung aus zwei Lasern, von denen einer auf die Wellenlänge eines angeregten Zustandes eingestellt ist, kann auch die Hyperpolarisierbarkeiten von Molekülen im angeregten Zustand erfasst werden, eine derartige Messung wird als zeitabhängige EFISHG-Messung (TD-EFISHG) bezeichnet.^[97]

Ionische Substanzen sowie auch multipolare NLO-Chromophore mit verschwindendem Dipolmoment im Grundzustand sind für Messungen mit der beschriebenen EFISHG-Me-

thode nicht geeignet, es existiert aber eine Beschreibung für eine multipolare EFISH-G-Variante (MEFISHG), durch die die Messung der letztgenannten NLO-Chromophore möglicherweise realisiert werden könnte.^[98]

2.4.4 Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS)

Mit der Methode der Hyper-Rayleigh-Streuung steht eine weitere Möglichkeit zur Messung nichtlinearen optischen Verhaltens in Lösung zur Verfügung. Hier wird ausgenutzt, dass auf molekularer Ebene innerhalb kurzer Zeiträume die Zentrosymmetrie gebrochen ist. Als Ergebnis hiervon tritt bei Einstrahlung mit einem Laser inkohärente Streustrahlung mit doppelter Frequenz auf, die zwar sehr schwach ist und daher besonders empfindliche Geräte zur Messung erfordert,^[99] die aber direkt aus der ersten Hyperpolarisierbarkeit resultiert und deshalb als direktes Maß für diese verwendet werden kann. Da hier, im Gegensatz zur EFISHG-Methode kein statisches elektrisches Feld angelegt wird, ist die HRS für alle Substanzen anwendbar, die in irgendeinem Lösungsmittel löslich sind, also auch ionische Verbindungen und solche, die kein permanentes Dipolmoment im Grundzustand aufweisen. Es tragen alle vorhandenen Tensorkomponenten zur gemessenen Strahlungsintensität bei, nicht nur diejenigen mit Vektorelementen in Richtung der molekularen Dipolachse. Problematisch ist allerdings der Umstand, dass die Streulichtintensität in vierter Potenz von der Wellenlänge abhängig ist ($I_{\text{HRS}} \propto \omega^4$), da Messungen im Bereich größerer Wellenlängen Störungen vermeiden können, die aus Mehrphotonenabsorptionen resultieren. Als bester Kompromiss hat sich der Wellenlängenbereich zwischen 1500 und 1000 nm für die Verwendung in HRS-Experimenten erwiesen.^[100]

Ein typischer Versuchsaufbau, wie er zur Messung der Hyper-Rayleigh-Streuung verwendet werden kann, ist in Abbildung 2.20 gezeigt.

Bei der Auswahl des Lasers ist eine möglichst große optische Stabilität über lange Zeiträume bei gleichzeitig hohen Ausgangsleistungen ein entscheidendes Kriterium, welches von Neodym dotierten Yttrium Aluminium Granat Lasern (Nd:YAG) gut erfüllt wird.^[101] Typischerweise arbeitet man hier mit Strahlung mit einer Wellenlänge von

532 nm, die mit Hilfe eines optisch parametrischen Oszillators auf 1500 nm eingestellt werden kann.^[100] Mit Hilfe einer Anordnung aus drehbarer Verzögerungsplatte ($\lambda/2$ -Platte) und Polarisationsprisma, die als drehbarer Polarisationsfilter wirken, kann die Intensität der Strahlung variiert und durch eine Photodiode gemessen werden.^[99]

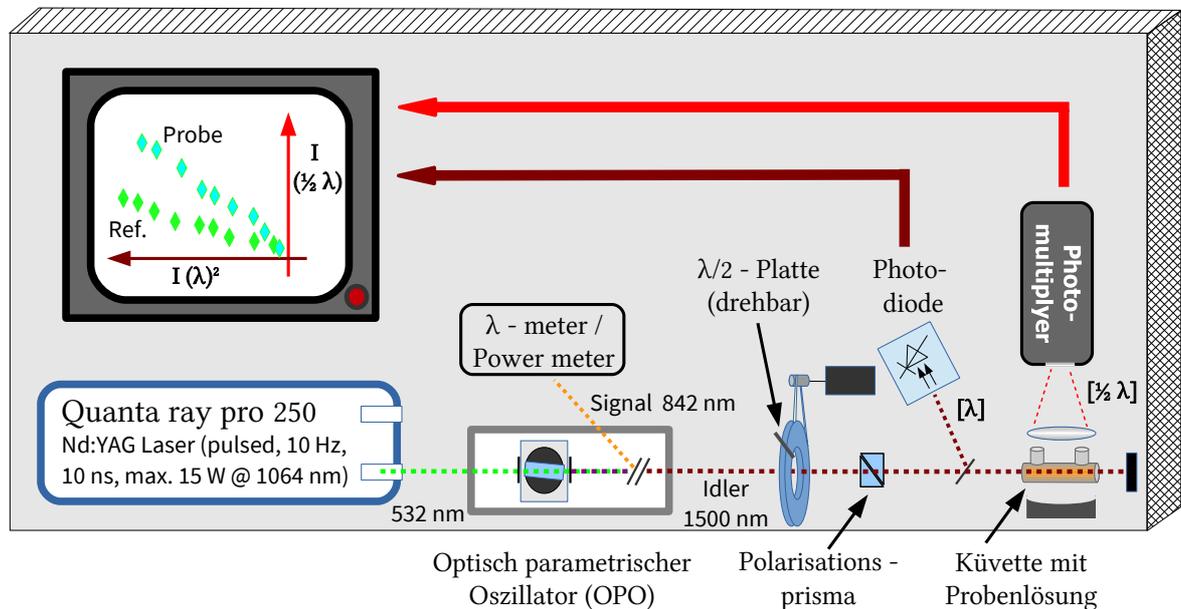


Abbildung 2.20: Skizze eines typischen Versuchsaufbaus zur Messung von Hyper-Rayleigh-Streuung. Mit Hilfe eines Optisch parametrischen Oszillators kann die frequenzverdoppelte Strahlung eines Nd:YAG Lasers genutzt werden, um eine Wellenlänge von 1500 nm (nahes Infrarot) einzustellen (Idler). Man erhält außerdem die als „Signal“ bezeichnete Strahlung, deren Wellenlänge von derjenigen der Idler-Strahlung abhängig ist und deshalb zur indirekten Messung der Wellenlänge herangezogen werden kann, sofern diese experimentell besser zugänglich ist sowie auch zur Messung der Laserleistung.

Die Lösung mit der Probe befindet sich in einer Küvette zwischen einem Hohlspiegel und einer Sammellinse, die das gestreute Licht zur Detektion der frequenzverdoppelten Strahlung ($\frac{1}{2} \lambda$) auf einen Photomultiplier fokussiert. Das elektrische Signal zur Steuerung von Photodiode und Photomultiplier liefert ein Boxcar Averager, der ein pulssynchrones Signal vom Laser erhält und die Einstellung der Dauer sowie des zeitlichen Versatzes des Messfensters (gate) ermöglicht. Per Computer erfolgt die Steuerung eines Schrittmotors mit dem die Verzögerungsplatte gedreht wird und die Aufzeichnung der Signale von Photodiode ($I(\lambda)$) und Photomultiplier ($I(\frac{1}{2} \lambda)$). Sofern der Photomultiplier tatsächlich Licht aus der Hyper-Rayleigh-Streuung aufzeichnet, sollte sich bei Auftragung dieser Intensität gegen die quadrierte Intensität der einfallenden Laserstrahlung

eine Gerade ergeben. Der für den Fall, dass intermolekulare Wechselwirkungen vernachlässigbar sind und daher keine nennenswerten Anteile an kohärentem Licht auftreten, gültige mathematische Zusammenhang ist in Gleichung 2.19 wiedergegeben.

$$I(\frac{1}{2}\lambda) = \frac{16\pi^5}{c\lambda^4 r^2} N \cdot f^4(\lambda) f^2(\frac{1}{2}\lambda) \cdot \beta_{HRS}^2 \cdot I^2(\lambda) \quad 2.19$$

Die Abhängigkeit der Intensität der frequenzverdoppelten Streustrahlung ($I(\frac{1}{2}\lambda)$) von der Intensität des einfallenden Laserlichtes ($I(\lambda)$). In dieser Gleichung ist c die Lichtgeschwindigkeit, r der Abstand zu den Streuzentren und N die Teilchendichte. Die Faktoren $f(\lambda)$ und $f(\frac{1}{2}\lambda)$ sind Korrekturterme für die in unmittelbarer Molekülumgebung variierenden Feldstärken. Die Hyperpolarisierbarkeit (β_{HRS}) ist ein über alle Molekülorientierungen gemittelter Wert, dessen Beziehung zu einzelnen Tensorkomponenten abhängig von der Molekülgeometrie ist.

Die Konstanten sowie diejenigen Faktoren, die spezifisch sind für die verwendete Anlage und die nur schwer oder gar nicht bestimmbar sind, wie zum Beispiel die Effizienz der Photonendetektion durch den Photomultiplier fasst man in der gerätespezifischen Konstanten (G) zusammen, deren Kenntnis nicht erforderlich ist, wenn die Messung als Konzentrationsreihe durchgeführt und zum Vergleich mit einer Referenzsubstanz mit bekannter nichtlinear optischen Aktivität wiederholt wird. Der Wert für die Hyperpolarisierbarkeit kann dann durch Vergleich der beiden Steigungen (Q) ermittelt werden.

$$\frac{I(\frac{1}{2}\lambda)}{I^2(\lambda)} = Q = G \cdot \beta_{HRS}^2 \cdot N \quad 2.20a \quad \frac{Q_X}{Q_{ref}} = \frac{(\beta_{HRS}^2)_X}{(\beta_{HRS}^2)_{ref}} \quad 2.20b$$

Der Zusammenhang zwischen den gemessenen Lichtintensitäten und der Hyperpolarisierbarkeit mit der gerätespezifischen Konstanten G (2.20a). Es müssen Messungen mit verschiedenen Konzentrationen (N) der zu untersuchenden Substanz (X) und einer Referenzsubstanz (ref) unter identischen Bedingungen erfolgen um ohne Kenntnis der gerätespezifischen Konstante die Hyperpolarisierbarkeit zu bestimmen (2.20b). Die Methode ist nur anwendbar, wenn die nichtlinear optische Aktivität des Lösungsmittels vernachlässigbar klein ist. Ist dies nicht der Fall, kann auch das Lösungsmittel als interner Standard benutzt werden, eine zweite Messreihe mit einer Vergleichssubstanz wäre dann nicht nötig.

Zur Verringerung störender Effekte, zum Beispiel die normale, nicht frequenzverdoppelte Streustrahlung, befindet sich vor dem Photomultiplier ein Interferenzfilter, der nur die Strahlung der gewünschten Wellenlänge durchlässt. Durch Vergleichsmessung unter Austausch des Interferenzfilters durch einen solchen, der für eine geringfügig andere Wellenlänge durchlässig ist, ist es möglich zu unterscheiden, ob wirklich Hyper-Rayleigh-Strahlung oder Fluoreszenzstrahlung gemessen wurde, da Fluoreszenzstrahlung

keine diskrete Wellenlänge hat und deshalb im Gegensatz zur Hyper-Rayleigh-Strahlung auch bei abweichender Wellenlänge noch zu detektieren ist.

Eine Messung der Hyper-Rayleigh-Streuung in Gegenwart von Mehrphotonenfluoreszenz ist möglich, wenn ein Titan-Saphir Laser anstelle des Nd:YAG Lasers verwendet wird, der sowohl eine größere Pulsfrequenz als auch eine kürzere Pulslänge realisieren kann.^[102] Die Verwendung eines solchen Laser bringt auch den Vorteil mit sich, dass bei kurzen Laserpulsen trotz hoher Energie der Einzelpulse die zeitlich gemittelte Energie gering ist. Dies führt wiederum dazu, dass die Gefahr der Zersetzung der Probe auf Grund der Laserstrahlung verringert ist. Allerdings ist zur Gewährleistung gleichbleibend hoher Pulsqualität noch ein System zur Korrektur der Resonatorlänge erforderlich, da bei dem Kerr-lense modelocking nicht immer exakt der gleiche nichtlineare Brechungsindex erzeugt wird, was einer Änderung der optischen Weglänge gleichkommt. Da ein Photomultiplier nicht in der Lage ist, Femtosekundensignale zeitaufgelöst zu detektieren, benutzt man einen akustooptischen Modulator zur Markierung des Signals mittels Amplitudenmodulation. Bedingt durch die endliche Lebensdauer der fluoreszierenden Energiezustände, weist das hieraus resultierende Signal gegenüber dem HRS-Signal eine Phasenverschiebung auf, die im Idealfall durch Kreuzkorrelation mit dem niederfrequenten Modulationssignal demoduliert und somit nach der Detektion aus dem Gesamtsignal herausgefiltert werden kann.

Ist die Fluoreszenzlebensdauer sehr kurz, tritt das Problem auf, dass auch die Phasenverschiebung des Fluoreszenzsignals gegenüber dem HRS-Signal nur sehr gering ist. In diesem Fall ist neben der Verwendung besonderer Demodulationstechniken die genaue Kenntnis der Fluoreszenzlebensdauer erforderlich. Es kann außerdem vorkommen, dass bei mehreren Fluoreszenzübergängen mit unterschiedlichen Lebensdauern oder bei sehr starker Mehrphotonenfluoreszenz bei gleichzeitig schwacher nichtlinear optischer Aktivität das HRS-Signal nicht mehr identifiziert werden kann.

2.5 Quantenmechanische Methoden zur Berechnung von nichtlinearen optischen Eigenschaften

2.5.1 Grundlagen zur Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Die für die Vorhersage chemischer und physikalischer Eigenschaften wichtige Beschreibung der molekularen Verteilung von Elektronen erfordert die Lösung der Schrödinger-Gleichung (Gleichung 2.21), die jedoch außer für das Wasserstoffatom oder atomaren Kationen mit einem Elektron nur näherungsweise möglich ist.^[103]

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad 2.21$$

Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung in Diracscher Notation zur Bestimmung der Eigenfunktionen (Ψ) und der dazugehörigen Energieeigenwerte (E). Der Hamilton-Operator (\hat{H}) definiert das Potenzial sowie die kinetische Energie.

Hierzu nimmt man an, dass die Bewegung der im Vergleich sehr massiven Atomkerne für die Beschreibung der Elektronen vernachlässigt werden und man sich deshalb auf die statischen Coulomb-Wechselwirkungen in dem Ausdruck für die potenzielle Energie beschränken kann. Hinzu kommt die als LCAO-Näherung bekannte Annahme, dass die Molekülorbitalwellenfunktionen als Linearkombinationen der atomaren Wellenfunktionen ausgedrückt werden können.^[104] Die Gesamtwellenfunktion für alle Elektronen kann als Produkt der Molekülorbitalwellenfunktionen der einzelnen Elektronen ausgedrückt werden. Indem man dieses Produkt als Determinante schreibt, erreicht man, dass zum einen die Bedingung der Ununterscheidbarkeit der Elektronen sowie zum anderen die Antisymmetrie bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen nach dem Pauli-Prinzip Berücksichtigung findet.

Mittels Variationsrechnung kann die beste Wellenfunktion als diejenige, die den kleinsten Energieeigenwert liefert, gefunden werden. Für den Hamilton-Operator führt man noch die zusätzliche Näherung ein, dass das elektrostatische Potenzial, das die Elektronen aufeinander ausüben, als zeitlich gemitteltes einheitliches Potenzial angesehen wird und erhält dann aus der Schrödinger-Gleichung die als Hartree-Fock-Gleichung bekannte Bestimmungsgleichung für die Energieeigenwerte.

$$\begin{aligned}
 & \left(\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i}}_{\text{kin. Energie Operator } \mathbf{h}} + \underbrace{\sum_{l=1; l \neq m}^N \int \frac{e^2 \phi_l^*(j) \phi_l(j)}{r_{ij}} dr_j d\sigma_j}_{\text{Coulomb - Operator } \mathbf{J}} \right) \phi_m(i) \\
 & - \left(\sum_{l=1; l \neq m}^N \int \frac{e^2 \phi_l^*(j) \phi_m(j)}{r_{ij}} dr_j d\sigma_j \right) \phi_l(i) = \varepsilon_m \phi_m(i) \\
 & \qquad \qquad \qquad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{Austausch - Operator } \mathbf{K}}
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

Die ausführliche Hartree-Fock-Gleichung mit den Einelektronenwellenfunktionen ϕ_l , bzw. ϕ_m , mit den Integrationsvariablen i und j . Das einzelne Integralzeichen steht eigentlich für vier Integrale, da über alle drei Raumkoordinaten und eine Spinkoordinate integriert wird. Für kürzere Schreibweisen finden die Buchstaben für den kinetischen Energieoperator, Coulomb-Operator und Austausch-Operator, wie im Formelbild gezeigt, Verwendung. Die drei Operatoren heißen als zusammengefasster Ausdruck „Fock-Operator (\mathbf{F})“.^[104] Die Lagrange-Multiplikatoren (ε) entsprechen den Energieeigenwerten der Orbitale.

Wegen der Berücksichtigung der Wechselwirkung, die die Elektronen untereinander ausüben, kann die Gesamtenergie des Systems nicht als Summe der Orbitalenergien ausgedrückt werden, sondern erfordert in der Berechnung wiederum die Berücksichtigung von Coulomb- und Austauschwechselwirkung. Bedingt durch die Benutzung des Variationsprinzips ist diese Energie immer größer als die tatsächliche Energie. Diese Differenz zwischen tatsächlicher Energie und dem Ergebnis einer Hartree-Fock-Rechnung heißt Korrelationsenergie. Schreibt man dann die Molekülorbitale gemäß der LCAO-Näherung als Linearkombination der Atomorbitale (2.23a) erhält man die Roothaan-Hall-Gleichung (2.23 d).^[105] Diese einzelnen Atomorbitale selbst werden wiederum – aus Gründen der effizienteren Berechnung – als Linearkombination mehrerer Funktionen geschrieben. Man nähert so eine schwer zu integrierende Funktion mit mehreren leicht zu integrierenden Funktionen an, was mathematisch einem Wechsel der Vektorbasis im Hilbertraum^[106] entspricht.

Es handelt sich bei der Roothaan-Hall-Gleichung um eine Gleichung in Matrixdarstellung, entsprechend sind die Linearkombinationskoeffizienten c_{mq} Elemente der Koeffizientenmatrix, $f_{\mu\nu}$ sind Elemente der Fockmatrix. Bedingt durch den Umstand, dass die Basisfunktionen (2.23 b) nicht notwendigerweise orthogonal sind, tritt die Überlappungsmatrix mit den Elementen $s_{\mu\nu}$ auf. Die Linearkombinationskoeffizienten sind diejenigen Parameter, die bei den Iterationsrechnungen variiert werden.^[104]

Auf Grundlage des ersten Hohenberg-Kohn-Theorems, das besagt, dass nicht nur die Wellenfunktion, sondern auch die Elektronendichteverteilung eine geeignete Größe darstellt, um den Grundzustand eines Mehrteilchensystems eindeutig zu charakterisieren, konnte ein zur Hartree-Fock-Gleichung analoger Formalismus zur iterativen Minimierung der Energie aufgestellt werden.^[107]

Molekülorbitale	Basisfunktionen	Gauss – Funktionen (GTO)	
$\phi_m = \sum_{\mu=1}^M c_{m\mu} \chi_{\mu}$	$\chi_{\mu} = \sum_{\rho=1}^L c_{\rho\mu} \text{GTO}_{\rho}$	$\text{GTO}_{\rho} = N x^u y^v z^w \cdot e^{-\zeta r^2}$	2.23 a - c
Roothaan Hall – Gleichung:	$\sum_{\mu=1}^M c_{m\mu} \underbrace{\int dr_i \chi_{\nu}^* \mathbf{F} \chi_{\mu}}_{\mathbf{f}_{\mu\nu}} = \epsilon_m \sum_{\mu=1}^M c_{m\mu} \underbrace{\int dr_i \chi_{\nu}^* \chi_{\mu}}_{\mathbf{S}_{\mu\nu}}$		2.23 d

Die zur Beschreibung der Orbitale eigentlich besser geeigneten Slater-Funktionen (proportional zu $e^{-\zeta r}$) werden zumindest bei ab-initio-Methoden, die Berechnungen komplizierter Integrale erfordern, durch Linearkombinationen von Gauss-Funktionen (2.23c) wegen ihrer leichteren Integrierbarkeit angenähert. Dabei unterscheidet man Linearkombinationen mit festgelegtem Entwicklungskoeffizient ($c_{\rho\mu}$), die kontrahierte Gaussfunktionen heißen und solche mit variablem Entwicklungskoeffizient. Eine einzelne Gaussfunktion heißt primitive Gaussfunktion. Man spricht von split-valence-Basissätzen, wenn für die Beschreibung von Rumpf- und Valenzorbitalen eine unterschiedliche Anzahl von Funktionen verwendet wird. Je nach dem, ob die doppelte, dreifache, n-fache Menge an Basisfunktionen verwendet wird, spricht man von double-, triple-, n- Zeta Basissätzen. In unterschiedlichem Ausmaß spiegeln sich diese Aspekte in der Benennung der Basissätze wieder. So ist zum Beispiel der Basissatz 3-21G ein double zeta split valence Basissatz mit einer aus drei Gaussfunktionen zusammengesetzten kontrahierten Gaussfunktion für die Rumpfelektronen und einer Linearkombination von zwei Gaussfunktionen sowie zusätzlich einer primitiven Gaussfunktion für die Valenzorbitale. Die Exponenten u, v, w legen die Art des Orbitals (s, p, d, f , usw.) fest, ζ beschreibt die räumliche Abhängigkeit. Orbitale mit sehr kleinem ζ heißen diffuse Funktionen, zusätzlich beigemischte Orbitale mit höherer Quantenzahl heißen Polarisationsfunktionen.

Dieser als Kohn-Sham-Gleichung (2.24 a) bekannte Ausdruck enthält Ein-Elektronen-Wellenfunktionen, die wie im Falle des Roothaan-Hall-Formalismus, als Linearkombinationen von Gauss-Funktionen angenähert werden. Die Ausdrücke für die unterschiedlichen Beiträge zur Energie, die in Bezug auf die Elektronendichte zu formulieren sind, und als Funktionale der Elektronendichte zu bezeichnen sind, entstammen mit Ausnahme der Austausch- und Korrelationsenergie, dem Modell nicht interagierender Teilchen mit gemitteltem Kern-, beziehungsweise Coulombpotenzial. Der Fehler, der hierdurch gemacht wird, findet auch Berücksichtigung in dem Ausdruck für die weiter-

hin unbekanntem Energiebeiträge. Das Auffinden einer geeigneten Näherung für dieses Funktional (E_{XC}) ist ein zentrales Anliegen der Dichtefunktionaltheorie. Hier gibt es inzwischen eine große Vielfalt verschiedener Ansätze, wobei sich insbesondere hybride Funktionale (E_{XC}^{hyb}) durchgesetzt haben, die sich additiv aus verschiedenen Beiträgen zusammensetzen (2.24 c).^[108] Als wichtige Beispiele solcher Beiträge sind zu nennen:^[104]

- Local density approximation, E_{XC}^{LDA} : Es handelt sich hierbei um eine Klasse von Energiefunktionalen, die auf dem Wert der Elektronendichte an einem bestimmten Raumpunkt, nach Modell des einheitlichen Elektronengases beruht.
- Generalized gradient approximation, E_{XC}^{GGA} : Solche Energiefunktionale berücksichtigen auch die Änderung der Elektronendichte am Raumpunkt und ermöglichen so die Erfassung der normalerweise stark ausgeprägten Inhomogenität der Elektronenverteilung in Molekülen. Das bei Übergangsmetallverbindungen mitunter verwendete BP86 Funktional ist ein Beispiel für ein nur aus GGA-Beiträgen zusammengesetztes Funktional.^[104]

Darüber hinaus ist bei zusammengesetzten Funktionalen auch die anteilige Einbeziehung der Austauschenergie aus dem Hartree-Fock Formalismus (E_X^{HF}) verbreitet.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_{a=1}^K \frac{Z_a e^2}{r_{ai}} + \sum_{l=1, l \neq k}^K \int \frac{e^2 \phi_l^*(j) \phi_l(j)}{r_{ij}} dr_j + \boxed{V_{XC}(j)} \right) \phi_k(i) = \epsilon_k \phi_k(i) \quad 2.24 \text{ a}$$

$$V_{XC}(j) = \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad E_{XC}^{hyb} = a E_X^{HF} + (1-a) E_C^{GGA} \quad 2.24 \text{ b, c}$$

Die Kohn-Sham-Gleichung mit dem Potenzial V_{XC} , das als erste Ableitung des Energiefunktionals E_{XC} nach der Elektronendichte (2.24b) ausgedrückt wird und alle unbekanntem Energiebeiträge enthält. Hiervon abgesehen stellt diese Gleichung einen exakten Formalismus dar und im Unterschied zur Hartree-Fock-Rechnung ist auch die Korrelationsenergie implizit berücksichtigt. Gleichung 2.24 c zeigt beispielhaft eine einfache Möglichkeit der additiven Zusammensetzung hybrider Funktionale. Die Parameter zur Gewichtung der Anteile (a) werden durch Vergleich mit sehr genauen Rechnungen oder experimentellen Daten ermittelt. Die in der Literatur geläufigen Bezeichnungen dieser Funktionale orientieren sich häufig an den Namen der Urheber und der Jahreszahl der Publikation. Beispiele für häufig verwendete, etablierte hybride Funktionale sind B3LYP,^[108] BHhLYP,^[109] PBE0,^[110] B3PW91.^[111]

2.5.2 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TDDFT)

Die Wechselwirkung von Molekülen durch Licht geht einher mit der Besetzung höherer, realer oder virtueller Energieniveaus durch Elektronen, die sich auf die Gesamtverteilung der Elektronen, beziehungsweise auf die Elektronendichte in eindeutiger Weise auswirken sollte. Dies ist die Aussage des Runge-Gross-Theorems^[112] und setzt in den Rechnungen entsprechend ein zusätzliches externes Potenzial an, das, wie im Falle von Licht, zeitlich variabel ist oder, sofern die Auswirkung eines statischen elektrischen Feldes diskutiert werden soll, konstant. Solange die Stärke des äußeren Feldes klein ist gegenüber atomaren Feldstärken kann die Störungstheorie bei einer solchen Problemstellung verwendet werden. Die auf das System einwirkende Gesamtenergie wird dann als Potenzreihe geschrieben (Gleichung 2.25) und die auftretenden Ableitungen der Energie nach der Feldstärke können entweder numerisch im Rahmen der finite-field-Methode oder analytisch im Rahmen der aufwändigeren, allerdings weniger fehleranfälligen, gekoppelt gestörten Kohn-Sham-Gleichung berechnet werden.^[104] Da die Basissätze sich beim Differenzieren nicht verändern, ist die Benutzung flexibler Basissätze von Vorteil,^[113] also solcher, die zusätzlich Polarisationsfunktionen enthalten.

$$\begin{aligned}
 E(\mathbf{t}; t) = E(0) + \sum_i \left(\frac{\delta E}{\delta \mathbf{t}_i} \right)_0 \mathbf{t}_i \\
 + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\delta^2 E}{\delta \mathbf{t}_i \delta \mathbf{t}_j} \right)_0 \mathbf{t}_i \mathbf{t}_j}_{\text{Polarisierbarkeit } \alpha} + \underbrace{\frac{1}{6} \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\delta^3 E}{\delta \mathbf{t}_i \delta \mathbf{t}_j \delta \mathbf{t}_k} \right)_0 \mathbf{t}_i \mathbf{t}_j \mathbf{t}_k}_{\text{1. Hyperpolarisierbarkeit } \beta} + \dots
 \end{aligned} \quad 2.25$$

Die zeitabhängige Energie eines Mehrelektronensystems unter dem Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes, für das hier abweichend das Formelzeichen „ \mathbf{t} “ verwendet wurde, damit eine deutliche Unterscheidung von der Energie, für die ebenfalls das Formelzeichen „ E “ üblich ist, gewährleistet ist. Es handelt sich, wegen der drei Koordinatenkomponenten des Raumes (x, y, z) um eine Taylorreihenentwicklung in drei Dimensionen, durch die Polarisierbarkeit und die analogen, höheren harmonischen Größen, die n -ten Hyperpolarisierbarkeiten, zugänglich sind.

Es macht sich die von der Realität abweichende Form der verwendeten Gaussfunktionen insofern bemerkbar, als dass diese bei großen Entfernungen zu schnell abfallen. Hieraus resultiert wiederum ein zu schwaches Kernpotenzial und somit auch eine zu hohe Energie für das HOMO, was dazu führt, dass die berechneten Werte für die Polarisierbarkei-

ten und die entsprechenden nichtlinearen Größen höherer Ordnung zu groß sind. Dieser Fehler ist umso größer, je größer der Raumbereich ist, der von der Elektronendichteveränderung durch einen optischen Übergang betroffen ist. Für die in der nichtlinearen Optik wichtigen donor- akzeptorsubstituierten konjugierten Systeme sollte dies also in besonderem Maße zutreffen. Abhilfe schafft hier die Verwendung zusätzlicher diffuser Funktionen, die wegen des sehr kleinen Exponenten mit zunehmender Entfernung langsamer abfallen.^[104] Zusätzlich besteht auch die Möglichkeit besondere Energiefunktionale zu benutzen, die speziell für die korrekte Erfassung von Wechselwirkungen über große Raumbereiche entwickelt wurden.^[109]

2.5.3 Semiempirische Methoden

Die sogenannten *ab-initio*-Methoden, zu denen die oben vorgestellte Hartree-Fock-Methode und die Dichtefunktionaltheorie gezählt werden,^[106] stellen derart hohe Anforderungen an die Rechenleistungen von Computersystemen, dass solche Rechnungen insbesondere in den 1970er und 1980er Jahren auch für einfache organische Moleküle kaum realistisch waren.^[114] Es sind deshalb Methoden entwickelt worden, bei denen die grundlegende Hartree-Fock-Gleichung drastische Vereinfachungen erfuhr. Diese Vereinfachungen betreffen:

- die Anzahl der Basisfunktionen: Es werden nur die Valenzorbitale in den Rechnungen berücksichtigt, für die inneren Elektronen wird ein effektives Kernpotential (ECP) angesetzt, die Valenzorbitale werden aus einzelnen Slater-Funktionen gebildet.
- Die Integrale der Coulomb- und Austauschwechselwirkung in der Hartree-Fock-Gleichung: Indem die Annahme getroffen wird, dass das Produkt zweier Basisfunktionen, die an verschiedenen Zentren lokalisiert sind, sich aber auf das gleiche Elektron beziehen, verschwindet, erreicht man, dass alle Drei- und Vierzentrenintegrale verschwinden und dass die Überlappungsmatrix in die Einheitsmatrix überführt wird. Dieser Ansatz heißt „zero differential overlap“ (ZDO).

Die Kompensation der Abweichungen von experimentellen Daten, die bei derart drasti-

schen Vereinfachungen solcher Rechnungen auftreten, erfolgt dadurch, dass anstelle der exakten Berechnung der verbliebenen Integrale eine als Parametrisierung bezeichnete Methode benutzt wird, in der diese Integrale gegen experimentell zugängliche Größen oder solche Größen, die aus genauen *ab-initio*-Berechnungen an sehr einfachen Molekülen erhalten werden können, kalibriert werden. Die semiempirischen Methoden unterscheiden sich zum einen durch die Art der Parametrisierung sowie zum anderen darin, wie konsequent die ZDO-Näherung umgesetzt wird. So existieren neben der CNDO (complet neglect of differential overlap)-Methode, bei der die ZDO-Näherung streng eingehalten wird, auch solche Methoden, bei denen differenzielle Überlappungen zum Teil berücksichtigt werden, beispielsweise bei Atomorbitalen, die sich am gleichen Zentrum befinden, was wichtig ist, wenn zwischen Triplett- und Singulettzuständen unterschieden werden soll. MNDO^[115] (modified neglect of differential overlap) und INDO^[116] (intermediate neglect of differential overlap) sind Beispiele für solche Methoden. Dieses teilweise Berücksichtigen von Integralen hat zur Folge, dass diese semiempirischen Methoden auch nur für bestimmte Anwendungen optimiert werden können, die Methoden AM1,^[117] und PM3,^[118] die Weiterentwicklungen der MNDO-Methode sind, eignen sich zur Berechnung von Molekülgeometrien und werden heute noch bei sehr großen, komplizierten Molekülen verwendet^[92] oder zur Vorbereitung einer anschließenden *ab-initio*-Berechnung.^[119] Demgegenüber gibt es Methoden, die sich zwar zur Berechnung von UV/Vis-Spektren eignen, aber bei der Berechnung von Molekülgeometrien schlechte Ergebnisse liefern. Als Beispiel für eine solche Methode ist ZINDO^[120] zu nennen, eine Weiterentwicklung der INDO-Methode, die auch für einige Übergangsmetalle verwendet werden kann. Neben den Übergangsenergien liefert diese Methode alle Größen, die benötigt werden um mit Hilfe des Zwei-Niveau-Modells die Hyperpolarisierbarkeit zu berechnen. In dem Unix-Programm, das im Zuge der Entwicklung dieser Methode geschrieben wurde,^[121] war die Berechnung der Hyperpolarisierbarkeit auf Basis der „sum over states“ Näherung,^[120] einer Verallgemeinerung des Zwei-Niveau-Modells, direkt implementiert und war lange Zeit eine Standard-Methode zur Vorhersage von nichtlinear optischer Aktivität.

Die Qualität dieser semiempirischen Berechnungen kann, insbesondere wenn gut opti-

mierte Molekülstrukturen vorliegen, durchaus vergleichbar sein mit derjenigen der *ab-initio*-Methoden oder diese sogar übertreffen,^[122] allerdings nur solange eine Ähnlichkeit mit denjenigen Molekülen vorhanden ist, für die sie parametrisiert worden sind.^[114] Insbesondere bei konzeptionell neuartigen Verbindungen sind falsche Ergebnisse für UV-Vis Absorptionsenergien und – mehr noch – für die Größen der nichtlinearen Optik sehr wahrscheinlich. Die Berechnung von UV-Vis Spektren mit der ZINDO-Methode ist heute in vielen Programmen der theoretischen Chemie implementiert und bietet den Vorteil, dass die Dauer für Berechnungen auch auf älteren Computern oft in der Größenordnung von Sekunden oder wenigen Minuten liegt.

3 Ziele der Arbeit

Eine definierte, benachbarte Anordnung von nichtlinear optisch aktiven Chromophoren birgt die besondere Schwierigkeit in sich, dass hier nicht nur mit starken sterischen Wechselwirkungen zu rechnen ist, sondern zusätzlich noch mit elektrostatischer Abstößung, wenn, wie für die Verstärkung der nichtlinear optischen Aktivität erforderlich, eine parallele Anordnung erreicht werden soll. Derartige Rahmenbedingungen, die man sonst bei Synthesen in den meisten Fällen versucht zu vermeiden, können neben der bereits beobachteten schlechten Löslichkeit entsprechender dendritischer Verbindungen^[123] als Ursache für möglicherweise auftretende geringe Ausbeuten angesehen werden. Im Falle der überkappten Dendrimere kommt möglicherweise noch ein starker entropischer Effekt, resultierend aus der dann nicht mehr gegebenen freien Beweglichkeit der Dendrimersstränge, dazu. Um bei einer Überkappung die ausschließliche intramolekulare Reaktion zu gewährleisten, ist eine starke Verdünnung, verbunden mit langen Reaktionszeiten erforderlich. Bei einem in der Literatur präsentierten Beispiel konnte, allerdings bei geringer sterischer Beanspruchung, die Synthese in einer Ausbeute von 32 % durchgeführt werden.^[124]

Als neues Konzept sollte deshalb im Rahmen der vorliegenden Arbeit die mehrfache Cyclometallierung von Phenylpyridinen an Rhodium und Iridium untersucht werden. Es ist bekannt, dass in *tris*-cyclometallierten Iridiumkomplexen die *fac*-Anordnung thermodynamisch gegenüber der *mer*-Form bevorzugt ist (Abbildung 3.1).^[125] Somit könnten Phenylpyridine, die selbst sowohl zur Verankerung dienen, als auch die π -Brücke zwischen den Donor- und Akzeptorsubstituenten darstellen, hierdurch parallel zueinander angeordnet werden, sofern sich sterische, beziehungsweise elektronische Wechselwirkungen nicht als zu stark erweisen.

Es handelt sich bei den cyclometallierten Verbindungen um eine lange bekannte, gut un-

tersuchte Substanzklasse, wobei insbesondere Iridium als Zentralmetall von großer Bedeutung ist. Diese Verbindungen sind langzeitstabil und können problemlos unter Standardbedingungen gehandhabt werden. Es besteht zudem eine hohe Stabilität gegenüber hohen Temperaturen und dem dauerhaften Einfluss von Licht.^[126] Dank der ausgeprägten Spin-Bahn-Kupplung bei Iridium kann ein Übergang in den ersten angeregten Triplet-Zustand erfolgen, der wiederum mit Quantenausbeuten von nahezu 100 % strahlend relaxieren kann.^[69] Diese sogenannten Triplet-Emitter haben bereits als organische Leuchtdioden für moderne, flexible Displays eine wichtige technische Verwendung gefunden.^[70] Eine derart ausgeprägte Phosphoreszenz könnte allerdings für die Beobachtung, beziehungsweise die mögliche spätere Anwendung nichtlinear optischer Effekte eine Störung darstellen. In diesem Fall stellt möglicherweise das niedrigere Homologe des Iridiums, das Rhodium^[127] eine bessere Alternative als Zentralmetall dar.

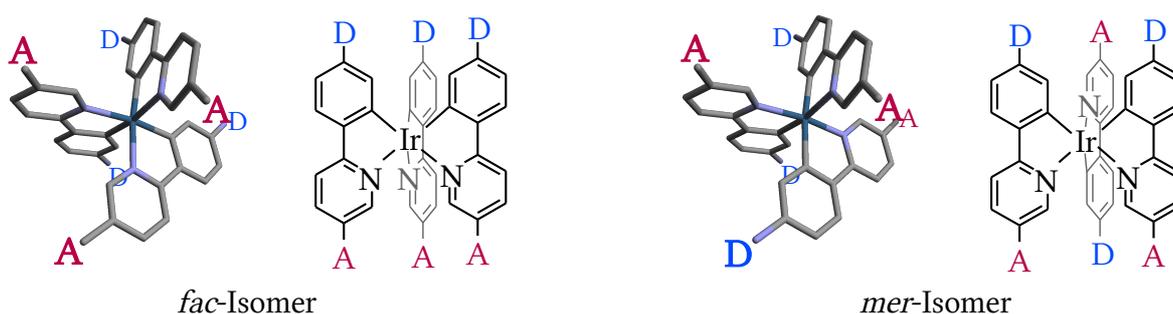


Abbildung 3.1: Auswirkung der *fac/mer*-Isomerie tris-cyclometallierter 2-Phenylpyridine auf die räumliche Anordnung von Donor (D)- und Akzeptor(A)- Substituenten. Gezeigt sind hier die beiden Isomere als dreidimensionale Zeichnung und als vereinfachte Strukturformel. Während in der vereinfachten Strukturformel die räumliche Ausrichtung besser erkennbar ist, gibt die dreidimensionale Zeichnung die verzerrt oktaedrische Koordination sowie die helikale Konfiguration besser wieder. Es wird deutlich, dass die *fac*-Form eine gerichtete Anordnung der dipolaren Liganden mit sich bringt und dadurch möglicherweise auch einer Verstärkung der nichtlinear optischen Aktivität verursachen könnte. Bei Iridium ist die *fac*-Form das thermodynamisch bevorzugte Produkt, das DFT-Berechnungen zufolge im Falle von unsubstituierten 2-Phenylpyridinliganden einen ca. 30 kJ/mol geringeren Energiebetrag gegenüber der *mer*-Form aufweist.^[125]

Im Falle einer erfolgreichen Synthese von cyclometallierten 2-Phenylpyridinen mit Donor- und Akzeptorsubstituenten, sollte auch untersucht werden, inwiefern die Trennung der beiden möglichen Helices gelingen kann. Dies würde die Wahrscheinlichkeit zur Kristallisation in einer chiralen Raumgruppe erhöhen, was für eine technische Nutzung

solcher Chromophore wichtig wäre.^[56] Es sollen außerdem, wegen der möglichen Störungen durch Fluoreszenz oder Phosphoreszenz alternative Strategien zur Realisierung von ausgeprägten nichtlinearen optischen Aktivitäten untersucht werden.

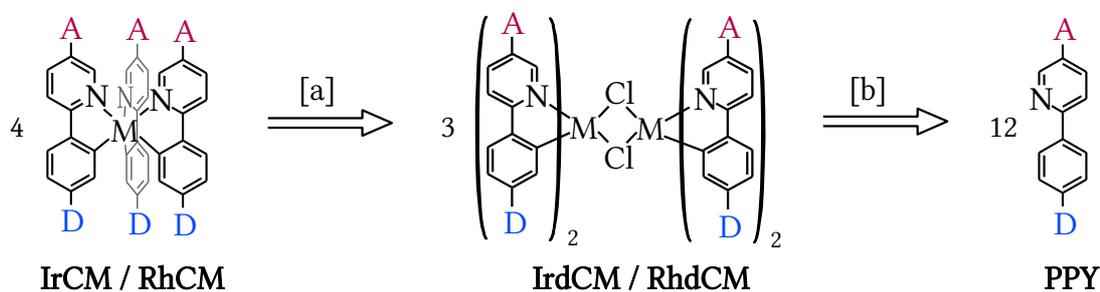
Die Charakterisierung der hergestellten Substanzen soll insbesondere auch die optischen und nichtlinear optischen Eigenschaften umfassen. Mit Hilfe der theoretischen Chemie soll ein detailliertes Studium der Molekülgeometrie erfolgen und es sollen Erklärungen für die Ursachen der nichtlinear optischen Eigenschaften, durch Identifizierung der relevanten optischen Übergänge und der Tensorcomponenten der Hyperpolarisierbarkeit gefunden werden.

4 Planung der Synthesen

4.1 Komplexierung

Von zentraler Bedeutung im Zusammenhang mit der Synthese der gewünschten Komplexe ist die Frage, an welcher Stelle die Cyclometallierung erfolgen soll.

Grundsätzlich bestünde die Möglichkeit, Phenylpyridine zu cyclometallisieren, die an den Stellen, die später einmal die Donor- und Akzeptorsubstituenten tragen sollen, mit Halogenen substituiert sind, so dass die gewünschte Funktionalisierung erst danach erfolgt. Ein möglicherweise realistisches Szenario wäre zum Beispiel das in Schema 4.1 Gezeigte unter Verwendung von Br an Stelle von „A“ und Cl an Stelle von „D“.



Schema 4.1: Allgemeine Retrosynthese der cyclometallierten Verbindungen ($M = \text{Ir}$ oder Rh) mit der entsprechenden Kurzbezeichnung. Bei den Substituenten (A, beziehungsweise D) kann es sich – wie durch die Wahl der Abkürzung angedeutet – um Akzeptor- und Donor-Gruppen handeln oder um andere, leicht austauschbare Substituenten, die dann nach Cyclometallierung in die gewünschten funktionellen Gruppen umgewandelt werden müssten.

Zwar ist es durchaus möglich, beispielsweise Palladium katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen mit einer entsprechenden Chemoselektivität durchzuführen,^[128] allerdings müsste nicht nur die Chemoselektivität bei nahezu 100 % liegen, sondern auch die Ausbeute, da andernfalls mit dem Auftreten schwierig zu trennender Gemische aus unterschiedlich substituierten Komplexen gerechnet werden muss. Zusätzlich ist darauf zu achten, dass der Komplex unter den erforderlichen Reaktionsbedingungen nicht zerstört

wird.

Ein weiterer Nachteil wäre die Erforderlichkeit großer Reaktionsansätze mit teurem Iridium- oder Rhodiumvorläufer, um hierdurch den möglichen Verlusten an Ausbeute bei den nachfolgenden Synthesestufen zu begegnen.

Obwohl von der erfolgreichen Funktionalisierung der Liganden nach der Cyclometallierung an einer Position bereits berichtet wurde,^[129] erscheint der Ansatz, zwei Positionen am Liganden zu substituieren als zu wenig erfolgversprechend.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher versucht werden, die Cyclometallierung möglichst spät auszuführen, also bereits mit vorhandener Donor- und Akzeptorsubstitution. Dies erscheint auch deshalb erfolgversprechender, da cyclometallierte 2-Phenylpyridine, die zum Beispiel eine Aminogruppe^[69] (Donor) oder eine Formylgruppe^[130] (Akzeptor) aufweisen bereits hergestellt worden sind.

Anstelle einer Formylgruppe als Akzeptorgruppe kommt auch die Verwendung von Acetalen in Betracht, die gegenüber möglicherweise als Nebenreaktion auftretenden Redox-Vorgängen eine größere Stabilität aufweisen.

Allerdings ist bei dieser Herangehensweise zu beachten, dass bei komplizierter substituierten 2-Phenylpyridinen die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich verlangsamt sein könnte, da sich die Stoßwahrscheinlichkeit mit dem reaktiven Zentrum verringert. Außerdem muss, da Iridium zum Beispiel auch Komplexe mit anderen, isoliert stehenden Stickstoffzentren bildet^[131] mit Nebenreaktionen gerechnet werden. Auch mögliche Zersetzungsreaktionen sind zu berücksichtigen. Insbesondere dann, wenn metallhaltige Nebenprodukte vorhanden sind, besteht zudem die Möglichkeit, dass auch Zersetzungsreaktionen katalytisch^[132] beschleunigt sein könnten.

Die Cyclometallierung wird üblicherweise bei hohen Temperaturen durchgeführt, es sind aber auch mildere Varianten entwickelt worden, die einen guten Zugang zu den gewünschten cyclometallierten Verbindungen versprechen. Die Methoden werden im Folgenden kurz vorgestellt (Siehe hierzu auch Schema 4.1)

- Variante 1: Synthese des chloridoverbrückten Dimers **IrdCM** aus Iridiumtrichlorid durch Rühren für 24 Stunden bei 120 °C in einer Mischung von Ethoxyethanol

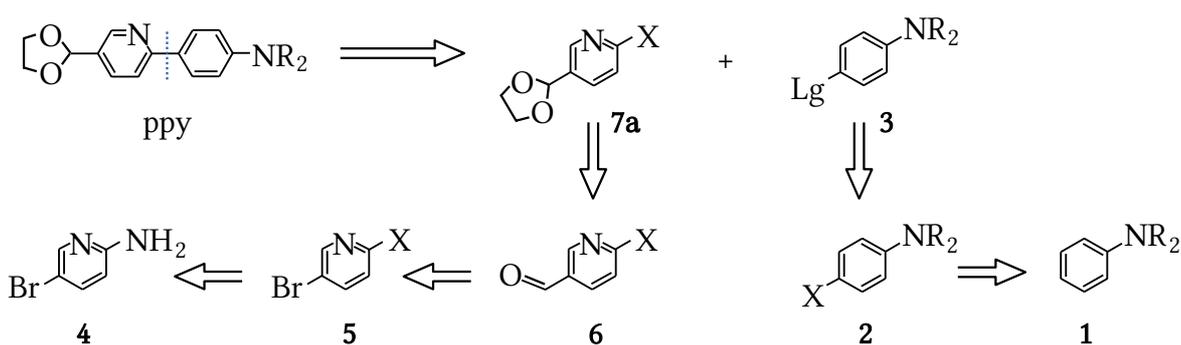
und Wasser [a] und die anschließende weitere Umsetzung dieses Komplexes mit weiterem Liganden durch Rühren in Glycerin bei 240 °C für 11 Stunden unter Zusatz von Kaliumcarbonat [b].^[69]

- Variante 2: Direkte Synthese von **IrCM** aus Tris(acetylacetonato)iridium(III) ohne dass zunächst die dimere Form (IrdCM) erhalten wird. Die Reaktionsbedingungen [a,b] beinhalten zehnstündiges Refluxieren in Glycerin (Sdp: 290 °C) unter Stickstoffatmosphäre.^[133]
- Variante 3: Ebenfalls auf direktem Wege erhältlich ist die *tris*-cyclometallierte Verbindung **IrCM**, wenn der Ligand im ca. zehnfachen Überschuss eingesetzt wird und dadurch selbst gleichzeitig auch als Lösungsmittel dient. Als weitere Reaktionsbedingungen [a,b] sind die Temperatur (170 bis 190 °C), die Reaktionszeit (2 bis 9 Stunden) sowie der Zusatz von Silbertrifluoroacetat, einzuhalten. Als Vorläuferverbindung dient Iridiumtrichlorid.^[134]
- Variante 4: Die Synthese der dimeren chloridoverbrückten Form erfolgt wie in Variante 1, anschließend erfolgt die Umsetzung mit Acetonitril unter Zusatz von Silberhexafluoridophosphat, so dass zwei Äquivalente der monomeren *bis*-cyclometallierten Form mit zwei Acetonitrilliganden erhalten wird. Der Austausch dieser Acetonitrilliganden gegen einen dritten 2-Phenylpyridinliganden kann in *o*-Dichlorbenzol bei 100 °C und einer Reaktionszeit von 120 Stunden durchgeführt werden [b]. Diese Reaktion verläuft *fac*-selektiv, sie kann aber auch *mer*-selektiv geführt werden.^[135]
- Variante 5: Die nach Variante 1 hergestellte chloridoverbrückte Verbindung **IrdCM** kann unter Zusatz von Silbertrifluormethansulfonat durch Rühren bei einer Temperatur von 110 °C für 24 Stunden in Bis(2-methoxyethyl)ether [b] mit weiterem 2-Phenylpyridin zur *tris*-cyclometallierten Verbindung **IrCM** umgesetzt werden.^[130]
- Variante 6: *tris*-Cyclometallierte Verbindungen können auch in einer mikrowellenunterstützten Synthese gewonnen werden. Unter Verwendung von Tris(acetylacetonato)iridium(III) als Vorläufer und dem Liganden im geringen Über-

schuss (3.5 Äquivalente) ist die *tris*-cyclometallierte Verbindung **IrCM** direkt erhältlich. Als weitere Reaktionsbedingungen [a,b] sind Glycerin als Lösungsmittel sowie eine Mikrowellenleistung von 150 bis 200 Watt bei einer Reaktionszeit von 30 Minuten zu wählen.^[136] Allerdings laufen auch diese Synthesen in refluxierendem Glycerin, also bei Temperaturen nahe 300 °C. Sehr viel höhere Ausbeuten werden im Vergleich zu anderen Synthesevarianten nicht erzielt^[136] und insbesondere bei den in dieser Arbeit relevanten Liganden mit Donor- und Akzeptorsubstitution und dem damit verbundenem Dipolmoment, muss mit selektiver Absorption der Mikrowellenstrahlung durch diese Moleküle gerechnet werden, was dazu führen kann, dass entweder andere Reaktionen als die Gewünschte ablaufen oder es zur Zerstörung der Liganden kommt.^[137]

4.2 Synthese der Liganden

Nicht nur wegen der zu erwartenden geringen Ausbeuten bei der Cyclometallierung, sondern auch weil einige der oben präsentierten Reaktionen die Verwendung des Liganden im Überschuss erfordern, was insbesondere für die Variante 3 zutrifft, soll der Entwurf der Synthesestrategie auch mit Blick auf eine möglichst kostengünstige, effiziente Vorgehensweise durchgeführt werden (Schema 4.2).

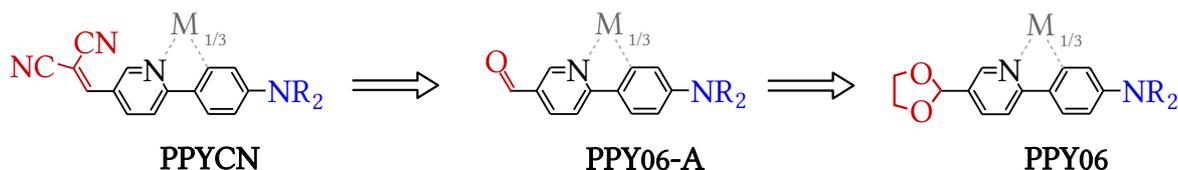


Schema 4.2: Retrosynthese für die substituierten Liganden (PPY) zur Cyclometallierung an Iridium, beziehungsweise Rhodium. Mit Hilfe einer Kreuzkupplungsreaktion soll die Verknüpfung von Phenylteil und Pyridylteil realisiert werden. Hierfür wäre eine für die gewählte Kreuzkupplungsreaktion geeignete Abgangsgruppe (Lg) aus dem Halogensubstituenten (X) am Anilin (2) zu erzeugen. Der Akzeptorsubstituierte Pyridyl-Kupplungspartner kann ausgehend von 2-Aminopyridin durch Bromierung, anschließende Diazotierung und regioselektive Formylierung einer der beiden Halogensubstituenten sowie einer Umwandlung der Formylgruppe zum Acetal hergestellt werden.

Für den Aufbau asymmetrischer Biaryle sind Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen als verbreitete Synthesevariante zu nennen. Ein Beispiel ist die Suzuki-Kupplung,^[138] die sich durch eine hohe Toleranz gegenüber verschiedener funktioneller Gruppen und damit durch eine große Vielseitigkeit auszeichnet. Zu den tolerierten funktionellen Gruppen gehören auch Aldehyde,^[139] eine Kupplung kann somit direkt unter Verwendung der Verbindung **6** erfolgen. Auch die Negishi-Kupplung erwies sich für die Herstellung einfacher Derivate des 2-Phenylpyridins bereits als geeignet.^[133] Es sind allerdings in jüngerer Vergangenheit solche Kreuzkupplungsreaktionen in den Mittelpunkt des Interesses gerückt, die mit Katalysatoren aus Übergangsmetallen der vierten Periode durchgeführt werden. Hier stechen besonders Verbindungen des Eisens hervor, da Eisen ungiftig und auf Grund seiner Häufigkeit auch überaus günstig ist. Als wichtiges Metall für Übergangsmetallkatalysatoren ist darüber hinaus auch Nickel zu nennen, das zwar den geringen Preis, nicht jedoch die geringe Giftigkeit mit dem Eisen gemeinsam hat.^[140]

Die Synthese des substituierten Pyridins (**7**) kann ausgehend von 2-Aminopyridin erfolgen. Durch eine regioselektive Bromierung erhält man im ersten Schritt 2-Amino-5-brompyridin (**4**), die Aminogruppe kann durch Diazotierung durch das gewünschte Halogen (X) ersetzt werden. Das so erhaltene 2,5-Dihalogenpyridin (**5**) kann chemoselektiv in Position 5 lithiiert werden und mit Dimethylformamid zum Aldehyd (**6**), beziehungsweise danach noch zum Acetal (**7**) umgesetzt werden.

Das Anilinderivat (**1**) kann, sofern es nicht kommerziell erhältlich ist, beispielsweise mittels eines Eliminierungs-Additions-Mechanismus über die Dehydrobenzol-Zwischenstufe hergestellt werden und entweder analog zur Bromierung des Pyridinderivates bromiert oder durch Umsetzung mit molekularem Iod in wässriger, schwach basischer Lösung iodiert werden (**2**, X = Br oder I). Zuletzt kann dieser Halogensubstituent noch in eine geeignete Abgangsgruppe (Lg, **3**) umgewandelt werden. Für Suzuki-Kupplungen können dies Boronsäuregruppen sein,^[139] die nach Brom-Lithium-Austausch durch Umsetzung mit Trimethylborat gewonnen werden können.



Schema 4.3: Änderung der Akzeptorfunktion am 2-Phenylpyridin. Durch Umsetzung des Aldehyds mit Malonsäuredinitril kann eine Kombination von Donor- und Akzeptorgruppen erhalten werden, bei der eine stark ausgeprägte nichtlineare optische Aktivität zu erwarten ist. Falls erforderlich muss zuvor der Aldehyd aus dem Acetal zurückgewonnen werden. Im Falle bereits erfolgter Cyclometallierung, die hier durch eine gestrichelte Bindung zu „M_{1/3}“ angedeutet ist, wäre zu berücksichtigen, dass die Reaktionsbedingungen mit dem Metallacyclus kompatibel sein müssen und dass eine unvollständige Umsetzung zu einem Gemisch unterschiedlicher Produkte führen kann, das möglicherweise schwer zu trennen ist.

Als Edukt für die Cyclometallierung kommen, abhängig von den Reaktionsbedingungen, das Acetal (**PPY06**), aber auch, nach Abspaltung der Schutzgruppe, der entsprechende Aldehyd in Frage. Beide Chromophore besitzen bereits die für die nichtlinearen optischen Eigenschaften notwendigen Substituenten in Form der Aminogruppe als Donor und dem Acetal, beziehungsweise der Carbonylgruppe als schwächer ausgeprägte Akzeptorgruppe. Durch eine Knoevenagel-Reaktion kann, ausgehend vom Aldehyd, unter Verwendung von Malonsäuredinitril eine stärker ausgeprägte Akzeptorgruppe erzeugt werden (Schema 4.3).

4.3 Enantioselektive Reaktionsführung

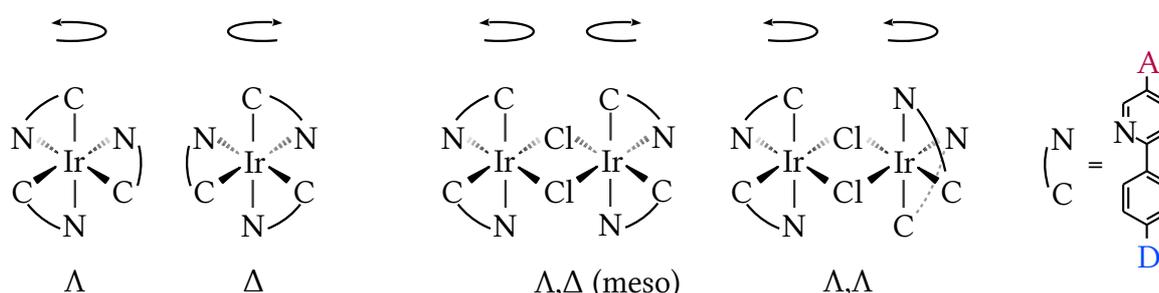
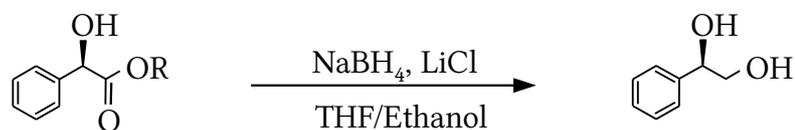


Abbildung 4.1: Die cyclometallierten 2-Phenylpyridine bilden eine helikale Anordnung, woraus bei der tris-cyclometallierten Form ein linksgängiges (Λ) und ein rechtsgängiges (Δ) Enantiomer resultiert. In der chloridoverbrückten Form können zwei gleiche oder zwei verschiedene Helices realisiert sein, es sind also – in Bezug auf die helikale Anordnung – drei Isomere möglich: Λ, Δ ; Λ, Λ ; sowie hierzu das nicht gezeigte Spiegelbild Δ, Δ .^[141] Die beiden letztgenannten Isomere verfügen über eine molekulare C₂-Achse.

In Abbildung 4.1 sind die Aspekte der Stereochemie von *tris*-cyclometallierten Komplexen, wie auch von den chloridoverbrückten zweikernigen Komplexen verdeutlicht. Neben der *fac/mer*-Isomerie, beziehungsweise der verschiedenen *cis/trans*-Anordnungen bei den chloridoverbrückten Komplexen gibt es noch die Diastereomere, beziehungsweise die Enantiomere, die aus den verschiedenen möglichen helikalen Anordnungen resultieren. Soll selektiv nur eine dieser Helices erhalten werden, eignet sich zur Racemat-spaltung, wegen der vorhandenen Aminofunktion, möglicherweise die Bildung eines diastereomeren Salzes mit einer chiralen Säure.^[142]

Alternativ kann eine chirale Modifikation der 2-Phenylpyridin-Liganden erfolgen, so dass die beiden Helices zwei Diastereomeren und somit physikalisch unterscheidbaren Formen entsprechen. Möglich wäre hier die Umsetzung des Aldehyds (PPY06-A) zum Acetal mit einem chiralen Diol, das man zum Beispiel durch Reduktion von Mandelsäureester^[143] erhalten könnte (Schema 4.4). Auch die Verwendung eines chiralen Anilinderivates (-NR₂), das beispielsweise durch Umsetzung von Iodbenzol mit einem Derivat der Aminosäure Prolin gewonnen werden könnte, kommt in Betracht.



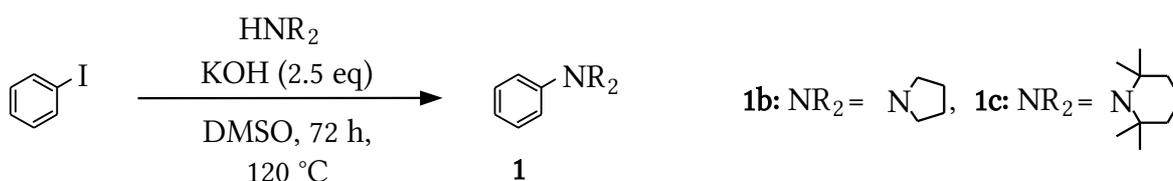
Schema 4.4: Reduktion von Mandelsäureestern zu chiralen Diolen mit Hilfe von Natriumborhydrid und Lithiumchlorid.^[143]

5 Ergebnisse und Diskussion, praktischer Teil

5.1 Synthese der Liganden

5.1.1 Synthese der Anilinderivate

Zur Synthese von Dialkylanilinderivaten haben sich diverse Varianten einer Ullmann-artigen Reaktion von Arylhalogeniden und sekundären Aminen etabliert. Im Gegensatz zur ursprünglichen Reaktion, die mit metallischem Kupfer in stöchiometrischen Mengen und bei Temperaturen um 200 °C durchgeführt wurde,^[144] sind inzwischen mildere Varianten bekannt, wo zum Beispiel katalytische Mengen Eisen(III)oxid und als zusätzliches Additiv Prolin verwendet werden.^[145] Diese Reaktion kann mit Natrium-*tert*-butanolat in Dimethylsulfoxid bei 135 °C durchgeführt werden. Es hat sich etwas später jedoch erwiesen, dass diese Reaktion auch ganz ohne Katalysator unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen abläuft.^[144] Diese Reaktion wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet, um die Anilinderivate **1b** und **1c** herzustellen (Schema 5.1).

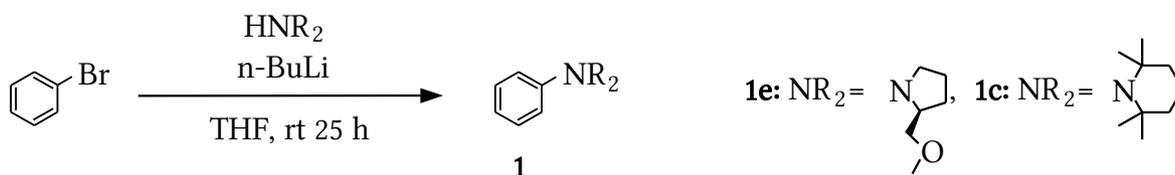


*Schema 5.1: Synthese unterschiedlicher Anilinderivate durch Umsetzung von Iodbenzol mit einem sekundären Amin in Dimethylsulfoxid in Gegenwart von Kaliumhydroxid. Nur bei der Verwendung von Pyrrolidin konnte das angestrebte Produkt **1b** als Hauptprodukt, erhalten werden. Die Ausbeute für die Synthese dieses Produktes ist in der Literatur mit 99 % angegeben, über die Synthese von 2,2,6,6-Tetramethyl-1-phenylpiperidin (**1c**) nach dieser Synthesevorschrift wurde nicht berichtet.*

Hierbei wurden 2.5 Äquivalente Kaliumhydroxid und Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel eingesetzt. Die am Ende der dreitägigen Reaktion dunkelbraune Mischung wurde mit gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt und dann mit Ethylacetat extrahiert. Das

Rohprodukt konnte mittels Destillation im Feinvakuum und Säulenchromatographie weiter gereinigt werden. Für die Synthese von **1c** erwies sich die Reaktion als ungeeignet; das gewünschte Produkt konnte zwar von einer großen Anzahl anderer, nicht identifizierter, unerwünschter Produkte abgetrennt werden, allerdings war die Ausbeute mit sechs Prozent zu gering um in weiteren Synthesen größere Mengen des entsprechenden 2-Phenylpyridinderivates erhalten zu können. Geht man davon aus, dass diese Reaktion über eine Arin-Zwischenstufe verläuft, was in der Veröffentlichung zur Synthese auch als Vermutung geäußert wurde, können die dann dominierenden alternativen Reaktionswege mit der sterischen Abschirmung des Stickstoffatoms durch die vier Methylgruppen erklärt werden, die zu einer erheblichen Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit führen sollte. Das N-Phenylpyrrolidin (**1b**) konnte allerdings in einer Ausbeute von 80 % erhalten werden.

Als Alternative kann die Synthese von **1c** auch unter Verwendung von n-Butyllithium in Tetrahydrofuran erfolgen. Wegen der bekanntermaßen sehr geringen Stabilität von n-Butyllithium in Tetrahydrofuran^[146] wurde, abweichend von der Literaturvorschrift,^[147] die keinerlei Kühlung vorsieht, das sekundäre Amin in Tetrahydrofuran bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung von n-Butyllithium in Hexan versetzt, wobei sich die Mischung schwarz verfärbte. Anschließend wurde, ebenfalls tropfenweise, mit Brombenzol versetzt. Danach wurde, wie in der Literatur angegeben, 25 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum folgte die Destillation und die weitere Aufarbeitung des Rohproduktes durch Säulenchromatographie.

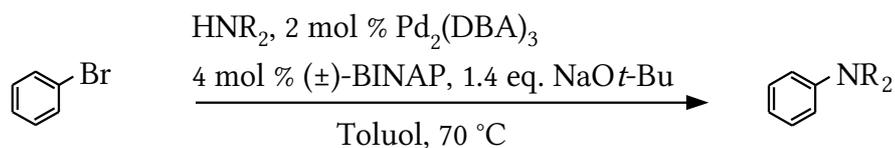


*Schema 5.2: Alternative Synthese von Anilinderivaten unter Verwendung von n-Butyllithium, das im ersten Schritt mit dem Amin (HNR_2) versetzt wurde und anschließend mit Brombenzol, das als weitere Ausgangsverbindung diente. Diese Reaktion verläuft unter mildereren Bedingungen als die zuerst Genannte und ermöglicht auch die Herstellung größerer Mengen 2,2,6,6-Tetramethyl-1-phenylpiperidin (**1c**) auch das chirale Derivat (*S*)-2-Methoxymethyl-1-Phenylpyrrolidin (**1e**) konnte, allerdings in geringerer Ausbeute, auf diese Weise hergestellt werden.*

Bei der Herstellung von **1c** nach dieser Vorschrift (Schema 5.2) wurde das saubere Produkt in einer Ausbeute von 28 % isoliert. Dies ist deutlich weniger als die in der Literatur angegebene Ausbeute von 46 %, lässt sich aber vor allem dadurch erklären, dass hier zur Aufarbeitung zunächst die Destillation des Rohproduktes erfolgte. Diese Synthesvariante wurde ebenfalls für die Herstellung des chiralen Anilinderivates **1e** gewählt.

Das chirale Produkt **1e** konnte in einer Ausbeute von 23 % erhalten werden, wobei hier auf die Destillation verzichtet und zur Aufarbeitung des Rohproduktes nur die Säulenchromatographie durchgeführt wurde.

Als wichtige alternative Synthese ist in diesem Zusammenhang die als Buchwald-Hartwig-Kupplung bekannte, palladiumkatalysierte C-N-Kreuzkupplungsreaktion zu nennen, die unter Zusatz von zweizähligen Phosphinliganden auch ohne Racemisierung durch β -Hydrideliminierung durchgeführt werden kann (Schema 5.3).^[148]



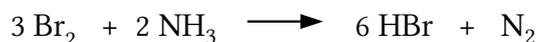
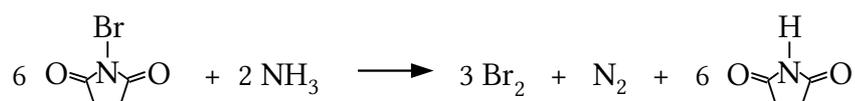
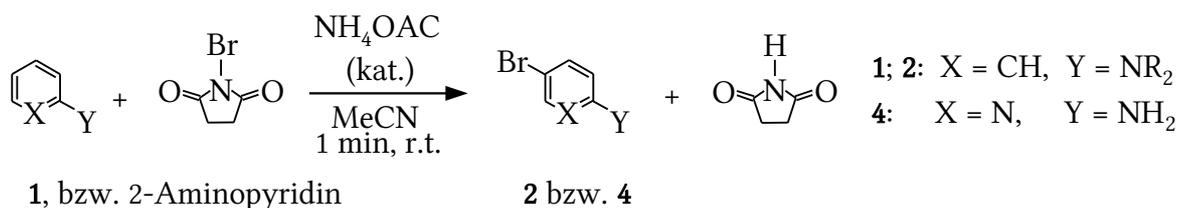
Schema 5.3: Buchwald-Hartwig-Kupplung in der Reaktionsvariante, in der die Racemisierung durch β -Hydrid-Eliminierung vermieden wird.

Außerdem könnte anstelle des Prolinol Methylethers auch die Verwendung eines Esters des Prolins in Erwägung gezogen werden. Eine Reduktion dieses Esters nach erfolgter Kupplung zum entsprechenden Ether könnte beispielsweise unter Verwendung von Triethylsilan und Indiumtribromid als Katalysator^[149] funktionieren.

5.1.2 Regioselektive Halogenierung der aromatischen Amine

Die Halogenierung von aktivierten Aromaten wie Aniline oder auch Phenole, beziehungsweise ihre Derivate ist ein typisches Beispiel einer elektrophilen aromatischen Substitution, die nach Polarisierung des Halogenierungsmittels über einen π -Komplex zunächst im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einen nicht aromatischen σ -Komplex bildet, der dann wiederum unter Abstraktion eines Protons und Rearomatisierung

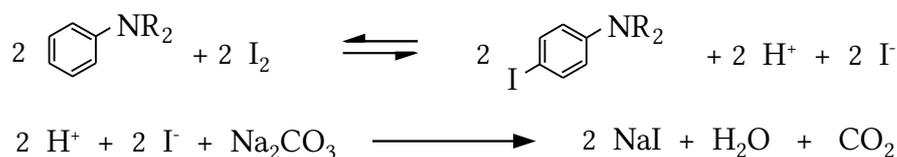
zum entsprechenden Produkt reagiert.^[150] An aktivierten Aromaten erfolgt die Reaktion überwiegend in *ortho*- und *Para*-Position, wobei die *para*-Position zusätzlich noch sterisch begünstigt ist. Um eine vollständige *para*-Regioselektivität zu gewährleisten, die insbesondere bei langsamen, unkatalysierten Reaktionsvarianten nicht gegeben ist,^[151] kann durch Verwendung eines geeigneten Katalysators eine im hohen Maße kinetisch kontrollierte Reaktionsführung ermöglicht werden. Dies gelingt mit der schon länger bekannten Bromierung mit N-Bromsuccinimid in Acetonitril^[152] unter zusätzlicher Verwendung von Ammoniumacetat,^[153] dessen starke katalytische Wirkung wahrscheinlich auf der Dissoziation von Ammoniumacetat in Acetonitril beruht, wodurch sich Bromwasserstoff und Essigsäure bilden (Schema 5.4).^[154] Diese Moleküle sollten zu einer stärkeren Polarisierung der Stickstoff-Brom-Bindung in N-Bromsuccinimid und so zu einer erhöhten Reaktivität führen. Die so katalysierte Reaktion läuft im Fall der Bromierung von N,N-Dimethylanillin und 2-Aminopyridin innerhalb von einer Minute bei Raumtemperatur vollständig ab.



Schema 5.4: Die Bromierung von 2-Aminopyridin sowie der Anilinderivate **1a**, **1b**, **1c** und **1d**. Es sind außerdem die Reaktionsgleichungen zur Entstehung von Bromwasserstoff aus NBS angegeben, die bedingt ist durch die Dissoziation von Ammoniumacetat.

Die in der Literatur^[153] beschriebene vollständige *para*-Selektivität wurde bei den hier bromierten Anilinderivaten, ebenfalls beobachtet. Die Produkte konnten bei Ansatzgrößen, die dem ca. hundertfachen gegenüber dem in der Literatur Beschriebenen entsprechen, in einer Ausbeute von 80 bis 90 % isoliert werden.

Bei der Reaktion trat eine schwarze Verunreinigung auf, die durch Filtration über Kieselgel bereits zum großen Teil abgetrennt werden konnte, zusätzlich entstanden bei den durchgeführten Ansätzen auch erhebliche Mengen Succinimid, das allein durch Säulenchromatographie nicht immer vollständig abgetrennt wurde. Das in Ethylacetat gelöste Rohprodukt wurde deshalb zusätzlich noch mit einer Lösung von Natriumcarbonat gewaschen, wobei die Stoffmenge des gelösten Natriumcarbonat etwa der Hälfte der Stoffmenge des eingesetzten Eduktes entsprach. Hierdurch wurde eine mögliche Substitution des Broms durch eine Hydroxygruppe, die sich in Gegenwart einer stark basischen wässrigen Lösung ereignen könnte, vermieden.



*Schema 5.5: Reaktionsgleichung zur regioselektiven Iodierung von Anilinderivaten in para-Position. Die Zugabe des Iods erfolgte in kleinen Portionen über einen Zeitraum von zwei bis drei Stunden unter Kühlung mittels Wasserbad (+5 bis +10 °C) Es wurden die Anilinderivate **1a**, **1d** und **1e** auf diese Weise iodiert und das Produkt in allen Fällen in einer Ausbeute von ca. 60 % erhalten. Die Aufarbeitung erfolgte mittels Säulenchromatographie.*

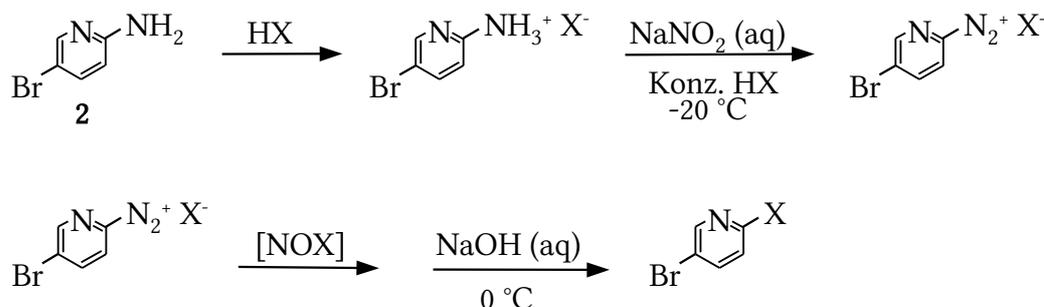
Für die Iodierung der aktivierten Aromaten in *para*-Position (Schema 5.5) ist bereits molekulares Iod ausreichend polarisierbar, um direkt die Reaktion mit dem aromatischen Kern einzugehen.^[155] Hierbei handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, die durch Ableiten von Kohlenstoffdioxid vollständig auf die Seite der Produkte verschoben wird.^[156] Auch bei dieser Reaktion wurde ausschließlich die Entstehung des *para*-substituierten Produktes beobachtet.

5.1.3 Diazotierung von in 5-Position halogeniertem 2-Aminopyridin

Der Ersatz der Aminogruppe der Aminopyridinderivate durch Chlor oder Brom wurde mit Hilfe einer Diazotierungsreaktion ausgeführt, die in der Literatur für 2-Methyl-4-Aminopyridin beschrieben ist.^[157] Zur Durchführung dieser Reaktion wurde das Edukt für die Substitution mit Chlor in konzentrierter Salzsäure (37 %), für die Substitution mit Brom in konzentrierter Bromwasserstoffsäure (48 %) gelöst und auf eine Temperatur un-

ter $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Dabei durfte die Temperatur von etwa $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht unterschritten werden. Während der tropfenweisen Zugabe einer wässrigen Lösung von Natriumnitrit kam es zu einer Orangefärbung sowie zu Gasentwicklung, die jedoch bei niedrigerer Temperatur zu weniger heftiger Schaumbildung führte. Da diese unter Umständen die Rührfähigkeit der Mischung beeinträchtigen konnte, wurde die in der Literatur^[157] angegebene Temperatur von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unterschritten. Es wurde beobachtet, dass es zur Bildung von dreifach substituiertem Pyridin kam, wenn das Edukt noch mit Spuren von Succinimid aus der vorherigen Reaktion verunreinigt war.

Die nach beendeter Zugabe und anschließendem Rühren über Nacht bei Raumtemperatur erfolgte Neutralisation mit Natronlauge (30 %) wurde unter Kühlung auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgenommen.



Schema 5.6: Diazotierung von 2-Amino-5-Brompyridin und Substitution der Diazogruppe durch ein weiteres Halogen (X). Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Aminogruppe durch Chlor, beziehungsweise Brom ersetzt.

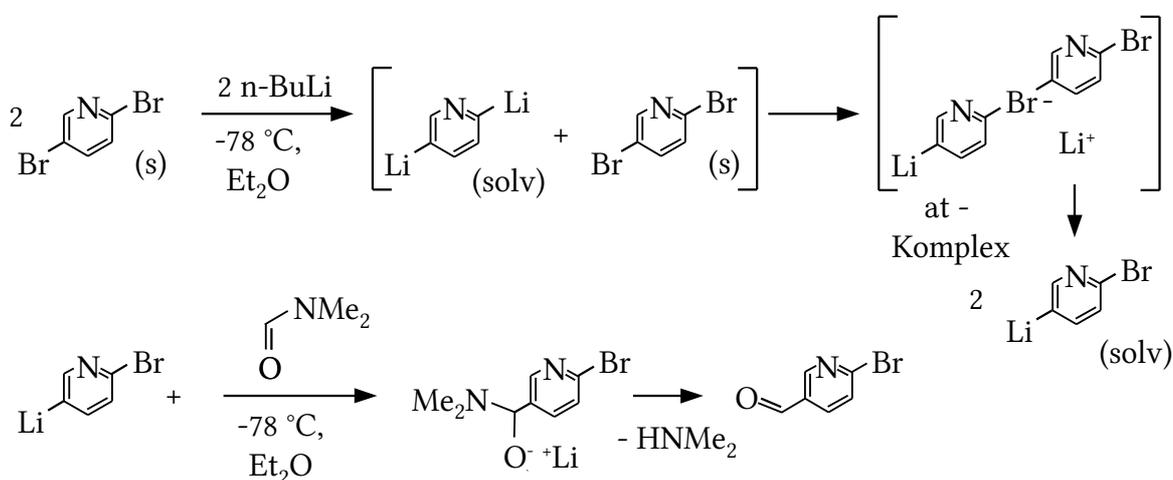
In Bezug auf den Mechanismus dieser Sandmeyer-ähnlichen Reaktion^[158] wurde die Vermutung geäußert, dass intermediär gebildetes Nitrosylhalogenid (NOX) ursächlich für die Substitution des Diazoniumhalogenids ist (Schema 5.6).^[159]

5.1.4 Formylierung durch selektiven Brom-Lithium-Austausch bei 2,5-Dibrompyridin in 5-Position

Für den Ersatz von Halogenen an Aromaten gibt es zwei bedeutsame Syntheserichtungen, dies ist zum einen diejenige, die über eine entsprechende Grignard-Verbindung verläuft und als Bouveault-Aldehydsynthese bekannt ist^[160] und zum anderen eine, die über einen Brom-Lithium-Austausch abläuft.^[161] In beiden Fällen kann die Formylgruppe durch anschließende Umsetzung mit Dimethylformamid erhalten werden. Im Rahmen

dieser Arbeit wurde die letztgenannte Variante gewählt. Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen ist es möglich, den Austausch von Brom mit bevorzugter Regioselektivität in 2-Position oder regioselektiv in 5-Position durchzuführen.^[162]

Der selektive Brom-Lithium-Austausch in 5-Position wurde bei maximal $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Diethylether vorgenommen. Bei dieser Temperatur lag das Edukt allerdings nicht mehr gelöst vor, was aber im Einklang steht mit dem vermuteten Verlauf dieser Reaktion (Schema 5.7). Demnach bildet sich zunächst das doppelt lithiierte Produkt,^[163] das selbst wiederum als Lithiierungsmittel für weiteres, nicht gelöstes Dibrompyridin dient. Es wurde vorgeschlagen, dass solche Lithiierungsprozesse über die intermediäre Bildung eines „at-Komplexes“ verlaufen.^[164]



Schema 5.7: Vermuteter Mechanismus für den C5-selektiven Brom-Lithiumaustausch von 2,5-Dibrompyridin über die zweifach lithiierte Spezies, die über einen „at-Komplex“ als Übergangszustand weiteres 2,5-Dibrompyridin lithiiert. Ursache für die bevorzugte Lithiierung durch das Lithium an C2 sind wahrscheinlich die nichtbindenden Elektronen vom Pyridinstickstoff, die die Kohlenstoff-Lithium-Bindung destabilisieren. Der anschließende nucleophile Angriff auf das Carbonyl-Kohlenstoffatom des DMF führt zu einem Halbaminol-Intermediat, das bei wässriger Aufarbeitung zum Aldehyd sowie zum Dimethylamin hydrolysiert wird.

Der Umstand, dass das Lithium in der 2-Position für die weitere Lithiierung von 2,5-Dibrompyridin eine verstärkte Reaktivität aufweist, lässt sich möglicherweise durch das Koordinationsverhalten des Lösungsmittels erklären. Im Falle koordinierender Lösungsmittel wie Diethylether sättigen diese die freien Koordinationsstellen der Lithiumionen ab. Es erfolgt keine Koordination über den Pyridin-Stickstoff, dessen nichtbindende Elektronen destabilisierend auf die Bindung zwischen dem C2-Kohlenstoff und dem Li-

thiumion wirken, sodass die Reaktivität an dieser Stelle besonders hoch ist.^[162] Durch Verwendung nichtkoordinierender Lösungsmittel wie Toluol wäre auch die 2-selektive Lithiierung möglich.^[162] Die Absättigung der Koordinationsstellen am Lithium kann dann nur durch den Pyridinstickstoff erfolgen, entsprechend kann diese Selektivität durch die dann nicht mehr vorliegende destabilisierende Wirkung der nichtbindenden Elektronen ebenfalls erklärt werden.

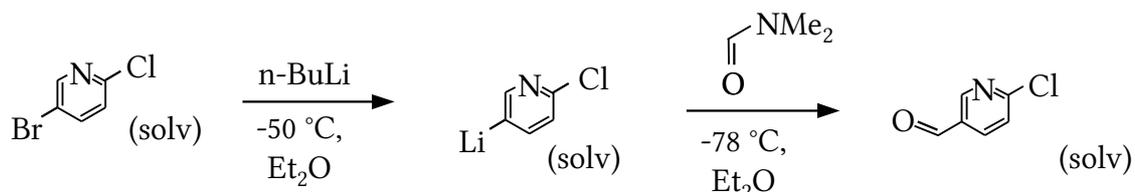
Von entscheidender Bedeutung bei dieser Synthese ist die Qualität des Dimethylformamids, das wegen der eintretenden Zersetzung zu Dimethylamin und Kohlenstoffmonoxid allein durch längere Lagerung bei Raumtemperatur sowie auch durch Einwirkung von Licht an Qualität verliert^[165] und dann zu schlechteren Ausbeuten, beziehungsweise auch zu schwerer aufzuarbeitenden Rohprodukten führt. Vermutlich lassen sich hierauf auch die sich stark unterscheidenden Angaben zur Ausbeute^{[161], [166]} in verschiedenen Publikationen zurückführen.

Die Durchführung der Reaktion erstreckte sich auf drei bis vier Stunden. Die beobachtete Gelb-, beziehungsweise Orangefärbung der Reaktionsmischung lässt sich wahrscheinlich auf ionische Additionsprodukte am Pyridin zurückführen,^[167] die als Nebenprodukte auftreten können und stark gefärbt sind. Es wurde allerdings kein Zusammenhang zwischen Ausmaß der Färbung und Güte der Reaktion festgestellt. Nach Aufarbeitung durch Säulenchromatographie und Sublimation wurde das Produkt in einer Ausbeute von 78 % erhalten.

5.1.5 Formylierung durch selektiven Brom-Lithium-Austausch bei 2-Chlor-5-Brompyridin

Die Formylierung von 2-Chlor-5-Brompyridin wurde fast genauso durchgeführt wie die zuletzt beschriebene Reaktion mit der einzigen Ausnahme, dass die Temperatur bei der Lithiierung auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ festgelegt wurde, so dass das Edukt gerade noch gelöst blieb (Schema 5.8). Wurde ganz Analog zu den oben genannten Reaktionsbedingungen vorgegangen, konnten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes nur Spuren des Aldehyds anhand des charakteristischen Singulets bei 10 ppm erkannt werden. Es wird angenom-

men, dass die Reaktion nicht über die oben gezeigte doppelte Lithiierung verlaufen, sondern nur direkt am gelösten Molekül erfolgen kann. Die Chemoselektivität dieser Reaktion ist allerdings so ausgeprägt, dass am Ende nur das in 5-Position formylierte Produkt gefunden wurde. Die so durchgeführte Reaktion lieferte das Produkt in einer Ausbeute von 60 % .

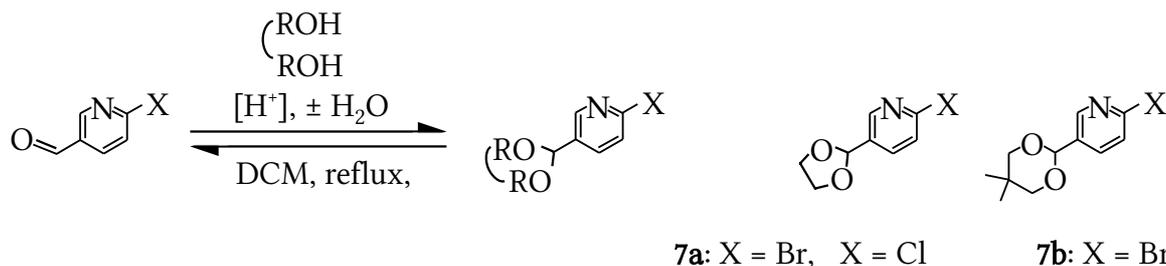


Schema 5.8: Chemoselektive Lithiierung an 2-Chlor-5-Brompyridin in 5-Position.

5.1.6 Synthese der Acetale aus 2-Halogen-5-Formylpyridin

Die Bildung von Acetalen ist eine gut bekannte und häufig eingesetzte Reaktion zum Schutz von Carbonylverbindungen bei Umsetzungen mit stark basischen, beziehungsweise nucleophilen Reagenzien. Auch die möglichen Redox-Reaktionen sollten auf diese Weise zurückgedrängt werden, ein Beispiel ist die Autooxidation zur Carbonsäure. Wichtig sind in diesem Zusammenhang jedoch, mit Blick auf die noch folgenden Synthesen, auch mögliche Oxidationsreaktionen unter Beteiligung von Iridium in der Oxidationsstufe +III, was auch präparativ zur Synthese von Iridium(I)-Verbindungen ausgenutzt werden kann.^[168]

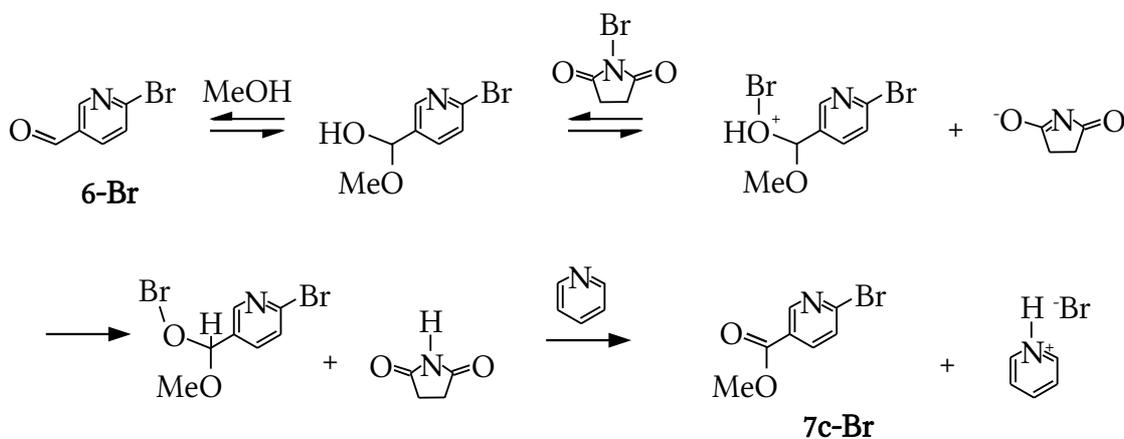
Die Synthese von Acetalen ist in Standardwerken der organischen Synthesechemie^[169] beschrieben und entsprechend wurde auch hier vorgegangen (Schema 5.9), mit dem einzigen Unterschied, dass die p-Toluolsulfonsäure, die als Katalysator dient, in 0.4 Äquivalenten, also in einer für einen Katalysator recht großen Menge zugegeben wurde, was für Aldehyde, die basische funktionelle Gruppen enthalten, auch übliche Praxis ist.^[170] Als geeignetes Lösungsmittel zum Entfernen des Wassers aus der Reaktionsmischung als Azeotrop erwies sich Dichlormethan, das auch mit Blick auf den niedrigen Siedepunkt ausgewählt wurde, da bei der Sublimation zur Reinigung der Aldehyde durch Braunfärbung angezeigte beginnende Zersetzung ab einer Temperatur von ca. 120 °C beobachtet wurde.



Schema 5.9: Bildung von Acetalen an halogenierten Pyridinen. Die Entfernung des bei dieser Reaktion entstehenden Wassers erfolgte durch Destillation mit Dichlormethan.

5.1.7 Oxidative Veresterung von 2-Brom-5-Formylpyridin

Bei dem Versuch den entsprechenden Methyl ester aus 2-Brompyridin-5-Carbonsäure durch säurekatalysierte Veresterung mit Methanol^[171] zu gewinnen, wurde beobachtet, dass außer der Veresterung auch noch die Substitution des Broms durch eine Methoxygruppe stattfand. Es wurde deshalb als alternative Synthese die oxidative Veresterung^[172] unter Verwendung von *n*-Bromsuccinimid, ausgehend von 2-Brom-5-Formylpyridin, durchgeführt.



Schema 5.10: Vermuteter Mechanismus der oxidativen Veresterung^[172] von 2-Brom-5-Formylpyridin. Der Redoxreaktion vorgelagert ist demnach die Halbacetalbildung mit Methanol. Nach der Übertragung von Brom und der Übertragung eines Protons zur Bildung von Succinimid erfolgt die Deprotonierung mit Pyridin, so dass schließlich Pyridiniumbromid und der Methyl ester vorliegt. Der Methyl ester konnte in einer Ausbeute von 65 % hergestellt werden.

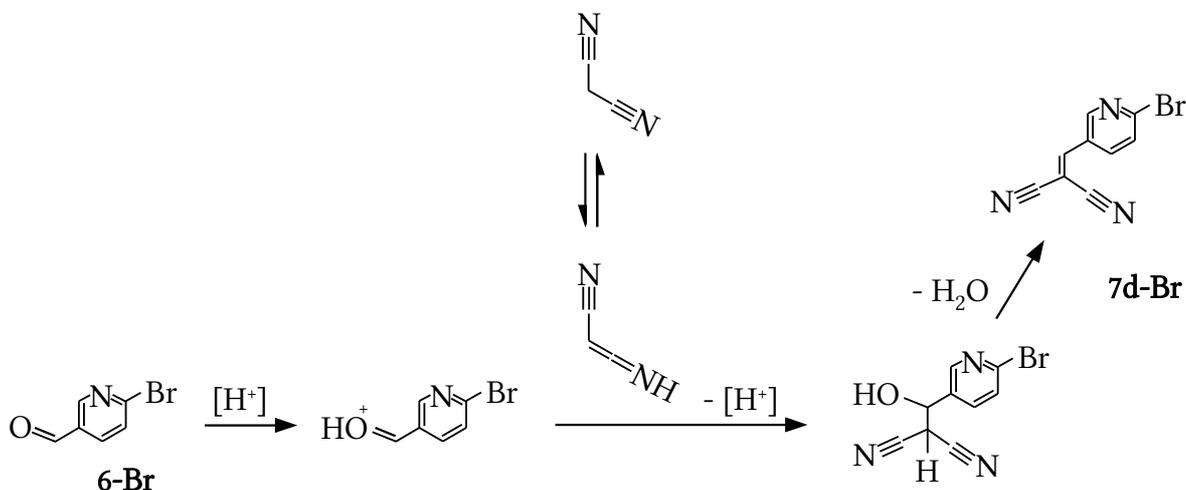
In der Veröffentlichung hierzu finden sich als Beispiele halogenierte Benzaldehyde sowie auch unsubstituierter Pyridin-3-Carbaldehyd. Der vorgeschlagene Mechanismus

dieser Umsetzung ist in Schema 5.10 wiedergegeben.

Das Methanol diente sowohl als Reagenz als auch als Lösungsmittel, und nach dem Pyridin, das in zwei Äquivalenten eingesetzt wurde, folgte sehr langsame Zugabe von N-Bromsuccinimid. Nach 6 Stunden Rühren wurde Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt.

5.1.8 Knoevenagel Kondensation unter Verwendung von Zitronensaft als Katalysator

Für die Knoevenagel-Kondensation von aromatischen Aldehyden und Malonsäuredinitril gibt es eine Vielzahl von basisch oder sauer katalysierten Reaktionsvarianten. Typischerweise erfolgt die Reaktion unter Verwendung von Aminen oder Ammoniumsalzen in organischen Lösungsmitteln.^[173] In diesem Zusammenhang kann auch die Döbner-Variante genannt werden,^[174] die in Pyridin, das gleichzeitig als Lösungsmittel und Katalysator dient, durchgeführt wird. Das bei der Reaktion entstehende Wasser kann dann zum Beispiel mit Molekularsieb entfernt werden.



Schema 5.11: Mechanismus der sauer katalysierten Bildung von 2-Brom-5-(1,1-dicyanoethenyl)pyridin durch Knoevenagel Kondensation unter Verwendung von Zitronensaft als Protonenquelle.

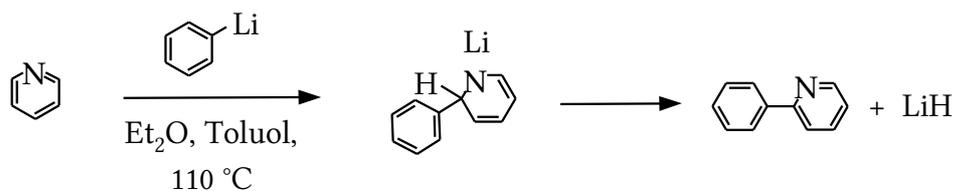
Zur Umsetzung von 2-Brom-5-Formylpyridin mit Malonsäuredinitril wurde hier eine Variante gewählt, die sich sowohl durch ihre Einfachheit, als auch durch ihre Umweltfreundlichkeit und Preisgünstigkeit auszeichnet und lediglich das Zusammenbringen der

beiden Edukte sowie die Zugabe von Zitronensaft und anschließendes zweistündiges Rühren bei Raumtemperatur erfordert. In Schema 5.11 ist der Mechanismus hierzu gezeigt. In der Veröffentlichung dazu^[173] sind als Beispiele zwar keine Pyridinderivate aufgeführt, aber ein Anilinderivat sowie auch halogenierte Benzaldehyde, weshalb diese Reaktion auch für den hier gewünschten Zweck als erfolgversprechend angesehen werden konnte. Nach Extraktion mit Diethylether sowie anschließendem Umkristallisieren konnte das gewünschte Dinitril in einer Ausbeute von 54 % erhalten werden.

5.1.9 Eisenkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion zur Synthese von 2-Phenylpyridinderivaten

Seit der Entdeckung der palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen steht ein vielfältiges und inzwischen auch sehr gut erprobtes Hilfsmittel für die Knüpfung einer Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung zwischen zwei aromatischen Einheiten zur Verfügung. Als wichtige Beispiele für solche Reaktionen können die nach ihren Entdeckern Stille, Negishi, Kumada,^[175] sowie insbesondere auch die nach Suzuki benannten Kreuzkupplungsreaktionen genannt werden, wobei sich insbesondere die Suzuki-Kupplung nicht nur wegen ihrer einfachen Handhabbarkeit, sondern vor allem auch wegen ihrer Eigenschaft, viele funktionelle Gruppen zu tolerieren, als gut geeignet zum Aufbau unsymmetrischer Biphenyle und Phenylpyridine erwiesen hat.^[139]

Trotz dieser positiven Eigenschaften der Kreuzkupplungsreaktionen dürfen jedoch auch solche Reaktionen nicht aus dem Blickfeld verschwinden, die zwar älter sind, aber auch unter Umständen zum Aufbau von 2-Phenylpyridinen gut geeignet sind. In diesem Zusammenhang ist die Lithiierung eines Bromaromaten, gefolgt von der direkten Umsetzung mit Pyridin, ein wichtiges Beispiel (Schema 5.12).^[176]



Schema 5.12: Umsetzung von Pyridin mit lithiertem Benzol zu 2-Phenylpyridin

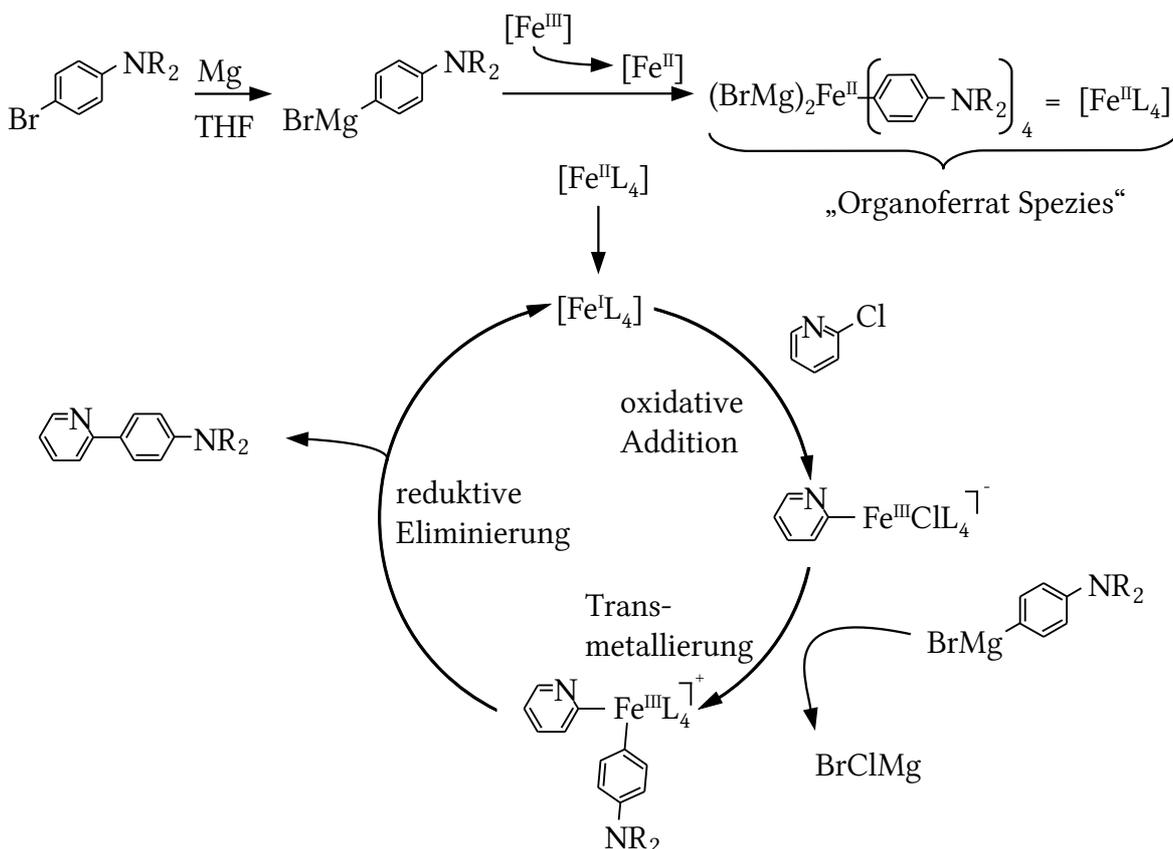
Immer stärker ins Blickfeld der aktuellen Forschung rücken allerdings Kreuzkupplungsreaktionen, die mit anderen Metallen als Palladium katalysiert werden. Denn wie alle Platinmetalle ist auch Palladium sehr teuer und im Preis starken Schwankungen unterworfen.^[177] Zu diesen Kreuzkupplungsreaktionen zählen nickelkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen, deren Attraktivität in der preisgünstigen Verfügbarkeit von Nickel sowie auch in dem mittlerweile gut erforschten, breit gefächerten Anwendungsreich^[140] begründet liegt.

Auch Reaktionen, in denen Eisenverbindungen zur Katalyse eingesetzt werden und die sogar länger bekannt sind als die palladiumkatalysierten Reaktionen,^[178] zeichnen sich durch die günstige Verfügbarkeit des Metalls, viel mehr aber durch die geringe Giftigkeit des Eisens aus, was vor allem für Anwendungen im Bereich von Lebensmitteln, Medizin oder Kosmetik interessant wäre, da hier auch geringste Spuren von möglicherweise noch vorhandenen giftigen Metallkationen problematisch sind.

Für die Synthese der hier benötigten 2-Phenylpyridine wurden Kreuzkupplungsreaktionen mit diesen beiden Metallen getestet. Zur Kupplung mit Eisen ist für die Auswahl des Katalysators entscheidend, dass dieser sich in Tetrahydrofuran löst. Ansonsten erwiesen sich unterschiedliche Eisen(III)-Salze, beziehungsweise Komplexe in ihrer katalytischen Wirkung als ähnlich.^[140] In dieser Arbeit wurde *Tris*-(acetylacetonato)Eisen(III) eingesetzt, das mit wenig Aufwand und kostengünstig beispielsweise durch Umsetzung von Ammoniumeisen(III)-sulfat mit Acetylaceton und Natriumhydrogencarbonat in Wasser bei Raumtemperatur erhältlich ist^[179] und für ähnliche Kupplungsreaktionen^[180] auch schon verwendet wurde.

Der Mechanismus der Kupplung ist insbesondere für den Fall der Arylgrignardverbindungen noch zum großen Teil unbekannt, man weiß aber, dass er anders verläuft als bei Alkylgrignardverbindungen, die β -Wasserstoffatome aufweisen, was sich als entscheidend erwiesen hat zur Bildung komplizierter niedrigvalenter Eisen-Magnesium-Clusterverbindungen, die wahrscheinlich die eigentlich katalytisch aktive Spezies darstellen.^[140] Der Mechanismus des hier vorliegenden Falls verläuft jedoch möglicherweise über eine einzige, definierte Verbindung, eine Organoferrat-Spezies. Derartige Verbindungen konnten experimentell, mit Eisen in der Oxidationsstufe Zwei und Null nachgewiesen

und auch zur Arylierung von halogenierten Alkanen eingesetzt werden.^[181] Für einen Katalysezyklus wie in Schema 5.13 dargestellt, legen theoretische Arbeiten^[182] sowie seit Kurzem auch experimentelle Ergebnisse^[183] eher eine Eisen(I)-Verbindung als katalytisch aktive Spezies nahe, die sich möglicherweise in situ bildet. Ob sich die Katalyse jedoch tatsächlich so wie gezeigt ereignet, ist noch vollkommen unklar.



Schema 5.13: Vermutete mechanistische Details zur eisenkatalysierten Kupplung von *N,N*-Dialkylanilin-Grignardverbindungen mit 2-Chlorpyridin. Der dargestellte Zyklus zeigt den von Kochi et al^[184] vorgeschlagenen Reaktionsweg angewendet auf das hier bearbeitete Kupplungsproblem. Es kann jedoch auch davon ausgegangen werden, dass die Katalyse anders oder auch viel komplizierter verläuft, als hier abgebildet oder auch unter gleichzeitiger Betätigung mehrerer möglicher Reaktionswege.

Trotz des Umstandes, dass Kupplungen mit besonders elektronenreichen Kupplungspartnern problematisch sind und eher das Homokupplungsprodukt liefern, konnten sowohl das *N,N*-Diethylanilinderivat sowie auch das Pyrrolidinylanilinderivat in einer Ausbeute von 20 % erhalten werden. Diese geringe Ausbeute und mehr noch der Umstand, dass die Grignardverbindung im 2.3-fachen Überschuss einzusetzen ist, lassen diese Synthese

für die 2-Phenylpyridine als wenig effektiv erscheinen. Variationen der Reaktionstemperatur erbrachten das Ergebnis, dass eine höhere Temperatur, 0 °C statt -30 °C, zu etwas besseren Ausbeuten führte, was im Widerspruch zu der Feststellung steht, dass die experimentell untersuchten, möglicherweise katalytisch aktiven Intermediate extrem temperaturempfindlich sind und deshalb eher bei niedrigeren Temperaturen bessere Ergebnisse erzielt werden sollten.

Der Versuch, ein Donor- und Akzeptorsubstituiertes 2-Phenylpyridin zu erzeugen, führte zu dem Ergebnis, dass nicht allein der Elektronenreichtum der Grignardverbindung ein Problem ist, sondern auch die Elektronenarmut des Pyridins. Bei Verwendung des Acetals **7a-Cl** konnte kein Produkt erhalten werden, ebenso verlief der Versuch der Kupplung mit dem Brom-substituierten Acetal (**7a-Br**) erfolglos.

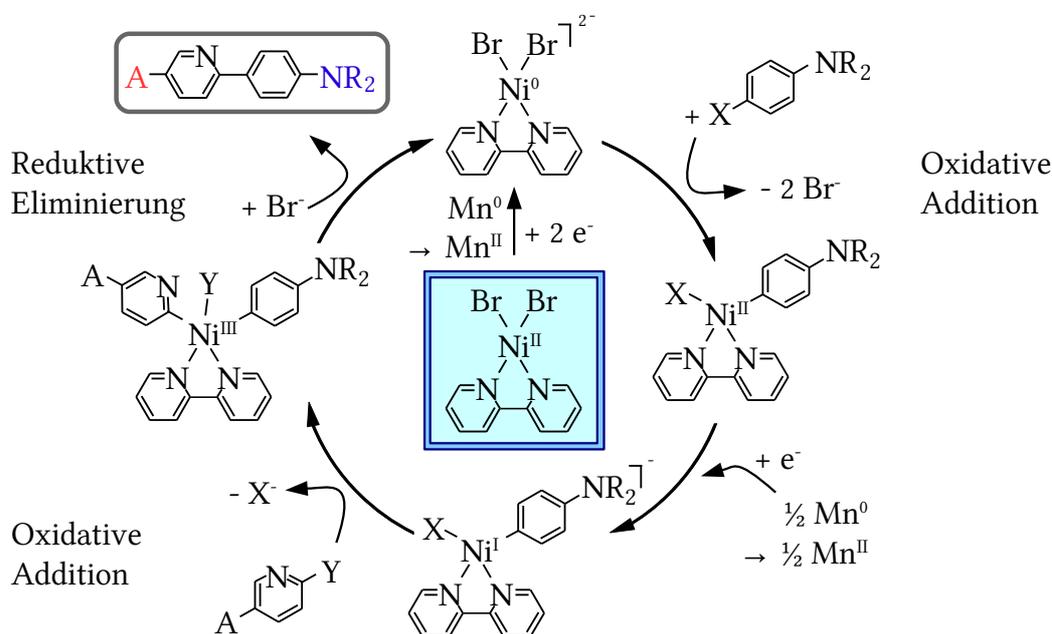
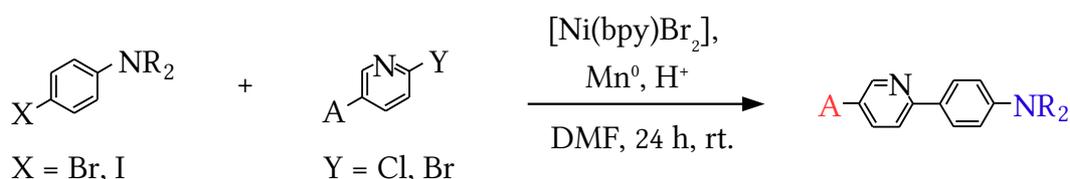
Die Tatsache aber, dass die Kupplung mit dem unsubstituierten Pyridin möglich war zeigt, dass sich die Investition von Forschungszeit in die Optimierung dieser Kupplung durchaus lohnen könnte. Ansatzpunkte wären weitere Variationen der Reaktionstemperatur oder des Lösungsmittels beziehungsweise die Verwendung eines Cosolvens oder Additivs, dessen Koordinationsfähigkeit verändert ist, was beispielsweise durch elektronische Effekte oder sterisch durch zusätzliche Alkylgruppen an dem Lösungsmittelmolekül herbeigeführt werden kann. Als mögliche Ursache für die manchmal beobachtete bevorzugte Entstehung von Homokupplungsprodukt konnte bereits die sehr enge Nachbarschaft zweier Phenylgruppen in dem Organoferrat-Komplex identifiziert werden,^[181] somit sollten Additive, die bei der Koordination einen Einfluss auf diese Geometrie haben, zu einer Verbesserung der Ausbeute führen. In diesem Zusammenhang sind bereits N-heterocyclische Carbene als Additive untersucht worden.^[185] Vielleicht hat auch die Art des an der Grignard-Verbindung beteiligten Halogens einen elektronischen Einfluss.

Darüber hinaus ist noch der Austausch von Metall- und Halogensubstituenten als mögliche Ursache für die Entstehung von Homokupplungsprodukten zu nennen, der als Gleichgewichtsreaktion vorliegt und für das System mit Brom und Lithium auch detailliert untersucht ist.^[186]

5.1.10 Nickelkatalysierte Kreuzkupplungsreaktion zur Synthese von 2-Pyridinylpyridinderivaten

Die von Gosmini et al. entwickelte reduktive Kreuzkupplungsreaktion zeichnet sich dadurch aus, dass nicht nur ein preisgünstiger, einfach herzustellender Katalysator eingesetzt wird. Es sind außerdem auch keine besonderen Additive oder funktionelle Gruppen für die Eduktmoleküle erforderlich, die in zusätzlichen und unter Umständen auch aufwendigen Synthesen erst noch hergestellt werden müssten.

Für den Fortgang der Katalyse ist es erforderlich, dass Elektronen zur Verfügung stehen. Diese können entweder durch Anlegen einer äußeren Spannung in einer Elektrolysezelle bereitgestellt werden^[187] oder alternativ, indem Manganspäne als Reduktionsmittel zugesetzt werden.^[188]



Schema 5.14: Reaktionsgleichung und der wahrscheinliche Ablauf des Katalysezyklus der nickelkatalysierten reduktiven Kreuzkupplungsreaktion. Hinweise auf den tatsächlichen Ablauf nach diesem Zyklus können aus der elektrochemischen Variante dieser Reaktion gewonnen werden, die auch die Charakterisierung des ersten Zwischenschrittes gestattet. „A“ bezeichnet den Substituenten am Pyridin (Akzeptor, Me oder H), Y und X die Halogene am Pyridin, bzw. Anilinderivat.

Die Kupplung erfolgt in Dimethylformamid als Lösungsmittel direkt ausgehend von den Arylhalogeniden und als Katalysator hat sich (2,2'-Bipyridyl)-Nickel(II) etabliert, das aus Nickelbromid und 0.8 Äquivalenten 2,2'-Bipyridin durch Rühren in handelsüblichen, vergälltem Ethanol (96 %) bei 50 °C für 24 Stunden erhältlich ist.^[189]

Bemerkenswert ist die Toleranz einer Vielzahl funktioneller Gruppen, zu denen zum Beispiel auch Amino- und Hydroxygruppen gehören. Da auch die Synthese vieler Derivate des 2-Phenylpyridins beschrieben wurde, beispielsweise des N,N-Dimethyl(4-pyridyl)-anilins, das mit 68 % Ausbeute erhalten wurde oder des 4-Pyridylanilins, das mit 62 % Ausbeute erhalten wurde, erschien die Verwendung dieser Kreuzkupplungsreaktion für die im Rahmen dieser Arbeit herzustellenden Derivate vielversprechend.

Zuerst wurde der Katalysator nach der Literaturvorschrift^[189] hergestellt. Die Aufarbeitung erwies sich jedoch wegen der Beschaffenheit des Produktes, das sich als sehr feiner, schwer filtrierbarer Niederschlag absetzte, als schwierig. Allerdings zeigte sich, dass es egal ist, ob man das durch Filtration abgetrennte, saubere Produkt zur Katalyse einsetzt oder das Rohprodukt, nachdem nur das Ethanol unter vermindertem Druck entfernt wurde und das auch noch unumgesetztes Nickelbromid enthalten musste. Die Kreuzkupplung wurde jeweils unter gleichen Bedingungen mit beiden Edukten durchgeführt und es wurden identische Ausbeuten erhalten.

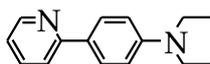
Der Umstand, dass in der elektrochemischen Reaktionsvariante die Spannung, die erforderlich ist um die erste oxidative Addition ablaufen zu lassen, kleiner ist als diejenige, die für die anschließende Reduktion von Nickel(II) nach Nickel(I) benötigt wird, eröffnet die Möglichkeit, diesen ersten Zwischenschritt im Katalysezyklus (Schema 5.14) detailliert zu untersuchen^[187] und es erscheint plausibel, dass ein solcher Zwischenschritt analog auch bei der Variante mit Mangan als Elektronenquelle auftritt. Der weitere Verlauf des Katalysezyklus konnte bisher nicht experimentell im Detail aufgeklärt werden. Es kommt jedoch als nächster Schritt die Oxidative Addition des Pyridin-Kupplungspartners unter Bildung einer Nickel(III)-Spezies in Betracht, wobei an dieser Stelle auch die Möglichkeit der Homokupplung gegeben ist (Schema 5.14), falls das Halogenbenzol eine ähnliche Reaktivität zeigt, wie das Halogenpyridin.^[187]

Als letzter Schritt liegt die Annahme einer reduktiven Eliminierung unter Rückbildung des Katalysators und Freisetzung des Kupplungsproduktes nahe.

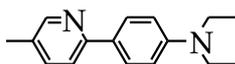
Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Eignung der Kupplung zur Herstellung unterschiedlicher 2-Phenylpyridine mit Donor- und Akzeptorsubstituenten untersucht und die Ergebnisse bereits veröffentlicht.^[190] In Tabelle 5.1 sind die erfolgreich synthetisierten Derivate gezeigt. Es wurde festgestellt, dass nicht nur acetal- und estersubstituierte Pyridine die Kupplung eingehen, sondern dass auch Hydroxy und Carboxygruppen toleriert werden, wobei im letztgenannten Fall (PPY08) die Ausbeute gering ist. Es wurde hier eine sehr schlechte Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln festgestellt. Kein Produkt wurde bei der versuchten Umsetzung des Aldehyds sowie des Dinitrils mit dem Brom-, bzw. Iodanilin erhalten. Abgesehen davon, dass die funktionellen Gruppen dieser Edukte möglicherweise unter den Reaktionsbedingungen der Elektrokatalyse nicht stabil sind, besteht auch die Möglichkeit, dass hier das erforderliche Reduktionspotenzial mit Mangan nicht mehr erreicht werden kann und dass die Reaktion in der elektrochemischen Zelle, sowie vielleicht auch mit einem anderen Metall als Zusatz, doch funktionieren könnte.

Die Kupplungen mit den Pyridinderivaten ohne Akzeptorsubstituenten erfolgten über das Chloratom in 2-Position und den bromierten Anilinderivaten. Bei dem Acetalsubstituierten 2-Chlorpyridin war die Kupplung nicht erfolgreich, beziehungsweise nur wenig erfolgreich bei der Verwendung des iodierten Anilinderivates. Erfolgreicher war die Kupplung jedoch mit Brom anstelle des Chlors am Pyridin und dem iodierten Anilinderivat als Kupplungspartner.

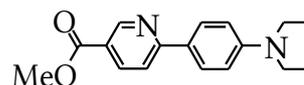
Tabelle 5.1: Zusammenstellung der hergestellten 2-Phenylpyridinderivate, der verwendeten Edukte und der erzielten Ausbeuten.



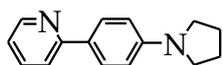
PPY01, Ausbeute: 56 %
Edukte: **2a-Br**,
2-Chlorpyridin



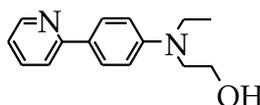
PPY04, Ausbeute: 42 %
Edukte: **2a-Br**,
2-Chlor-5-methylpyridin



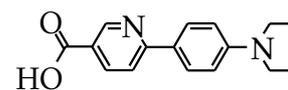
PPY07, Ausbeute: 64 %
Edukte: **2a-I**, **7c-Br**



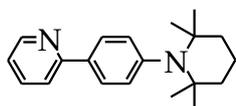
PPY02, Ausbeute: 56 %
Edukte: **2b-Br**,
2-Chlorpyridin



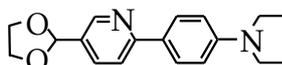
PPY05, Ausbeute: 39 %
Edukte: **2d-Br**,
2-Chlorpyridin



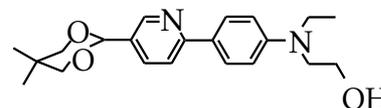
PPY08, Ausbeute: 12 %
Edukte: **2a-I**,
6-Brompyridin-3-Carbonsäure



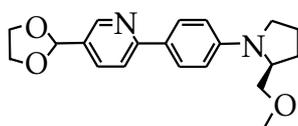
PPY03, Ausbeute: 44 %
Edukte: **2c-Br**,
2-Chlorpyridin



PPY06, Ausbeute 1: 14 %
Edukte 1: **2a-I**, **7a-Cl**
Ausbeute 2: 59 %
Edukte 2: **2a-I**, **7a-Br**



PPY09, Ausbeute: 62 %
Edukte: **2d-I**, **7b-Br**



PPY10, Ausbeute: 51 %
Edukte: **2e-I**, **7a-Br**

Die Reaktion startete nach Zugabe der Trifluoressigsäure als fünfte Komponente neben den beiden Edukten, dem Katalysator und dem Mangan, was sich durch Schwarzfärbung und starke Wärmeentwicklung bemerkbar machte. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung tropfenweise in eine gesättigte wässrige Lösung von Ammoniumchlorid gegeben und dann mit Diethylether extrahiert. Im Falle der Aminosäure wurde außer Diethylether auch Ethylacetat als Extraktionsmittel benutzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte mittels Säulenchromatographie.

5.1.11 Optische Eigenschaften der 2-Phenylpyridinderivate

Es handelt sich bei den hergestellten 2-Phenylpyridinen um farblose oder schwach gelbe Feststoffe, die, bis auf das Tetramethylpiperidin-1-yl-substituierte Derivat (PPY03), auf Kieselgel und in Chloroform gelöst gelb erscheinen. Als Lösung in Chloroform zeigt sich eine direkt erkennbare Fluoreszenz, vergleichbar mit derjenigen des Farbstoffes Pyranin, das als leuchtend gelber Farbstoff in Filzstiften zum Markieren von Textpassagen Verwendung findet.^[191]

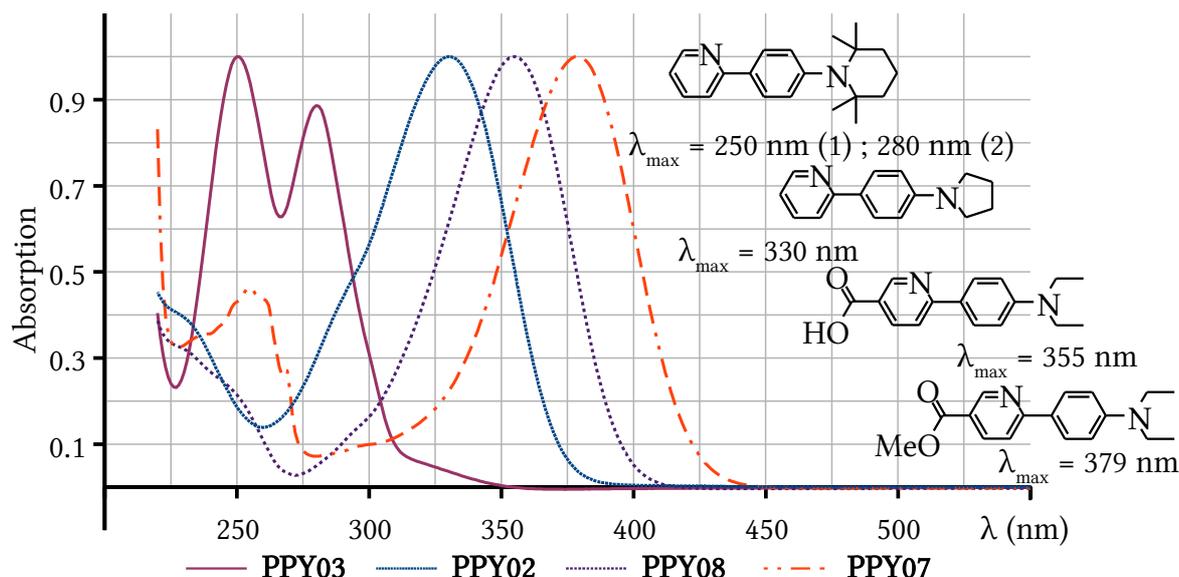


Abbildung 5.1: Vergleich der Absorptionsspektren von vier Phenylpyridinderivaten in Methanol. Die Derivate ohne Akzeptorsubstituent weisen Absorptionsmaxima im Ultravioletten auf. Im Falle der akzeptorsubstituierten Derivate sind die Absorptionsmaxima zu größeren Wellenlängen verschoben, so dass hier bereits im sichtbaren Spektralbereich Absorption beobachtet werden konnte. Die Absorption wurde auf 1 normiert, ist aber auch ohne Normierung bei allen untersuchten Phenylpyridinderivaten ähnlich groß. Der Absorption von 1 entspricht ein Extinktionskoeffizient von ca. $3 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Das UV-Vis Spektrum des Acetals (PPY06) zeigt ein Absorptionsmaximum bei 343 nm und ist in dieser Abbildung nicht mit aufgeführt.

Die UV-Vis Spektren (Abbildung 5.1) bestätigen diese Beobachtungen insofern, als dass die großen Absorptionsmaxima im ultravioletten Bereich festgestellt wurden und lediglich im Falle der Donor- und Akzeptorsubstituierten 2-Phenylpyridine Ausläufer der Absorptionsbanden bis in den sichtbaren Bereich reichen. Bei dem Acetal **PPY06** wurde eine zusätzliche, vergleichsweise schwach ausgeprägte Absorptionsbande im blauen Bereich gefunden.

Um einen ersten Eindruck in Bezug auf die nichtlinear optische Aktivität zu gewinnen, wurden UV-Vis Messungen in Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Polarität vorgenommen und diese miteinander verglichen. In Abbildung 5.2 ist das Ergebnis dieser Messungen für den Ester und die Säure gezeigt. Auf die Wiedergabe des Extinktionskoeffizienten wurde hier zugunsten besserer Erkennbarkeit eventueller Solvatochromie verzichtet und deshalb die Absorption auf Eins normiert. Es zeigte sich auch, dass die Extinktion in allen Fällen in ähnlicher Größenordnung lag; in Tabelle 5.2 sind diese Werte tabelliert, ebenso eine auf diesen Werten sowie auf der Halbwertsbreite der Absorptionsbanden^[192] basierende Abschätzung der Oszillatorstärke.

Tabelle 5.2: Zusammenstellung von molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ_{EXT}) in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und den Oszillatorstärken (f), die näherungsweise durch Multiplikation der molaren Extinktionskoeffizienten mit der Halbwertsbreite der Bande und dem Faktor $4.32 \cdot 10^{-9}$ [192] erhalten wurden. Es ist hier nur der Wert für ein Lösungsmittel angegeben, da sich die Extinktionskoeffizienten als nur wenig lösungsmittelabhängig erwiesen und die geringen Schwankungen keiner erkennbaren Gesetzmäßigkeit folgten – mit Ausnahme der zweiten Bande ($\lambda_{\text{max}2}$) beim Acetal **PPY06**, die in Chloroform einer Oszillatorstärke von 0.05, in Aceton einer Solchen von 0.01 entspricht.

Substanz (LM)	$\lambda_{\text{max}1}$ [nm]	ϵ_{EXT} (1)	$f(1)$	$\lambda_{\text{max}2}$ [nm]	ϵ_{EXT} (2)	$f(2)$
ppy02 (CHCl_3)	333	$3.0 \cdot 10^5$	0.26	-	-	-
ppy03 (CHCl_3)	253	$2.5 \cdot 10^5$	0.44	281	$2.1 \cdot 10^5$	0.27
ppy06 (Toluol)	341	$3.6 \cdot 10^5$	0.33	397	$3.1 \cdot 10^4$	0.02
ppy07 (CHCl_3)	379	$2.0 \cdot 10^5$	0.18	-	-	-
ppy08 (CHCl_3)	378	$5.6 \cdot 10^5$	0.47	-	-	-

Unter der Annahme, dass es sich bei der mitunter andeutungsweise erkennbaren Schulter, bei der als $\lambda_{\text{max}1}$ bezeichneten Absorptionsbande tatsächlich um eine Überlagerung zweier Absorptionsbanden handelt, kann mittels Dekonvolution^[193] die Auftrennung in zwei Signale, $\lambda_{\text{max}1a}$ und $\lambda_{\text{max}1b}$, erfolgen. Das graphische Resultat dieser Operation ist in den Anlagen gezeigt, in Tabelle 5.3 sind die Werte gezeigt, die unter Verwendung der aus der Dekonvolution erhaltenen Größen berechnet wurden.

Tabelle 5.3: Zusammenstellung von molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ_{EXT}) in $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und den Oszillatorstärken (f), die analog zu den in Tabelle 5.2 angegebenen Bedingungen berechnet wurden, jedoch unter Verwendung der aus der durchgeführten Dekonvolution erhaltenen Daten (siehe Anlagen). Bei **PPY02** wurde bei dem in Chloroform gemessenen Signal keine Schulter indentifiziert.

Substanz (LM)	$\lambda_{\text{max}1a}$ [nm]	ϵ_{EXT} (1a)	$f(1a)$	$\lambda_{\text{max}1b}$ [nm]	ϵ_{EXT} (1b)	$f(1b)$
ppy03 (CHCl_3)	251	$2.1 \cdot 10^5$	0.28	284	$9.5 \cdot 10^4$	0.06
ppy06 (Toluol)	319	$1.7 \cdot 10^5$	0.19	344	$2.8 \cdot 10^5$	0.18
ppy07 (CHCl_3)	341	$4.0 \cdot 10^4$	0.06	378	$1.9 \cdot 10^5$	0.13
ppy08 (CHCl_3)	350	$1.5 \cdot 10^5$	0.17	380	$4.8 \cdot 10^5$	0.33

Während im Falle des Esters **PPY07** keine nennenswerte Solvatochromie zu erkennen ist, ist für die Aminosäure **PPY08** ein Einfluss des Lösungsmittels offenbar vorhanden, der allerdings weniger auf den Einfluss der Lösungsmittel auf das π -System als Ganzes, als vielmehr auf die Wechselwirkung des aciden Protons mit den Hydroxygruppen der Lösungsmittel und einer damit einhergehenden veränderten Akzeptorstärke zurückzuführen ist.

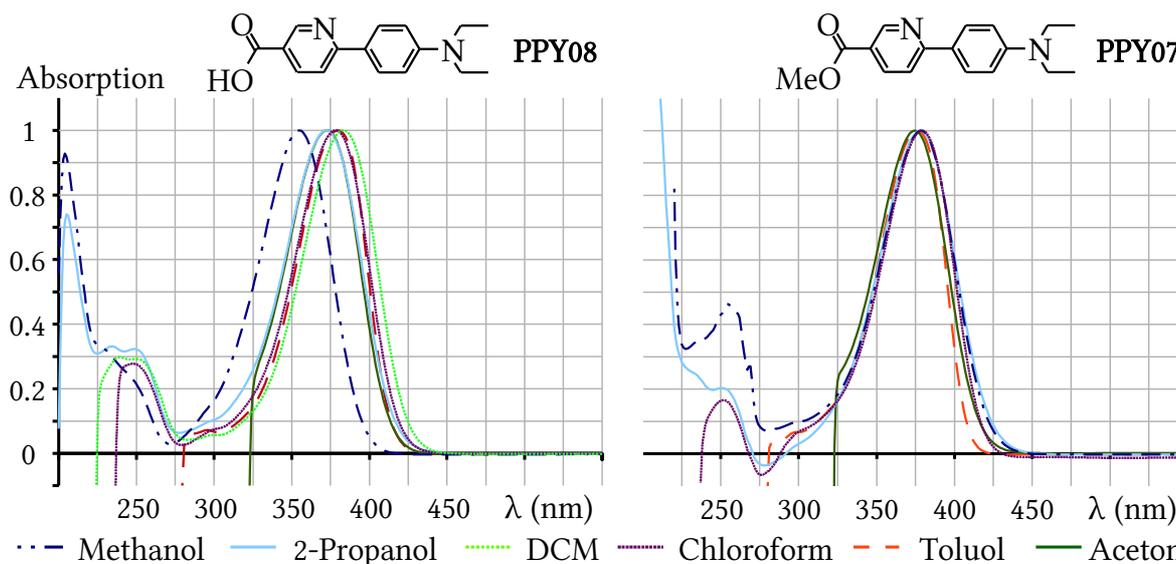
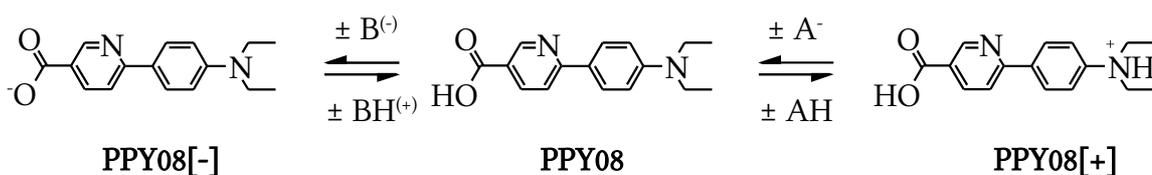


Abbildung 5.2: UV-Vis Spektren der Säure **PPY08** und des Esters **PPY07** in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Während insbesondere bei Methanol eine ausgeprägte Blauverschiebung des Absorptionsmaximums der Säure festgestellt werden konnte, ist dessen Lage bei Verwendung von Toluol, Chloroform und Dichlormethan mit derjenigen des Esters nahezu identisch.

Dieser Befund lässt bereits den Rückschluss zu, dass die Absorptionseigenschaften der Aminosäure eine besonders starke Abhängigkeit vom pH-Wert aufweisen und lieferte den Anlass, diese Abhängigkeit auch noch genauer zu untersuchen und zwar sowohl in wässriger Lösung, als auch in Dichlormethan (Schema 5.15, Abbildung 5.3).

Der Sachverhalt, dass in neutraler Lösung die am weitesten in Richtung Rot verschobene Absorption aufgefunden wurde, konnte auch bereits mit bloßem Auge nachvollzogen werden. Die basischen und sauren wässrigen Lösungen waren farblos, während die Lösung im Neutralen gelb war. Dementsprechend kann die Verbindung somit prinzipiell zum Anzeigen eines neutralen pH-Milieus verwendet werden.



Schema 5.15: Protonierung, beziehungsweise Deprotonierung der Aminosäure **PPY08** mit Hilfe der Additive B^- und AH . Als Additive wurden folgende Substanzen verwendet:

In Wasser:

Kaliumhydroxid ($\text{OH}^- = \text{B}^-$), Salzsäure ($\text{AH} = \text{HCl}$)

In Dichlormethan:

Triethylamin (Triethylamin = B), *p*-Toluolsulfonsäure (*p*-Toluolsulfonsäure = AH).

Es liegt nahe, dieses Verhalten mit dem Ladungszustand des Moleküls zu erklären, im basischen an der Säurefunktion deprotoniert, im sauren an der Aminofunktion protoniert und im neutralen Milieu kann entweder die zwitterionische oder die ungeladene Form vorliegen. Die im Vergleich zu aliphatischen Aminen deutlich geringere Basizität des aromatischenamins lässt allerdings vermuten, dass die ungeladene Form vorliegt.

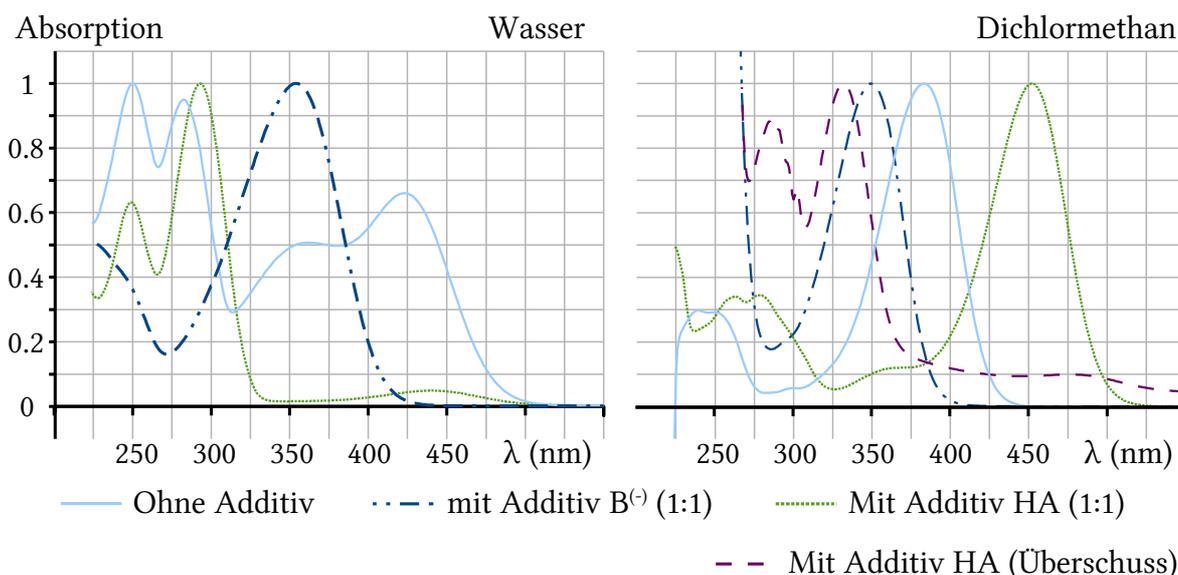


Abbildung 5.3: UV-Vis Spektrum der Säure **PPY08** mit den in Schema 5.11 vorgestellten zugesetzten Additiven. Es fällt auf, dass in der wässrigen Lösung im neutralen Milieu die am stärksten in den sichtbaren Bereich verschobene Absorption gefunden wurde. Der Zusatz der Additive erfolgte im wässrigen Medium als Lösung (1 mol/L) und in äquimolarer Menge (1:1). Für die Lösung in Dichlormethan gilt im Prinzip Ähnliches, hier trat jedoch im Falle der Zugabe von *p*-Toluolsulfonsäure in äquimolarer Menge eine weitere Rotverschiebung des Absorptionsmaximums auf, die aber wieder weitgehend verschwand, sobald die *p*-Toluolsulfonsäure im Überschuss vorlag. Diese Erscheinung könnte auf die Bildung eines intermolekularen Charge-Transfer-Komplexes zurückführbar sein, die sich zwischen Donor- und Akzeptorsubstituierten π -Systemen bilden können.

Es existiert aber abgesehen davon auch noch die Möglichkeit der Bildung von Molekül-aggrenaten, in denen auch Absorption auf Grund von intermolekularem Charge-Transfer auftreten kann.^[194]

Ein solcher Fall kann für die Lösung in Dichlormethan, nach Zugabe äquimolarer Mengen p-Toluolsulfonsäure angenommen werden. Aber auch die starke Rotverschiebung im Falle der neutralen wässrigen Lösung, die zu dem in Abbildung 5.3 gezeigten Befund, nach dem die stärkere Wechselwirkung mit der Hydroxygruppe eher zu einer Blauverschiebung führen sollte, im Widerspruch steht, könnte durch einen solchen Charge-Transfer zwischen möglicherweise gleichzeitig vorliegenden geladenen und ungeladenen, beziehungsweise unterschiedlich geladenen Spezies erklärbar sein.

Zum Vergleich wurden entsprechende Messungen auch mit dem Ester **PPY07** durchgeführt, das Absorptionsmaximum zeigte hier nach Zugabe von Triethylamin keine nennenswerte Veränderung, es lag bei der Messung in Chloroform bei 375 nm. Diese Beobachtung unterstützt die Aussage, dass die bei der Säure unter gleichen Bedingungen festgestellte Verschiebung des Absorptionsmaximums mit der Deprotonierung der Säurefunktion zusammenhängt.

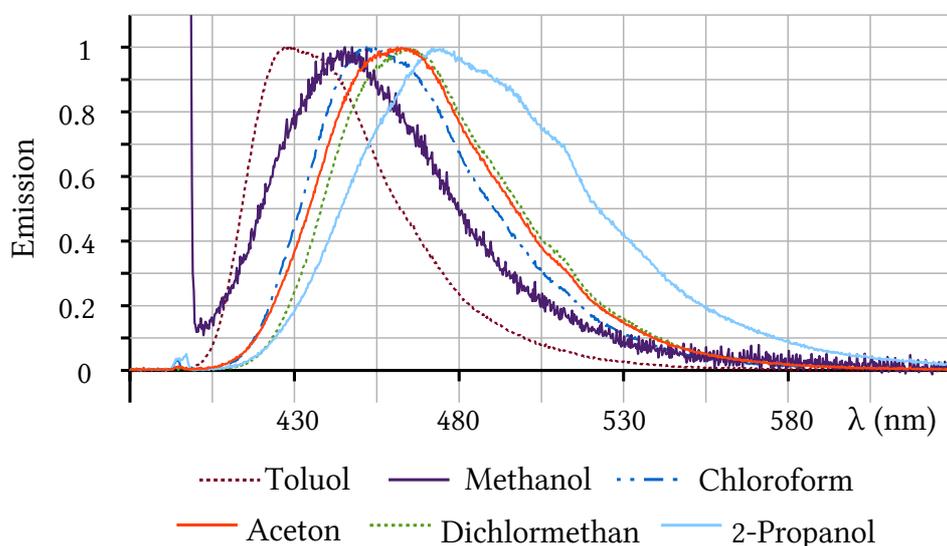


Abbildung 5.4: Emissionsspektrum des Esters **PPY07** in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Intensität der Emission wurde bei der Messung nicht quantifiziert und ist hier entsprechend dimensionslos auf 1 normiert dargestellt. Sie wies tatsächlich aber stark ausgeprägte Unterschiede auf und war im Fall von Methanol am schwächsten, was sich im Graphen auch in Form starker Schwankungen widerspiegelt. Besonders stark ausgeprägt war die Fluoreszenz in Chloroform, Aceton und Toluol. Zur Anregung diente Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 398 nm.

Bei der Zugabe äquimolarer Mengen p-Toluolsulfonsäure wurde allerdings, wie bei der Säure, eine starke, lösungsmittelabhängige Rotverschiebung der Absorptionsbande festgestellt. Das Maximum lag in Dichlormethan bei 452 nm, bei 418 nm in Chloroform und bei 440 nm in Aceton. Diese Verschiebung des Absorptionsmaximums könnte, wie auch schon bei der Säure, auf die Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes zurückführbar sein.

Die auffällige Fluoreszenz der hergestellten 2-Phenylpyridine war Anlass, auch die Emissionsspektren sowie die dazugehörigen Anregungsspektren einiger beispielhafter Verbindungen genauer zu untersuchen. Hierzu wurde zum einen die Intensität der Emission beim Emissionsmaximum in Abhängigkeit von Wellenlänge der Anregungsstrahlung untersucht. Das hierbei erhaltene Spektrum wird im Folgenden als Anregungsspektrum bezeichnet. Zum anderen wurde das Emissionsspektrum aufgenommen, also die Intensität der Emissionsstrahlung in Abhängigkeit von ihrer Wellenlänge bei gleichbleibender Wellenlänge der Anregungsstrahlung. Es stellt sich in diesem Zusammenhang die Frage, ob die Absorptionsspektren und Anregungsspektren identisch sind und ob im Falle der Anregungsspektren ebenfalls keine Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels zu beobachten ist. Eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Art des Lösungsmittels zeigte sich bei der Lage der Emissionsspektren sowie auch bei der Intensität der Emission (Abbildung 5.4). Sowohl Anregungsspektrum als auch Emissionsspektrum sind in allen Graphen auf eins normiert dargestellt.

Für den Ester **PPY07**, die Säure **PPY08**, das Acetal **PPY06** sowie auch das Tetramethylpiperidinderivat **PPY03**, das als Einziges keine bereits mit bloßem Auge erkennbare Fluoreszenz zeigte, wurden Anregungs- und Emissionsspektrum genau bestimmt. Wegen des erheblichen Aufwandes dieser Messungen wurden nur zwei Lösungsmittel – zur Überprüfung, ob überhaupt eine Abhängigkeit existiert – ausgewählt.

Im Falle des Esters (Abbildung 5.5) konnte festgestellt werden, dass Absorptions- und Anregungsspektrum weitgehend identisch sind und dass beide auch bei Wechsel des Lösungsmittels sich nicht ändern. Lediglich das Emissionsspektrum ist bei Propanol deutlich rotverschoben im Vergleich zu Chloroform.

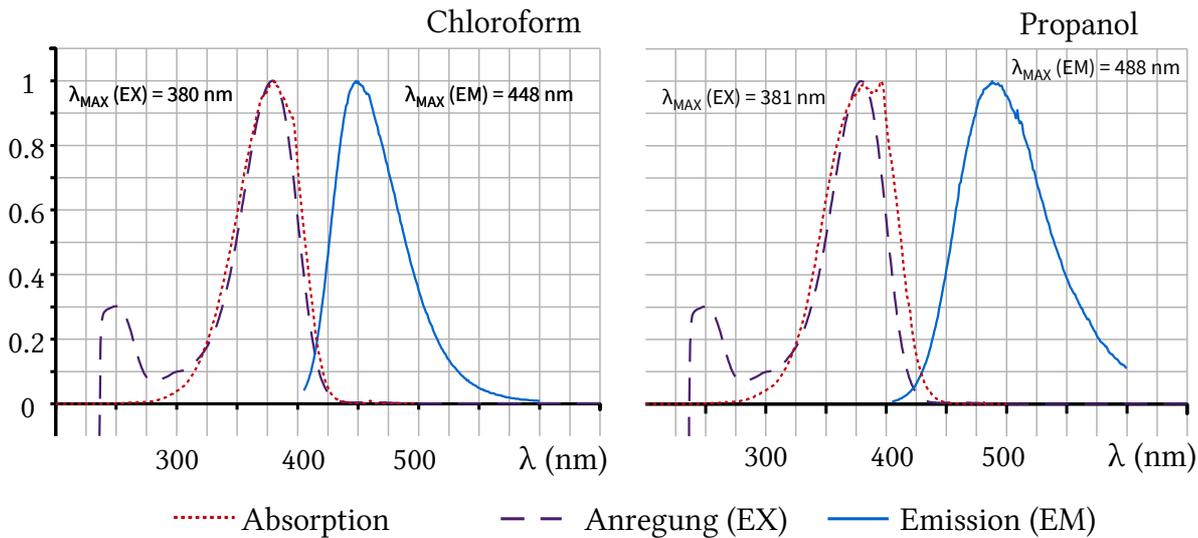


Abbildung 5.5: Zusammenstellung der – jeweils auf 1 normierten – Absorptions- Emissions und Anregungsspektren des Esters **PPY07**, gemessen in Chloroform (linker Teil) und Propanol (rechter Teil).

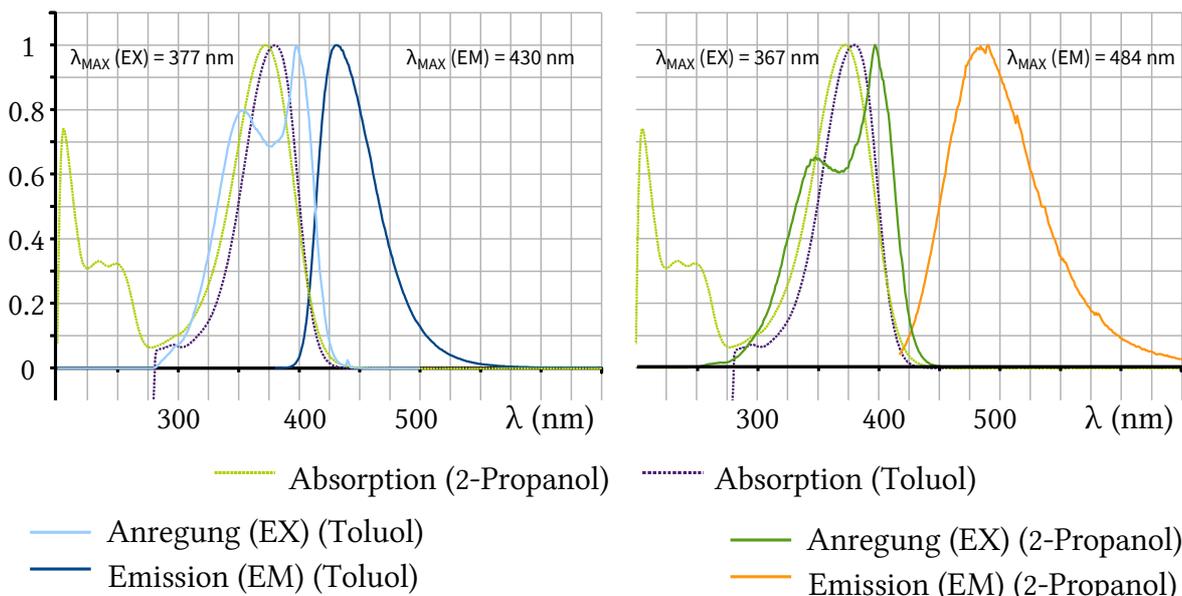


Abbildung 5.6: Anregungs- und Emissionsspektrum der Säure **PPY08** in Toluol (linke Seite) und 2-Propanol (rechte Seite). Zusätzlich sind in beiden Auftragsungen jeweils die Absorptionsspektren in beiden Lösungsmitteln gezeigt. Die Form der Anregungsspektren mit den zwei dicht beieinander liegenden Maxima kann wahrscheinlich auf einen Fehler bei der Messung zurückgeführt werden. Das zwischen diesen Maxima liegende lokale Minimum passt jeweils zur entsprechenden Absorptionsbande und entspricht daher höchstwahrscheinlich dem Maximum der Anregung. Am deutlichsten variiert auch hier das Emissionsspektrum im Vergleich der beiden Lösungsmittel.

Der Eindruck, dass das Emissionsspektrum mit der intensivsten Absorptionsbande zusammenfällt, verfestigt sich beim Betrachten von Abbildung 5.6, in der Absorptions- Emissions- und Anregungsspektrum der Säure in Toluol und Propanol zusammengefasst

sind. Die dort beobachtete Abhängigkeit des Absorptionsspektrums von der Art des Lösungsmittels kann im gleichen Ausmaß offenbar auch für das Anregungsspektrum beobachtet werden, wenn man davon ausgeht, dass dessen Form, die zwei sehr nahe beieinander liegende Maxima zeigt, fehlerhaft ist und dass das lokale Minimum zwischen diesen beiden Maxima das eigentliche Maximum darstellt. Dessen Abstand entspricht genau dem Abstand, der auch für die Maxima der Absorption in den beiden Lösungsmitteln gefunden wurde. Um das zu verdeutlichen ist in beiden Auftraggungen von Abbildung 5.6 sowohl die Absorption in Toluol, als auch in Propanol gezeigt.

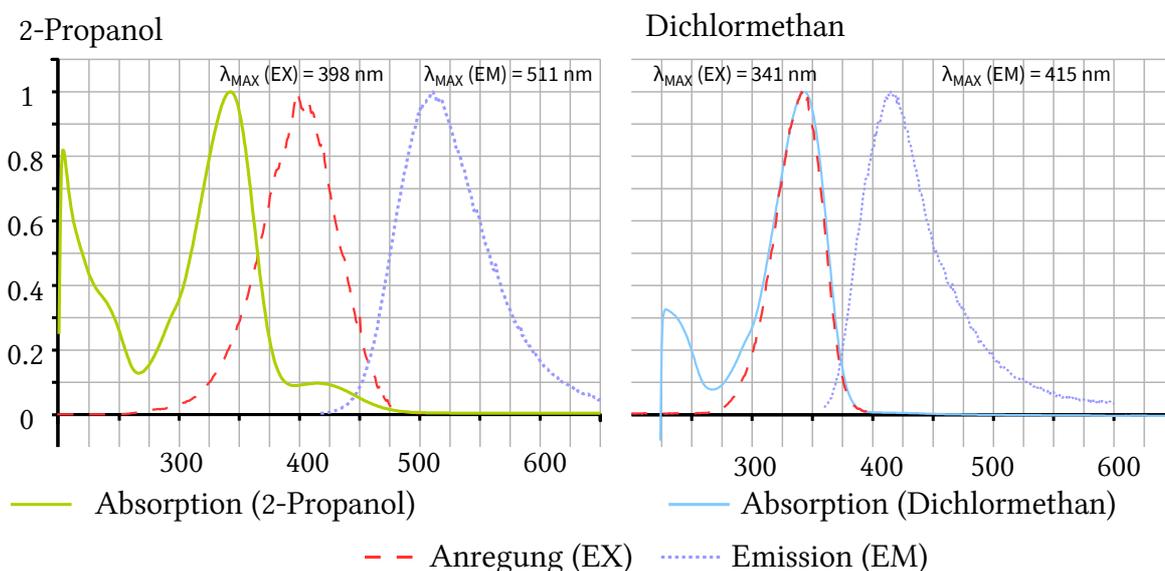


Abbildung 5.7: Anregungs- und Emissionsspektrum des Acetals **PPY06** in 2-Propanol sowie in Dichlormethan, jeweils zusammen mit den dazugehörigen Absorptionsbanden. Während in Dichlormethan Absorptionsbande und Anregungsspektrum offenbar identisch liegen, wurde in 2-Propanol eine andere, kleinere Absorptionsbande beobachtet, die mit dem Anregungsspektrum zusammenfällt, während die größte Absorptionsbande in diesem Fall keiner Anregung entspricht.

Ein etwas anderes Bild bot sich bei der Untersuchung des Acetals (Abbildungen 5.7 und 5.8) sowie des Tetramethylpiperidin-1-yl-Derivates (Abbildung 5.9). Das Anregungsspektrum entspricht hier nicht dem Maximum der Absorption, sondern es fällt offenbar mit einer anderen Absorptionsbande im längerwelligen Bereich zusammen. Es ließ sich im Falle des Tetramethylpiperidin-1-yl-Derivates keine Abhängigkeit der nur als längere Schulter erkennbaren Bande von der Art des gewählten Lösungsmittel erkennen; im Gegensatz dazu konnte beim Absorptionsspektrum des Acetals eine solche Abhängigkeit festgestellt werden. Die genauere Betrachtung der Auftragung lässt allerdings erkennen, dass diese Abhängigkeit nicht einher geht mit der Polarität des Lösungsmittels, so dass

auch hier die Bildung von intermolekularen Charge-Transfer Komplexen als wahrscheinlichere Ursache gegenüber der möglichen Beeinflussung des π -Elektronensystems durch Lösungsmittelmoleküle – und damit der Indikation von großer nichtlinear optischer Aktivität – angesehen werden kann.

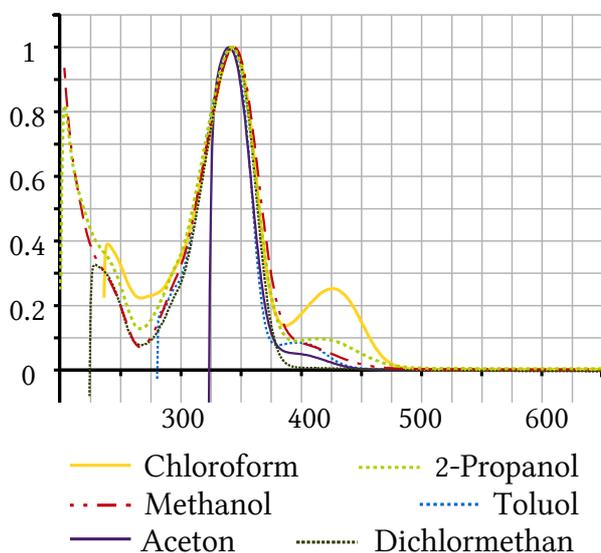


Abbildung 5.8: Absorptionsspektrum des Acetals **PPY06** in Abhängigkeit von verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Polarität.

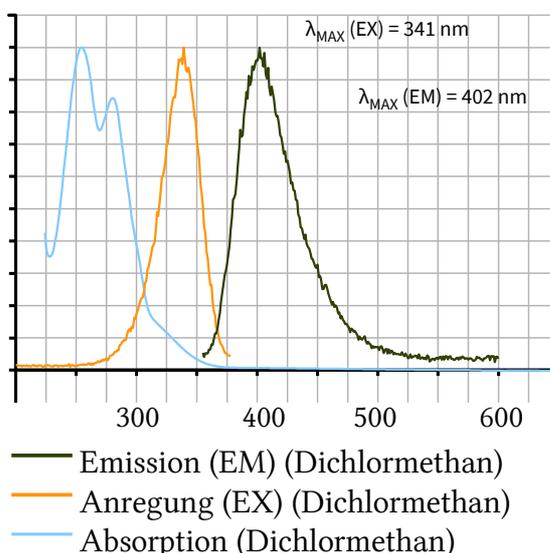


Abbildung 5.9: Emissions- und Anregungsspektrum sowie Absorption des Tetramethylpiperidin-1-yl-Derivats **PPY03** in Dichlormethan.

Es wurde versucht, die nichtlineare optische Aktivität des Acetals, des Esters und der Säure zu messen, jedoch erwies sich die Mehrphotonenfluoreszenz als so stark, dass die Detektion eines möglichen Signals nicht gelang.

5.1.12 Kristallstrukturuntersuchungen der substituierten 2-Phenylpyridine mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie

Im Falle der Verbindung **PPY05**, der Säure **PPY08**, des Esters **PPY07** sowie des chiralen Derivates **PPY10** konnten Kristalle gewonnen werden, die sich zur Untersuchung mittels Röntgendiffraktometrie eigneten. Die Gewinnung erfolgte in allen Fällen durch langsames Verdampfenlassen von Lösungsmitteln in zylinderförmigen Glasgefäßen, die nicht vollkommen dicht verschlossen waren. Es handelte sich bei dem Lösungsmittel um Dichlormethan, Methanol oder eine Mischung von Dichlormethan und Methanol.

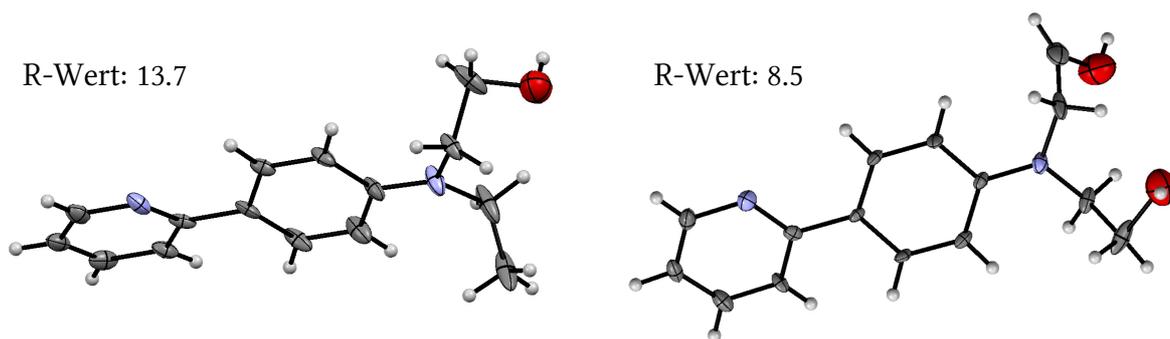


Abbildung 5.10: Zwei Strukturlösungen für **PPY05**, die auf Grundlage der selben Reflexdaten gewonnen wurden. Da es unwahrscheinlich erscheint, dass sich allein durch Einwirkung von Raumluft die spontane Umwandlung zum rechts gezeigten Dihydroxy-Derivat vollzog, kann davon ausgegangen werden, dass ein Packungsfehler ursächlich dafür ist, dass eine solche Strukturlösung gefunden werden kann. Die Abstände zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff sind deutlich verschieden (oben 1.39 Å gegenüber 1.59 Å unten). Ignoriert man den zusätzlichen Reflex, gelangt man zu der links gezeigten Lösung mit einer Hydroxygruppe, allerdings führt der nicht zugeordnete Reflex dann zu einem größeren R-Wert. Für die Abbildung der Atome wurde die Ortep-Darstellung gewählt, wobei die Ellipsoide einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der streuenden Elektronen entsprechen.

Die zuerst gezeigte Molekülstruktur (Abbildung 5.10) entstammt einem Kristall der Verbindung **PPY05**, der wahrscheinlich durch Zwillingsbildung zu begründende Fehlordnung aufwies. Eine Lösung dieser Struktur war nur unter Zugrundelegung der niedrigsten Symmetrie (P1) möglich, wobei diese Lösung nicht eindeutig ist, beziehungsweise wegen nicht zugeordneter Reflexe von schlechter Qualität. Konsequenz hiervon ist, dass Aussagen bezüglich der Bindungsverhältnisse kaum möglich sind, insbesondere in Bezug auf die Bindung zum Sauerstoff. Trotzdem soll diese Struktur hier gezeigt werden, nicht nur, weil sie die möglichen Auswirkungen von Packungsfehlern auf die Strukturlösung illustriert, sondern auch, weil ein Eindruck gewonnen werden kann, wie sich die Moleküle relativ zueinander anordnen können (Abbildung 5.11).

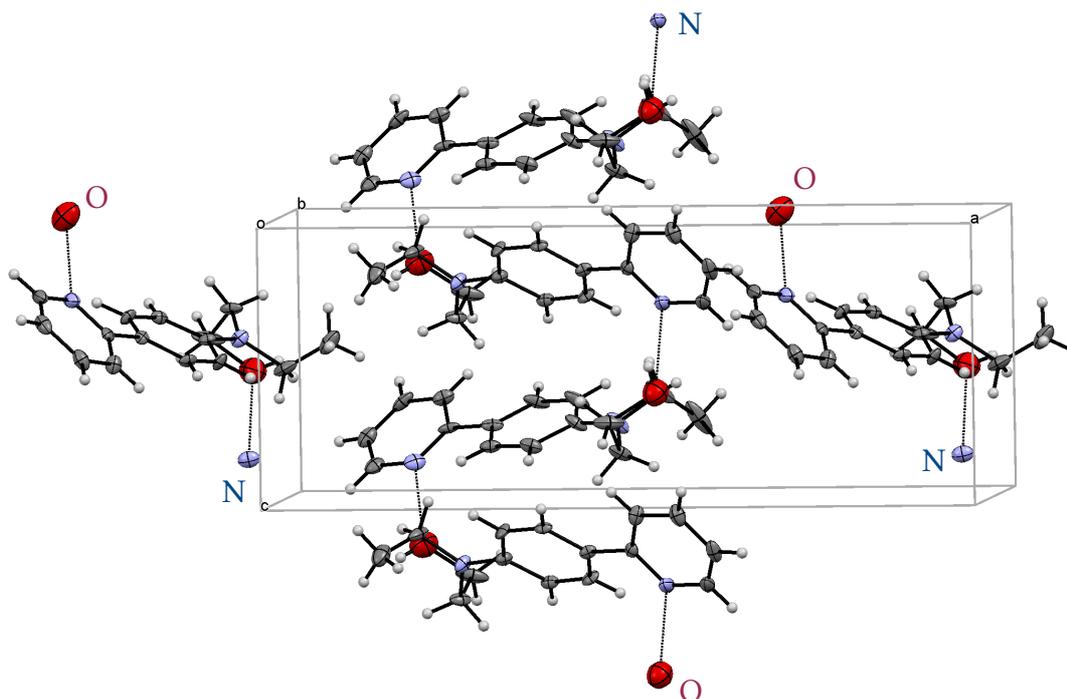


Abbildung 5.11: Anordnung der Moleküle der Verbindung **PPY05** im Kristall relativ zueinander mit eingezeichneter Elementarzelle. Die zu erwartende abwechselnde Orientierung der Donor-Funktionen wird hier möglicherweise noch durch Wasserstoffbrücken zwischen der Hydroxygruppe und dem Pyridin-Stickstoff begünstigt. Es ergibt sich hierdurch ein wellenförmiges Anordnungsmuster, in dem die Benzolringe in einem Winkel von 67° zueinander stehen. In Richtung der kristallographischen *a*-Achse benachbarte Moleküle würden – nach dieser Strukturlösung – ebenfalls solche wellenförmige Ketten bilden, allerdings um 90° versetzt. Die besonders markierten Sauerstoffatome (O) und Stickstoffatome (N) gehören zu benachbarten, in der Abbildung ansonsten nicht mehr gezeigten Molekülen.

Für den Ester **PPY07** konnte nach erfolgter Röntgendiffraktometrie eine Strukturlösung mit einem R-Wert von 2.7 erhalten werden. Diese wurde auch bereits veröffentlicht.^[190]

Im Rahmen dieser Arbeit soll aber zusätzlich noch ein genauerer Blick auf die Anordnung der Moleküle im Kristall geworfen werden (Abbildung 5.12). Und es zeigt sich hier die wegen der abstoßenden Wechselwirkung von Donor- und Akzeptorbereichen die zu erwartende alternierende Orientierung der Moleküle. Die Aminofunktion steht dabei in Nachbarschaft von zwei Esterfunktionen, zum einen von derjenigen des in Richtung der *a*-Achse benachbarten Moleküls, das ähnlich dem vorher betrachteten Fall (Abbildung 5.11) gewinkelt angeordnet ist, wobei Pyridin- und Benzolring zweier Moleküle in einem Winkel von 72° in einer face-to-edge Anordnung zueinander stehen. Es handelt sich hierbei um eine besondere Art von Wasserstoffbrücken in aromatischen Verbindungen,

die typischerweise einen Energiegewinn von ungefähr 0.5 bis 2.5 kcal/mol mit sich bringen^[195] und theoretischen Berechnungen zufolge auch eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Art der vorhandenen Substituenten zeigt.^[196] Zum anderen liegt auch die Esterfunktion des in Richtung der c-Achse benachbarten Moleküls in Nachbarschaft, die bei den Esterfunktionen stehen 4.2, beziehungsweise 4.9 Å entfernt.

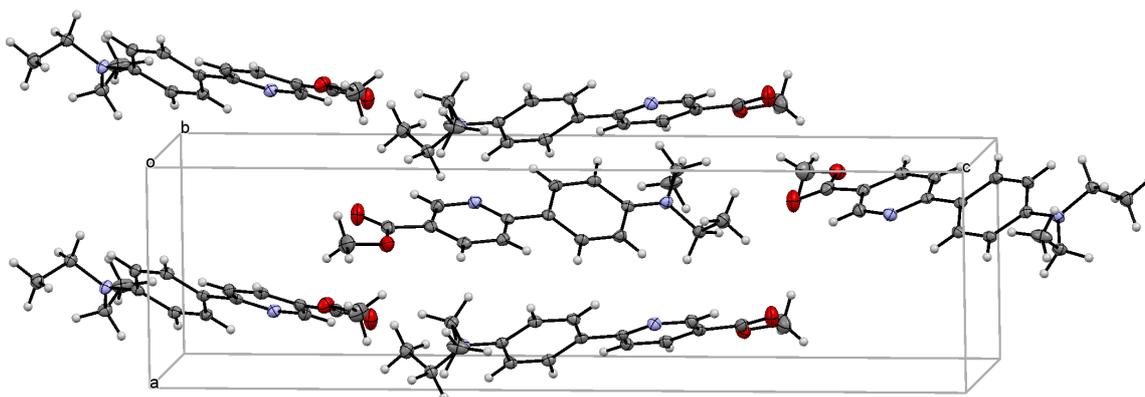


Abbildung 5.12: Anordnung der Moleküle des Esters **PPY07** im Kristall relativ zueinander mit eingezeichneter Elementarzelle. Der Ester kristallisierte in der orthorhombischen, chiralen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$, allerdings in einer Weise, dass Donor und Akzeptor immer wechselseitig orientiert sind. Es ergeben sich, ähnlich, wie im vorher diskutierten Fall auch hier wellenförmige Anordnungsmuster, die in Richtung der kristallographischen c-Achse um 90° versetzt zueinander stehen. Der R-Wert dieser Strukturlösung liegt bei 2.6.

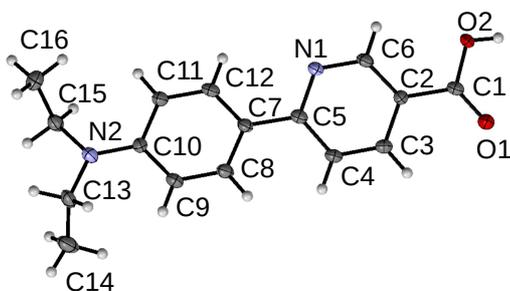


Abbildung 5.13: Molekülstruktur der Säure mit den Zuordnungsnummern der einzelnen Atome, die kein Wasserstoff sind. Für die Abbildung der Atome wurde die Ortep-Darstellung gewählt, wobei die Ellipsoide einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der streuenden Elektronen entsprechen.

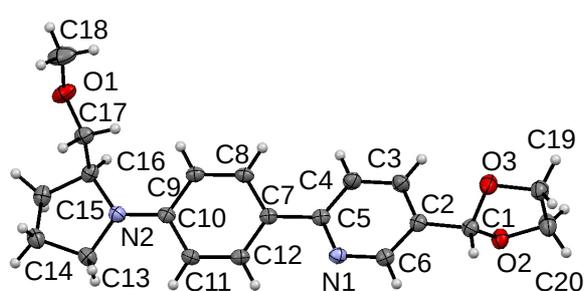


Abbildung 5.14: Molekülstruktur des chiralen Derivates mit den Zuordnungsnummern der einzelnen Atome, die kein Wasserstoff sind. Für die Abbildung der Atome wurde die Ortep-Darstellung gewählt, wobei die Ellipsoide einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der streuenden Elektronen entsprechen.

Zuletzt sind noch die Strukturlösungen der Aminosäure **PPY08** (Abbildung 5.13) und des chiralen, enantiomerenrein eingesetzten Derivates **PPY10** (Abbildung 5.14) gezeigt. Die

Anordnung im Kristall (Abbildungen 5.15 und 5.16) vollzog sich auch in diesen Fällen unter abwechselnder Orientierung der Donor- und Akzeptorfunktionalitäten, ähnlich derjenigen, die beim Ester gefunden wurde.

Strukturelle Details wie ausgewählte Bindungslängen und Winkel in Ester, Säure und dem chiralen Derivat werden noch im theoretischen Teil zum Vergleich mit den berechneten Werten diskutiert. Weitere Informationen zu den Strukturlösungen finden sich auch in den kristallographischen Daten im Anhang.

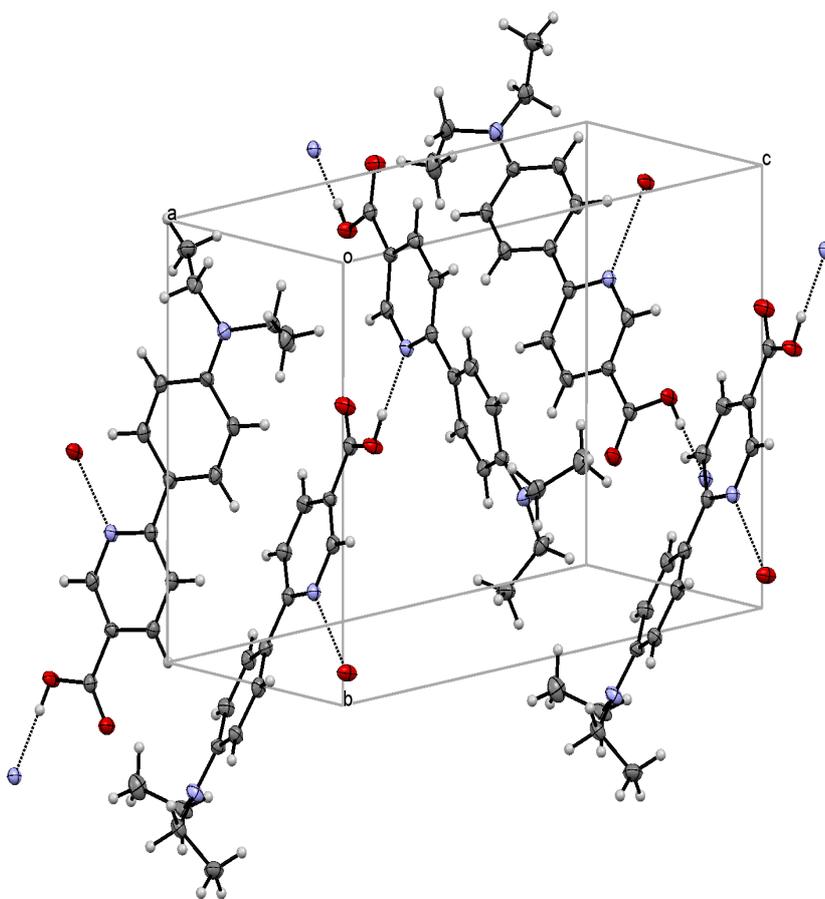


Abbildung 5.15: Anordnung der Moleküle der Säure im Kristall relativ zueinander mit eingezeichneter Elementarzelle. Die Säure kristallisierte in der orthorhombischen, chiralen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$, der Winkel, in dem in Richtung der a -Achse benachbarte Moleküle zueinander verdreht sind, ist mit 64° etwas flacher, als beim Ester. Angesichts der gefundenen Anordnung von Säurefunktion und Pyridinstickstoff liegt die Annahme nahe, dass diese Verbindung im Kristall als neutrale Spezies vorlag anstatt der ebenfalls möglichen zwitterionischen Form. Es liegt eine Distanz von 2.7 \AA zwischen Pyridin-Stickstoff und dem Sauerstoff der benachbarten Säure, beziehungsweise eine Distanz von 1.8 \AA zwischen Pyridin-Stickstoff und dem Proton der Säure. Der R -Wert dieser Strukturlösung liegt bei 6.6 .

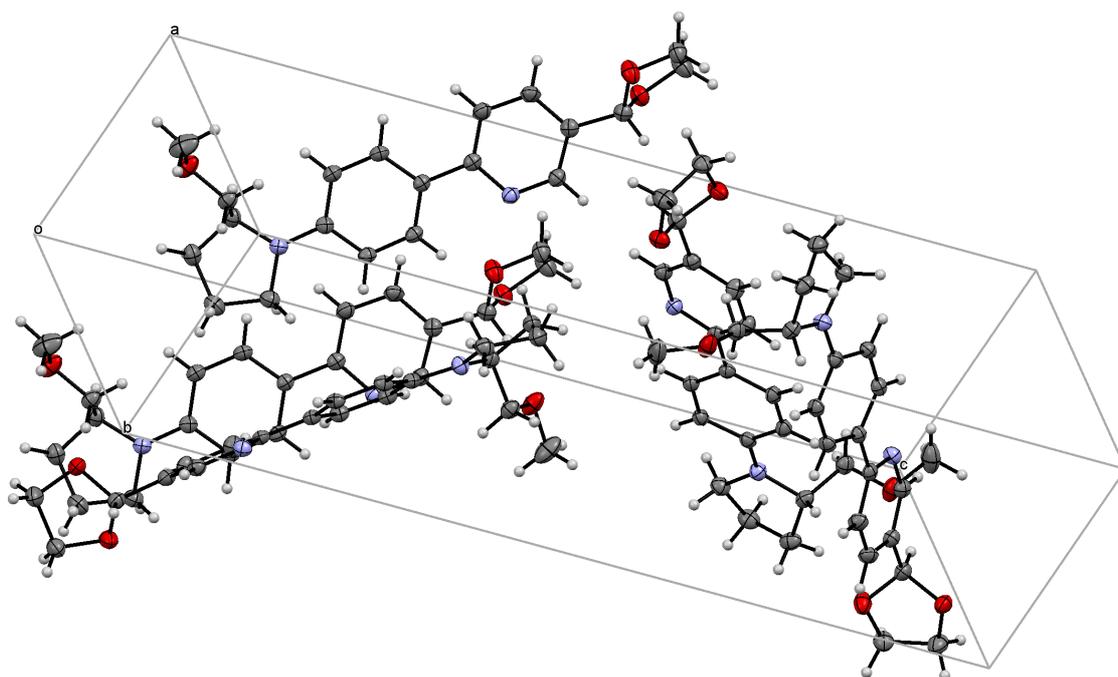


Abbildung 5.16: Anordnung der Moleküle des chiralen Derivates im Kristall relativ zueinander mit eingezeichneter Elementarzelle. Das chirale Derivat **PPY10** kristallisierte in der orthorhombischen, chiralen Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$, die in Richtung der kristallographischen b -Achse benachbarten Moleküle stehen mit den aromatischen Systemen fast orthogonal in einer edge-to-face Anordnung zueinander. Der Winkel zwischen Pyridin- und Benzolring des jeweils benachbarten Moleküls liegt bei 80° . Die beiden leicht versetzt zueinander stehenden Fünfringe von Acetal und Pyrrolidin sind allerdings parallel zueinander angeordnet. Mit ca. 2.4 \AA ist der Abstand zwischen dem Wasserstoff des tertiären Acetalkohlenstoffs und dem Ether-Sauerstoff eines benachbarten Moleküls vergleichsweise gering. Zwischen dem Acetal-Sauerstoff und dem nächsten benachbarten CH-Wasserstoff konnte eine Entfernung von 2.7 \AA gefunden werden. Der R -Wert dieser Strukturlösung liegt bei 4.2 .

5.1.13 Synthese dendritischer Chromophore

Die oben gezeigte nickelkatalysierte Kreuzkupplung erwies sich als geeignet, ohne Einsatz von Schutzgruppen auch 2-Phenylpyridine zu synthetisieren, die Hydroxygruppen enthalten.^[190] Dies brachte die Gelegenheit, die bereits etablierte dreifache Verknüpfung über diese Hydroxygruppen mit geeignet funktionalisierten Basismolekülen zu Triestern oder auch Triethern auf die 2-Phenylpyridine zu erweitern und diese dann, sofern erfolgversprechend, auch in Cyclometallierungsreaktionen einzusetzen. Durch eine auf diese Weise vorbestimmte Anordnungsgeometrie wäre es möglich, eine *fac*-Anordnung der Phenylpyridinliganden zu erzwingen.

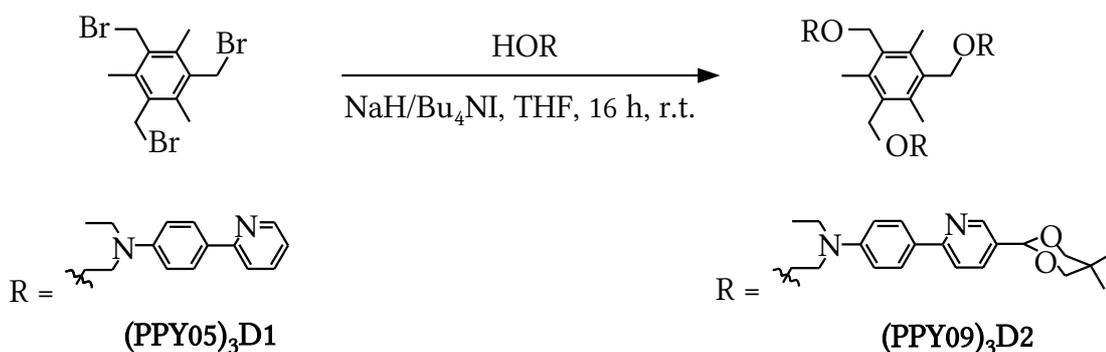
Allerdings ist auch über Probleme mit der Löslichkeit berichtet worden, die in einigen Fällen, insbesondere wenn es sich um langkettige Chromophorenstränge handelte, maßgeblich waren für das Scheitern solcher Synthesen, beziehungsweise der Isolierung und Charakterisierung der Produkte, sodass alternativ auch versucht wurde, die Chromophore erst nach der Verknüpfung mit dem Basismolekül aufzubauen.^[123]

Probleme mit der Löslichkeit wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit im Falle der Synthese von **(PPY05)₃D1** (Schema 5.16), das keinen Akzeptorsubstituenten am Pyridinring trägt, ebenfalls beobachtet. Die durchgeführte Umsetzung entspricht einer Williamschen Ethersynthese.^[197]

Ausgehend von 1,3,5-Tris(brommethyl)-2,4,6-trimethylbenzol, das mit zuvor durch Natriumhydrid deprotoniertem **PPY05** in Gegenwart von Tetrabutylammoniumiodid in Tetrahydrofuran umgesetzt wurde, konnte nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck eine orangefarbene Suspension als Rohprodukt erhalten werden. Dieses Rohprodukt löste sich nur in DMSO ein wenig sowie ganz geringfügig in Chloroform. Nach mehrstündigem Rühren in Chloroform konnte eine Menge in Lösung gebracht werden, die gerade genügte, um ein ESI-Massenspektrum zu messen. Dieses Spektrum lieferte mit einem kleinen Peak, der der Masse des Kaliumadduktes des Molekülions entsprechen würde, den einzigen Hinweis darauf, dass sich die gewünschte Umsetzung tatsächlich ereignet hat.

Das ¹H-NMR Spektrum des Rohproduktes erwies sich als nicht eindeutig. Nachdem Ver-

suche zur Extraktion – unter anderem auch in Chloroform – scheiterten, wodurch auch Reinigungsprozeduren wie Säulenchromatographie oder Umkristallisation nicht zur Verfügung standen, wurden keine weiteren Versuche zur Aufarbeitung unternommen. Das verzweigte Molekül **(PPY05)₃D1** konnte somit auch nicht vollständig charakterisiert werden.



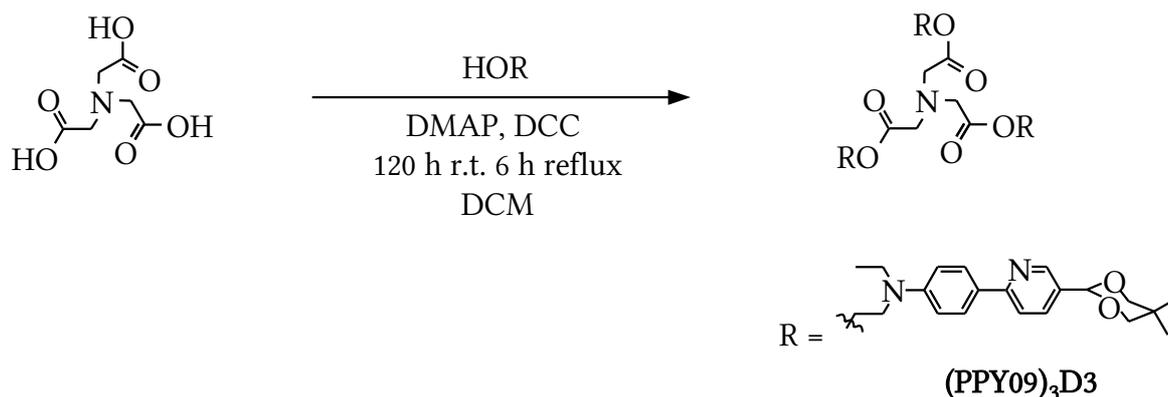
Schema 5.16: Williamsorsche Ethersynthese^[197] zur Herstellung der Trichromophore **(PPY05)₃D1** und **(PPY09)₃D2** unter Verwendung von Tetrabutylammoniumiodid als Katalysator.

Ein anderes Bild ergab sich allerdings, als das Acetal **PPY09** in dieser ansonsten analog durchgeführten Synthese (Schema 5.16) eingesetzt wurde.

Nach Zugabe von Natriumhydrid bei 0 °C kam es außer zur Gasentwicklung auch zum Niederschlag eines beigefarbenen Feststoffes, wodurch die Reaktionsmischung zäh wurde und schwerer zu Rühren war. Dies konnte durch Zugabe von weiteren 5 mL Tetrahydrofuran zu den ursprünglich 7 mL etwas verbessert werden, obwohl eine Änderung der Menge des ungelösten Feststoffes nicht erkennbar war. Trotzdem wurde die Reaktion, nachdem 40 Minuten bei 0 °C gerührt worden war, weiter geführt, indem 1,3,5-Tris(bromomethyl)-2,4,6-trimethylbenzol und anschließend Tetrabutylammoniumiodid zugegeben wurden. Danach wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei zum einen der ungelöste Feststoff zum großen Teil wieder in Lösung ging und zum anderen ein Verschwinden der anfangs leicht gelben Färbung beobachtet wurde. Nach Abtrennung der unlöslichen Rückstände und Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck, konnte die Isolierung des Produktes **(PPY09)₃D2** mit Hilfe der Säulenchromatographie in einer Ausbeute von 56 % erfolgen. Der Umstand, dass das verwendete Filterpapier nach der Filtration stark gelb gefärbt war, was sich auch durch Waschen mit zusätzlichem Tetrahydrofuran nicht rückgängig machen ließ, gibt Anlass zur

Annahme, dass es während der Filtration zu Ausbeuteverlusten gekommen sein könnte. Auch besteht die Möglichkeit, dass bei der Säulenchromatographie nicht das gesamte Produkt eluiert wurde.

Bei der Untersuchung von **(PPY09)₃D2** mittels UV-Vis Spektroskopie wurde festgestellt, dass die Lage des Absorptionsmaximums, ähnlich wie im Falle der einzelnen Phenylpyridine keine erkennbare Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels zeigt. Diese variierte zwischen 336 nm (Aceton) und 339 nm (Methanol). Für den molaren Extinktionskoeffizienten wurde eine stärkere Abhängigkeit vom Lösungsmittel gefunden und zwar $1.8 \cdot 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ in Dichlormethan, $3.4 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ in Methanol, $8.3 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ in Chloroform und $1.0 \cdot 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ in Aceton. Für den molaren Extinktionskoeffizienten des vergleichbaren Einzelstrangs **PPY06** wurde in allen Lösungsmitteln ein Wert von ungefähr $3 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ gemessen (Tabelle 5.2).



Schema 5.17: Synthese des Triesters **(PPY09)₃D3** unter Verwendung von *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) zur Aktivierung der Carbonsäuregruppen und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) als Steglich-Katalysator.

Auch die dreifache Veresterung von Nitrilotriessigsäure in der Steglich-Reaktionsvariante^[124] (Schema 5.17) konnte erfolgreich durchgeführt werden. Details zur Synthese und experimentelle Daten wurden an anderer Stelle bereits veröffentlicht.^[198] Die Aktivierung der Carbonsäuregruppen durch das *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) sowie Verwendung des Katalysators 4-Dimethylaminopyridin (DMAP), durch den die als Nebenreaktion ebenfalls mögliche irreversible [1,3]-Umlagerung an dem als Zwischenprodukt entstehenden O-Acylisoharnstoff zum N-Acylisoharnstoff unterbunden wird, ermöglichte eine Reaktionsführung unter milden Bedingungen und gleichzeitig besseren Ausbeuten. Es erfolgte die Umsetzung von 4-Dimethylaminopyridin, *N,N'*-Dicyclo-

hexylcarbodiimid, **PPY09** und Nitrilotriessigsäure in Dichlormethan für 120 Stunden bei Raumtemperatur und weitere sechs Stunden unter Rückfluss, wobei ein farbloser Niederschlag auftrat. Nachdem filtriert und mit Kaliumhydrogensulfatlösung, Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen worden war, wurde das Produkt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether/Ethylacetat) gereinigt.

Es konnte neben dem Produkt (**PPY09**)₃D3, das in einer Ausbeute von 40 % erhalten wurde, auch Edukt isoliert werden, was darauf hindeutet, dass die Reaktion nicht vollständig abgelaufen ist.

5.2 Cyclometallierungsreaktionen

5.2.1 Synthese *bis*-Cyclometallierter Verbindungen bei 120 °C in Ethoxyethanol und Wasser

Zur Herstellung cyclometallierter Komplexe wurde für diese Arbeit zunächst auf literaturbekannte Synthesen zurückgegriffen. Die wahrscheinlich wichtigste und am weitesten verbreitete ist diejenige, die über den zweikernigen Komplex (IRdCM) in zwei Stufen zum *tris*-cyclometallierten Komplex führt und mit 120 °C für die erste Stufe sowie 240 °C für die zweite Stufe den Einsatz hoher Temperaturen erfordert. Diese Reaktion ist bereits für 2-Phenylpyridinderivate mit stickstoffhaltigen Substituenten erfolgreich durchgeführt worden (Abbildung 5.17).^[69] Es lag daher nahe, diese Reaktion auch für die Cyclometallierung der in dieser Arbeit hergestellten 2-Phenylpyridine zu verwenden und es konnte die zweikernige Verbindung **IrdCM02** durch diese Synthese erfolgreich hergestellt werden (Schema 5.18).

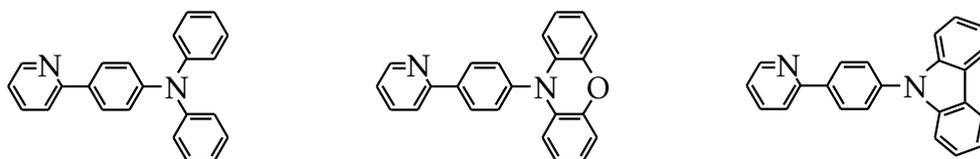
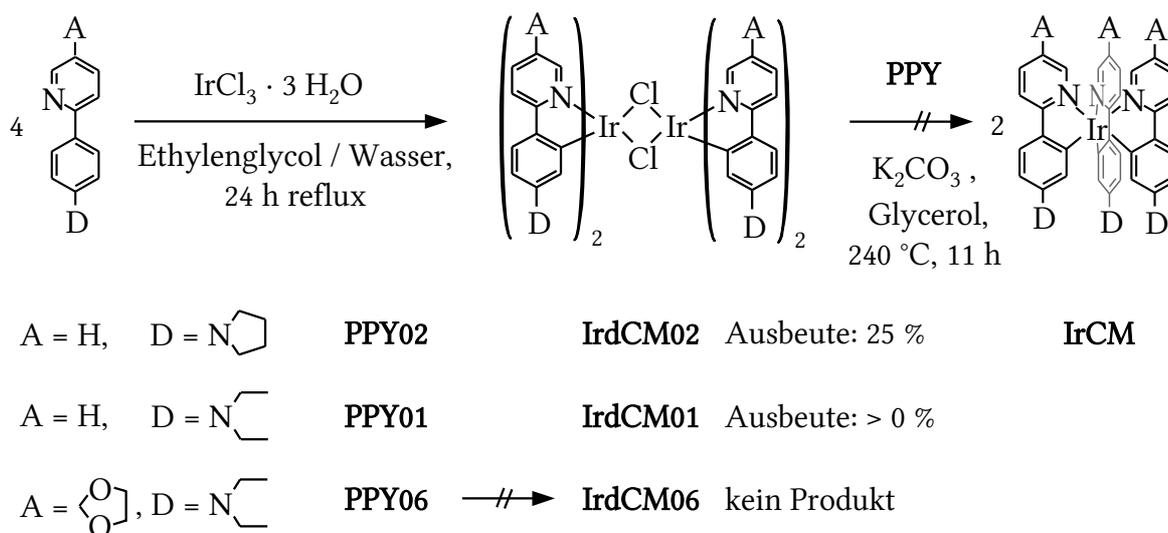


Abbildung 5.17: Beispiele von 2-Phenylpyridinen mit stickstoffhaltigen Substituenten, über deren Cyclometallierung in der Literatur bereits berichtet worden ist.^[69]

In dem Lösungsmittelgemisch Ethylenglycol/Wasser löste sich das Iridiumchlorid nur teilweise, so dass eine grün gefärbte Suspension vorlag, ebenso löste sich das 2-Phenyl-

pyridinderivat, das entsprechend der Stöchiometrie dieser Umsetzung in doppelter Stoffmenge zugegeben wurde, nicht merklich. Auch nach Erwärmen auf ca. 120 °C enthielt die Reaktionsmischung weiterhin ungelöste Bestandteile, es trat allerdings nach ungefähr einer Stunde eine orange Färbung auf. Nach insgesamt 24 Stunden Rühren bei dieser Temperatur wurden die unlöslichen Bestandteile durch Filtration abgetrennt und mit Dichlormethan gewaschen. Das im Filtrat befindliche Produkt, wurde nach Entfernung der Lösungsmittelmischung unter vermindertem Druck durch zweimal durchgeführte Säulenchromatographie unter Verwendung von Kieselgel als stationäre Phase und Dichlormethan, beziehungsweise später einer Mischung von Dichlormethan und wenig Methanol (99:1) als Laufmittel, isoliert.

Die strukturell sehr ähnliche Verbindung **IrdCM01** konnte zwar hergestellt werden, die Isolierung des wahrscheinlich nur in sehr geringer Menge gebildeten Produktes war jedoch nicht möglich.



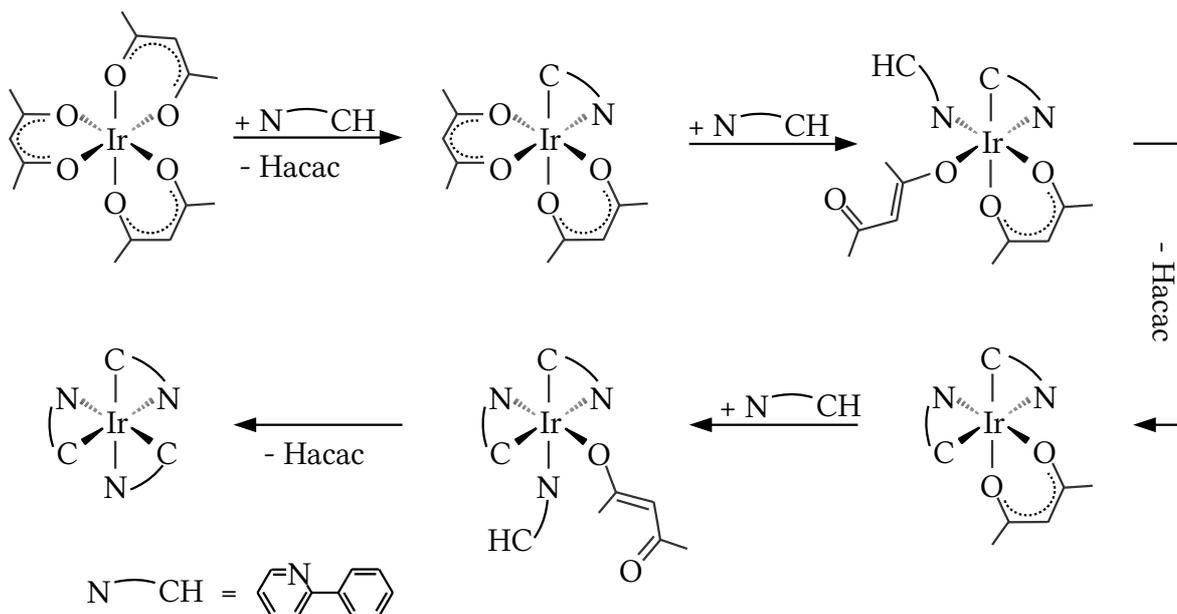
Schema 5.18: Übersicht über die durchgeführten Versuche zur Cyclometallierung mit Hilfe der etablierten Methode mit Iridiumtrichlorid Trihydrat als Vorläufer, die bei ca. 120 °C zunächst zur zweikernigen Verbindung **IrdCM** und schließlich bei 240 °C zur tris-cyclometallierten Verbindung führen sollte.

Die Synthese einer donor- und akzeptorsubstituierten cyclometallierten Verbindung unter Verwendung von **PPY06** war über die geschilderte Syntheseroute nicht möglich. Die tris-cyclometallierte Verbindung **IrCM** konnte auf die gezeigte Weise in keinem Fall erhalten werden.

5.2.2 Versuch der direkten *Tris*-Cyclometallierung in Glycerin bei 240 °C

Die Synthese von *tris*-cyclometallierten Verbindungen kann auf direktem Wege erfolgen, wenn durch Einsatz einer geeigneten Metall-Vorläuferverbindung, die Bildung der zweikernigen Verbindung vermieden wird. Es handelt sich bei *Tris*-(Acetylacetonato)Iridium(III) um einen solchen Vorläufer, da mit dessen Liganden eine entsprechende verbrückende Struktur nicht aufgebaut werden kann.^[133] Schema 5.19 zeigt den Mechanismus zu dieser Reaktion.

Allerdings sind im Vergleich zur Synthese über die zweikernige Verbindung noch drastischere Reaktionsbedingungen erforderlich. Die Umsetzung soll nach den Angaben in der Literatur^[133] in refluxierendem Glycerin bei 290 °C innerhalb von zehn Stunden erfolgen. Da jedoch weit vor dem Erreichen dieser Temperatur beginnende Schwarzfärbung zu beobachten war, wurde die Reaktion bei maximal 240 °C durchgeführt.



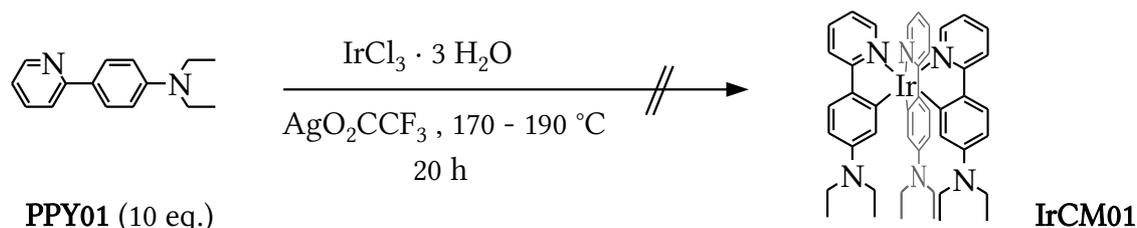
Schema 5.19: Vorgeschlagerener Mechanismus^[133] der *fac*-selektiven Cyclometallierung von Iridium durch 2-Phenylpyridin in Glycerin bei 290 °C. In der Literatur ist diese Reaktion außer für das unsubstituierte 2-Phenylpyridin auch für 2-Phenylpyridine mit Alkyl-, Methoxy-, Trifluormethyl- und Fluorsubstituenten am Benzolring beschrieben. Die Ausbeuten lagen bei 40 bis 75 %. Die im Rahmen dieser Arbeit versuchte Synthese unter Verwendung von **PPY01**, mit Diethylaminosubstituenten am Benzolring war nicht erfolgreich.

Die am Ende der Reaktion vorgefundene Schwarzfärbung könnte entweder von mehrfach kondensierten aromatischen Systemen oder von fein verteiltem, kolloidalem Iridium herrühren. Hinweise auf die Bildung einer cyclometallierten Verbindung wurden nicht gefunden. Auf eine erneute Durchführung der Reaktion bei höherer Temperatur wurde nach diesem Ergebnis verzichtet, da eine Reproduktion des zuvor erzielten Ergebnisses als wahrscheinlich eingeschätzt wurde.

5.2.3 Versuch der direkten *tris*-Cyclometallierung bei 190 °C ohne Lösungsmittel

Einen alternativen direkten Zugang zu *tris*-cyclometallierten Verbindungen erlaubt die lösungsmittelfreie Umsetzung von 2-Phenylpyridinen mit Iridiumtrichlorid Trihydrat unter Zusatz von Silbertrifluoracetat. Die Reaktionsbedingungen (Schema 5.20) sind etwas milder als bei den bisher beschriebenen Synthesen von *tris*-cyclometallierten Verbindungen, die für die Umsetzung erforderliche Temperatur liegt bei 170 bis 190 °C.^[134] Allerdings erfüllt der umzusetzende Ligand hier zugleich die Funktion des Lösungsmittels und ist deshalb im großen Überschuss einzusetzen. Es wurde für die hier versuchte Synthese ein Stoffmengenverhältnis von 10:1 bezogen auf den Iridium-Vorläufer gewählt.

Der Übergang in die flüssige Phase, der ab einer Temperatur von 76 °C beobachtet wurde, ging mit einer starken Volumenverkleinerung einher, die flüssige Reaktionsmischung war braun gefärbt. Die Temperatur wurde zunächst für 10 Stunden bei 170 °C gehalten. Nachdem anschließend die Untersuchung mittels Dünnschichtchromatographie jedoch keine Hinweise auf die Bildung des gewünschten Produktes gezeigt hat, wurde noch einmal für 10 Stunden bei 190 °C gerührt. Auch hiernach konnten keinerlei Hinweise darauf gefunden werden, dass sich das gewünschte Produkt gebildet hat. Nach der trotzdem durchgeführten säulenchromatographischen Aufarbeitung wurde nur das unveränderte 2-Phenylpyridin erhalten.



Schema 5.20: Versuch der Cyclometallierung von **PPY01** das ohne Lösungsmittel und unter Zusatz von Silbertrifluoroacetat im Überschuss eingesetzt wurde. Weder unter Verwendung von Iridiumtrichlorid Trihydrat noch unter Verwendung von **IrdCM02** konnte das gewünschte Produkt isoliert werden.

Die Reaktion wurde in gleicher Weise auch unter Verwendung der zuvor hergestellten Verbindung **IrdCM02** als Vorläuferverbindung durchgeführt. Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung wurde ebenfalls nur das unveränderte 2-Phenylpyridin erhalten. Es wurden keine Hinweise auf das gewünschte Produkt gefunden.

5.2.4 Versuch der *tris*-Cyclometallierung über die Substitution von verbrückenden Chlorido-Liganden durch Acetonitril

Eine besonders milde Variante der Cyclometallierung kann ausgehend von der zweikernigen Verbindung **IrdCM** gelingen, wenn zunächst die beiden verbrückenden Chloratome durch Acetonitrilliganden ausgetauscht werden.^[135] Über die hierdurch erhältliche, einkernige Verbindung **IrCMMeCN** wäre die *tris*-cyclometallierte Verbindung (**IrCM**) bereits bei Temperaturen von 100 °C erhältlich, wobei die Dauer der Reaktion fünf Tage beträgt.

Sowohl das *mer*-, als auch das *fac*-Isomer sollten aus **IrCMMeCN** erhältlich sein. Die *mer*-Form wäre durch Umsetzung mit Natriumhydroxid in Methanol zugänglich, wobei diese wieder über eine zweikernige, durch Hydroxyliganden verbrückte Verbindung verlaufen würde. Der *mer*-konfigurierte *tris*-cyclometallierte Komplex könnte anschließend durch Umsetzung mit 2-Phenylpyridin in *o*-Dichlorbenzol bei 100 °C erhalten werden. Die *fac*-konfigurierte Form ist direkt durch Umsetzung von **IrCMMeCN** mit 2-Phenylpyridin in *o*-Dichlorbenzol bei 100 °C erhältlich und entsprechend dieser Synthesevorschrift wurde auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit verfahren (Schema 5.21).

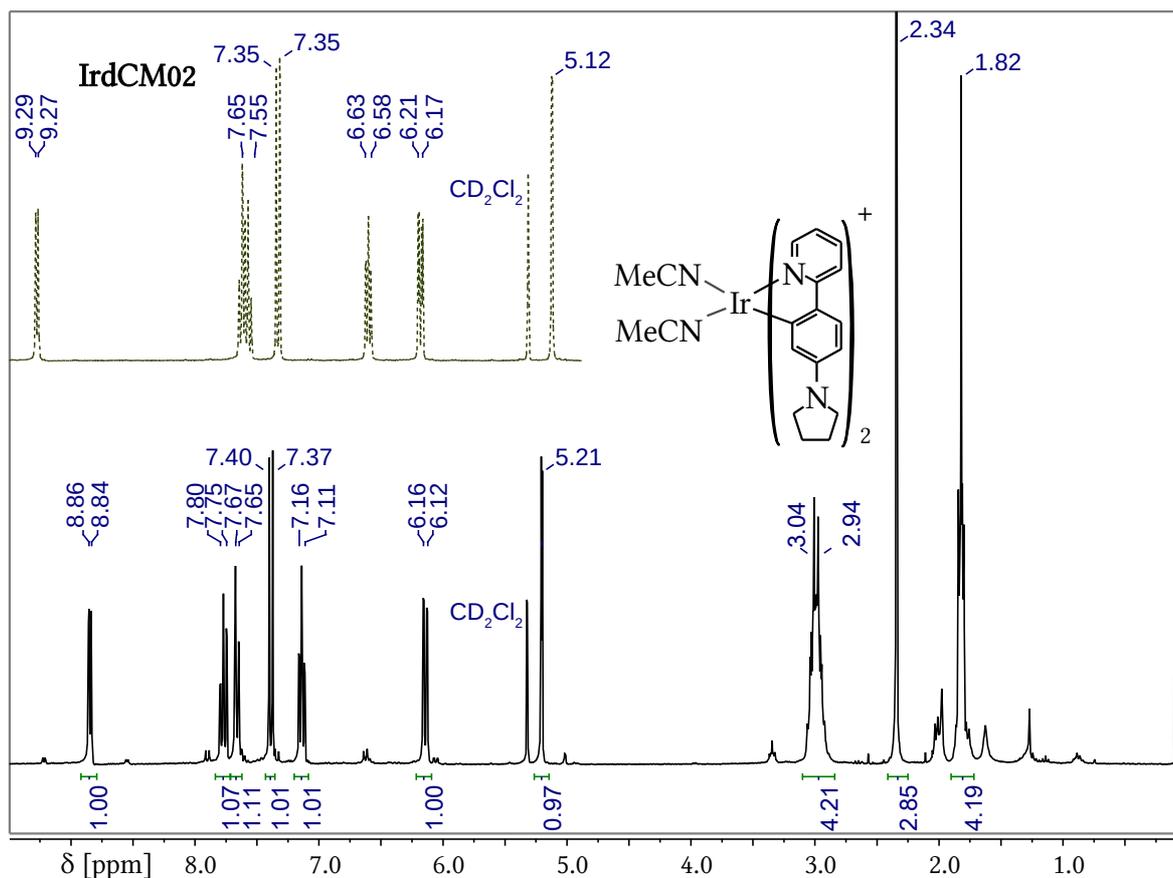
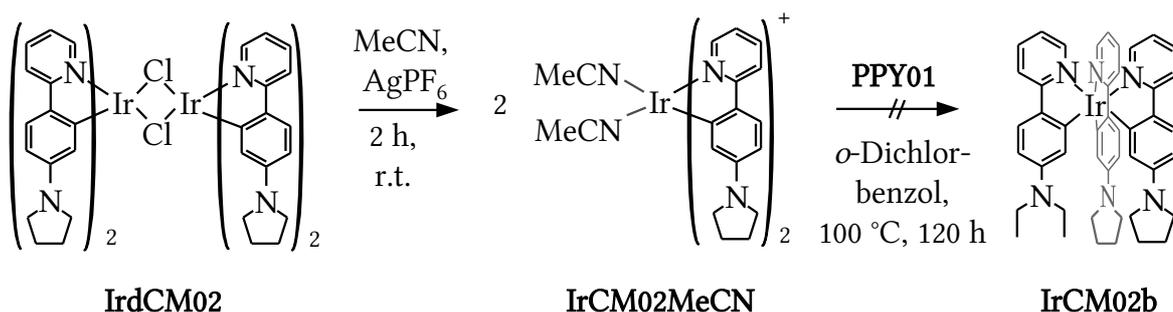


Abbildung 5.18: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes, das nach der Umsetzung von **IrdCM02** mit Acetonitril und Silberhexafluoridophosphat erhalten wurde. Es ist zu erkennen, dass eine Umsetzung stattgefunden hat und dass es sich bei dem Produkt um das erwartete Zwischenprodukt **IrCMMeCN** handelt. Das Singulett bei 2.34 ppm könnte dem komplexierten Acetonitril entsprechen, das als freies Lösungsmittelmolekül in deuteriertem Dichlormethan bei 1.97 ppm erscheinen würde.^[199] Es sind zum Vergleich auch die aromatischen Signale des Eduktes **IrdCM02** gezeigt. Auffällig ist die vergleichsweise stärkere Änderung der Verschiebung der Pyridin-Protonen gegenüber den Protonen des Benzolringes, denen im Falle des Eduktes die drei Signale bei 7.35 ppm, 6.21 ppm und 5.12 ppm entsprechen. Das Edukt zeigt bei 7.65 ppm ein Signal, das sich aus den Signalen von zwei Pyridin-Protonen zusammensetzt, im Falle des hergestellten Zwischenproduktes treten alle Signale voneinander getrennt auf.

Es wurden dazu, wie in der Literatur angegeben, das Edukt sowie Silberhexafluoridophosphat in Acetonitril gelöst und bei Raumtemperatur zwei Stunden gerührt. Zur Überprüfung ob sich die Umsetzung gemäß den Angaben in der Literatur ereignet hat, wurde ein Teil der Reaktionsmischung entnommen und nach Entfernung des Acetonitrils unter vermindertem Druck mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie analysiert. Das erhaltene, in deuteriertem Dichlormethan aufgenommene Spektrum (Abbildung 5.18) zeigt Signale, die zu der erwarteten Verbindung passen.



Schema 5.21: Ablauf des durchgeführten Versuches zur Synthese der tris-cyclometallierten, fac-konfigurierten Verbindung **IrCM02b** über die einkernige Verbindung **IrCM02MeCN**, die, wie durch das gezeigte $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Abbildung 5.18) zu erkennen ist, wahrscheinlich auch gebildet wurde. Die weitere Umsetzung mit **PPY01**, führte nicht zum gewünschten Produkt.

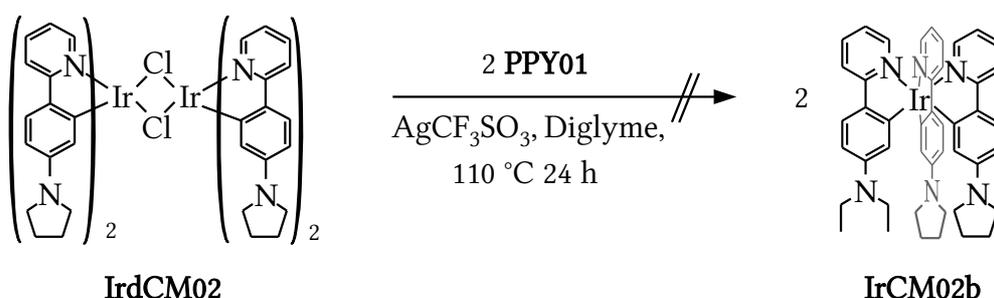
Aus diesem Grund wurde die Synthese weitergeführt wie in der Literatur angegeben und in Schema 5.21 gezeigt. Nachdem das Acetonitril unter vermindertem Druck entfernt worden war, wurde als Phenylpyridin nicht das schon als Ligand vorhandene **PPY02**, sondern das geringfügig modifizierte **PPY01**, im geringen Überschuss zugegeben, da die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Alkylrest-Protonen am Anilin-Stickstoff ein zusätzliches Merkmal zur Identifikation der Verbindung im NMR-Spektrum böten. Als Lösungsmittel wurde *o*-Dichlorbenzol zugegeben und die Mischung 120 Stunden bei 100 °C gerührt. Es konnte anschließend jedoch keine Umsetzung zum gewünschten Produkt festgestellt werden.

In der Literatur^[135] finden sich auch Berichte zu der Umsetzung der einkernigen Verbindung **IrCMMeCN** mit Bipyridin, die direkt im NMR-Röhrchen durch Stehen bei Raumtemperatur durchgeführt werden konnte. Demnach wäre eine entsprechende Umsetzung mit einem Donor- und Akzeptorsubstituierten Bipyridin noch ein realistischer alternativer Ansatz, der aber im Rahmen der vorliegenden Arbeit, die sich thematisch ausschließlich auf 2-Phenylpyridine als Liganden beschränken sollte, nicht weiter verfolgt wurde.

5.2.5 Versuch der Synthese einer tris-cyclometallierten Verbindung unter Verwendung von Silbertrifluormethansulfonat in Diglyme bei 110 °C

Eine ebenfalls mildere Reaktionsführung, als die zu Anfang (Kapitel 5.2.1) gezeigte, ist ausgehend von der zweikernigen Verbindung **IrdCM02** möglich unter Verwendung von

Diglycoldimethylether als Lösungsmittel und dem Zusatz von Silbertrifluormethansulfonat. Diese Vorgehensweise gestattete die Synthese eines an einem 2-Phenylpyridinliganden mit einer Formylgruppe substituierten *tris*-cyclometallierten Komplexes in einer Ausbeute von 27 %, deren Beschreibung in der Literatur^[130] zu finden ist.



Schema 5.22: Versuch der *tris*-Cyclometallierung, die durch Einsatz von leicht löslichem Silbertrifluormethansulfonat die Fällung von Silberchlorid bewirken soll und dadurch die Reaktionsführung bei 110 °C ermöglicht, anstelle der in Kapitel 5.2.1 vorgestellten Reaktion bei 240 °C.

Der Syntheseversuch wurde unter Verwendung des aminosubstituierten 2-Phenylpyridins **PPY01** durchgeführt, so dass, analog zu dem in Kapitel 5.2.4 gezeigten Syntheseversuch, das mit geringfügig verschiedenartigen Liganden *tris*-cyclometallierte Produkt **IrCM02b** zu erwarten wäre (Schema 5.22).

Nachdem zur Durchführung der Reaktion, der Vorläuferkomplex **IrdCM02**, Silbertrifluormethansulfonat und **PPY01**, das fünffachen Überschuss eingesetzt wurde, zusammen gegeben, mit Diglycoldimethylether versetzt und 24 Stunden bei 110 °C gerührt worden waren, konnte allerdings kein cyclometalliertes Produkt gefunden werden.

5.3 Cyclometallierung mit carbanionischen 2-Phenylpyridinen

5.3.1 Deprotonierung am Phenylkohlenstoffatom

Die Synthese cyclometallierter Verbindungen über eine Transmetallierungsreaktion ermöglicht einen Zugang zu cyclometallierten Verbindungen ohne die Erfordernis von hohen Reaktionstemperaturen. Analog zum Hammond-Postulat, das einen begünstigten

Reaktionsverlauf für solche Reaktionen voraussagt, deren Übergangszustand möglichst viel Ähnlichkeit zum späteren Produkt aufweist,^[200] kann in diesem Fall die Aussage getroffen werden, dass ein 2-Phenylpyridin, welches an dem Kohlenstoffatom, das später an der Bildung des Metallacyclus beteiligt ist, bereits einen Metallsubstituenten trägt, eine dem Reaktionsprodukt ähnliche Bindungssituation aufweist. Statt der Spaltung einer stabilen C-H-Bindung wäre bei einer solchen lediglich die Spaltung einer Metall-Kohlenstoffbindung erforderlich sowie der entsprechende Ersatz durch ein anderes Metall. Entsprechend kann, unter Bezugnahme auf das Hammond-Postulat, formuliert werden, dass bei einem bereits produktähnlichem Ausgangsmaterial auch ein produktähnlicher, also später Übergangszustand zu erwarten ist.

Durch die bereits vordefinierten Koordinationsstellen könnten sich außerdem auch konkurrierende koordinative Wechselwirkungen mit anderen Lewis-basischen Bestandteilen des Liganden, etwa den freien Elektronen an Sauerstoff oder anderen Stickstoffatomen vermindern lassen.

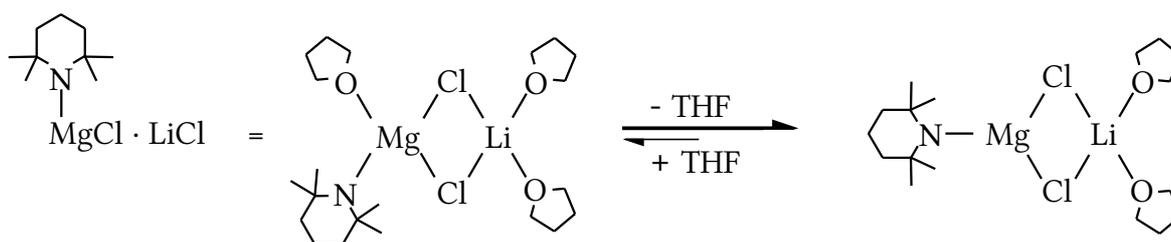
Über eine entsprechende Synthese ist im Zusammenhang der Cyclometallierung von Triphenylphosphinen an Iridium und andere Metalle berichtet worden.^[201] Die Deprotonierung an der gewünschten Position wurde durch den Austausch von Brom durch Lithium ermöglicht und als Vorstufe für die Cyclometallierung diente Trichloridotris(diethylsulfid)iridium(III) und die Reaktion konnte bei einer Temperatur von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt werden.

Für eine derartige Reaktionsführung ist jedoch der Aufwand, der in Vorbereitung zu dieser Variante der Cyclometallierung erforderlich ist, größer. Dies betrifft zum einen die Herstellung des 2-Phenylpyridin, das einen zusätzlichen Brom-Substituenten an passender Stelle tragen muss und zum anderen auch die Synthese des als Vorstufe verwendeten Trichloridotris(diethylsulfid)iridium(III), das aus Hexachlorido-iridat und Dimethylsulfid synthetisiert werden kann.

Die Verwendung bestimmter funktioneller Gruppen ist allerdings bei derartigen Reaktionsbedingungen ausgeschlossen, beispielsweise wären solche 2-Phenylpyridinderivate problematisch, die acide Protonen enthalten oder auch solche mit elektrophilem Kohlenstoff, wie er zum Beispiel in Carbonylgruppen enthalten ist. Tertiäre Amine und auch

etherischer Sauerstoff, wie er zum Beispiel in Acetalen vorliegt, sollten mit den genannten Reaktionsbedingungen kompatibel sein, wodurch diese Reaktion einen Zugang zu cyclometallierten Verbindungen mit Donor- und Akzeptorsubstituenten bieten sollte.

Durch die Arbeitsgruppe von Paul Knochel konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, N-heterocyclische Aromaten regioselektiv in 2-Position und 2-Phenylpyridine in der C2-Position des Benzolringes direkt zu deprotonieren.^[202] Als Deprotonierungsreagenzien dabei eine sterisch stark beanspruchte Amidbase, die aus dem Addukt von Isopropylmagnesiumchlorid und Lithiumchlorid, das auch als "Turbo-Grignard" bekannt ist,^[203] durch Umsetzung mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin in Tetrahydrofuran erhalten werden kann. Der Grund für diese Reaktivität und Selektivität kann in der Struktur dieser Amidbase gesehen werden, die im Lösungsmittel Tetrahydrofuran vorliegt und die auch inzwischen aufgeklärt werden konnte^[204] (Schema 5.23). Demnach existiert in Lösung ein Gleichgewicht, das sehr stark von der Struktur auf der rechten Seite dominiert wird. Das Magnesium besitzt in dieser Struktur eine freie Koordinationsstelle, die durch das Tetramethylpiperidin abgeschirmt wird, die aber offenbar ausreichende Reaktivität besitzt für die Koordination am Pyridinstickstoff, so dass das deprotonierte 2-Phenylpyridin (**PPY01**, Schema 5.24) auch bereits als eine cyclometallierte Verbindung – allerdings mit Magnesium als Zentralmetall – angesehen werden kann. Für die Deprotonierung der 2-Phenylpyridine ist deren Einsatz im zweifachen Überschuss erforderlich.^[202]

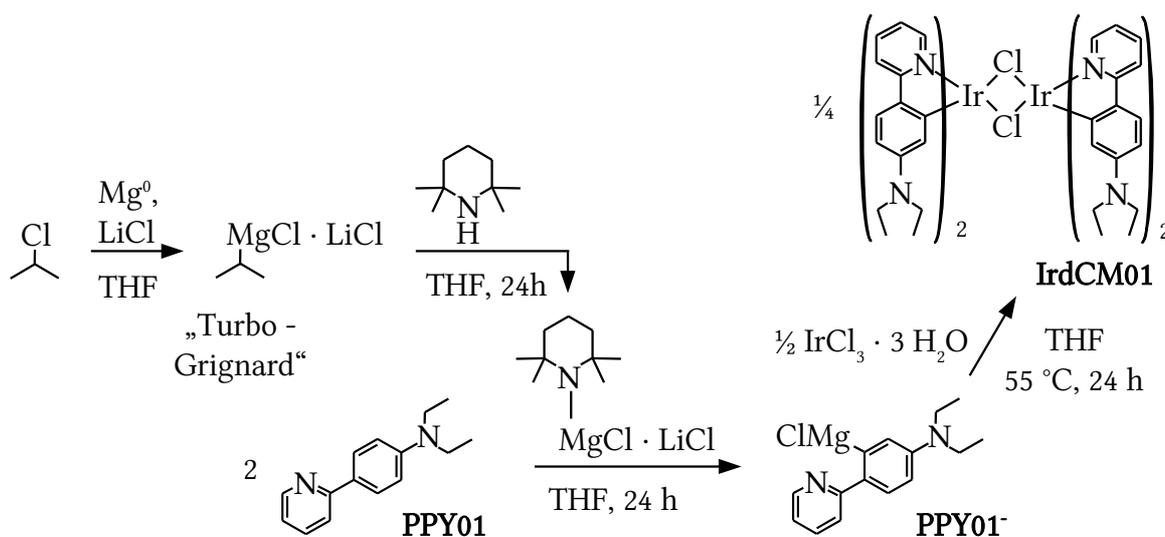


Schema 5.23: Struktur der aus dem "Turbo-Grignard" und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin hergestellten Amidbase in Tetrahydrofuran. Es etabliert sich hierbei ein Gleichgewicht, in dem hauptsächlich die rechts gezeigte, weniger stark koordinierte Spezies vorliegt.

5.3.2 Umsetzung deprotonierter 2-Phenylpyridine mit Iridium- und Rhodiumverbindungen

Für eine anionische Cyclometallierungsreaktion sollten nicht nur die 2-Phenylpyridine kompatibel mit den eingesetzten Reagenzien sein, sondern auch der Metall-Vorläufer. Das oben bereits erwähnte Trichlorotrīs(diethylsulfid)iridium(III) ist eine solche Verbindung, Beispiele kommerziell erhältlicher Verbindungen sind die Chloride der Metalle in der Oxidationsstufe III, die, wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben, auch als Vorläuferverbindungen bei Cyclometallierungsreaktionen eingesetzt werden.

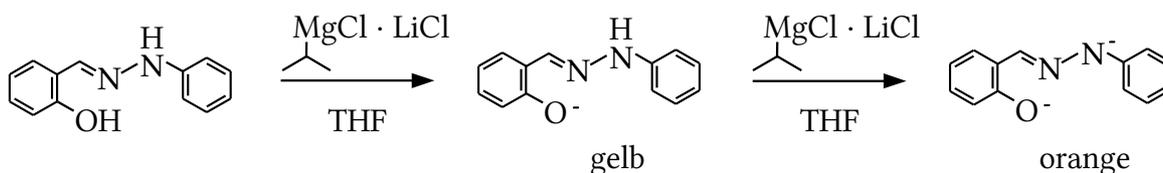
Ungeachtet der Tatsache, dass diese Verbindungen koordiniertes Wasser enthalten, wurden sie im Rahmen dieser Arbeit mit Erfolg eingesetzt (Schema 5.24). Für die Entfernung von möglicherweise freigesetztem Wasser wurde der Reaktionsmischung in einigen Fällen Molekularsieb zugesetzt, wobei es hierdurch jedoch zu keiner merklichen Verbesserung der Ausbeute kam.



Schema 5.24: Erzeugung und Umsetzung des deprotonierten 2-Phenylpyridins **PPY01** mit Iridiumtrichlorid Trihydrat zu der zweikernigen cyclometallierten Verbindung **IrdCM01**.

Es erfolgte im ersten Schritt die Herstellung von Lithiumchloridhaltigem Isopropylmagnesiumchlorid durch Umsetzung von 2-Chloropropan mit Magnesiumpulver in Tetrahydrofuran in Gegenwart von einem Äquivalent Lithiumchlorid. Trotz der Verwendung von Ultraschall und nur 40 % der Menge an Lösungsmittel, die in der Literatur^[203] angegeben ist, startete die Reaktion erst mit einem Zeitversatz von zwei bis drei Stunden, was am sich aufrecht erhaltenden Siedevorgang erkennbar war. Anschließend wurde

über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und die flüssige Phase vom Bodensatz getrennt. Da die Kenntnis der Stöchiometrie für die folgenden Reaktionen erforderlich war, folgte eine volumetrische Gehaltsbestimmung der erhaltenen Lösungen unter Verwendung von 2-Hydroxybenzaldehyd-N-phenylhydrazon als Indikator durchgeführt (Schema 5.25).^[205]

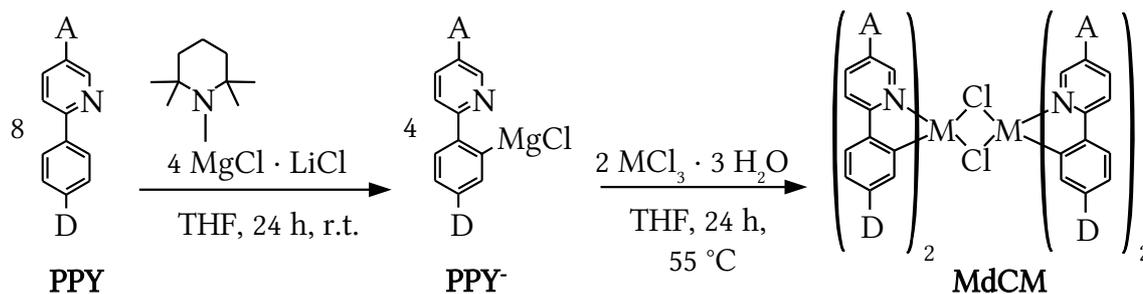


Schema 5.25: Bestimmung des Gehaltes einer „Turbo-Grignard“ Reagenzlösung mit dem Indikator 2-Hydroxybenzaldehyd-N-phenylhydrazon, das sich nach Deprotonierung hellgelb verfärbt. Die visuelle Identifikation des Äquivalentspunktes wurde durch das Dianion ermöglicht, das eine deutliche Farbänderung von hellgelb nach dunkelorange erzeugte. Es wurde der Mittelwert aus drei Bestimmungen gebildet.

Im nächsten Schritt wurde die Grignardlösung mit 1.05 Äquivalenten 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin versetzt, wobei die in der Literatur^[202] beschriebene Gasentwicklung nicht beobachtet wurde, was aber damit zusammenhängen mag, dass die Ansatzgröße sehr viel kleiner war. Nachdem 24 Stunden gerührt worden war, erfolgte die Zugabe des 2-Phenylpyridins als Lösung in Tetrahydrofuran in zweifachem Überschuss. Es wurde wieder 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und es wurde beobachtet, dass die Lösung des 2-Phenylpyridins in allen Fällen nach ungefähr drei Stunden eine rote Farbe annahm. Diese Lösung wiederum wurde zu dem mit Tetrahydrofuran und Molsieb versetzten Metall-Vorläufer gegeben, der im Falle des Rhodiumtrichlorids eine rote Lösung bildete, im Falle des Iridiumchlorids aber nicht gelöst war. Da die Synthese der *tris*-cyclometallierten Verbindung angestrebt worden war, lag das Stoffmengenverhältnis zum eingesetzten 2-Phenylpyridin bei eins zu sechs, beziehungsweise bei eins zu drei in Bezug auf das deprotonierte 2-Phenylpyridin. Es zeigte sich, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von 55 °C am effektivsten war. Sie funktionierte allerdings auch bei Raumtemperatur und auch bei einer Temperatur von +2 °C. In Schema 5.26 sind die bei den durchgeführten Umsetzungen erzielten Ergebnisse gezeigt.

Die Aufarbeitung des Rohproduktes erwies sich in allen Fällen als schwierig, da dieses bei der Säulenchromatographie und auch bei der Dünnschichtchromatographie nicht als

als klar abgegrenzter, kompakter Bereich lief, sondern sich als diffus und in die Länge gezogen zeigte. Es wurde deshalb, außer im Fall von **RhdCM10** nachdem das Tetrahydrofuran unter vermindertem Druck entfernt worden war, für 10 Stunden unter Einwirkung von Wärme (120 °C) weiter Vakuum angelegt. Hierbei konnten überschüssiges 2-Phenylpyridin und andere leichter flüchtige Bestandteile, teilweise durch Sublimation entfernt werden.



A = H, D = N	PPY01	M = Ir	IrdCM01	Ausbeute: 48 %
A = H, D = N	PPY01	M = Rh	RhdCM01	Ausbeute: nicht bestimmt
A = , D = N	PPY06	M = Ir	IrdCM06	Ausbeute: 17 %
A = , D = N	PPY06	M = Rh	RhdCM06	Ausbeute: 27 %
A = H, D = N	PPY03	M = Ir	IrdCM03	Ausbeute: nicht bestimmt
A = , D = N	PPY10	M = Rh	RhdCM10	Ausbeute: nicht bestimmt, dr ≈ 1 : 1

Schema 5.26: Übersicht über die durchgeführten Umsetzungen mit anionischen 2-Phenylpyridinen, die bei der Deprotonierung im Überschuss (2:1) eingesetzt wurden, was hier als doppelter stöchiometrischer Faktor vor dem 2-Phenylpyridin verdeutlicht ist. Da sich die Isolierung des Produktes als schwierig erwies, ist es möglich, dass die tatsächliche Ausbeute deutlich größer ist, als die hier Angegebene, die sich auf die Menge der tatsächlich isolierten Substanz bezieht.

Mit Ausnahme von **IrdCM03** waren alle hergestellten Produkte unter diesen Bedingungen stabil. Als weniger stabil erwiesen sie sich jedoch unter den Bedingungen der Chromatographie, die unter Verwendung von Aluminiumoxid als stationäre Phase mit 10 % Wasser und Dichlormethan mit einem Prozent Methanol als mobile Phase durchgeführt wurde. Dies machte sich insbesondere dann bemerkbar, wenn die Chromatographie

mehrfach durchgeführt werden musste. Es wurde zur weiteren Reinigung auch Umkristallisation versucht, hierdurch konnten allerdings nur die mit dem Acetal substituierten Produkte **IrdCM06** und **RhdCM06** effektiv gereinigt werden. Es kann in jedem Fall davon ausgegangen werden, dass es, bedingt durch die problematische Aufarbeitung, auch verbunden mit den kleinen Ansatzgrößen zu Verlusten an Ausbeute gekommen ist.

5.3.3 Ansätze zur Optimierung der anionischen Cyclometallierung

Um die Umsetzung möglichst effizient durchführen zu können und auch etwas über die Möglichkeiten und Grenzen dieser Reaktion zu erfahren, wurden die Temperatur der Reaktion sowie Mengen der zugegebenen Reagenzien variiert. Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Tabelle 5.4: Variation von Temperatur und der Stoffmengen des Vorläufers Iridiumtrichlorid Trihydrat $n(P)$, von der Amid-Base $n(G)$, die vor der Umsetzung zur Deprotonierung des 2-Phenylpyridins, dessen Stoffmenge durch $n(L)$ symbolisiert ist, eingesetzt wurde. Bei der Variante, die bei -100 °C als Temperatur angegeben ist, wurde nach Zugabe der Lösung des 2-Phenylpyridins eine Stunde bei dieser Temperatur und danach 23 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Sofern Produkt isoliert werden konnte, war dieses Produkt in allen Fällen außer bei der Variante bei 55 °C , zwar schwarz, da die säulenchromatographische Aufarbeitung mit Cellulose als stationäre Phase erfolgte, aber nach dem Ergebnis der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie sauber.

$n(P) : n(G) : n(L)$	1 : 1 : 3	1 : 3 : 3	1 : 6 : 3	1 : 3 : 6	1 : 3 : 6	1 : 3 : 6	1 : 3 : 6
Temperatur	r. t.	r. t.	r. t.	r. t.	-100 °C	$+2\text{ °C}$	$+55\text{ °C}$
Ergebnis	[0]	[s]	[s]	[+]	[0]	[s]	[++]

[0] = es wurde kein Produkt gefunden

[s] = Signale des Produktes im $^1\text{H-NMR}$ – Spektrum, Isolierung war nicht möglich

[+] = Produkt konnte isoliert werden

[++] = Reaktionsbedingungen, die zu den größten Mengen an Produkt führten

Es zeigte sich, dass diejenige Reaktionsvariante das meiste Produkt lieferte, die bei 55 °C durchgeführt wurde und bei der – in Bezug auf die Metallvorstufe – 6 Äquivalente des 2-Phenylpyridins verwendet wurden, die zuvor mit 3 Äquivalenten des Deprotonierungsreagenz umgesetzt worden waren. Aber auch bei einer Temperatur, die $+2\text{ °C}$ nicht überschritt, wurde Produkt gebildet. In diesem Fall lief die Reaktion eine Woche, es wur-

de tagsüber unter Eiskühlung gerührt und nachts bei +2 °C ohne Rühren stehen gelassen. Kein Produkt bildete sich, wenn die Metallvorstufe mit drei Äquivalenten 2-Phenylpyridin, das zuvor mit einem Äquivalent Amidlösung umgesetzt worden war, versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde. Ebenfalls kein Produkt bildete sich, als die Zugabe der Lösung mit dem deprotonierten 2-Phenylpyridin bei -100 °C erfolgte und die Umsetzung nach einer Stunde bei Raumtemperatur fortgeführt wurde. Dies deutet darauf hin, dass das deprotonierte 2-Phenylpyridin hier statt mit dem Metall ausschließlich mit dem koordinierten Wasser der Vorläuferverbindung reagiert hat. Die Reaktionsmischung war in diesem Fall auch nicht dunkelrot wie in den anderen Fällen, sondern sie behielt weiterhin die grünliche Färbung, die auch die Metallvorstufe allein mit Tetrahydrofuran zeigte.

In den weiteren Umsetzungen wurde der Reaktionsmischung Molsieb zugefügt, um die anzunehmende beeinträchtigende Wirkung des koordinierten Wassers zurückzudrängen. Es wurde noch eine weitere Reaktionsvariante durchgeführt, bei der, im Unterschied zu den in Tabelle 5.4 aufgeführten Fällen, zuerst drei Äquivalente Amidlösung zur Metallvorstufe gegeben und anschließend mit 6 Äquivalenten des gelösten 2-Phenylpyridins versetzt wurden. Hierbei wurde ebenfalls kein Produkt gebildet. Das zeigte, dass die Deprotonierung des 2-Phenylpyridins vor der Umsetzung essenziell für den Erfolg der Reaktion ist.

Der Versuch, die Metallvorstufe in THF vor der Umsetzung 24 Stunden bei Raumtemperatur mit Molsieb zu rühren, brachte keine erkennbare Verbesserung.

Nicht nur bei der Reaktion, sondern auch bei der anschließenden Aufarbeitung, wurden Versuche zur Optimierung durchgeführt. Für die säulenchromatographische Reinigung wurden Kieselgel, Cellulose und Aluminiumoxid mit 10 % Wasser getestet, wobei sich die letztgenannte Variante als die effektivste erwies. Bei der Verwendung von Cellulose wurde, auch wenn das ¹H-NMR-Spektrum ein sauberes Produkt vermuten ließ, immer ein schwarzer Feststoff erhalten.

Für die Verfolgung des Reaktionsfortschritts erwies sich die Dünnschichtchromatographie als ungeeignet, zum einen, weil das Produkt sich als stark verschwommener Bereich zeigte und zum anderen, weil das 2-Phenylpyridin im Überschuss verwendet wur-

de und vollständige Umsetzung nie erreicht wurde. Die Verfolgung war nur anhand der Signalintensitäten der aus dem Rohprodukt gewonnenen ^1H -NMR-Spektren möglich. Wie in Abbildung 5.19 zu erkennen ist, unterscheiden sich die Signale von Produkt und Edukt zum Teil sehr deutlich, insbesondere das Signal für das dem cyclometallierten Kohlenstoff benachbarte Proton befindet sich mit 5.13 ppm in einem Bereich, der arm an Signalen ist, es finden sich hier ansonsten nur noch die Signale die zum Dichlormethan, beziehungsweise zum deuterierten Dichlormethan gehören.

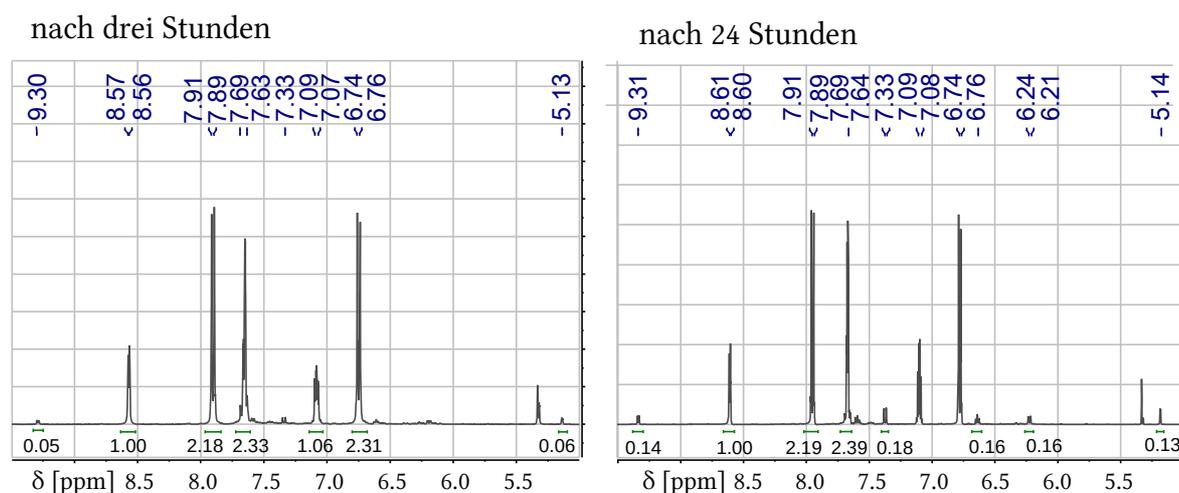


Abbildung 5.19: Ausschnitt aus zwei nach unterschiedlichen Zeiten der Cyclometallierung, die bei $+ 55\text{ }^\circ\text{C}$ ausgeführt wurde, aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren. Gezeigt ist der Bereich zwischen 9.5 und 5.0 ppm, der die Signale der aromatischen Protonen enthält. Es sind einige Integrale von Produkt und Edukt aufgeführt und es ist zu erkennen, dass nach 24 Stunden die Integrale der Produktsignale im Verhältnis zum 2-Phenylpyridin (0.13 bis 0.18) deutlich größer sind, als nach drei Stunden (0.05 und 0.06). Zur Klärung der Frage ob sich überhaupt Produkt gebildet hat, erwies sich das relativ allein stehende Signal bei 5.14 ppm als sehr nützlich.

Auch wenn eine Aussage über die Menge des entstandenen Produktes allein über die Integrale von NMR-Spektren aus dem Rohprodukt nicht möglich ist, lässt sich hieraus doch ableiten, dass diese Reaktion nach drei Stunden noch nicht beendet ist und dass 24 Stunden für den Fortgang dieser Reaktion durchaus erforderlich sind. Nach drei Tagen wurden sogar noch stärkere Produktsignale gefunden, nach einer Woche waren die Signale ähnlich, wie nach drei Tagen. Die optimale Reaktionsdauer liegt demnach zwischen 24 Stunden und drei Tagen.

Die geschilderten Versuche stellen nur erste Ansätze zur Optimierung dar und es ist noch Potenzial zur weiteren Optimierung vorhanden, so ist neben Reaktionsverfolgung mittels ^1H -NMR, die detaillierter sowie unter Benutzung einer Referenzsubstanz auch

quantitativ ausgeführt werden könnte,^[206] auch die Kontrolle des Reaktionsfortschritts mit Hilfe der Gaschromatographie eine Option. Weitere Möglichkeiten zur Optimierung stellen die Verwendung anderer Lösungsmittel, die Variation des Metall-Vorläufers und die weitere Variation des Stoffmengenverhältnisses von 2-Phenylpyridin, Amidbase und Metall-Vorläufer dar.

5.3.4 Struktur der Produkte der anionischen Cyclometallierung

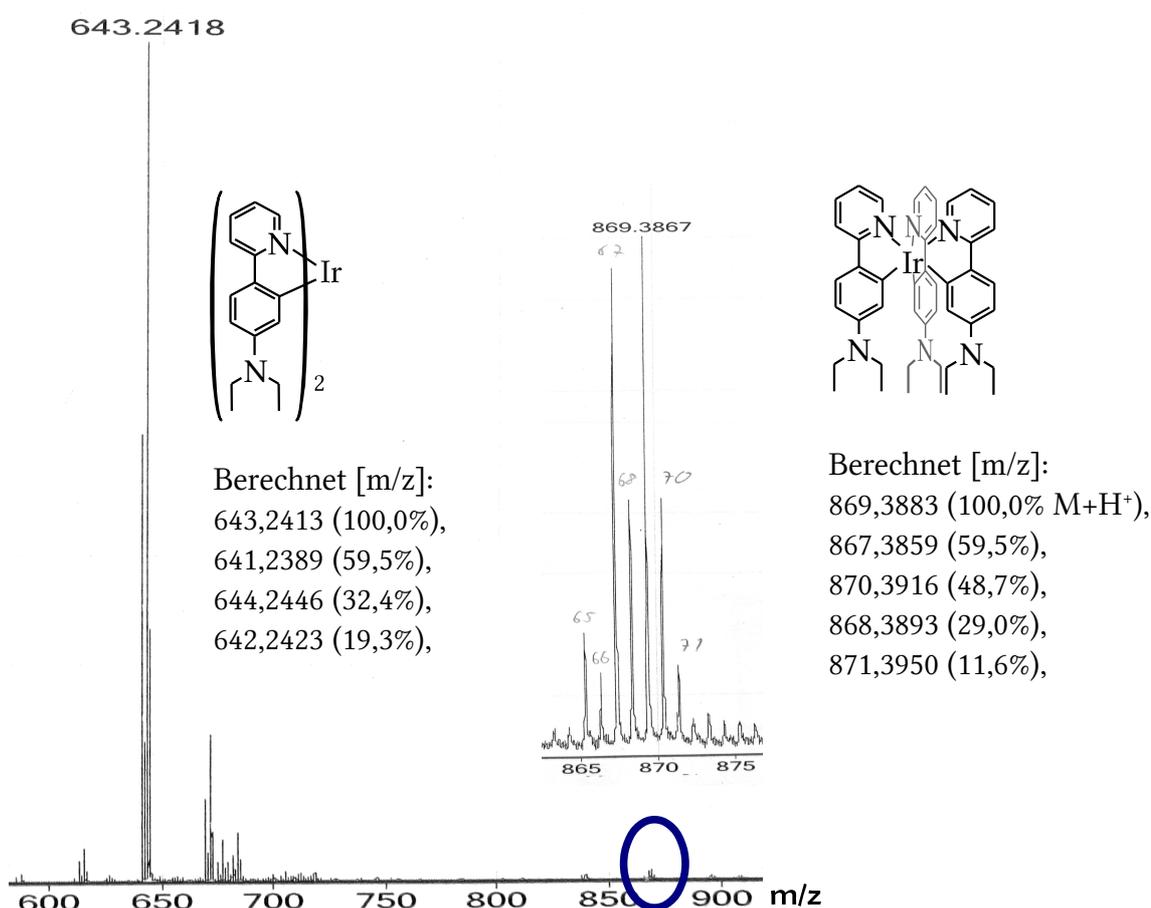


Abbildung 5.20: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum des Produktes der anionischen Cyclometallierung. Das größte Signal ist dasjenige bei $m/z = 643.2418$, das dem zweifach cyclometalliertem Iridiumfragment entspricht. Das eingekreiste sehr kleine Signal bei $m/z = 869.3867$, das in der Vergrößerung dargestellt ist, entspricht dem dreifach cyclometallierten Produkt **IrCM01**. Das Signal für das zweikernige Produkt **IrdCM01**, das bei $m/z = 1356.5759$ zu erwarten wäre, wurde nicht gefunden. Das gleiche Bild ergab sich auch bei anderen hergestellten cyclometallierten Produkten.

Zur Klärung der Frage, ob ein cyclometalliertes Produkt hergestellt wurde, liefert bereits die NMR-Spektroskopie gute Hinweise, die sich aus der veränderten chemischen Verschiebung ergeben sowie auch aus den Integralen der Signale des Benzolringes, der wegen der chemischen Äquivalenz der Protonen in den freien 2-Phenylpyridinen nur zwei Signale für insgesamt vier Protonen liefert.

Die ESI-Massenspektroskopie kann zur Bestätigung dieses Befundes verwendet werden, sie konnte aber im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Klärung der Frage, welche Art cyclometalliertes Produkt sich gebildet hat, verwendet werden. Zur Verdeutlichung ist hier das ESI-Massenspektrum der Verbindung **IrdCM01** gezeigt (Abbildung 5.20). Als stärkstes Signal ist dasjenige erkennbar, das dem zweifach cyclometallierten Iridiumfragment entspricht. Ein Molekülionenpeak wurde nicht gefunden, stattdessen aber ein sehr kleiner Peak, der der Masse der protonierten und dreifach cyclometallierten Verbindung entspricht, die sich wohl erst während des Messvorganges gebildet hat. Dies konnte verifiziert werden indem die Lösung des cyclometallierten Produktes mit Lösung eines anderen Liganden vermischt und dann gemessen wurde. Hier konnte das Signal, das der gemischt dreifach cyclometallierten Verbindung entspricht, beobachtet werden.

Letzte Gewissheit, dass das Produkt der Cyclometallierung die zweikernige Verbindung ist, lieferte die Elementaranalyse und das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse, die für die Verbindung **RhdCM06** erfolgreich durchgeführt werden konnte. Die für diese Untersuchung verwendeten Kristalle wurden durch langsames Verdampfen bei Raumtemperatur von deuteriertem Dichlormethan, in dem das Produkt gelöst war, erhalten. Die Lösung der Struktur (Abbildung 5.21) gibt nicht nur Auskunft über die Art der cyclometallierten Verbindung, sondern auch über die Stereoisomerie, wobei diese nicht unbedingt die Gesamtheit aller Moleküle repräsentiert. Dies ist bei den optischen Isomeren besonders deutlich. Da bei der Reaktion keine Stereokontrolle vorlag, kann sicher davon ausgegangen werden, dass nicht nur das hier gezeigte (Λ, Λ)-Isomer, sondern auch das spiegelbildliche (Δ, Δ)-Isomer in gleichen Anteilen gebildet wurden. Die *cis*-Konfiguration der beiden Chloratome ist durch den Metallacyclus vorgegeben, weiterhin stehen die Stickstoffatome in *trans*-Position, die Kohlenstoffatome in *cis*-Position. Es handelt sich, wie zu erkennen ist, um eine Konfiguration, bei der keine gleichmäßige Ausrichtung der

Dipole im Raum vorliegt. Für eine solche Konfiguration wäre daher auch kaum verstärkte nichtlinear optische Aktivität zu erwarten. Benachbarte 2-Phenylpyridine aus verschiedenen Molekülen sind innerhalb des Kristallgitters, wie es die dipolare Eigenschaft auch erwarten lässt, in entgegengesetzter Ausrichtung zueinander angeordnet.

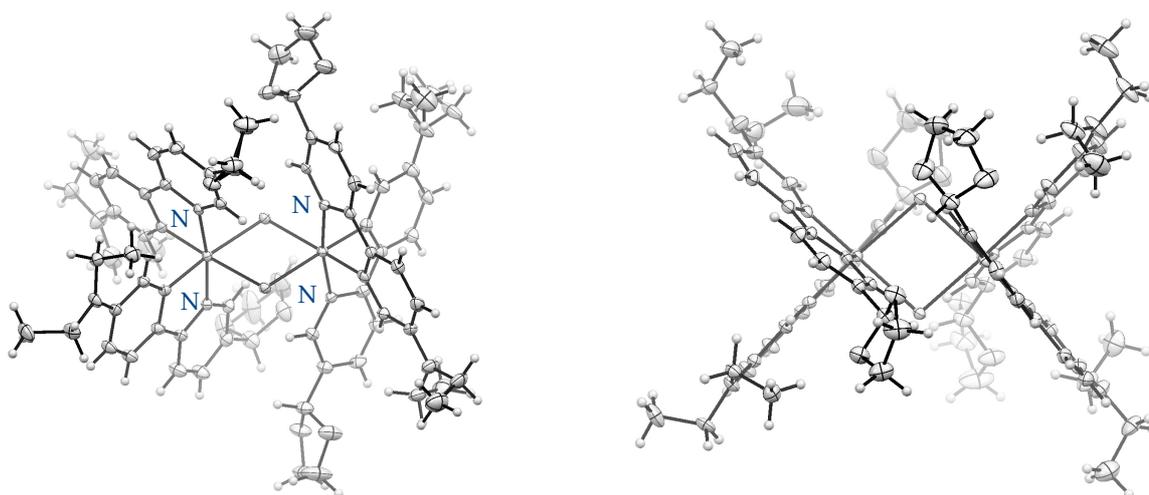


Abbildung 5.21: Aus den Daten der Röntgenstreuung gewonnene Strukturinformation der Verbindung **RhdCM06**. Die Abbildung zeigt zweimal dieselbe Struktur aus unterschiedlichen Perspektiven. Bei dem rechten Bild befindet sich die Sichtachse genau orthogonal zu der Ebene des viergliedrigen Metallacyclus. Durch Kontrastvariation ist eine Tiefenunschärfe angedeutet, die wiederum das Erkennen der dreidimensionalen Zusammenhänge erleichtern soll. Die Raumgruppe ist $P-1$, der R -Wert für diese Struktur liegt bei 5.29 %. Für die Abbildung der Atome wurde die Ortep-Darstellung gewählt, wobei die Ellipsoide einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % der streuenden Elektronen entsprechen. Ausgewählte Bindungslängen, Winkel und Abstände werden im Zusammenhang mit den gerechneten Strukturen diskutiert. Es gehören noch fünf Moleküle deuteriertes Dichlormethan zur Molekülstruktur, die aber wegen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt sind. In der links abgebildeten Struktur sind die Positionen der Pyridin-Stickstoffatome markiert.

Hinweise zum räumlichen Aufbau lassen sich prinzipiell auch aus der Untersuchung der Protonenkopplung über den Raum durch Aufnahme eines NOESI-NMR-Spektrums gewinnen. In Abbildung 5.22 ist das Ergebnis einer solchen Messung am Komplex **RhdCM06** mit Zuordnung der Signale sowie der Abstand der koppelnden Protonen gezeigt. Ein schwaches Signal konnte gefunden werden, das auf die Kopplung von Protonen zwei verschiedener Liganden zurückzuführen ist, und auch einen Rückschluss auf die Anordnung der Liganden zulässt. Es ist wegen der dipolaren Liganden naheliegend, eine analoge Konfiguration, wie sie hier für den Rhodiumkomplex bestimmt wurde,

auch für den Iridiumkomplex **IrdCM06** anzunehmen, der für eine Kristallstrukturanalyse nicht zugänglich war. Zur Überprüfung dieses Sachverhaltes eignen sich die Untersuchung der Schwingungen von Atomen, beziehungsweise Atomgruppen im Molekül, es wurden deshalb sowohl Ramanspektren, als auch Spektren im nahen und fernen Infrarot beider Komplexe aufgenommen.

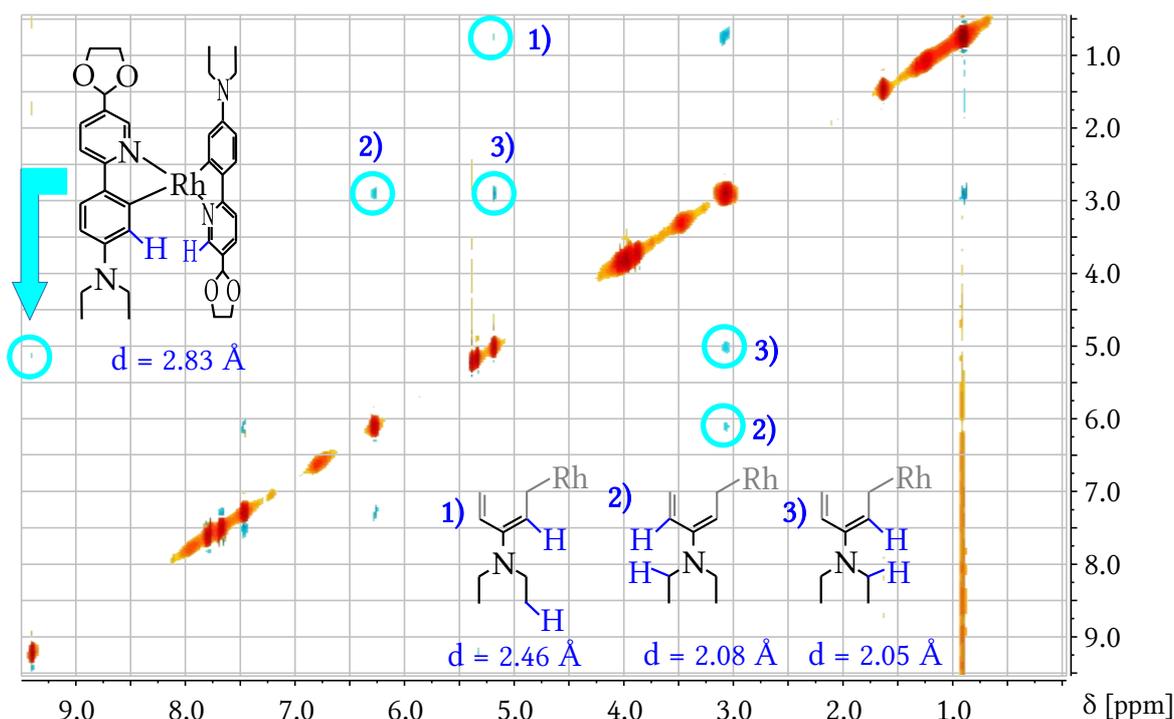


Abbildung 5.22: NOESY-NMR-Spektrum der cyclometallierten Verbindung **RhdCM06**, außer dem Signal bei 9.33 ppm / 5.12 ppm, das einer Kopplung zwischen Protonen unterschiedlicher Liganden zugeordnet werden kann und eine Konfiguration mit entgegengesetzt angeordneten Dipolen anzeigt, sind noch drei zusätzliche Signale markiert, die für die Zuordnung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum nützlich sind. Die angegebenen Abstände (d) wurden mit Hilfe der vorhandenen Molekülstruktur (Abbildung 5.21) bestimmt.

Die Ramanspektren sollten, sofern eine abweichende diastereomere Konfiguration vorliegt, wegen der unterschiedlichen Anordnungen eine andere Anzahl an Schwingungen zeigen. Darüber hinaus kann erwartet werden, dass wegen der unterschiedlichen Umgebung die Schwingungen der Acetal- und Aminogruppen zumindest geringfügig abweichende Energien aufweisen. Hierzu sind im Anhang nicht nur die gemessenen, sondern auch die mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (B3LYP, 3-21G*, SBKJC-ECP) berechneten Spektren gezeigt, die im Falle unterschiedlich konfigurierter Diastereomere auch deutliche Unterschiede aufweisen. Die gemessenen Raman- und IR-Spektren der beiden Verbindungen erwiesen sich aber als identisch, nur im fernen Infrarot wurden Unter-

schiede gefunden, die insbesondere den Bereich um 200 Wellenzahlen betreffen. Die Ergebnisse der Berechnungen legen nahe, dass es sich hierbei um die asymmetrische Deformationsschwingung des viergliedrigen Metallacyclus handelt. Der entsprechende Ausschnitt aus den beiden Spektren ist in Abbildung 5.23 aufgeführt.

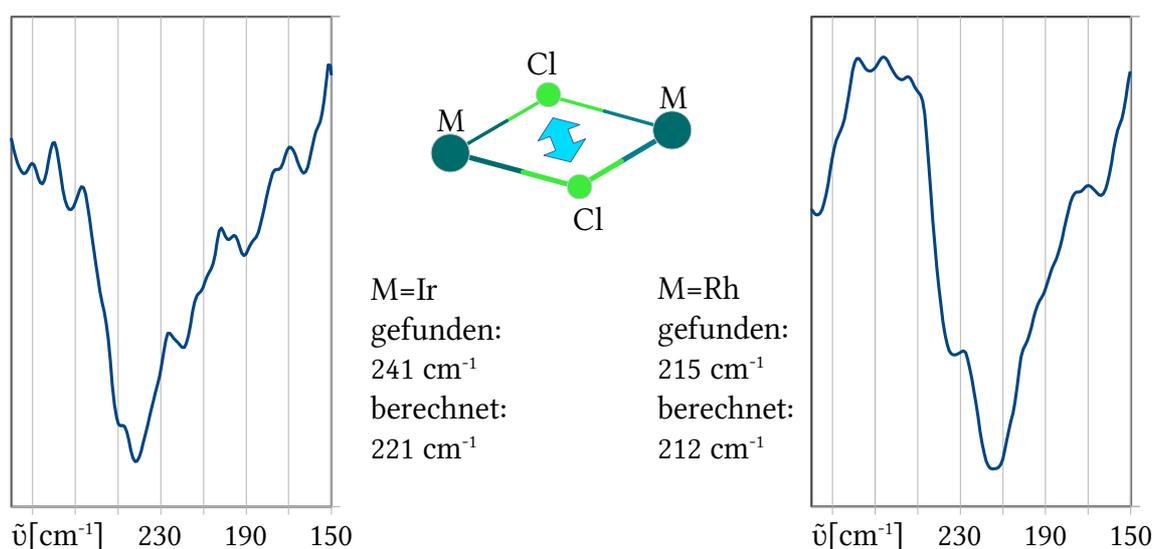


Abbildung 5.23: Ausschnitt aus den gemessenen FIR-Spektren der beiden Verbindungen **IrdCM06** und **RhdCM06**. Es sind zum Vergleich die berechneten (DFT, B3LYP/3-21G*/SBKJC-ECP) Werte für die asymmetrische Deformationsschwingung des Metallacyclus angegeben, die zwar die gleiche Tendenz zeigen, aber für sich allein wegen der großen Anzahl der Banden und der geringen Genauigkeit der Berechnung, wodurch eine sichere Zuordnung nicht möglich ist, nur wenig Aussagekraft haben.

Es ist zu erkennen, dass die intensivste Bande in diesem Bereich, im Fall der Iridiumverbindung im Vergleich zur Rhodiumverbindung zu größerer Wellenzahl verschoben ist. Auch dieser Befund stützt die Annahme, dass die Konfiguration der Iridiumverbindung identisch ist mit derjenigen der Rhodiumverbindung, da durch die unterschiedlichen Metallatome Auswirkungen auf die Schwingungsenergien in diesem Metallacyclus plausibel sind und auch in den Ergebnissen der Berechnungen eine, wenn auch weniger stark ausgeprägte Verschiebung gefunden wurde.

5.3.5 Linear und nichtlinear optische Eigenschaften der cyclometallierten Verbindungen

Bei den in reiner Form hergestellten cyclometallierten Verbindungen handelte es sich um gelbe bis orangefarbene Feststoffe, die im UV-Vis Bereich eine Vielzahl von Absorptionsbanden zeigen. Es wurden insbesondere die Verbindungen **IrdCM06** und **RhdCM**, die an den Liganden Donor- und Akzeptorsubstitution aufweisen, mit Blick auf eine mögliche nichtlinear optische Aktivität erster Ordnung untersucht.

In Abbildung 5.24 sind die UV-Vis Spektren dieser beiden Verbindungen in Abhängigkeit von der Art des Lösungsmittels gezeigt und es ist zu erkennen, dass, ähnlich der Situation in den unkoordinierten 2-Phenylpyridinen, wenn überhaupt nur eine sehr gering ausgeprägte Solvatochromie, in einer Größenordnung von ungefähr 10 nm vorhanden ist. Es muss im Fall der Rhodium- und Iridiumkomplexe allerdings auch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass die Komplexe in einigen der verwendeten Lösungsmittel möglicherweise nicht stabil sind.

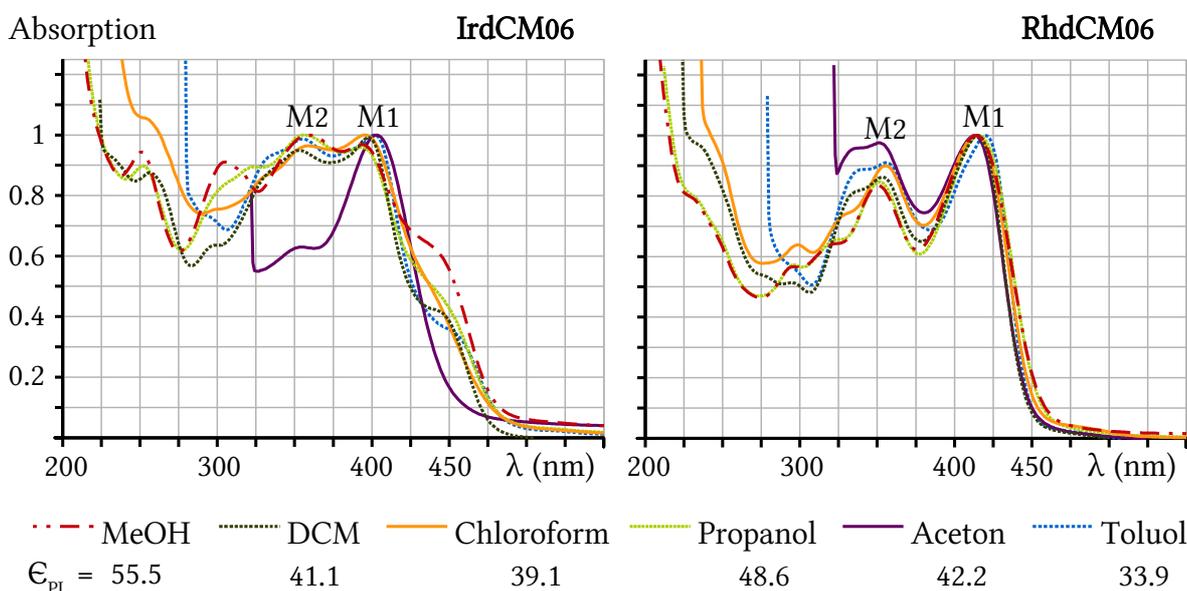


Abbildung 5.24: UV-Vis Spektren der donor- und akzeptorsubstituierten cyclometallierten Komplexe in Abhängigkeit verschiedener Lösungsmittel. Zum Zweck der Beurteilung möglicher Solvatochromie ist jeweils der empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität^[207] (ϵ_{PL}) zu jedem Lösungsmittel angegeben. Die Form der Banden kann nur durch Extrapolation abgeschätzt werden; entsprechend kann auch die für die Berechnung der Oszillatorstärke benötigte Halbwertsbreite der Banden nur grob abgeschätzt werden. In den beiden Auftragsungen ist die Absorption auf eins normiert angegeben.

Es kann davon ausgegangen werden, dass die deutlichen Unterschiede, die im Absorptionsspektrum von **IrdCM06** in Aceton im Vergleich zu den anderen Lösungsmitteln erkennbar sind, auf Zersetzungsreaktionen zurückgeführt werden können.

Insbesondere die beiden als M1 und M2 markierten Maxima stechen hervor, daneben sind aber noch andere Absorptionsmaxima erkennbar, die sich teilweise überlagern und weitere Absorptionsmaxima, die so überlagert sind, dass sie nicht mehr erkennbar sind, können vorhanden sein. Deshalb erscheint auch die Dekonvolution dieser Signale, die in einem Fall unternommen und in den Anlagen auch gezeigt ist, wenig zielführend. Zur Überprüfung der Solvatochromie wurde der empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität,^[207] der in Abbildung 5.24 mit angegeben ist, gegen die Lage der Absorptionsmaxima M1 und M2 aufgetragen und jeweils eine Regressionsgerade durch die erhaltenen Datenpunkte gelegt (Abbildung 5.25).

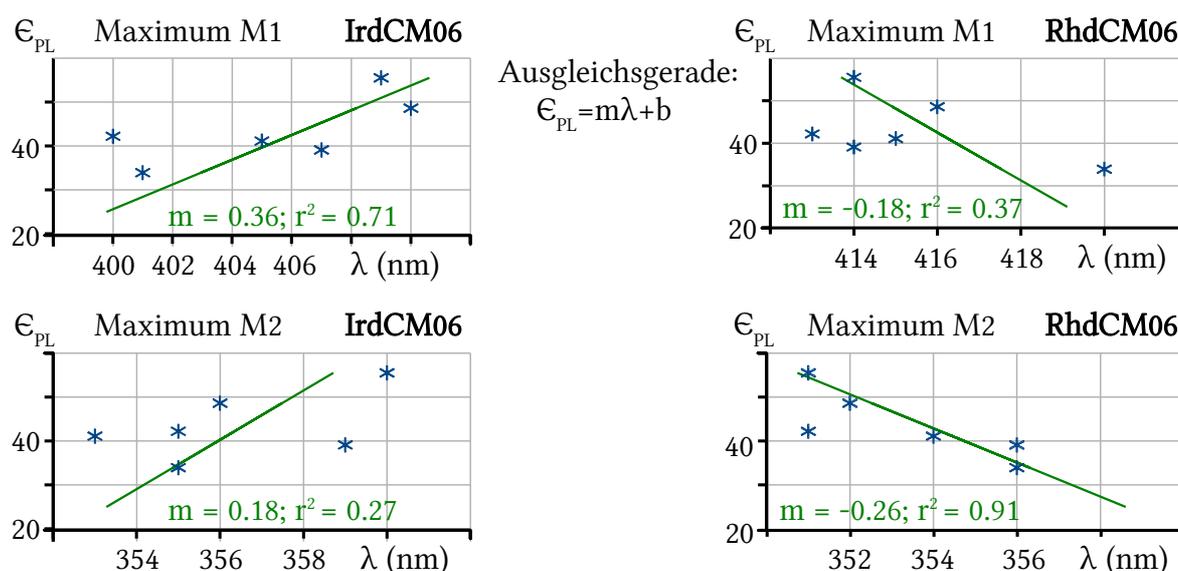


Abbildung 5.25: Auftragung des empirischen Parameters der Lösungsmittelpolarität gegen die Lage der in Abbildung 5.24 markierten Absorptionsmaxima. Der Messpunkt für Aceton ist zwar mit eingetragen, wurde aber, wegen der möglichen Zersetzung des Komplexes bei der Berechnung der Regressionsgeraden, deren Steigung (m) sowie das dazugehörige Bestimmtheitsmaß r^2 in den einzelnen Graphen jeweils mit angegeben ist, nicht berücksichtigt.

Negative Solvatochromie, also ein Anstieg der Wellenlänge des Absorptionsmaximums bei wachsender Polarität des Lösungsmittels kann am ehesten für das Maximum M1 des Komplexes **IrdCM06** angenommen werden, es wurde für diesen Fall die größte Steigung

sowie eine im Vergleich zur Situation bei dem Maximum M2, geringe Abweichung vom linearen Verhalten gefunden. Bei dem Rhodiumkomplex **RhdCM06** deuten die erhaltenen Ergebnisse eher auf positiv solvatochromes Verhalten hin. Hier konnte eine vergleichsweise geringe Abweichung vom linearen Verhalten für das Maximum M2 festgestellt werden, der Betrag der Steigung ist allerdings etwas kleiner als derjenige, der bei **IrdCM06** für das Maximum M1 gefunden wurde. Insgesamt wäre nach diesen Ergebnissen für den Iridiumkomplex das ausgeprägteste nichtlinear optische Verhalten zu erwarten. In Bezug auf die Intensität der Absorptionsbanden wurde beobachtet, dass diese keine nennenswerte Abhängigkeit von der Art des Lösungsmittels aufweist und dass alle vier gezeigten Maxima etwa gleich stark ausgeprägt sind.

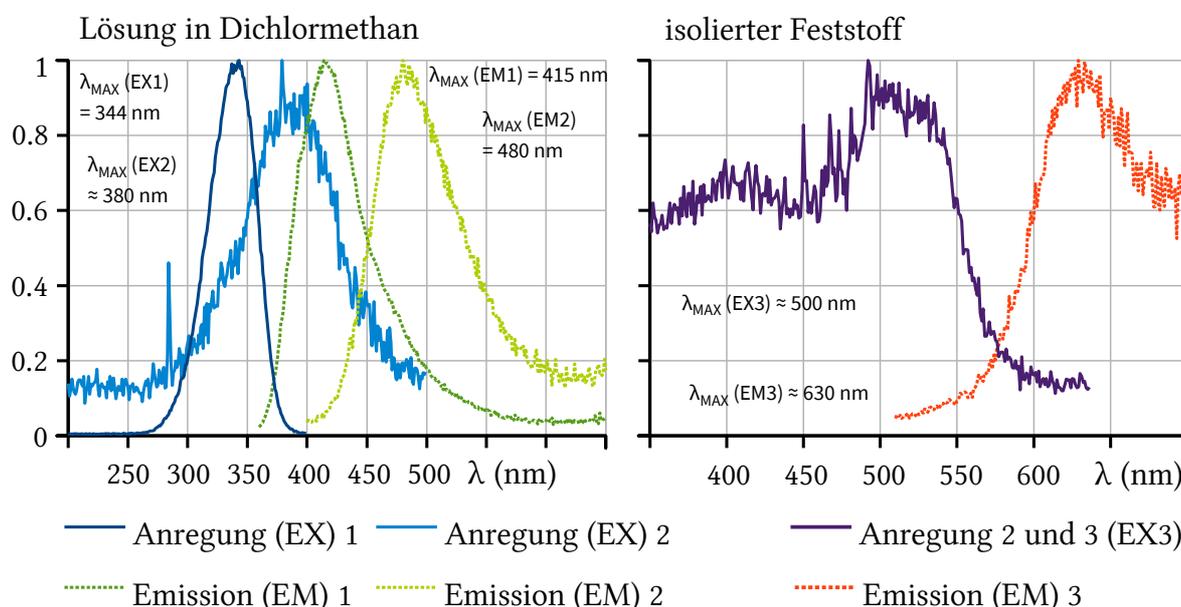


Abbildung 5.26: Anregungs- und Emissionsspektrum von **IrdCM06**. Die Anregungsspektren sind von den Maxima M1 und M2 geringfügig verschieden und es ist durchaus möglich, dass diese zu Absorptionslinien gehören, die in Abbildung 5.24 nicht zu sehen sind. Es ist zudem möglich, dass die Banden, die als „Anregung 1“, beziehungsweise „Emission 1“ markiert sind, nicht umgesetztem Liganden zuzuordnen sind, der möglicherweise in Spuren vorhanden war. Im Falle des als Feststoff vorliegenden Komplexes konnte noch eine dritte Emissionsbande im roten Bereich festgestellt werden, die möglicherweise nur nicht intensiv genug war, um auch in stark verdünnter Lösung ($14 \mu\text{mol/L}$) gemessen zu werden. Die beiden anderen Anregungen, beziehungsweise Emissionen waren identisch und wurden in dem rechten Graphen, außer der Anregung zu Emission 2, nicht mit abgebildet.

Die Absorption ist zwar geringer als im Fall des freien 2-Phenylpyridins, die Werte für den Extinktionskoeffizienten liegen jedoch wegen des großen Molekulargewichtes der

Komplexe mit $3.0 \cdot 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ in der gleichen Größenordnung. Gleiches kann für die Oszillatorstärken, ausgesagt werden, die ungefähr den Wert 0.4 haben, wobei deren ohnehin nur näherungsweise Bestimmung durch die schlechte Erkennbarkeit der Bandenform noch erschwert ist.

Potenziell problematisch für eine Messung nichtlinear optischer Eigenschaften wäre auch hier die Fluoreszenz, die im Fall von **IrdCM06** genauer untersucht wurde. Diese erwies sich in Lösung allerdings als deutlich schwächer verglichen mit derjenigen des freien 2-Phenylpyridins. Gefunden wurden insgesamt drei Anregungs- und Emissionsbanden, wobei eine nur bei der direkten Messung des Feststoffes gefunden wurde und eine andere möglicherweise auf noch in Spuren vorhandenes freies 2-Phenylpyridin zurückgeführt werden kann (Abbildung 5.26).

Auf Grund der geringer ausgeprägten Fluoreszenz im Vergleich zum freien 2-Phenylpyridin sowie des Umstandes, dass wahrscheinlich negative Solvatochromie vorliegt, erfolgte für Verbindung **IrdCM06** die Messung der nichtlinear optischen Aktivität unter Ausnutzung der Hyper-Rayleigh-Streuung auf einer mit einem Titan-Saphir Laser betriebenen Anlage an der Katholieke Universiteit Leuven (Belgien).^[102] Die Messung, die Anhand der Hyperpolarisierbarkeit von Chloroform^[100] kalibriert wurde und bei einer Wellenlänge von 1064 nm durchgeführt wurde, ergab eine Hyperpolarisierbarkeit von $92 \cdot 10^{-30}$ esu.

5.3.6 Cyclometallierung eines chiralen 2-Phenylpyridins

Die vergleichsweise milden Bedingungen der durchgeführten Cyclometallierung sollten auch die Umsetzung des chiralen 2-Phenylpyridins **PPY10** ohne Zersetzung erlauben. Im Unterschied zum ähnlichen **PPY06** war in diesem Fall lediglich noch etherischer Sauerstoff als Heteroatom vorhanden, der sich in seiner Reaktivität insbesondere gegenüber stark basischen Reagenzien nicht vom Acetal-Sauerstoff unterscheiden sollte. Die Deprotonierung und die Umsetzung erfolgte mit Rhodiumchlorid Trihydrat analog zu der für **PPY06** geschilderten Vorgehensweise. Auf den Versuch der Entfernung von nicht umgesetztem 2-Phenylpyridin durch Sublimation wurde jedoch wegen der wahrscheinlich er-

forderlichen hohen Temperaturen und der dann befürchteten Zersetzung des Komplexes verzichtet. Stattdessen wurde Vakuum bei einer Temperatur von 55 °C zur Entfernung leichter flüchtiger Bestandteile verwendet. Die weitere Aufarbeitung erfolgte dann mit Hilfe der Säulenchromatographie, in gleicher Weise, wie schon bei der Synthese von **RhdCM06** beschrieben. Umkristallisation wurde mehrfach versucht, allerdings erwies sich der Komplex als nicht schwerlöslich genug um eine Abtrennung des freien 2-Phenylpyridin hierdurch zu ermöglichen. Nach mehrfach durchgeführter Säulenchromatographie zeigte sich, dass wahrscheinlich zwei verschiedene cyclometallierte Spezies entstanden sind, worauf anhand der $^1\text{H-NMR}$ von zu unterschiedlichen Zeitpunkten eluierter Produktfraktion geschlossen werden kann (Abbildung 5.27).

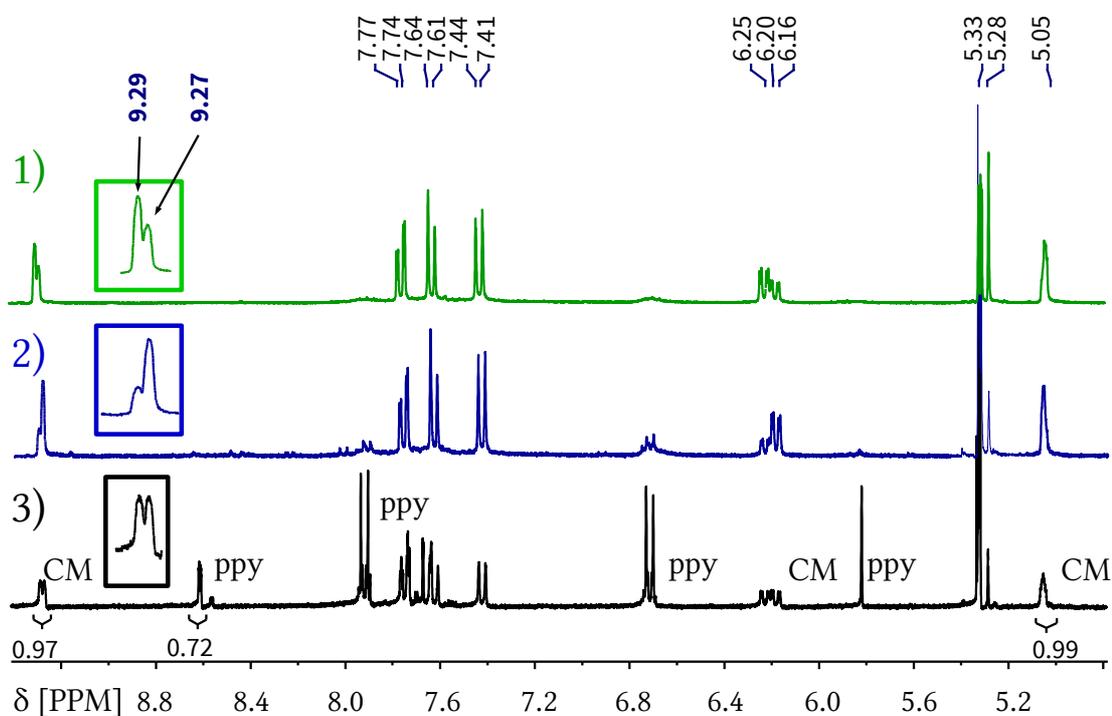


Abbildung 5.27: Ausschnitt des Bereiches der aromatischen Signale der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Produktes **RhdCM10**. Spektrum 1) und Spektrum 2) zeigen jeweils das fast saubere Produkt nach dreimaliger säulenchromatographischer Aufarbeitung. Darauf, dass jeweils eines der beiden Diastereomere angereichert vorlag, deutet insbesondere das Signal bei 9.27, beziehungsweise 9.29 ppm hin, das zur besseren Erkennbarkeit vergrößert dargestellt ist. Auch bei dem Signal im Bereich von 6.20 ppm lassen sich Unterschiede erkennen. Spektrum 3) enthält die Signale der gesamten produkthaltigen Fraktion nach der ersten chromatographischen Aufarbeitung. Eindeutig dem Produkt zuzuordnende Signale sind mit „CM“ markiert. Diese deuten darauf hin, dass die Diastereomere als Gemisch im Verhältnis 1:1 entstanden sind. Außerdem sind noch ausgeprägte Signale des nicht umgesetzten 2-Phenylpyridis vorhanden und, sofern eindeutig als solche erkennbar, mit „ppy“ markiert. Als vollständiges Spektrum ist Spektrum 1) im Anhang noch einmal wiedergegeben.

Der Versuch, die Diastereomere durch nochmalige Chromatographie der bereits angereicherten Fraktionen in reiner Form zu erhalten, war nicht erfolgreich. Es wurde stattdessen wieder mehr vom freien 2-Phenylpyridin gefunden, was möglicherweise durch Zersetzung des Produktes auf der Säule zu begründen ist.

Bei den beiden Diastereomeren sollte es sich um die Produktvarianten mit unterschiedlichem Drehsinn der beiden Helices handeln. Für beide Varianten wurde mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie eine Geometrieoptimierung des Moleküls durchgeführt und das Aussehen der Moleküle wird dann an entsprechender Stelle diskutiert.

5.3.7 Versuch der Synthese einer cyclometallierten Verbindung mit sterisch anspruchsvollen Substituenten

Nachdem sich die Cyclometallierung mit einem chiralen 2-Phenylpyridin zwar als schwierig, aber prinzipiell möglich erwiesen hat, stand mit Derivat **PPY03** auch ein 2-Phenylpyridin zur Verfügung, das zwar keinen Akzeptorsubstituenten, aber einen Donorsubstituenten mit vier Methylgruppen in Nachbarschaft zum Stickstoffatom aufweist. Hierdurch ist ein größerer sterischer Anspruch als bei den anderen eingesetzten 2-Phenylpyridinderivaten an dieser Stelle gegeben, so dass die Anordnung der Liganden in einer cyclometallierten Verbindung eventuell schon problematisch ist. Die sterische Abschirmung des Anilin-Stickstoffatoms durch die vier Methylgruppen sollte auf der anderen Seite allerdings auch eine störende Beeinflussung bei der Koordination durch dieses Stickstoffatom vermindern. Um den möglichen Zusammenhang dieses sterischen Anspruchs mit der Cyclometallierung zu untersuchen, wurde die Deprotonierung und nachfolgende Umsetzung mit Iridiumchlorid Hexahydrat nach der bereits für die Umsetzung von **PPY06** beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt.

Nachdem am Ende der Synthese das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand zehn Stunden im Vakuum getrocknet wurde, erfolgte auch hier zunächst säulenchromatographische Aufarbeitung. Auf die vorherige Abtrennung von überschüssigem Liganden durch Sublimation wurde allerdings wegen der nicht völlig auszuschließenden Empfindlichkeit dieser Verbindung gegenüber hohen Temperaturen zunächst verzichtet. Es sollte

erst einmal nur überprüft werden, ob sich überhaupt Produkt gebildet hat. Das Ergebnis der Messung des NMR-Spektrums einer der eluierten Fraktionen ist in Abbildung 5.28 gezeigt und dieses Spektrum spricht dafür, dass in der Tat eine cyclometallierte Verbindung erhalten wurde. Ob es sich aber tatsächlich um die vermutete zweikernige Verbindung **IrdCM03** handelt, kann anhand dieses Spektrums nicht entschieden werden, zumal auch die Signale, die den aliphatischen Kohlenstoffatomen entsprechen, schlecht zu erkennen sind. Auffällig ist, dass das Signal bei 5.77 ppm, das wahrscheinlich dem Proton in Nachbarschaft zur cyclometallierten Position am Benzolring zugeordnet werden kann, bei einem, im Vergleich zu allen anderen hergestellten cyclometallierten Verbindungen, deutlich größeren Wert der chemischen Verschiebung auftritt.

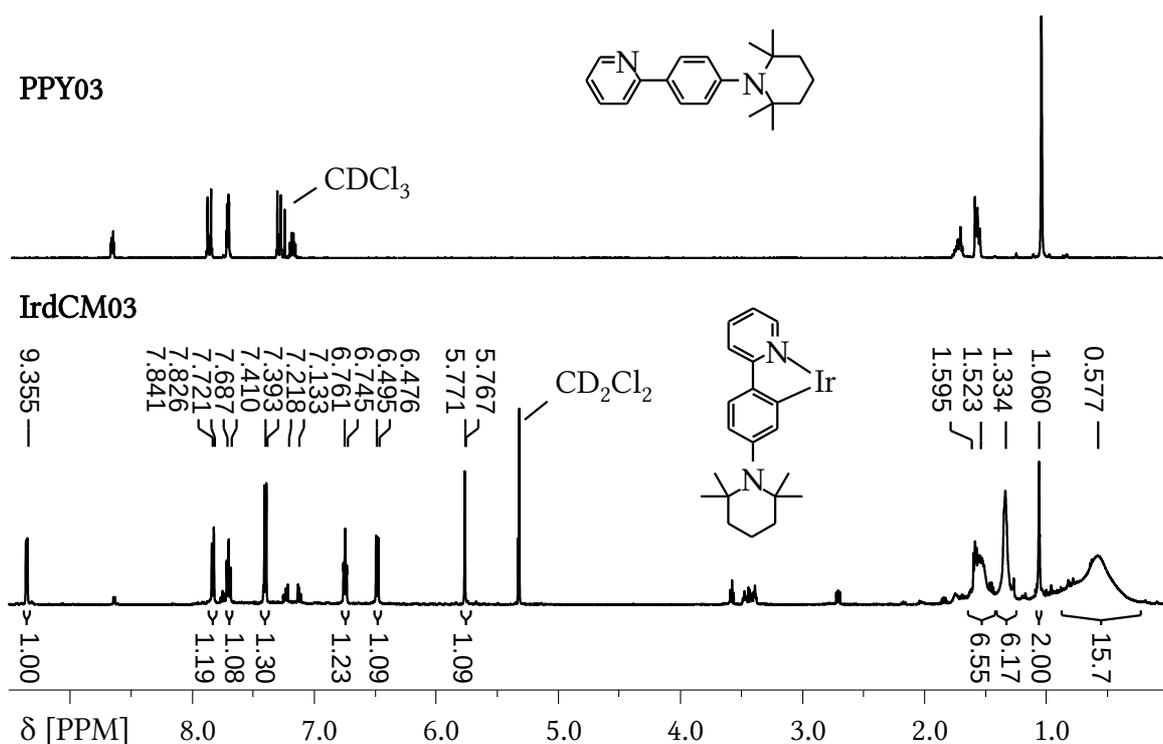


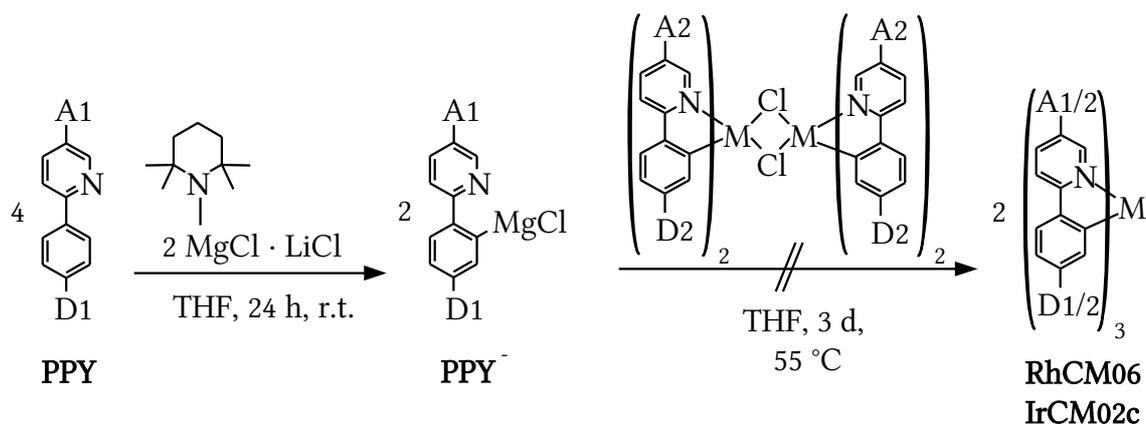
Abbildung 5.28: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der nach Umsetzung von **PPY03** und erster säulenchromatographischer Aufarbeitung erhaltenen Verbindung. Zum Vergleich ist auch das Spektrum des freien 2-Phenylpyridins gezeigt, das aber in deuteriertem Chloroform gemessen wurde. Die Signale im aliphatischen Bereich fallen nicht nur zusammen mit Denjenigen des nicht umgesetzten 2-Phenylpyridins, sondern möglicherweise auch mit Signalen von freiem Tetramethylpiperidin. Dieses wurde ja auch als Bestandteil des Deprotonierungsreagenz eingesetzt und war möglicherweise auch in protoniertem Zustand, vorhanden. Beide Spektren wurden bei 300 MHz aufgenommen.

Zur weiteren Reinigung wurde eine Sublimation bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Anschließend erfolgte wieder säulenchromatographische Aufarbeitung. Hiernach wurde das mutmaß-

liche cyclometallierte Produkt nicht mehr gefunden, so dass davon ausgegangen werden muss, dass es entweder bei der Sublimation oder möglicherweise auch bei der erneuten Säulenchromatographie zersetzt wurde. Entsprechend konnten auch keine weiteren Untersuchungen zur Klärung der Identität und der Konstitution der Verbindung unternommen werden. Die durchgeführten und im entsprechenden Kapitel gezeigten Geometrieoptimierungen dieser Verbindung geben aber einen Eindruck von der zu erwartenden Konstitution.

5.3.8 Versuche zur Synthese *tris*-cyclometallierter Verbindungen

Anstelle der bisher verwendeten Metallvorläuferverbindungen kommt auch die Verwendung der bisher hergestellten zweikernigen cyclometallierten Verbindungen in einer weiteren Umsetzung mit deprotoniertem 2-Phenylpyridin in Betracht, die dann möglicherweise einen Zugang zu *tris*-cyclometalliertem Produkt bietet.



Substituenten 2-Phenylpyridin	Substituenten Vorläufer (MdCM)
1) $\text{A1} = \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right\rangle$, $\text{D1} = \text{N} \left\langle \begin{array}{c} \text{ } \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ } \end{array} \right\rangle$ (PPY06)	$\text{A2} = \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right\rangle$, $\text{D2} = \text{N} \left\langle \begin{array}{c} \text{ } \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ } \end{array} \right\rangle$ M = Rh; (RhdCM06)
2) $\text{A1} = \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right\rangle$, $\text{D1} = \text{N} \left\langle \begin{array}{c} \text{ } \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ } \end{array} \right\rangle$ (PPY06)	$\text{A2} = \text{H}$, $\text{D2} = \text{N} \left\langle \begin{array}{c} \text{ } \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ } \end{array} \right\rangle$ M = Ir; (IrdCM06)

Schema 5.27: Versuch der Synthese *tris*-cyclometallierter Verbindungen durch nochmalige Umsetzung mit deprotoniertem 2-Phenylpyridin.

Die Synthese wurde zwei mal durchgeführt, das eine Mal mit dem zweikernigen Komplex **IrdCM02** als Vorläufer, das andere mal mit **RhdCM06** (Schema 5.27). Statt 24 Stunden wurde hier drei Tage bei 55 °C gerührt, ansonsten waren die Reaktionsbedingungen

die gleichen, wie bei der Synthese der zweikernigen Komplexe. Leicht flüchtige Bestandteile sowie Teile des nicht umgesetzten 2-Phenylpyridins konnten durch Sublimation bei 120 °C entfernt werden. Die säulenchromatographische Aufarbeitung lieferte schließlich das Ergebnis, dass in beiden Fällen der Vorläufer zum größten Teil noch unverändert vorlag. Allerdings wurden im Fall der zuletzt eluierten Fraktion, Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gefunden, die darauf hindeuten, dass sich eine *tris*-cyclometallierte Verbindung doch gebildet haben könnte, wenngleich auch nur in sehr geringen Mengen. Das Spektrum deutet eher darauf hin, dass die *mer*-Form und nicht die *fac*-Form erhalten wurde. Beispielhaft gezeigt ist das hier für die – mutmaßliche – Verbindung **RhCM06**, für welche die entsprechenden Signale im Spektrum am besten zu erkennen waren.

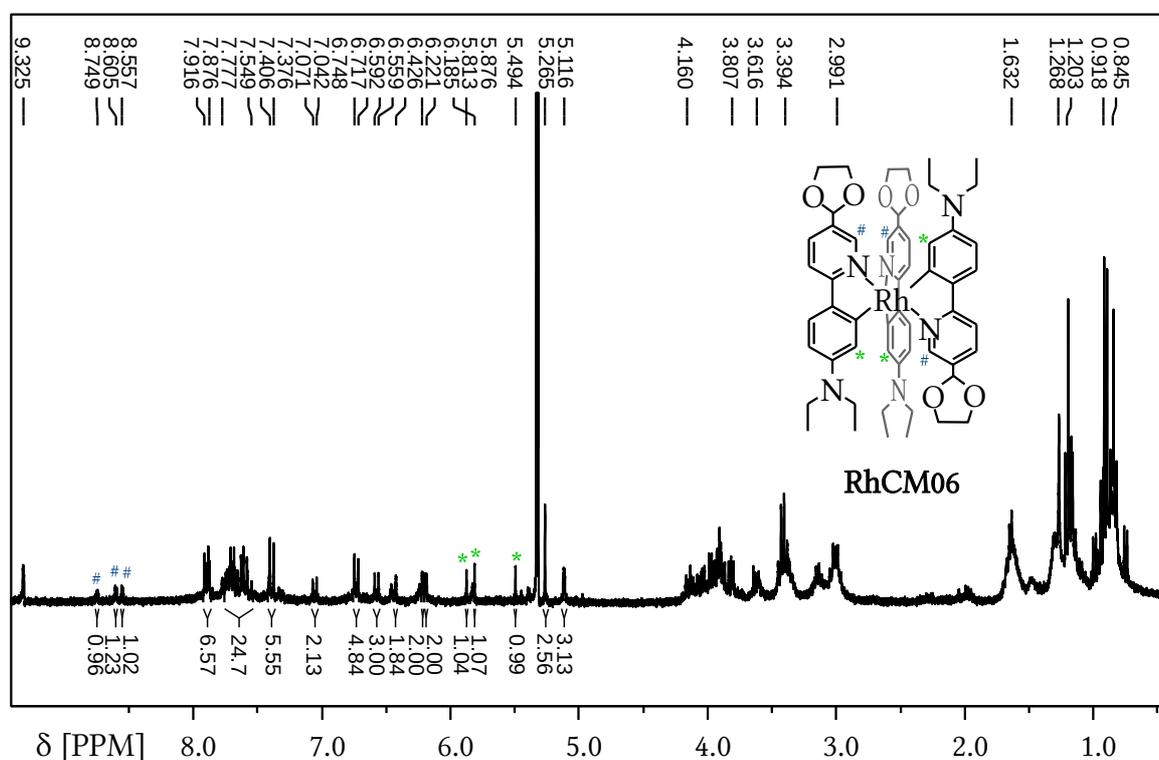


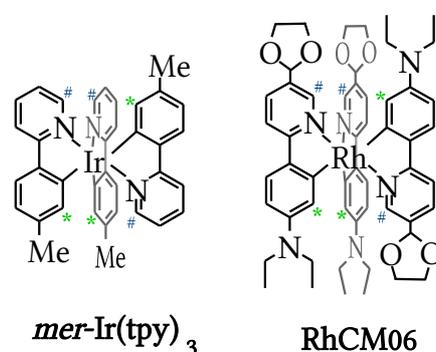
Abbildung 5.29: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz)-Spektrum der zuletzt eluierten Fraktionen bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung. Es sind, neben den Signalen, die möglicherweise dem *tris*-cyclometallierten Produkt zugeordnet werden können, auch Solche zu sehen, die dem als Vorläufer verwendeten zweikernigen Komplex entsprechen, beispielsweise bei 5.12 ppm und 9.34 ppm.

Die geringere Symmetrie bedingt, dass das Spektrum *tris*-cyclometallierter Verbindungen in *mer*-Anordnung komplizierter ist als dasjenige der entsprechenden *fac*-konfigurierten Verbindung. Als Konsequenz hieraus beobachtet man beispielsweise für das Proton, das sich in Nachbarschaft zur Iridium-Kohlenstoff-Bindung befindet und wegen der

vergleichsweise geringen chemischen Verschiebung isoliert von den restlichen Signalen des aromatischen Bereiches erscheint, drei Signale, anstelle eines einzigen, das bei der *fac*-konfigurierten Verbindung zu erwarten ist, sofern alle drei Liganden identisch sind. Das Spektrum (Abbildung 5.29), das als Einziges möglicherweise die *tris*-cyclometallierte Verbindung zeigt, weist ein deutlich erkennbares Rauschen auf, was auch auf die geringen Mengen an vorhandener Probe zurückgeführt werden kann. Es lassen sich trotzdem drei Signale identifizieren, die den erwähnten Signalen für Protonen in Nachbarschaft zur Iridium-Kohlenstoff-Bindung entsprechen könnten und mit einem Sternchen (*) im Spektrum und der Molekülstrukturformel markiert sind. Ebenfalls markiert mit einer Raute (#) sind drei weitere Signale, die einem Protonensignal am Pyridinring entsprechen könnten. Der Vergleich mit einer literaturbekannten Verbindung in *mer*-Konfiguration^[125] (Tabelle 5.5) zeigt, dass die Variationsbandbreite der gefundenen mutmaßlichen Signale für die Protonen in Nachbarschaft zur Iridium-Kohlenstoff-Bindung in ähnlicher Größenordnung liegt, wie diejenige der literaturbekannten Verbindung. Weitere Hinweise auf die Identität des Produktes konnten nicht erhalten werden und auch das Spektrum in Abbildung 5.29 kann nicht als sicherer Nachweis angesehen werden, da als Ursache auch Verunreinigungen oder eine Veränderung an der Peripherie der Liganden nicht ausgeschlossen werden können.

Tabelle 5.5: Vergleich der gefundenen chemischen Verschiebungen der möglicherweise hergestellten Verbindung **RhCM06** mit Verschiebungen der Verbindung *mer*-Ir(tpy)₃,^[125] die in der Literatur veröffentlicht worden sind. Das in der Literatur veröffentlichte Spektrum wurde allerdings in DMSO-d₆ gemessen. Der Eintrag „mult“ bedeutet, dass die Signale mit anderen Signalen im aromatischen Bereich zusammenfallen und deshalb als gemeinsames Multiplett bezeichnet wurden.

Signal	RhdCM06	<i>mer</i> -Ir(tpy)
C-H*	5.49 ppm	6.08 ppm
C-H*	5.81 ppm	6.21 ppm
C-H*	5.88 ppm	6.56 ppm
C-H#	8.56 ppm	mult.
C-H#	8.61 ppm	mult.
C-H#	8.75 ppm	8.10 ppm



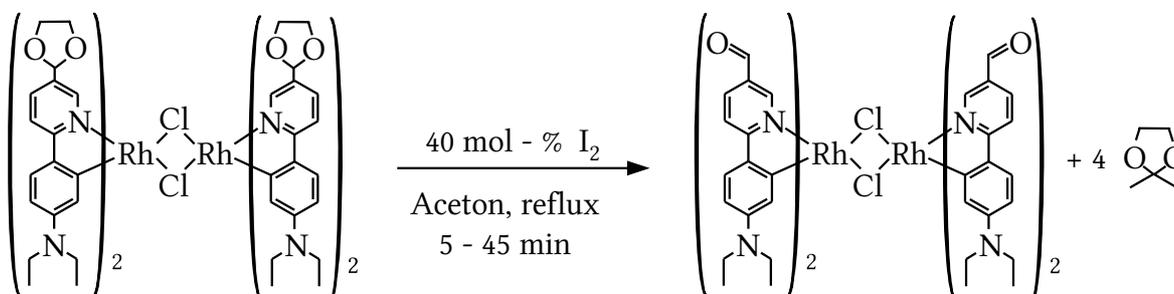
Möglichkeiten, diese Synthese zu verbessern, so dass doch zumindest der Nachweis geführt werden kann, auf diesem Wege *tris*-cyclometallierte Verbindungen zu erhalten, wären nicht nur die Verlängerung der Reaktionszeit oder die Verwendung eines größeren Ansatzes, auch die Temperatur könnte noch erhöht werden, eventuell auch unter Verwendung eines anderen Lösungsmittels, wie beispielsweise Dioxan und unter Variation der Lösungsmittelmenge.

Die Ausgangssubstanzen, die als Vorläufer eingesetzte zweikernige Verbindung und auch das 2-Phenylpyridin konnten zum großen Teil wieder zurückgewonnen werden.

Auch nach der Umsetzung der zweikernigen Iridiumverbindung mit deprotoniertem PPY06 (Schema 5.27) wurden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neue Signale zwischen 5 und 6 ppm gefunden, allerdings noch einmal geringer ausgeprägt, als in dem gezeigten Fall.

5.3.9 Versuch der Gewinnung des Aldehyds aus cyclometalliertem 2-Phenylpyridin mit Acetal- Substituenten

Da die Versuche, *tris*-cyclometallierte Verbindungen herzustellen, nicht zum gewünschten Produkt führten, sollte dennoch unter Verwendung der zweikernigen cyclometallierten Verbindung eine Umwandlung der Acetalgruppen in Aldehydgruppen versucht werden. Eine Methode, die hierfür erfolgversprechend zu sein schien, ist die iodkatalysierte Umacetalisierung unter Verwendung von Aceton, das sowohl als Lösungsmittel als auch als Reagenz dient. Typischerweise kann eine solche Umwandlung – auch im Falle cyclischer Acetale – innerhalb weniger Minuten und in einer Ausbeute von über 90 % erfolgen.^[208]



Schema 5.28: Reaktionsbedingungen zur Umsetzung von **RhdCM06** zum entsprechenden Aldehyd. Wegen der insgesamt vier Acetalgruppen pro Molekül war die Menge an Iod, die in der Literatur mit 10 % angegeben war, entsprechend anzupassen.

Für diese Reaktion sind keine C-H-aciden Verbindungen erforderlich, allerdings gab es ja bereits Anlass zum Verdacht, dass zumindest die iridiumhaltige Verbindung in Aceton möglicherweise nicht ausreichend stabil ist. Die Reaktion erfolgte deshalb unter Verwendung von **RhdCM06**, das außerdem auch in wesentlich größerer Menge vorhanden war, als **IrdCM06**. Die Reaktion (Schema 5.28) wurde zweimal durchgeführt, einmal bei Raumtemperatur und für 45 Minuten, wobei sich bei dem Rohprodukt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Veränderung zeigte. Deshalb muss davon ausgegangen werden, dass die Reaktion nicht oder nur in vernachlässigbarem Maße stattfand.

Es wurde deshalb ein zweiter, etwa viermal größerer Reaktionsansatz gewählt, bei dem die Umsetzung in refluxierendem Aceton bei einer Reaktionszeit von drei Tagen durchgeführt wurde. Nach anschließender säulenchromatographischer Aufarbeitung zeigten sich im aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennbare Veränderungen, die zum Beispiel auch das Signal, das zum Proton in Nachbarschaft zur Iridium-Kohlenstoff-Bindung betreffen (Abbildung 5.31). Das Spektrum deutet allerdings darauf hin, dass die Umsetzung aller Wahrscheinlichkeit nicht vollständig war.

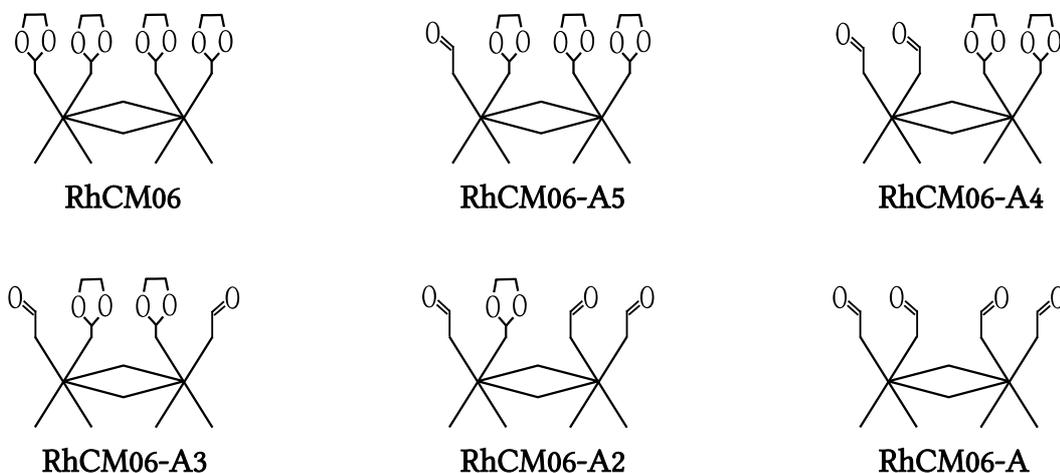


Abbildung 5.30: Veranschaulichung der möglichen Reaktionsprodukte anhand stark vereinfachter Molekülskizzen, die nur die Acetal- beziehungsweise die Aldehydgruppen zeigen.

In diesem Fall wären, sofern nicht auch noch andere Nebenprodukte entstanden sind, wie in Abbildung 5.30 gezeigt, mindestens sechs verschiedenen Spezies nebeneinander vorhanden, deren Trennung mit Hilfe der Säulenchromatographie wenig erfolgversprechend erscheint. Darauf, dass überhaupt cyclometallierte Spezies mit Aldehydgruppen entstanden sein könnten, deutet der Umstand hin, dass mehrere Signale im Bereich von

10 ppm zu erkennen sind, wo auch bei dem entsprechenden freien 2-Phenylpyridin, das Signal für das Aldehydproton zu finden ist. Der Blick an die Stelle, an der das Signal des Protons in Nachbarschaft zur Iridium-Kohlenstoff-Bindung zu erwarten wäre, bei ungefähr 5 ppm, offenbart, dass sich dort mehrere Signale befinden, was gut zu dem angenommenen Substanzgemisch aus sechs verschiedenen Produkten passen würde.

Auch wenn hier also kein definiertes Reaktionsprodukt gewonnen werden konnte, zeigt dieses Ergebnis doch, dass dieses Vorgehen zumindest im Fall der Rhodiumverbindungen durchaus aussichtsreich ist. Es ist anzunehmen, dass die Umsetzung noch effektiver und dann möglicherweise auch quantitativ gestaltet werden kann, wenn die cyclometallierte Verbindung ein acyclisches anstelle eines cyclischen Acetals aufweist. Eventuell kann auch die Verwendung einer anderen Carbonylverbindung statt Aceton, die beispielsweise noch etwas höhere Reaktionstemperaturen gestattet, zu einem besseren Ergebnis führen.

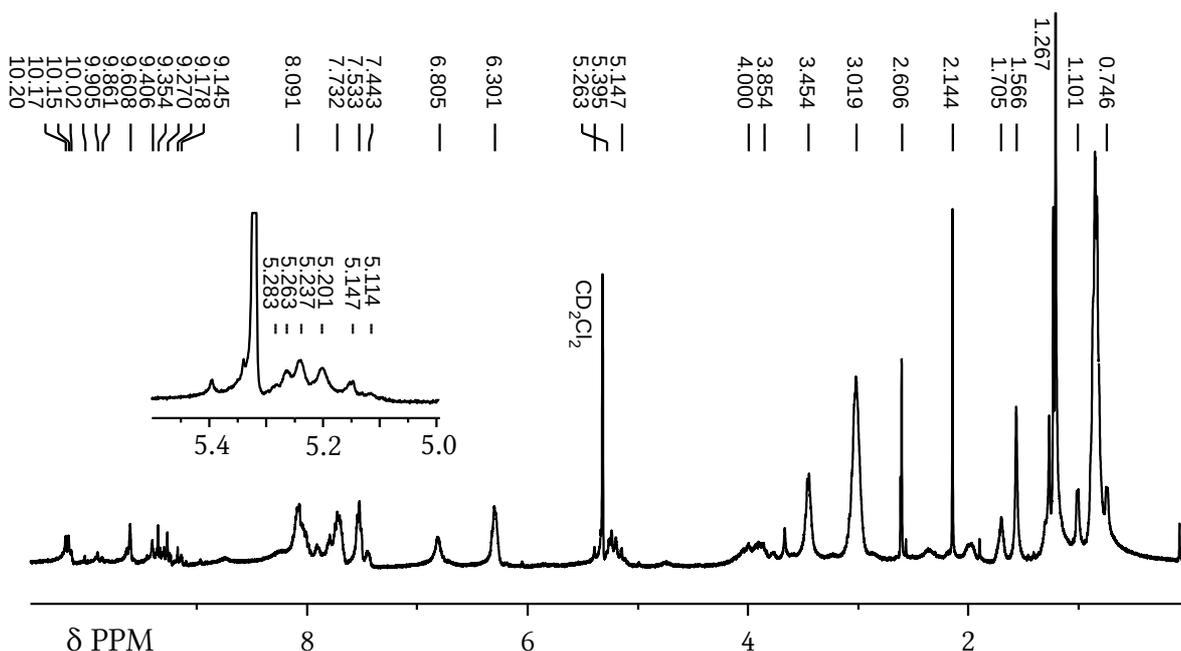
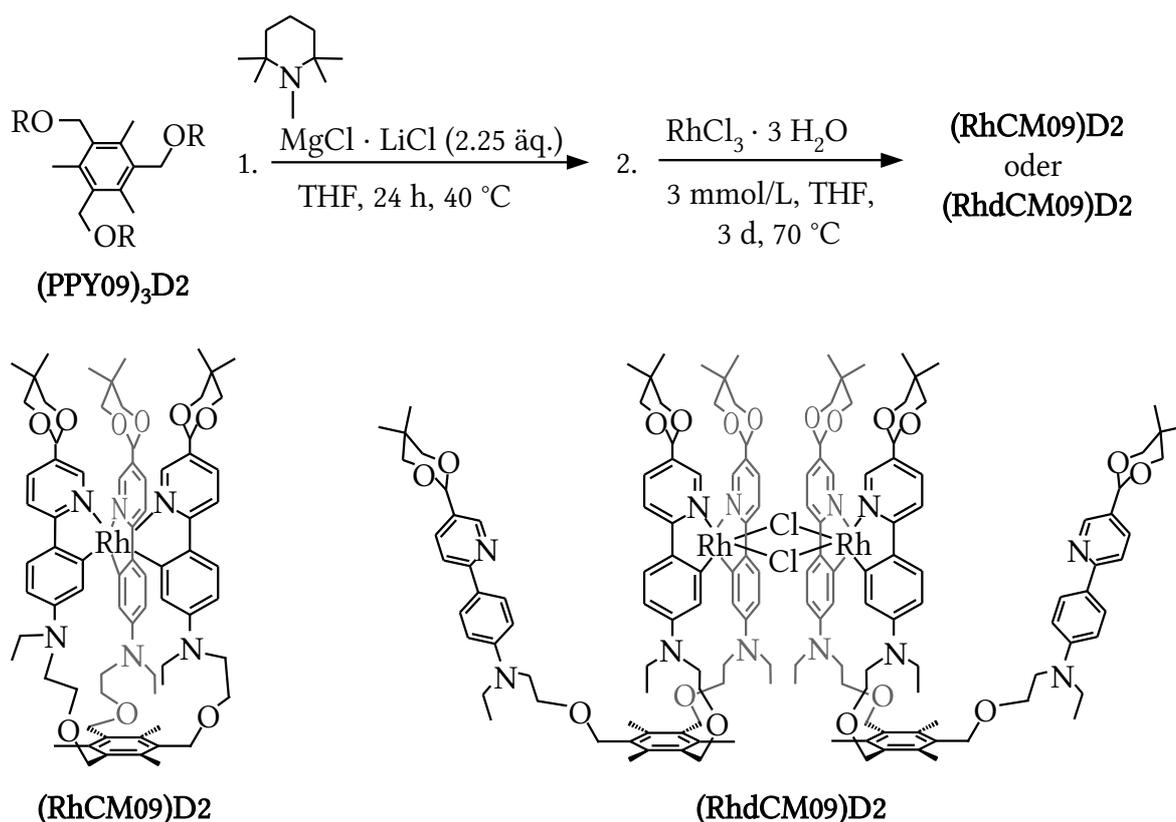


Abbildung 5.31: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes der Umsetzung von **RhdCM06** mit Iod und Aceton, nach einmaliger säulenchromatographischer Aufarbeitung.

5.3.10 Cyclometallierung einer dendritischen Verbindung mit Rhodium

Da sich bei dem Versuch, die *tris*-cyclometallierte **RhCM06** Verbindung herzustellen, bereits angedeutet hat, dass sich möglicherweise die *mer*-konfigurierte Form bildete, und

da zum einen wegen der niedrigen Reaktionstemperatur und zum anderen wegen der dipolaren Natur der Liganden auch mit einer bevorzugten Bildung der *mer*-Form gerechnet werden muss, sollte der Versuch unternommen werden, eine faciale Orientierung durch Einbau in ein dendritisches System zu erzwingen. Die Voraussetzungen für eine entsprechende Umsetzung im Rahmen einer anionischen Cyclometallierung sollten bei der bereits hergestellten Verbindung **(PPY09)₃D2**, die weder C-H-acide Bestandteile, noch Carbonylgruppen aufweist, erfüllt sein. Es ist bei derartigen Umsetzungen zu beachten, dass in sehr großer Verdünnung gearbeitet werden muss, um auf diese Weise zu gewährleisten, dass die Reaktion ausschließlich intramolekular mit den Strängen eines einzigen Dendrimers abläuft. In der Literatur^[209] wurde für die Komplexierung anderer dendritischer Systeme in einer Konzentration von zwei bis vier mmol/L gearbeitet, eine entsprechende Konzentration wurde auch für die hier durchgeführte Reaktion (Schema 5.29) eingesetzt.



Schema 5.29: Reaktionsgleichung zur Cyclometallierung der dendritischen Verbindung **(PPY09)₃D2** die zu dem fac-konfigurierten tris-cyclometallierten Produkt **(RhCM09)D2** führen sollte. Für den Fall, dass Reaktion trotz der starken Verdünnung genau so verlief, wie die zuvor durchgeführten Cyclometallierungen, wäre **(RhCM09)D2** als zweikernige Verbindung das wahrscheinlichste Produkt.

Der Umstand, dass für die Deprotonierung sich die Verwendung eines zweifachen Überschusses an Ligand als die effektivste Vorgehensweise erwies, stellt im Zusammenhang mit dieser Reaktion ein Problem dar, weil die Deprotonierung ja an allen drei Dendri-mersträngen erfolgen soll. Als Kompromiss wurde das Deprotonierungsreagens im Stoff- mengenverhältnis 2.25 : 1 eingesetzt. Die dendritische Verbindung erwies sich in Tetrahydrofuran zunächst als nicht löslich, löste sich dann aber nach Zugabe des Depro- tonierungsreagens bei 40 °C unter Rotfärbung. Nachdem diese Lösung 24 Stunden rührte, wurde sie bei 60 °C tropfenweise zu einer stark verdünnten, schwach rosafarbenen Lö- sung von Rhodiumtrichlorid Trihydrat in Tetrahydrofuran, der noch Molekularsieb zu- gesetzt worden war, gegeben. Anschließend rührte diese Mischung drei Tage bei 70 °C. Die Aufarbeitung erfolgte auch hier wieder nach Entfernung des Lösungsmittels und an- schließender zehnstündiger Trocknung bei 70 °C im Vakuum mit Hilfe der Säulenchro- matographie unter Verwendung von Aluminiumoxid mit zehn Prozent Wasser als sta- tionäre Phase und Dichlormethan mit einem Prozent Methanol als mobile Phase. Es konnten zwei verschiedene Substanzen eluiert werden, wobei es sich bei der zuerst eluierten Fraktion um das nicht komplexierte Dendrimer handelte.

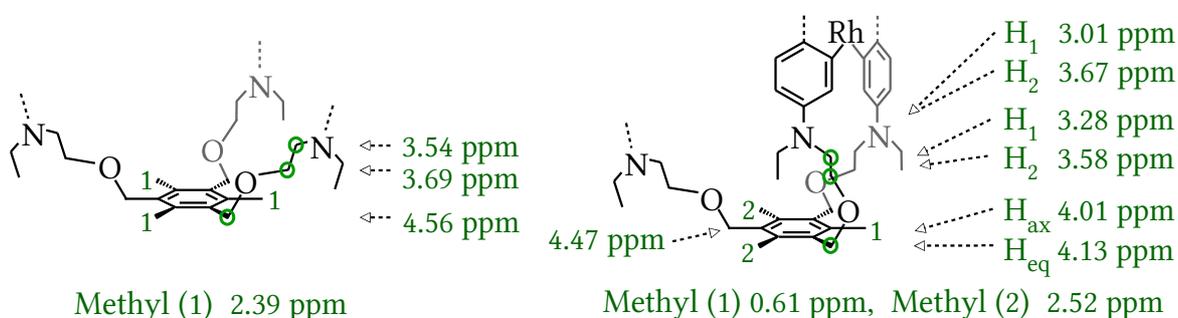


Abbildung 5.32: Zusammenfassung einiger Ergebnisse der Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie. Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind die Strukturformeln des freien Dendrimers (**PPY09**)₃**D2** (links) und der zweikernigen Verbindung (**RhCM09**)**D2** (rechts) nur teilweise gezeigt. Grün eingekreist sind die Signale der Protonen, deren chemische Verschiebung rechts neben der jeweiligen Verbindung aufgeführt ist. Daraus, dass der aliphatische Teil zwischen der Dendrimerbasis und dem Anilin-Stickstoff Teil eines Makrocyclus ist, resultiert, dass die Protonen einer CH₂-Einheit nicht äquivalent sind und jeweils als ein axiales und ein äquatoriales Proton in Erscheinung treten. Da die chemische Verschiebung der drei Methylgruppen der Dendrimerbasis nicht identisch ist, was auf Anisotropieeffekte nahe gelegener aromatischer Systeme zurückgeführt werden kann, ist auszuschließen, dass sich die tris-cyclometallierte Verbindung (**RhCM09**)**D3** gebildet hat. Durch die im NOESY-Spektrum erkennbare Wechselwirkung mit diesen Methylgruppen konnte in einem Fall auch die konkrete Zuordnung von Signalen axialer und äquatorialer Protonen erfolgen.

Darauf, dass die zweite Fraktion Rhodium in cyclometallierter Form enthält, deutete das ^1H -NMR-Spektrum hin, das die auch bei vorherigen Reaktionsprodukten beobachteten Merkmale, wie zum Beispiel das zusätzliche Singulett in der Nähe des Dichlormethansignals bei 5.32 ppm aufwies. Die Klärung der Identität der Verbindung und die Beantwortung der damit zusammenhängenden Frage, ob es sich bei den beobachteten Signalen für die freien Dendrimerstränge um nicht umgesetztes Dendrimer handelt oder ob sie zu der gebildeten Verbindung gehören, gelang mit Hilfe zweidimensionaler NMR-spektroskopischer Methoden wie H,H-COSY, HMBC, HSQC und NOESY. Demnach hat sich auch hier wieder eine zweikernige Verbindung gebildet, die aus zwei Dendrimereinheiten mit jeweils einem nicht komplexierten Strang zusammengesetzt war, in Abbildung 5.32 sind einige wichtige Ergebnisse der Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie zusammengefasst. Da sich auch einige Signale des nicht komplexierten Dendrimerstranges geringfügig von denen des freien Dendrimers unterscheiden, konnte festgestellt werden, dass die Produktfraktion auch noch geringe Mengen des freien Dendrimers enthielt. Neben den bei großen Molekülen möglichen Änderungen in der Relaxationszeit der angeregten Protonenspins^[210] ist dies sicherlich eine wichtige Ursache für die beobachteten etwas zu großen Integrale der Einzelstrangsignale.

Der Umstand, dass hier verglichen mit den anderen Cyclometallierungsreaktionen mit 47 % eine gute Ausbeute erzielt wurde, lässt es aussichtsreich erscheinen, auch die anderen Cyclometallierungsreaktionen in größerer Verdünnung durchzuführen. Als Möglichkeiten zur Optimierung dieser Reaktion kann die Variation der Reaktionsdauer genannt werden und mit Blick auf die gute Ausbeute erscheint auch der Einsatz größerer Mengen des Deprotonierungsreagens sowie auch die entsprechende Umsetzung mit dem Iridium-Vorläufer als lohnende Maßnahme.

5.3.11 Lineare Optische Eigenschaften des cyclometallierten Dendrimers (RhdCM09)D2

Sowohl das Absorptionsverhalten im UV-Vis Bereich, als auch die Fluoreszenz der hergestellten cyclometallierten Verbindung wurden untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 5.33 dargestellt. Wie zu erkennen ist, wurden Absorptionsmaxima gefunden, die auch für eine Mischung der dendritischen Verbindung und der cyclometallierten Verbindung zu erwarten gewesen wäre. Das Fluoreszenzspektrum, das in Dichlormethan gemessen wurde, weist ähnlich wie dasjenige der Verbindung **IrdCM06**, das ebenfalls in Dichlormethan aufgenommen wurde, zwei Emissionsspektrallinien auf. Die Maxima der dazugehörigen Anregungsbanden fallen ungefähr zusammen mit den Maxima der Absorptionsbanden. Verglichen mit dem Fluoreszenzspektrum der Verbindung **IrdCM06** befindet sich das Maximum der zweiten Anregungs- und Emissionsbande im Fall von **(RhdCM09)D2** bei etwas größerer Wellenlänge.

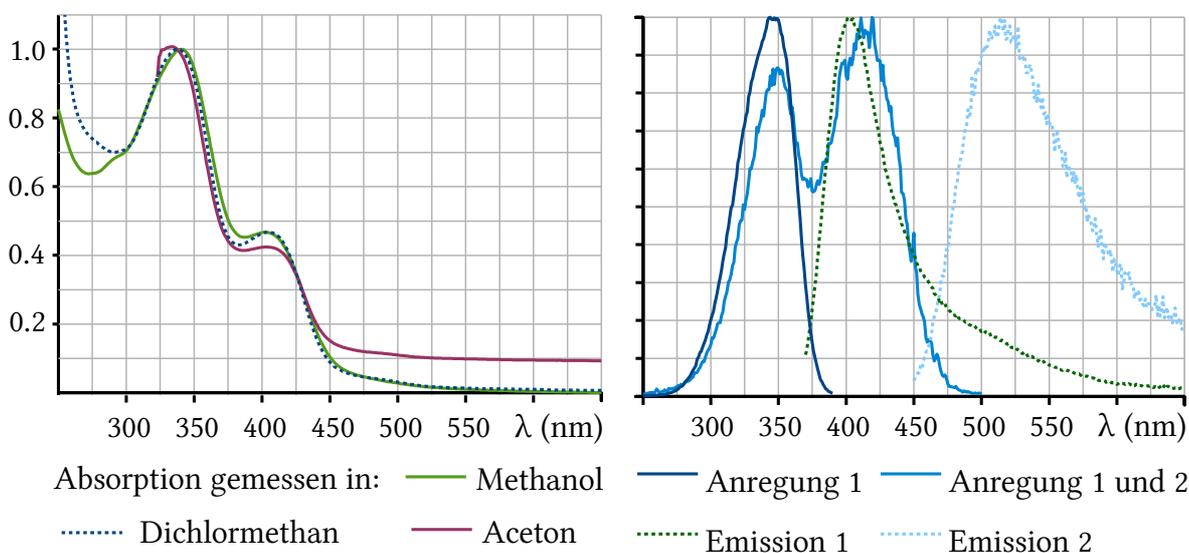


Abbildung 5.33: Das Absorptionsspektrum (links) und das Emissionsspektrum von **(RhdCM09)D2** mit den dazugehörigen Anregungsbanden (rechts). Das erste Absorptionsmaximum wurde bei 338 nm (Dichlormethan), beziehungsweise 340 nm (Methanol) gefunden. Das zweite Maximum lag bei 405 nm (Dichlormethan), 403 nm (Methanol), beziehungsweise 404 nm (Aceton). Für die Emission und die Anregung, deren Messung in Dichlormethan erfolgte, wurden jeweils zwei Maxima gefunden. Diese lagen bei 344 nm (Anregung 1), 419 nm (Anregung 2) 402 nm (Emission 1) und 514 nm (Emission 2). Absorption, Anregung und Emission sind in beiden Spektren auf eins normiert.

6 Ergebnisse und Diskussion, theoretischer Teil

6.1 Allgemeine Details zu den durchgeführten Berechnungen

Die Optimierungen der Molekülstrukturen erfolgten ausgehend von den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Informationen aus der Kristallstrukturanalyse.

Erforderliche Modifikationen für die zu berechnenden Strukturen wurden unter Verwendung der Software Arguslab 4.0.1^[211] durchgeführt. Von den dort verfügbaren Möglichkeiten zur Geometrieoptimierung mit semiempirischen Methoden wurde die PM3-Methode zur Voroptimierung der komplexierten dendritischen Strukturen eingesetzt.

Ansonsten erfolgte die Konstruktion der Ausgangsstrukturen unter Verwendung bereits optimierter Fragmente, deren Koordinaten in den xyz-Dateien, unter Verwendung des Texteditors zusammengefügt wurden. Als weiteres Hilfsmittel kam das Programm Gabedit 2.4.8 zum Einsatz,^[212] das vor allem zur Visualisierung der erhaltenen Ergebnisse sowie zum Entwurf der Input-Dateien für die Berechnungen verwendet wurde, die mit dem Programm Firefly 8.1.0, vorher als PC GAMESS^[213] bekannt, ausgeführt wurden. Bei den hierfür verwendeten Computern handelte es sich um Systeme mit Windows 7 oder Windows 10 als Betriebssystem und Prozessoren der i5 und i7-Reihe von Intel mit jeweils vier Kernen und Taktfrequenzen zwischen 2.66 und 4.20 GHz. Zudem standen zwei Rechner mit XEON-Prozessoren von Intel mit jeweils acht Kernen und einer Taktfrequenz von 2.83 GHz zur Verfügung. Für die aufwändigeren Berechnungen wurde Firefly im „parallel mode“ ausgeführt, der die Nutzung mehrerer Prozessorkerne für eine Berechnungsprozedur gestattet. Bei Prozessoren mit Hyper-threading-Technologie, wurde ein Befehl zur Umgehung der Hyper-threading-Technologie in die Input-Datei geschrieben, wodurch eine effizientere Ausnutzung der Rechenleistung der Prozessorkerne möglich war.

Als Konvergenzkriterium für die SCF-Prozeduren wurde die Standardeinstellung der Software, die bei 10^{-5} Hartree liegt, verwendet. Als Kriterium für das Erreichen eines stationären Punktes bei den Geometrieoptimierungen wurde ein Gradient von maximal 10^{-5} Hartree gewählt.

6.2 Basissätze und Austausch-Korrelations-Funktionale für die Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen

Kriterien für die Auswahl von Basissätzen und von Austausch-Korrelations-Funktionalen sind in erster Linie die zur Verfügung stehende Rechenleistung, die Art der Fragestellung sowie die gewünschte Genauigkeit, mit der die Berechnung erfolgen soll.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Berechnungen erfolgte die Verwendung der von John Pople entwickelten Basissätze, die schon lange bekannt und daher auch weitreichend etabliert sind.^{[214], [215]} Dies schließt auch Berechnungen zu cyclometallierten Verbindungen mit ein, die in in dieser Variante in aktuellen Veröffentlichungen angesehener Fachzeitschriften noch immer zu finden sind.^{[216], [127], [217]} Ähnlich etabliert und vielfältig einsetzbar ist das B3LYP-Funktional in Verbindung mit diesen Basissätzen, das allerdings bekanntermaßen Schwächen zeigt bei der Berechnung von Bindungen, die auch Metallatome umfassen.^[218] Hier liefern reine GGA-Funktionale^[108] oder auch andere hybride Funktionale wie beispielsweise das PBE1PBE^[219]-Funktional mitunter bessere Ergebnisse. Da für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen der Beitrag der Liganden zur elektronischen Gesamtsituation von großer Bedeutung ist, wurde hauptsächlich das B3LYP-Funktional verwendet.

Die von John Pople entwickelten Basissätze, die in den vergleichsweise kleinen double zeta split-valance Versionen verwendet wurden, verfügen noch nicht über Verbesserungen und Fehlerkorrekturen moderner Basissätze^[220] und es muss bei derartigen Berechnungen immer auch im Blick behalten werden, dass die oftmals guten Ergebnisse, die bei Geometrieoptimierungen und Berechnungen elektronischer Anregungsenergien unter Verwendung der Kombination 6-31G**/B3LYP erzielt werden, das Resultat mehrerer

sich gegeneinander ausgleichender Fehler sein können.

Für die Metallatome in den Komplexen kam der skalarrelativistische SBKJC-Basissatz mit effektivem Kernpotential^[221] zum Einsatz, der in dem Programm Firefly direkt verfügbar ist und sich bei vergleichbaren Geometrieoptimierungen bereits als geeignet erwiesen hat.^[216] Einige Berechnungen wurden, besonders im Fall kleinerer oder besonders wichtiger Systeme zu Vergleichszwecken auch mit anderen Funktionalen und Basissätzen durchgeführt. Basissätze, die nicht in Firefly direkt verfügbar waren, wurden über die Internetseite <https://bse.pnl.gov/bse/portal> bezogen^{[222], [223]} und als externe Datei eingebunden.

Für Berechnungen zur nichtlinearen optischen Aktivität wurden auch Basissätze mit zusätzlichen diffusen Funktionen an den Atomen der funktionellen Gruppen verwendet.

In einigen Fällen sind zur Überprüfung der nach der Geometrieoptimierung gefundenen Energieminima noch Schwingungsspektren^[224] berechnet worden. Nicht in allen Fällen zeigte sich dabei, dass es sich bei dem gefundenen Minimum um ein echtes lokales Minimum handelte, was an auftretenden imaginären Banden zu erkennen war. Auf weitergehende Optimierungsmaßnahmen wurde in Anbetracht des zu erwartenden geringen Nutzens für die hier durchgeführten, ohnehin ungenauen Berechnungen, jedoch verzichtet. In den Anlagen sind die gefundenen imaginären Banden tabellarisch zusammengestellt.

Es ist zu berücksichtigen, dass die Ergebnisse der Geometrieoptimierungen ein einzelnes Molekül in der Gasphase bei einer Temperatur von 0 K beschreiben und intermolekulare Wechselwirkungen sowie Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel nicht berücksichtigt sind. In Bezug auf Bindungslängen, beziehungsweise Winkel sind also auch aus diesem Grunde Abweichungen von experimentell bestimmten Werten nicht ausgeschlossen.

Berechnungen zu komplexierten dendritischen Molekülen sind im Jahre 2011 publiziert worden.^[91] Die dort präsentierten Berechnungen zu nichtlinear optischen Eigenschaften erfolgten mittels TDDFT^[225] unter Verwendung von 3-21G und 6-31G*-Basissätzen sowie des B3LYP-Funktional, allerdings auf Basis von Strukturen, die nur mit der semiempirischen AM1-Methode optimiert worden sind. Die Ergebnisse der Berechnun-

gen zur nichtlinearen Optik sind dort als Projektion der Tensorkomponenten auf das molekulare Dipolmoment angegeben, was zwar den Vorteil bietet, Werte zu erhalten, die durch EFISHG-Messungen leicht überprüfbar wären, aber auch wiederum den Nachteil haben, dass Tensorkomponenten, die nicht in Richtung der Dipolachse liegen, die aber in Messungen zur Hyper-Rayleigh-Streuung durchaus eine Rolle spielen, gar nicht erfasst werden. In der vorliegenden Arbeit sollen deshalb die relevanten Tensorkomponenten direkt betrachtet werden.

Für die Berechnungen zur nichtlinearen Optik, können auf diesem Niveau der Theorie keine genauen Vorhersagen erwartet werden, was nicht nur in der geringen Größe der Basissätze, sondern auch in der nicht besonders guten Performance der in Firefly verfügbaren Funktionale für Wechselwirkungen über große Distanzen begründet liegt. Es kann aber erwartet werden, Hinweise zur Ursache und zur ungefähren Größenordnung von nichtlinear optischer Aktivität in den berechneten Molekülen zu finden. Auf die Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten, wie es beispielsweise mit der COSMO-Methode^[226] möglich wäre, wurde wegen der geringen Genauigkeit der Berechnungen verzichtet. Durch Multiplikation mit $8.64 \cdot 10^{-33}$ wurden die bei den Berechnungen in Hartree angegebenen Hyperpolarisierbarkeiten in esu umgerechnet.^[227]

6.3 Berechnungen an Molekülen mit literaturbekannter nicht-linear optischer Aktivität

Um einen ersten Eindruck über die Möglichkeiten und Grenzen der gewählten Rechenmethode zur nichtlinear optischen Aktivität zu erhalten, wurden aus den bereits vorgestellten Beispielen organischer Chromophore mit literaturbekannter nichtlinear optischer Aktivität para-Nitroanilin (PNA), 4-N,N-Dimethylamino-4'-Cyanobiphenyl (DMACB), und die *cis*- sowie die *trans*- Form von 4-Dimethylamino-4'-Nitrostilben (DANS) ausgewählt um nach der Optimierung der Molekülgeometrie durch TDDFT-Berechnungen,^[225] die Polarisierbarkeit und die Hyperpolarisierbarkeit zu erhalten.

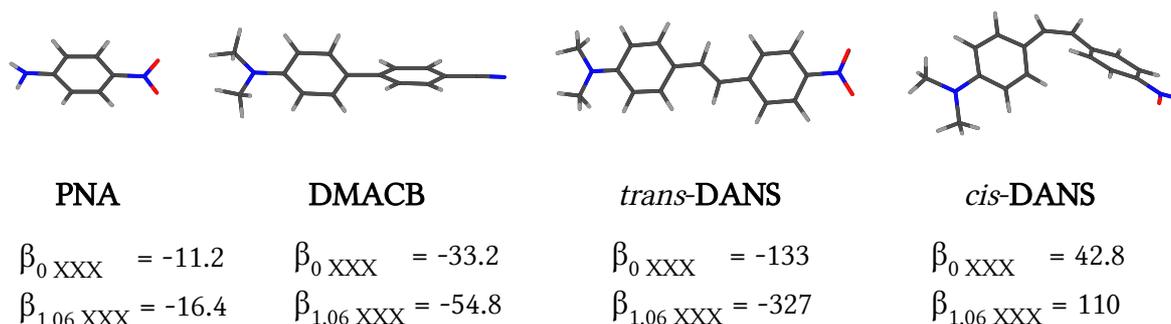


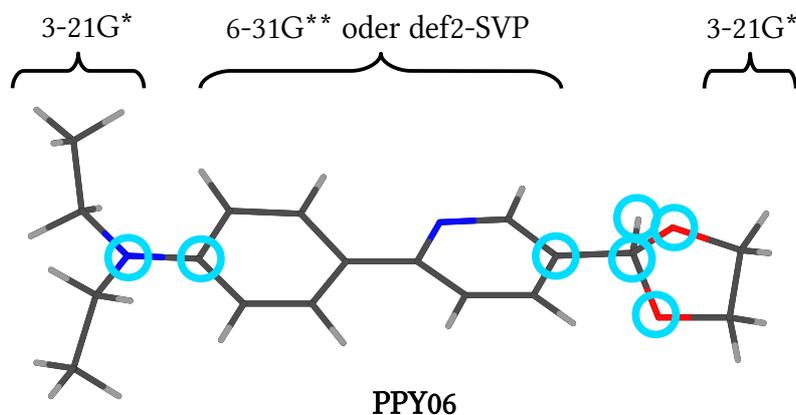
Abbildung 6.1: Die nach den Optimierungen (B3LYP/6-31G**) erhaltenen Strukturen der Moleküle mit den dazugehörigen Werten der statischen Hyperpolarisierbarkeit beziehungsweise der Hyperpolarisierbarkeit bei 1064 nm ($\beta_{1.06}$) in 10^{-30} esu, die ebenfalls unter Verwendung des 6-31G**-Basissatzes mittels TDDFT berechnet wurden, allerdings mit dem BHLYP-Funktional. Die x-Achse des Koordinatensystems wurde in Richtung der Dipol-Verbindungsachse gewählt, sodass β_{xxx} die wesentliche Tensorkomponente darstellt.

In Abbildung 6.1 sind unterhalb der optimierten Strukturen jeweils die Werte für die Hyperpolarisierbarkeit aufgeführt, die unter Verwendung des BHLYP-Funktional erhalten wurden. Dieses Funktional, das gegenüber dem B3LYP-Funktional einen erhöhten Anteil an Hartree-Fock-Austausch aufweist, kann als Alternative zu CAM-B3LYP^[109] für die Behandlung von Systemen mit Wechselwirkungen über große Distanzen verwendet werden und lieferte hier Ergebnisse, die in der Größenordnung mit den experimentell gefundenen Werten vergleichbar sind, wohingegen das B3LYP-Funktional zur Beschreibung stark delokalisierte Systeme als problematischer gilt, woraus wiederum zu große Werte für nichtlinear optische Effekte resultieren.^[228]

Die Berechnungen wurden außerdem mit 4 anderen Funktionalen und 4 anderen Basissätzen durchgeführt (siehe Anhang), außer PBE0, B3LYP und BHLYP, bei denen es sich um hybride Funktional handelt, wurden das BLYP-Funktional, das ein reines GGA-Funktional ist,^[229] sowie das LYP-Funktional, verwendet. Die erhaltenen Werte variieren je nach Funktional zum Teil beträchtlich, spiegeln aber zumindest korrekt die Tendenz in der Weise wieder, dass für ausgedehntere π -Systeme auch größere Hyperpolarisierbarkeiten gefunden wurden. Bei der Variation der Basissätze wurden keine so großen Schwankungen der Werte für die Hyperpolarisierbarkeit gefunden.

Außer dem 6-31G**-Basissatz wurde in Verbindung mit dem B3LYP-Funktional auch der modernere def2-SVP Basissatz^[230] verwendet, der in Bezug auf die Größe mit dem vorher genannten Basissatz vergleichbar ist und hier auch sehr ähnliche Ergebnisse lie-

ferte sowie der kleinere 3-21G*-Basissatz, bei dem etwas kleinere Werte für die Hyperpolarisierbarkeiten gefunden wurden.



○ : Atome mit 6-31++G** oder def2-SVPD - Basissatz

Abbildung 6.2: Verwendung unterschiedlicher Basissätze in einem Molekül am Beispiel der optimierten Struktur (B3LYP/6-31G**) des Acetals **PPY06**. Die diffusen Funktionen beschränken sich hier auf die türkis eingekreisten Atome. Die Variante mit def2-SVPD Basissatz auf diesen Atomen und def2-SVP auf den Atomen der π -Brücke wird im Folgenden mit der Kurzform def2-SVP(D), die Variante mit 6-31++G** und 6-31G** mit der Kurzform 6-31G**(++) bezeichnet. Für die Peripherie wurde in beiden Fällen der 3-21G* Basissatz verwendet.

Bei den Basissätzen mit diffusen Funktionen trat das Problem auf, dass keine konvergierende Lösung gefunden werden konnte. Dieses Problem konnte dadurch umgangen werden, dass die diffusen Basissätze nur bei Atomen der funktionellen Gruppen zum Einsatz kamen. Für die Atome der π -Brücke wurde der 6-31G**, beziehungsweise def2_SVP-Basissatz, für die Atome der Peripherie wurde zum Zweck der Rechenzeiterparnis der 3-21G*-Basissatz verwendet. Dieses Vorgehen ist in Abbildung 6.2 am Beispiel des Acetals **PPY06** erläutert.

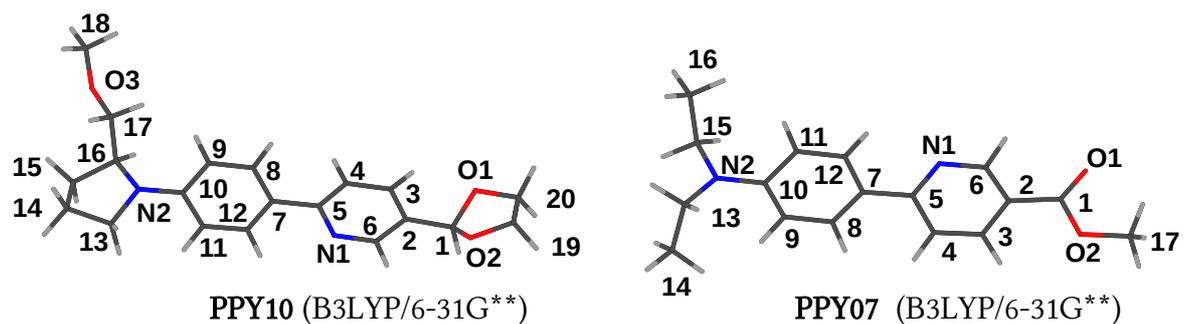
Die Hyperpolarisierbarkeiten bei 1064 nm, die mit diesen Basissätzen für die literaturbekannten Moleküle in Verbindung mit dem B3LYP-Funktional berechnet wurden, sind allerdings zum Teil außerordentlich groß, was aber unter anderem als Folge der als zu stark berechneten Abschirmung der Kernladung, bei Verwendung von double Zeta Basissätzen, angesehen werden kann. Entsprechend gering sind dann die Anziehungskräfte auf äußere Elektronen in Orbitalen mit diffusen Funktionen, was wiederum eine zu große Polarisierbarkeit für solche Elektronen plausibel erscheinen lässt. Die Verwendung von Basissätzen mit triple Zeta Qualität oder besser, in Verbindung mit einem

Funktional, das die Wechselwirkungen über große Distanzen besser erfasst, sollte, sofern diffuse Funktionen im Basissatz Berücksichtigung finden sollen, zu verlässlicheren Resultaten führen.

6.4 Berechnungen zur nichtlinear optischen Aktivität donor- und akzeptorsubstituierter 2-Phenylpyridine

Für einige der hergestellten 2-Phenylpyridine wurden zu den oben präsentierten Berechnungen analoge Berechnungen, durchgeführt, die zunächst die Optimierung der Molekülgeometrie (B3LYP/6-31G**) umfassten. Anschließend wurden TDDFT-Berechnungen zu linear optischen und nichtlinear optischen Eigenschaften unter Verwendung von bis zu fünf verschiedenen Funktionalen und bis zu fünf verschiedenen Basissätzen durchgeführt. Diese sind im Anhang komplett gezeigt.

Der Umstand, dass Molekülstrukturen für die Moleküle **PYY07**, **PPY08** und **PPY10** aus der Kristallstrukturanalyse mit Röntgenstrahlung gewonnen werden konnten, eröffnet die Möglichkeit, die berechneten Daten zur Molekülgeometrie mit experimentell ermittelten Daten zu vergleichen. Ein solcher Vergleich wurde für **PYY07** und **PPY10** durchgeführt, deren Struktur in für diesen Zweck akzeptabler Güte gelöst werden konnte. Die berechneten Strukturen und der Vergleich einiger ausgewählter Bindungslängen und Winkel mit den Werten der gemessenen Molekülstrukturen sind in Abbildung 6.3 gezeigt. Man sieht, dass die Bindungslängen qualitativ richtig wiedergegeben sind, so sind Bindungen, die eher Doppelbindungscharakter aufweisen sollten, wie diejenigen zum Pyridinstickstoff kürzer als andere Bindungen des π -Systems. Je nach Bindung unterscheiden sich die Längen allerdings in der zweiten oder dritten Nachkommastelle und es fällt auf, dass diese im Falle der berechneten Strukturen meist länger sind als im Fall der gemessenen Strukturen. Das macht sich auch in der Gesamtlänge des π -Systems bemerkbar. Diese beträgt 9.964 Å (berechnet), beziehungsweise 9.925 Å (gemessen) im Fall des Esters **PPY07** und 9.982 Å (berechnet), beziehungsweise 9.932 Å (gemessen) im Fall von **PPY10**.



Atom 1 – 2	6 – N1	N1 – 5	3 – 4	8 – 9		O1 – 1	6 – N1	N1 – 5	3 – 4	8 – 9
d [Å]	1.4994	1.3337	1.3487	1.3856	1.3881	1.2164	1.3287	1.3539	1.3854	1.3867
Atom 10 – N2	13 – 14	O2-1-2-3	9-10-N2-16			10 – N2	13 – 14	O2-1-2-3	9-10-N2-13	
d [Å]/	1.3830	1.5339	123.10 °	11.158 °		1.3829	1.5342	0.034526 °	6.1134 °	
Winkel										

Vergleich Molekülstruktur:

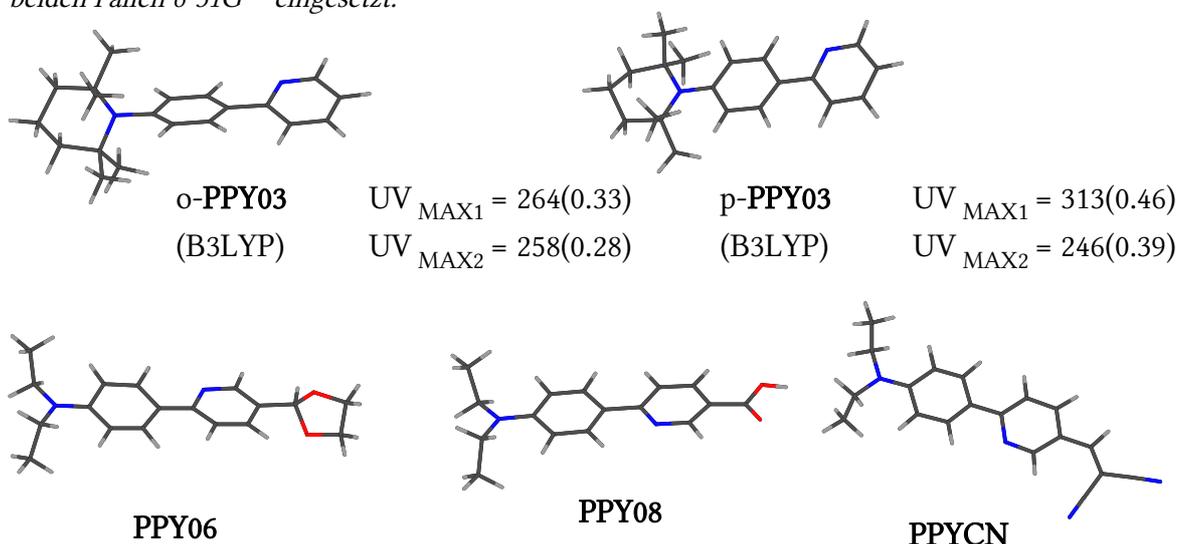
Atom 1 – 2	6 – N1	N1 – 5	3 – 4	8 – 9		O1 – 1	6 – N1	N1 – 5	3 – 4	8 – 9
d [Å]	1.4981	1.3344	1.3553	1.3848	1.3766	1.2061	1.3357	1.3515	1.3766	1.3774
Atom 10 – N2	13 – 14	O2-1-2-6	9-10-N2-16			10 – N2	13 – 14	O2-1-2-3	9-10-N2-13	
d [Å]/	1.3711	1.5267	109.15 °	5.6358 °		1.3696	1.5177	4.4337 °	7.2167 °	
Winkel										

Abbildung 6.3: Sieben ausgewählte Bindungslängen (d) sowie zwei Torsionswinkel von **PPY10** und **PPY07** jeweils im Vergleich mit den entsprechenden Werten, die aus der Kristallstrukturanalyse erhalten wurden

Dieser Befund lässt sich nicht mit der höheren Temperatur der Messung, die bei 100 K durchgeführt wurde, erklären, da die Temperaturabhängigkeit von Bindungslängen im experimentell gut zugänglichen Bereich zwischen 30 K und Raumtemperatur in der Regel kleiner ist als die Standardabweichung der Messung,^[231] die in beiden Strukturen bei höchstens 0.002 Å liegt.

Als mögliche Ursache kommen Wechselwirkungen mit benachbarten Molekülen im Kristallverbund in Frage, die ja bei den berechneten Molekülen nicht berücksichtigt sind. Dies kommt der Einwirkung eines externen elektrischen Feldes gleich, was durchaus Auswirkungen auf die Bindungsordnung sowie auch auf die Bindungslängen bei Donor- und Akzeptorsubstituierten π -Systemen hat. Eine Möglichkeit dies zu verifizieren, wäre die Durchführung der Geometrieoptimierung inklusive der Moleküle in der Nachbarschaft, wie sie auch in der Molekülstruktur gefunden wurden und deren Geometrie dann fixiert wird.

Tabelle 6.1: Optimierte Strukturen (B3LYP/6-31G**) mit den hierzu durch TDDFT erhaltenen Hyperpolarisierbarkeiten (in 10^{-30} esu) und die Wellenlängen der ersten und zweiten Maxima der Absorption in Nanometer sowie die dahinter in Klammern angegebenen dazugehörigen Oszillatorstärken. Die obere Reihe zeigt die Werte, die mit dem BHHLYP-Funktional berechnet wurden, die Werte in der unteren Reihe wurden mit dem B3LYP-Funktional erhalten. Als Basissatz wurde in beiden Fällen 6-31G** eingesetzt.



BHHLYP

PPY06	PPY07	PPY08	PPYCN
$\beta_{0\ XXX} = -39.7$	$\beta_{0\ XXX} = -65.9$	$\beta_{0\ XXX} = 64.2$	$\beta_{0\ XXX} = -179$
$\beta_{1.06\ XXX} = -62.9$	$\beta_{1.06\ XXX} = -114$	$\beta_{1.06\ XXX} = 114$	$\beta_{1.06\ XXX} = -500$
$UV_{MAX1} = 271(1.17)$	$UV_{MAX1} = 299(1.31)$	$UV_{MAX1} = 301(1.27)$	$UV_{MAX1} = 373(1,61)$
$UV_{MAX2} = 196(0.10)$	$UV_{MAX2} = 207(0.09)$	$UV_{MAX2} = 208(0.09)$	$UV_{MAX2} = 217(0,16)$

B3LYP

$\beta_{0\ XXX} = -56.1$	$\beta_{0\ XXX} = -94.0$	$\beta_{0\ XXX} = 91.6$	$\beta_{0\ XXX} = -257$
$\beta_{1.06\ XXX} = -108$	$\beta_{1.06\ XXX} = -223$	$\beta_{1.06\ XXX} = 219$	$\beta_{1.06\ XXX} = -2090$
$UV_{MAX1} = 319(0.74)$	$UV_{MAX1} = 351(1.04)$	$UV_{MAX1} = 353(1.00)$	$UV_{MAX1} = 457(1.15)$
$UV_{MAX2} = 299(0.31)$	$UV_{MAX2} = 245(0.39)$	$UV_{MAX2} = 245(0.39)$	$UV_{MAX2} = 302(0.66)$

Die berechneten nichtlinear optischen Eigenschaften sind in Tabelle 6.1 aufgeführt und angesichts der zuvor durchgeführten Berechnungen erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass die Werte, die unter Verwendung des BHHLYP-Funktional erhalten wurden, der tatsächlichen nichtlinear optischen Aktivität am nächsten kommen und dass Werte,

die mit dem B3LYP-Funktional erhalten wurden und ebenfalls in der Abbildung angegeben sind zwar die Tendenz korrekt wiedergeben, insgesamt aber wohl zu groß sind. Der Blick auf die berechneten Maxima der Absorption, die ja auch experimentell bestimmt vorliegen, zeigt allerdings das umgekehrte Bild, wodurch deutlich wird, dass der Rückgriff auf das BHLYP-Funktional für Wechselwirkungen über große Distanzen eher als die Korrektur eines Fehlers mit Hilfe eines anderen Fehlers angesehen werden kann.

Die mit der Kombination B3LYP/6-31G** erhaltenen Werte für das erste Maximum sind um ca. 25 nm zu klein, allerdings stimmt der Unterschied zwischen dem Acetal und dem Ester. Der berechnete Wert für das zweite Maximum beim Ester entspricht in etwa auch dem experimentell bestimmten Wert. Die gefundenen Abweichungen von den experimentellen Werten müssen allerdings auch immer vor dem Hintergrund der völlig wechselwirkungsfreien Umgebung, die den Berechnungen zugrunde liegt, gesehen werden.

Die gemessenen Werte zum Absorptionsmaximum der Verbindung **PPY03** würden eher zu dem Rechenergebnis passen, das für diejenige Form erhalten wurde, bei dem die freien Elektronen des Anilin-Stickstoffatoms nicht Teil des π -Systems sind (**o-PPY03**). Wegen der verschiedenartigen Anordnung der Methylgruppen relativ zum Benzolring wären diese in einer solchen Konfiguration nicht mehr chemisch äquivalent, so dass im ^1H -NMR-Spektrum zwei Singulets gefunden werden müssten, was aber nicht beobachtet worden ist, so dass in diesem Fall die Vorhersage eines zu langwelligen Absorptionsmaximums als die plausiblere Variante erscheint.

Beim Vergleich mit den anderen Funktionalen (siehe Anhang) zeigt sich, dass mit dem PBE0-Funktional vergleichbare Werte sowohl für die nichtlinear optische Aktivität, als auch für die Absorptionsmaxima erhalten wurden, die anderen Funktionale (LYP und BLYP) lieferten stark abweichende Werte. Die Unterschiede in Abhängigkeit von der Größe des Basissatzes erwiesen sich als gering, sowohl der kleinere Basissatz 3-21* sowie die Basissätze mit diffusen Funktionen liefern ähnliche Werte, die zwar etwas größer sind, aber zumindest in der Tendenz ein analoges Ergebnis liefern.

Für die Säure **PPY08** wurden zum Anlass des beobachteten pH-abhängigen Verhaltens Geometrieoptimierungen für die beiden protonierten Formen **PPY08[+]** und **PPY08[2+]**, die deprotonierte **PPY08[-]** und die zwitterionische Form **PPY08[-/+]** durchgeführt und

anschließend lineare und nichtlineare optische Eigenschaften mittels TDDFT berechnet. Die berechneten Werte für das erste Absorptionsmaximum (Abbildung 6.4) stehen insofern im Einklang mit den experimentellen Werten, als dass diese sowohl für die deprotonierte Spezies, als auch für die einfach und doppelt protonierten Formen eine deutliche Verschiebung in den kurzwelligen Spektralbereich vorhersagen. Es wird anhand der berechneten Werte für die statische Hyperpolarisierbarkeit außerdem deutlich, dass sich hier durch Änderung des pH-Wertes wahrscheinlich die Möglichkeit der Schaltung der nichtlinear optischen Aktivität bietet.

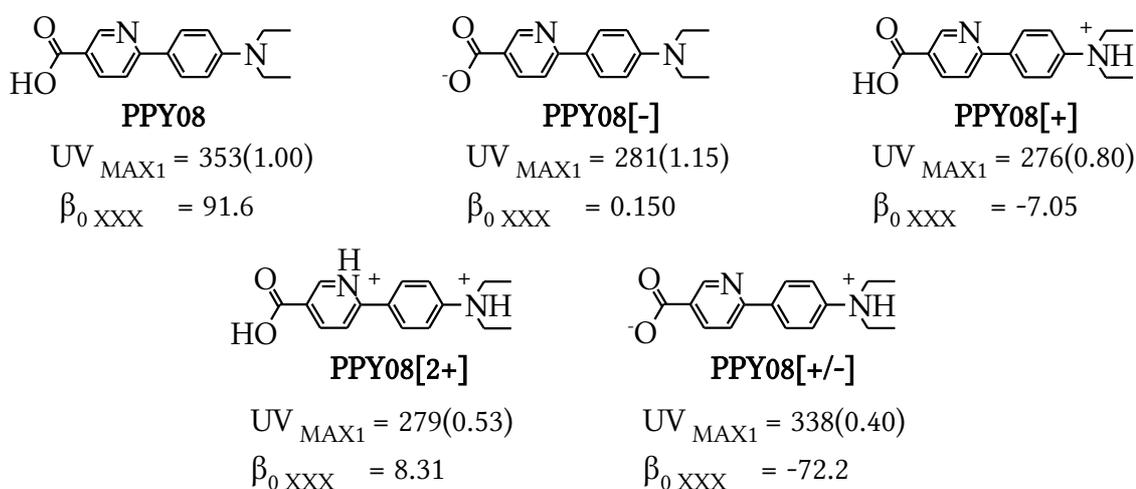


Abbildung 6.4: Wellenlängen der Absorptionsmaxima in Nanometer und statische Hyperpolarisierbarkeit in 10^{-30} esu der in unterschiedlicher Weise geladenen Derivate der Aminosäure **PPY08**. Auf die Wiedergabe der kaum unterscheidbaren optimierten Strukturen wurde hier zugunsten der besser lesbaren Strukturformeln verzichtet. Es sind die Werte gezeigt, die unter Verwendung der Kombination B3LYP/6-31G** erhalten wurden. Weitere Werte sind im Anhang aufgeführt.

Die im Falle von **PPY08[-]** durchgeführte Berechnung mit zum Teil diffusen Basissätzen (siehe Anhang) lieferte allerdings mit $14.4 \cdot 10^{-30}$ esu einen weitaus stärker von Null verschiedenen Wert. Ob die zwitterionische Form **PPY08[+/-]** bei einem bestimmten pH-Wert eine Rolle spielt, kann anhand dieser Resultate nicht gesagt werden, die entsprechende Absorption sollte zwar bei kleiner Wellenlänge erscheinen, aber es ist gut möglich, dass experimentell eine solche Absorption von anderen Banden überlagert wird. Der Umstand, dass manchmal auch Absorption bei deutlich größerer Wellenlänge beobachtet wurde, beispielsweise in der Mischung mit p-Toluolsulfonsäure im Stoffmengenverhältnis 1:1 in Dichlormethan, kann als ein Hinweis dafür gesehen werden, dass die-

sem Phänomen möglicherweise ein Prozess zugrunde liegt, der intermolekulare Wechselwirkungen umfasst.

6.5 lineare und nichtlineare optische Effekte benachbarter 2-Phenylpyridine mit Donor- und Akzeptorsubstitution

Da ja die wesentliche Motivation zur Durchführung dieser Arbeit darin bestand, die vorhergesagte Verstärkung nichtlinear optischer Eigenschaften bei der Anordnung von Chromophoren in Nachbarschaft zueinander zu überprüfen, erschien es sinnvoll, derartige Rechnungen für die hier hergestellten Chromophore ebenfalls durchzuführen.

Es wäre in diesem Zusammenhang interessant zu erfahren, ob diese, nicht ganz so stark nichtlinear optisch aktiven Chromophore ebenfalls eine ausgeprägte Abhängigkeit der berechneten Hyperpolarisierbarkeit von der Entfernung zueinander zeigen und, falls dies der Fall ist, inwiefern die Größe des verwendeten Basissatzes hierauf eine Auswirkung hat.

Hinweise darauf, wie sich die 2-Phenylpyridine untereinander anordnen, lieferten bereits die gewonnenen Kristallstrukturanalysen. Die dort gefundene antiparallele Anordnung der Dipole ist zwar für die nichtlineare Optik nicht interessant, eignet sich aber dazu, durch Berechnung der Orbitalenergien, Hinweise auf mögliche intermolekulare Charge-Transfer-Übergänge zu gewinnen. Zwei der optimierten Strukturen des Acetals **PPY06** wurden deshalb in gleicher Weise angeordnet, wie es für benachbarte Moleküle im Fall der Molekülstruktur des chiralen 2-Phenylpyridins **PPY10** gefunden wurde. Das Ergebnis der TDDFT-Berechnung auf B3LYP/6-31G**-Niveau für dieses System aus zwei Molekülen ist in Abbildung 6.5 zusammen mit der Visualisierung der beteiligten Orbitale gezeigt. Tatsächlich zeigen diese Berechnungen die Möglichkeit eines intermolekularen Charge-Transfers in dieser Konstellation, was das experimentell beobachtete zusätzliche Maximum bei ca. 420 nm erklären würde. Die verschwindend kleine Oszillatorstärke dieses Übergangs kann nicht nur mit den Unzulänglichkeiten des verwendeten theoretischen Modells, insbesondere bei Wechselwirkungen über große Distanzen, er-

klärt werden, sondern auch mit dem Umstand, dass die Anordnung in Lösung als dynamisch angesehen werden kann und nicht zwangsläufig identisch ist mit den Verhältnissen, die im Kristall gefunden wurden.

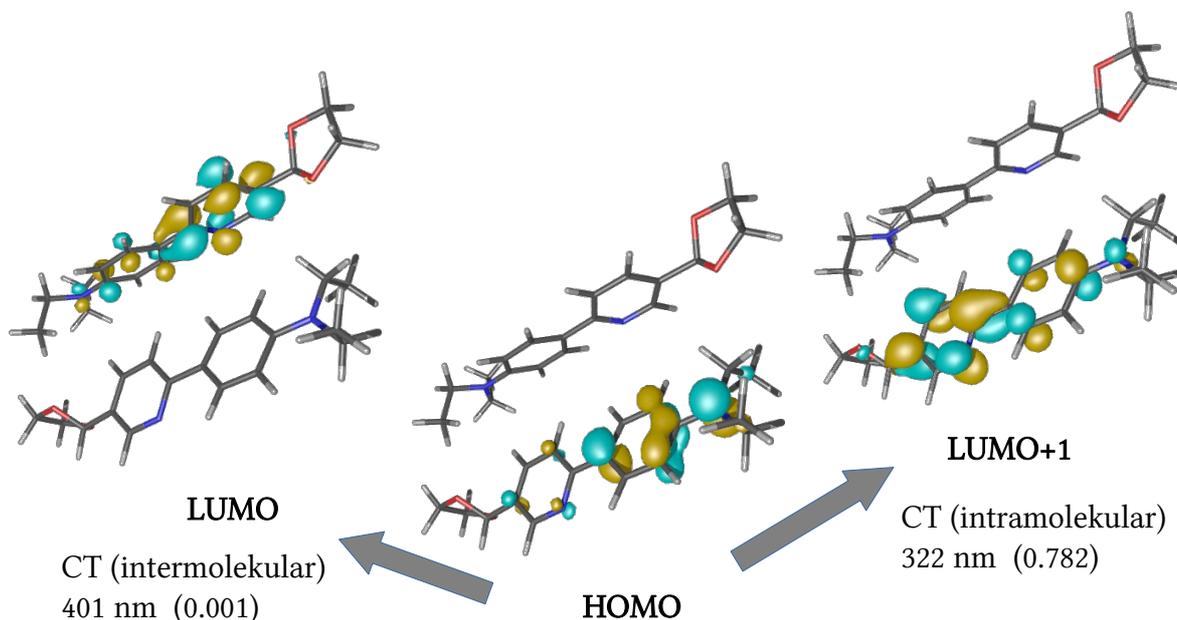


Abbildung 6.5: Visualisierung des höchsten besetzten Orbitals (HOMO) sowie der beiden nächsthöheren unbesetzten Molekülorbitale in einem System aus zwei **PPY06**-Molekülen. Gezeigt ist das LUMO, das auf dem benachbarten Molekül lokalisiert ist und das LUMO+1, das weitgehend identisch ist mit dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital im isolierten Molekül. Es sind außerdem die berechneten Energien als Wellenlänge in nm für die entsprechenden Übergänge angegeben sowie dahinter in Klammern die dazugehörige berechnete Oszillatorstärke.

Es ist zusätzlich auch mit einem starken Einfluss durch die Moleküle des Lösungsmittels zu rechnen, der in diesen Berechnungen nicht berücksichtigt wurde, der aber experimentell für das entsprechende Maximum gefunden wurde. Eine analoge Situation kann auch für die Säure **PPY08** in neutraler wässriger Lösung angenommen werden. In Abbildung 6.6 ist gezeigt, dass ein solcher intermolekularer Charge-Transfer auch in einer Anordnung von **PPY08** in mit p-Toluolsulfonsäure berechnet werden kann, was wiederum die beobachtete Rotverschiebung der Absorption nach Versetzen der Lösung von **PPY08** in Dichlormethan mit p-Toluolsulfonsäure erklären würde. Es kann auch in diesem Fall durchaus in Frage gestellt werden, ob die Anordnung in Lösung tatsächlich so vorliegt, die Entfernung kann durchaus eine andere sein und insbesondere auch der Winkel der aromatischen Sechsringe zueinander, der hier etwa 0° beträgt.

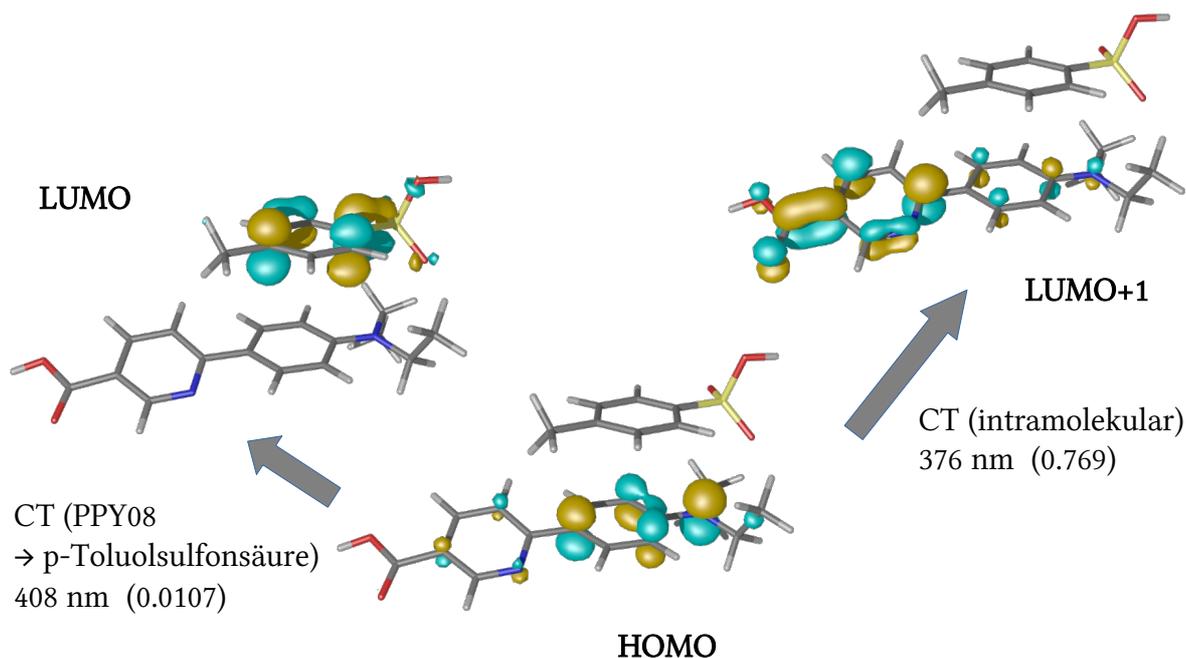


Abbildung 6.6: Visualisierung des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) sowie der beiden niedrigsten unbesetzten Orbitale (LUMO und LUMO+1) in einer Anordnung der Säure **PPY08** mit p-Toluolsulfonsäure mit den berechneten Werten für die Energie der HOMO-LUMO-Übergänge, die als Wellenlänge in nm angegeben sind. In Klammern dahinter ist die dazugehörige Oszillatorstärke angegeben.

Für die theoretische Untersuchung der nichtlinear optischen Aktivität wurden für die Moleküle Anordnungen gewählt, in denen die Systeme in Richtung der Dipolachse nicht zueinander versetzt stehen. Es handelt sich um eine parallele sowie um eine antiparallele Anordnung, bei denen aus sterischen Gründen keine Variation des Abstandes zueinander durchgeführt werden konnte, sowie um eine Anordnung bei denen die Moleküle gegeneinander verdreht sind und nur im Bereich des Pyridinringes übereinander liegen. Zusätzlich wurde eine Anordnung untersucht, bei der die 2-Phenylpyridine wie im zweikernigen Komplex zueinander stehen (Abbildung 6.7). Die berechneten Hyperpolarisierbarkeiten erwiesen sich nur als geringfügig abhängig vom Abstand (d) der Moleküle, im Falle der verdrehten Anordnung sogar mit der Tendenz zu kleineren Hyperpolarisierbarkeiten bei kleineren Abständen.

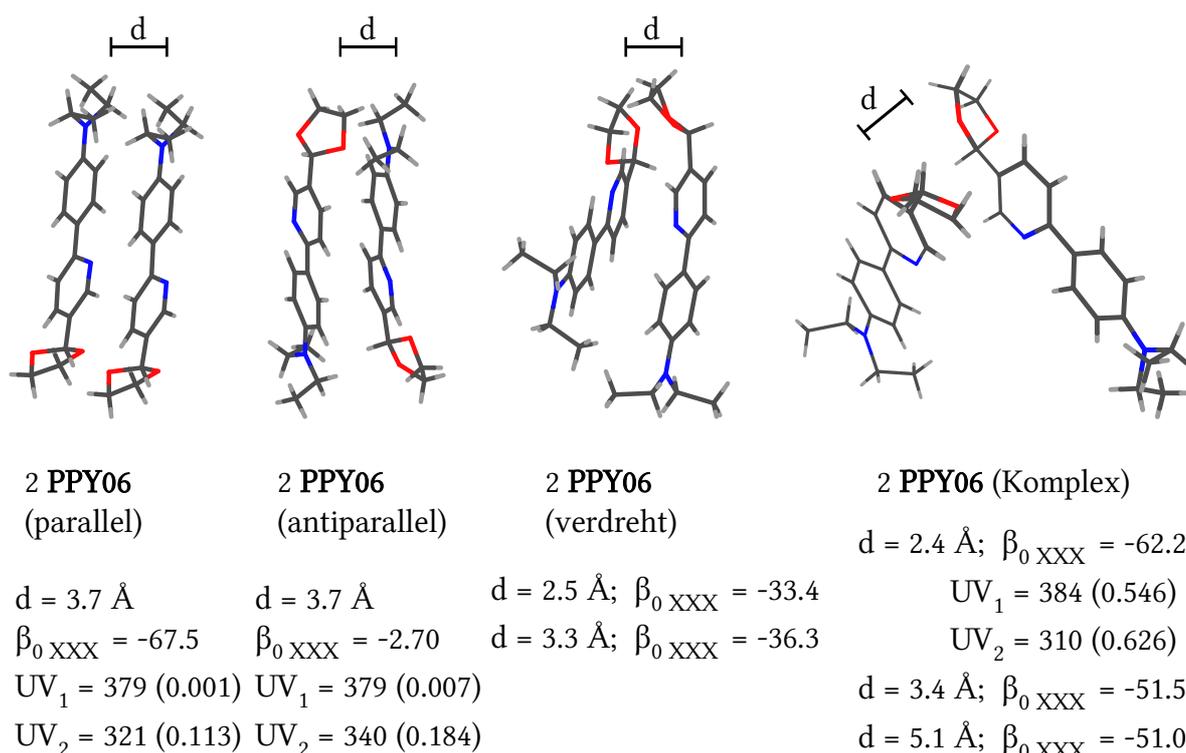


Abbildung 6.7: Berechnete statische Hyperpolarisierbarkeiten (B3LYP/3-21G*) in 10^{-30} esu für verschiedene Anordnungen von PPY06-Molekülen zueinander. Die x-Richtung des Koordinatensystems ist wieder identisch mit der Richtung der Dipol-Verbindungsachse einer der beiden 2-Phenylpyridine. Zum Teil sind auch einige berechnete elektronische Übergangsenergien (B3LYP/6-31G** als Wellenlänge in nm) angegeben. Es handelt sich bei dem als UV_1 gekennzeichneten Übergang immer um den intermolekularen HOMO-LUMO Charge-Transfer-Übergang.

Es kann zumindest die Prognose, dass eine antiparallele Anordnung der Chromophore zu einem fast völligen Verschwinden der Hyperpolarisierbarkeit führt, auch für diese Verbindungsklasse getätigt werden. In der parallelen Anordnung ergab sich eine Hyperpolarisierbarkeit, die geringfügig größer ist, als diejenige, die für das einzelne Molekül auf diesem Niveau der Theorie berechnet wurde (siehe Anhang). Im Fall der beiden anderen Strukturen existieren, resultierend aus der Anordnung, zwei unabhängige Tensorkomponenten für die Hyperpolarisierbarkeit. Die zweite Komponente, die in dem gewählten Koordinatensystem weitestgehend der y-Richtung entspricht, zeigt in Abhängigkeit zur Entfernung ein analoges Verhalten wie die Tensorkomponente in x-Richtung, die zwar im Falle der Anordnung, wie sie im zweikernigen cyclometallierten Komplex vorliegt, beim geringsten Abstand den höchsten Wert hat, sich aber trotzdem nur wenig von dem Wert für das isolierte Molekül unterscheidet.

Berechnungen mit Basissätzen mit diffusen Funktionen für das System „2 PPY06 (Kom-

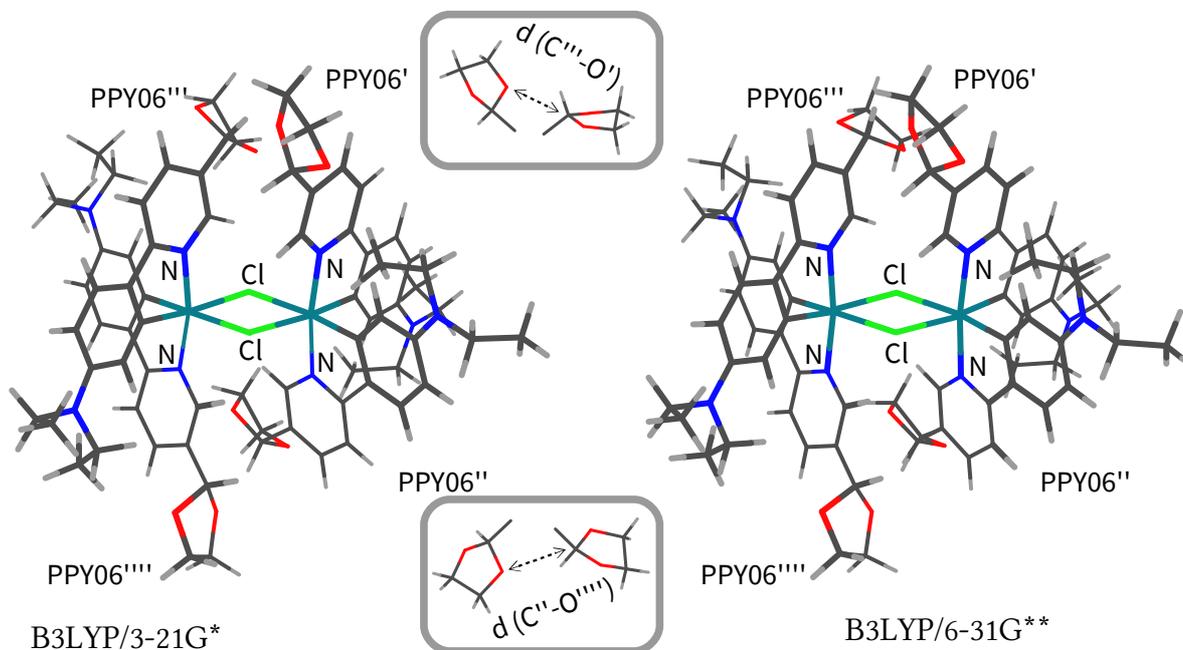
plex)“ zeigen die gleiche Tendenz bei fast identischen Werten. Hier wurden für $d = 2.4 \text{ \AA}$ statische Hyperpolarisierbarkeiten von $-64.5 \cdot 10^{-30}$ esu (mit Def2-SVP(D)), beziehungsweise $-66.2 \cdot 10^{-30}$ esu (mit 6-31G^{**}(++)) und für $d = 3.4 \text{ \AA}$ statische Hyperpolarisierbarkeiten von $-53.2 \cdot 10^{-30}$ esu (mit Def2-SVP(D)), beziehungsweise $-54.6 \cdot 10^{-30}$ esu (mit 6-31G^{**}(++)) berechnet.

Es lassen sich, wie in Abbildung 6.7 ebenfalls aufgeführt, für die elektronischen Wechselwirkungen in den berechneten Systemen auch intermolekulare Charge-Transfer-Übergänge berechnen, die insbesondere bei geringen Abständen nicht nur das HOMO und LUMO umfassen und daher auch recht zahlreich sind. Bei geringen Abständen wurden auch große Oszillatorstärken für diese Übergänge berechnet.

6.6 Berechnungen zu cyclometallierten zweikernigen Komplexen mit Donor- und Akzeptorsubstituierten 2-Phenylpyridinen

Es wurden Optimierungen der Molekülgeometrie für drei der insgesamt vier möglichen diastereomeren Formen der zweikernigen Komplexe, mit jeweils Iridium und Rhodium als Zentralmetall durchgeführt. Zwar konnte bereits experimentell ermittelt werden, dass in den hergestellten Komplexen an jedem Metallzentrum zwei Stickstoffatome *trans*-ständig und zwei Kohlenstoffatome *cis*-ständig zueinander angeordnet sind. Allerdings ist damit zu rechnen, dass andere Formen der Ligandenkoordination auch Konsequenzen für die nichtlinear optische Aktivität mit sich bringen, weshalb diese im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit ebenfalls von Interesse sind. Für die Berechnungen wurde der 3-21G^{*}-Basissatz in Verbindung mit dem B3LYP-Funktional verwendet. Die dazugehörigen berechneten Infrarotspektren weisen zwar imaginäre Banden im Bereich einer der Acetalgruppen sowie einer der N-Alkylgruppen bei kleinen Wellenzahlen auf, die durch Neuausrichtung dieser Gruppen in Richtung der entsprechenden Schwingung und anschließender neuer Optimierung beseitigt werden können,^[224] sind allerdings in dieser Form auch näher an der gemessenen Molekülstruktur und hierdurch besser mit dieser vergleichbar.

Tabelle 6.2: Die mit zwei unterschiedlichen Basissätzen berechneten Strukturen des Komplexes **RhdCM06** und einige ausgewählte Bindungslängen, Abstände (in Å) und Winkel im Vergleich untereinander sowie mit den Daten, die aus der gemessenen Molekülstruktur erhalten wurden. Die Standardabweichungen für diese Bindungslängen liegen bei 0.003 Å für die Rh-N-Bindung, 0.004 Å für die Rh-C-Bindung, 0.005 Å für die C-N-Bindung und 0.006 Å für die C-C-Bindung.



Atome	Kristall	Kristall	3-21G*	3-21G*	6-31G**	6-31G**
	PPY06'	PPY06''	PPY06'	PPY06''	PPY06'	PPY06''
N1-6	1.3506	1.3438	1.3538	1.3527	1.3432	1.3442
9-8	1.3921	1.3745	1.3861	1.3862	1.3840	1.3838
N1-Rh	2.0464	2.0487	2.0695	2.0631	2.0947	2.0910
C-Rh	1.9859	1.9776	2.0029	2.0058	2.0097	2.0109
	PPY06'''	PPY06''''	PPY06'''	PPY06''''	PPY06'''	PPY06''''
N1-6	1.3414	1.3453	1.3543	1.3536	1.3416	1.3421
9-8	1.3819	1.3689	1.3866	1.3864	1.3843	1.3840
N1-Rh	2.0486	2.0376	2.0667	2.0693	2.0854	2.0896
C-Rh	1.9936	1.9835	2.0083	2.0049	2.0110	2.0099
Rh-Cl		2.5202		2.5838		2.6162
Rh-Cl		2.5397		2.5846		2.6259
Rh-Rh		3.7367		3.8358		3.9397
Cl-Cl		3.3994		3.4650		3.4580
Winkel						
N-Rh-N	170.32 °	171.93 °	168.84 °	171.65 °	170.50 °	171.99 °
d(C'''-O')		3.3507		3.1521		3.4780
d(C''-O''')		3.7458		3.2065		3.5199

Das hat allerdings zur Folge, dass die Strukturen sich zwar nah am Minimum der Energie befinden, dieses aber nicht genau erreicht haben und deshalb Aussagen zur Gesamtenergie des Systems als weniger verlässlich angesehen werden müssen. Für die Struktur von **RhdCM06** sowie für die entsprechende Iridiumverbindung inklusive der beiden anderen möglichen cis-trans-Isomere wurden auch Berechnungen mit dem größeren 6-31G**-Basissatz durchgeführt, allerdings ohne die anschließende Berechnung eines Schwingungsspektrums.

Die beiden berechneten Strukturen, die in Tabelle 6.2 gezeigt sind, erscheinen auf dem ersten Blick kaum verschieden voneinander. Es existiert aber als durchaus bemerkenswerter Unterschied zum einen der Winkel, den das Rhodiumatom mit den beiden *trans*-ständigen Stickstoffatomen bildet sowie zum anderen der Abstand, den zwei benachbarte Acetalgruppen zueinander einnehmen. Es lässt sich hieraus der Schluss ziehen, dass die Anziehungskräfte zwischen den Atomen mit Teilladung mit dem kleinen Basissatz als zu groß berechnet werden und dass sich der zu kleine N-Rh-N Winkel als Folge hieraus ergibt. Im Vergleich mit der gemessenen Molekülstruktur fällt die gleichmäßigere Anordnung der Liganden auf sowie auch kleinere Unterschiede bei den Bindungslängen, was aber in erster Linie auf die nicht berücksichtigte Wechselwirkung mit Molekülen der Umgebung im Fall der berechneten Strukturen zurückgeführt werden kann. Im Gegensatz hierzu gibt es bei der gemessenen Molekülstruktur nicht nur die Wechselwirkung mit anderen Molekülen im Verbund, sondern auch mit Dichlormethanmolekülen, die in ungleichmäßiger Verteilung gefunden wurden.

In Abbildung 6.8 sind die die möglichen konstitutionsisomeren Formen der Verbindung **IrdCM06** gezeigt. Diejenige Form, die der hergestellten Verbindung entspricht (**IrdCM06**) sowie die beiden Formen, bei denen Akzeptor- und Donorgruppen auf einer Seite des Moleküls angeordnet sind (*syn-cis-IrdCM06* und *anti-cis-IrdCM06*) wurden durch Geometrieoptimierung erhalten. Die ganz rechts abgebildete Form wurde, zumal sie im Folgenden nicht weiter diskutiert wird und hier nur zur Verdeutlichung der geometrischen Begebenheiten gezeigt ist, nur aus **IrdCM06** und *cis*-*trans-IrdCM06* zusammengesetzt und selbst nicht weiter optimiert, da nicht geplant war, diese für weitere Berechnungen zu verwenden.

Die Optimierung erfolgte im Fall der Iridiumverbindung sowohl unter Verwendung des 3-21G*-Basissatzes als auch unter Verwendung des 6-31G**-Basissatzes, wobei die Strukturen mit dem zuerst genannten Basissatz analog zu dem oben genauer diskutierten Fall der Rhodiumverbindung **RhdCM06**, ebenfalls den deutlich geringeren Abstand der Acetalgruppen zueinander als augenfälligsten Unterschied aufweisen.

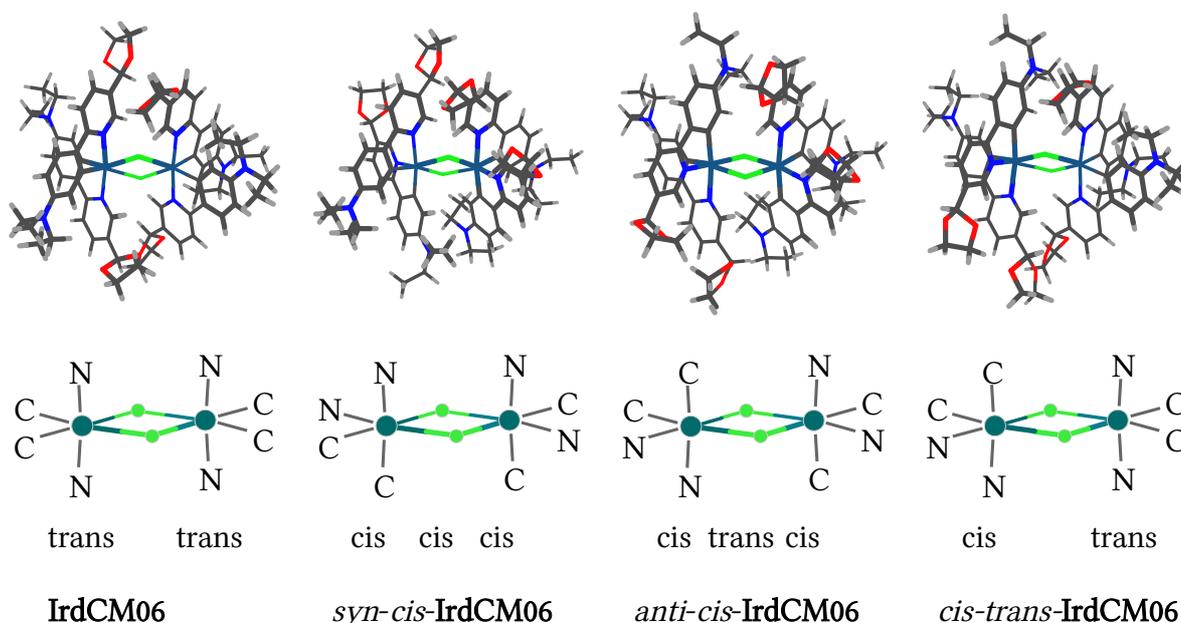
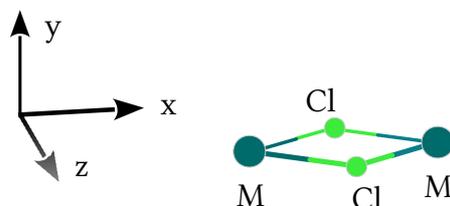


Abbildung 6.8: Überblick über die verschiedenen möglichen isomeren Formen der zweikernigen cyclometallierten Iridiumverbindung, die sich aus den Verschiedenen cis- oder trans-Anordnungen der Stickstoffatome relativ zueinander ergeben. Bis auf die Verbindung ganz rechts wurden diese Strukturen mit B3LYP/6-31G** und dem SBKJC-ECP für Iridium optimiert.

Da die Strukturen ansonsten fast identisch erscheinen, wurde auf die Wiedergabe verzichtet, was auch für die entsprechenden Isomere mit Rhodium gilt, die, abgesehen von der bereits gezeigten Verbindung **RhdCM06** nur mit dem 3-21G*-Basissatz berechnet wurden. Für **RhdCM06** sowie für die drei optimierten Isomere der entsprechenden Iridiumverbindung wurden sowohl die IR-Spektren, als auch die Raman-Spektren berechnet. Für die Berechnung von linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften erscheinen außer den hergestellten Produkten **IrdCM06** und **RhdCM06**, die Isomere *syn-cis-IrdCM06* und *anti-cis-IrdCM06* interessant. In Tabelle 6.3 ist jeweils die am stärksten ausgeprägte Tensorkomponente der Hyperpolarisierbarkeit dieser Isomere wiedergegeben.

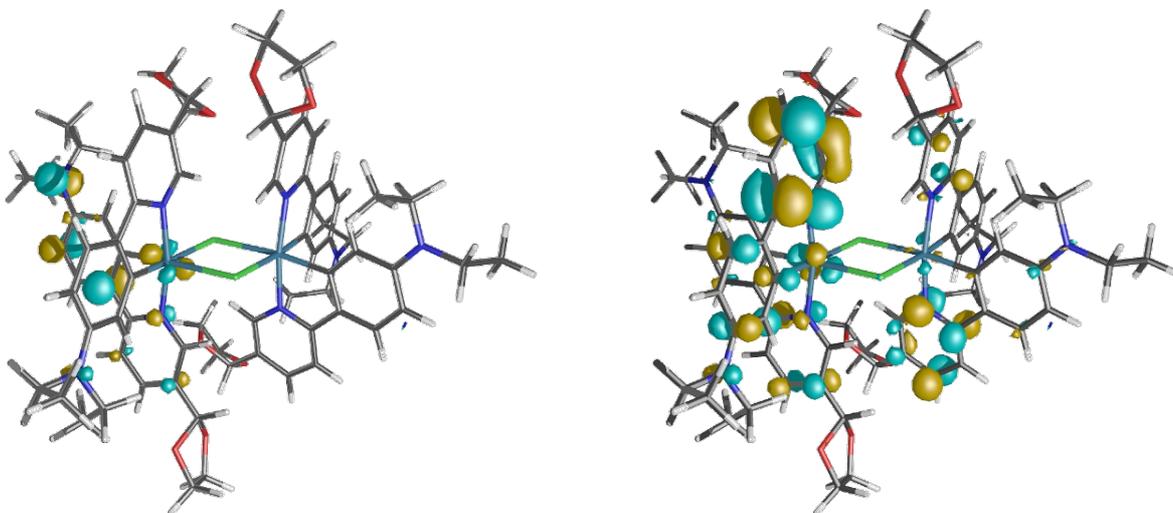
Tabelle 6.3: Berechnete Werte (B3LYP/3-21G* in 10^{-30} esu) für die nichtlinear optische Aktivität in Bezug auf die Haupttensorkomponente. Darüber ist die vorgenommene Ausrichtung der Verbindungen in Bezug auf das Koordinatensystem skizziert. Die x-Achse wurde parallel zur Verbindungslinie der beiden Metallatome, die z-Achse parallel zur Verbindungslinie der beiden Chloratome gewählt. Die y-Achse steht orthogonal zur Ebene des viergliedrigen Ringes. Die mit „Kristall“ überschriebenen Werte wurden unter Verwendung der Atomkoordinaten aus der Molekülstruktur, anstelle der geometrieoptimierten Struktur, erhalten.



IrdCM06	<i>syn-cis-IrdCM06</i>	<i>anti-cis-IrdCM06</i>	
$\beta_{0\ XYZ} = 36.4$	$\beta_{0\ YYY} = 41.9$	$\beta_{0\ YYZ} = 35.0$	
$\beta_{1.06\ XYZ} = 90.4$	$\beta_{1.06\ YYY} = 103$	$\beta_{1.06\ YYZ} = 79.3$	
$UV_{MAX1} = 380(0.16)$	$UV_{MAX1} = 348(0.13)$	$UV_{MAX1} = 383(0.11)$	
$UV_{MAX2} = 328(0.18)$	$UV_{MAX2} = 322(0.10)$	$UV_{MAX2} = 329(0.20)$	
RhdCM06	<i>syn-cis-RhdCM06</i>	<i>anti-cis-RhdCM06</i>	Kristall
$\beta_{0\ XYZ} = 36.3$	$\beta_{0\ YYY} = -38.6$	$\beta_{0\ YYZ} = 35.0$	$\beta_{0\ XYZ} = -31.2$
$\beta_{1.06\ XYZ} = 88.0$	$\beta_{1.06\ YYY} = -90.6$	$\beta_{1.06\ YYZ} = 75.0$	$\beta_{1.06\ XYZ} = -61.3$
$UV_{MAX1} = 393(0.11)$	$UV_{MAX1} = 333(0.11)$	$UV_{MAX1} = 356(0.20)$	
$UV_{MAX2} = 350(0.13)$	$UV_{MAX2} = 320(0.12)$	$UV_{MAX2} = 327(0.13)$	

Es ist in Tabelle 6.3 bereits die Tendenz zu erkennen, dass die Verbindungen, die auch synthetisiert wurden (**IrdCM06** und **RhdCM06**), wohl die am schwächsten ausgeprägte Hyperpolarisierbarkeit aufweisen. In Abbildung 6.9 und 6.10 sind hierzu jeweils zwei an den beiden wichtigsten elektronischen Anregungsprozessen maßgeblich beteiligte Orbitale gezeigt. Dies verdeutlicht, dass es sich im Wesentlichen um Charge-Transfer-Prozesse handelt, die vom Elektronendonator zum Akzeptor ablaufen, wobei der Charge-Transfer nicht nur ligandintern, sondern auch zwischen mehreren Liganden erfolgt.

Übergang „MAX1“, $E = 380$ nm (berechnet), bzw. 398 nm (gemessen in Dichlormethan)



HOMO-2 (Orbital 350)

LUMO+3 (Orbital 356)

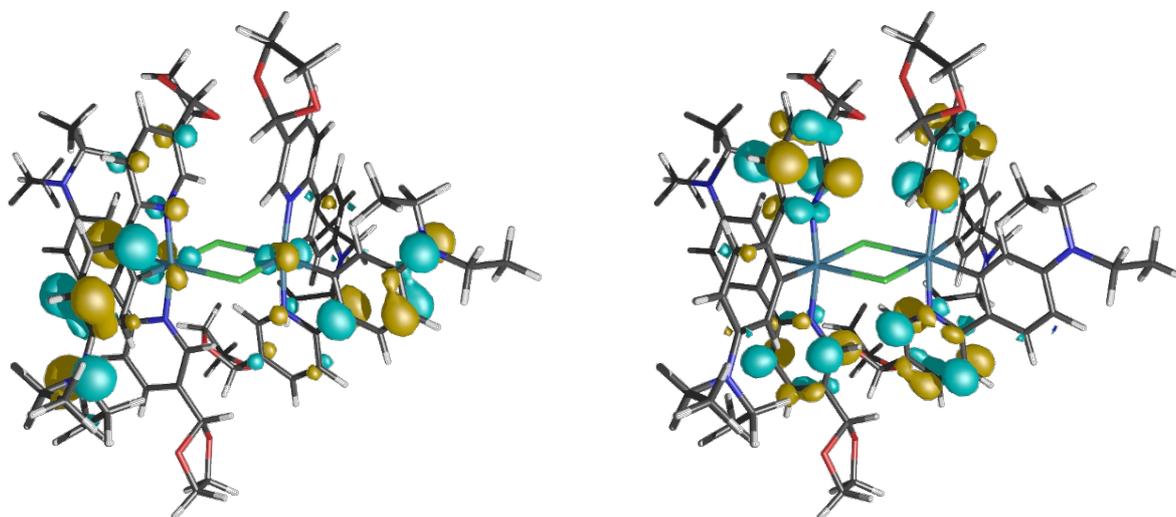
Abbildung 6.9: Visualisierung von Orbitalen, die wesentlich an dem als „MAX1“ bezeichneten elektronischen Übergang beteiligt sind. Die Zuordnung des berechneten (B3LYP/3-21G*) Übergangs zu dem gemessenen Absorptionsmaximum, das bei 398 nm gefunden wurde, ist allerdings als nicht sicher anzusehen, da eine Vielzahl weniger stark ausgeprägter Übergänge berechnet wurde, und die berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten durchaus fehlerhaft sein können. Gezeigt ist das HOMO-2, das hauptsächlich auf der Elektronendonator-Seite eines Liganden lokalisiert ist sowie das LUMO+3, das sich im Bereich der Elektronenakzeptoren mehrerer Liganden befindet.

Zusätzlich ist zu erkennen, dass die gezeigten HOMO auch einen Anteil an den d-Orbitalen des Metalls haben. Das wiederum lässt die Möglichkeit einer Auswirkung der Spin-Bahn-Kopplung auf die nichtlinear optische Aktivität in den Blickpunkt rücken.

Ein detaillierter Überblick über die beteiligten Tensorcomponenten der Hyperpolarisierbarkeit kann in Abbildung 6.11 erhalten werden. Dabei wird deutlich, dass das Isomer *syn-cis-IrdCM06*, beziehungsweise *syn-cis-RhdCM06*, außer der am stärksten ausgeprägten Tensorcomponente auch generell noch eine größere Anzahl voneinander unabhängiger Tensorcomponenten sowie auch eine größere Konjugationslänge der Donor-Akzeptorübergänge aufweist, sofern diese sich über mehrere Liganden erstreckt. Alle diese Aspekte können als Gründe für eine möglicherweise insgesamt stärker ausgeprägte Hyperpolarisierbarkeit im Vergleich zu **IrdCM06** und **RhdCM06** genannt werden. Wegen der Ungenauigkeiten der Berechnungen, insbesondere in Bezug auf räumlich ausgedehntere Wechselwirkungen, die ja hier vorliegen, soll an dieser Stelle keine Aus-

sage in Bezug auf das Ausmaß der Verstärkung der Hyperpolarisierbarkeit erfolgen. Ähnliches gilt für die mögliche Verstärkung der nichtlinear optischen Aktivität im Vergleich zum einzelnen 2-Phenylpyridin, die zwar, zumindest im geringen Maße, durchaus plausibel erscheint, jedoch keineswegs als gesichert angesehen werden kann. Hinzu kommt noch der Umstand, dass die freien 2-Phenylpyridine wohl auch in Lösung antiparallel angeordnete Aggregate bilden und die Haupttensorkomponente in Richtung des Dipols bereits deshalb wohl weniger stark ausgeprägt wäre, als im isolierten Molekül.

Übergang „MAX2“, $E = 328 \text{ nm}$ (berechnet), bzw. 353 nm (gemessen in Dichlormethan)



HOMO-1 (Orbital 351)

LUMO+7 (Orbital 360)

Abbildung 6.10: Visualisierung von Orbitalen, die wesentlich an dem als „MAX2“ bezeichneten elektronischen Übergang beteiligt sind. Die Zuordnung des berechneten (B3LYP/3-21G*) Übergangs zu dem gemessenen Absorptionsmaximum, das bei 353 nm gefunden wurde, ist ebenfalls nicht als sicher anzusehen. Gezeigt ist das HOMO-1, das hauptsächlich auf der Elektronendonator-Seite zweier Liganden lokalisiert ist sowie das LUMO+7, das sich im Bereich der Elektronenakzeptoren mehrerer Liganden befindet.

Im Fall der Verbindung *anti-cis*-IrdCM06, beziehungsweise *anti-cis*-RhdCM06 ist die Tensorkomponente mit diagonalem Anteil, β_{yyz} , die am stärksten ausgeprägte. Es existieren allerdings auch hier weitere Komponenten, wie zum Beispiel auch diejenige in Richtung des molekularen Dipols (β_{zzz}) die ähnlich stark ist.

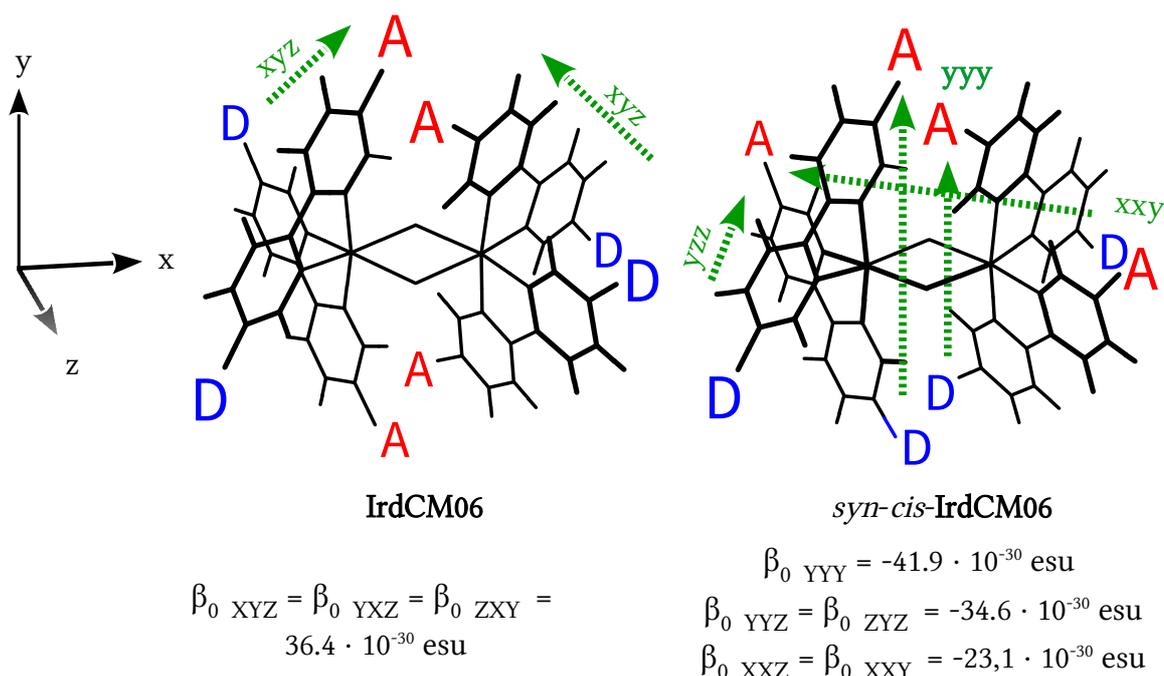


Abbildung 6.11: Übersicht über die wichtigsten Tensorkomponenten, die an der Gesamthyperpolarisierbarkeit einen wesentlichen Anteil haben. Dies sind bei **IrdCM06** die Komponenten, die jeweils den drei Raumdiagonalen entsprechen, was zur Ausrichtung der Liganden passt. Allerdings wäre eine Anregung, die zwei Liganden umfasst, ebenfalls passend zu einer solchen Tensorkomponente. Die Komponenten, die den Raumdiagonalen entsprechen, wären, den Berechnungen zufolge, auch in der rechts gezeigten Verbindung, **syn-cis-IrdCM06**, vorhanden, wenn auch, mit $8,42 \cdot 10^{-30}$ esu, deutlich schwächer ausgeprägt.

Das Ergebnis der durchgeführten Messung der nichtlinear optischen Aktivität mittels Hyper-Rayleigh-Streuung an **IrdCM06** lässt sich nicht ohne weiteres auf bestimmte Tensorkomponenten zurückführen, da der Messwert unter anderem auch abhängig von der Streugeometrie und der Polarisation des verwendeten Lichtes ist.

Umgekehrt ist aber eine Berechnung eines zu erwartenden Messwertes in einem Experiment zur Hyper-Rayleigh-Streuung unter Annahme der normalerweise verwendeten 90° Geometrie zur Messung möglich, indem die molekularen Tensorkomponenten in Bezug auf den Polarisationszustand des frequenzverdoppelten Lichtes isotrop gemittelt werden (Gleichungen 6.1a, 6.1b und 6.2).^[232]

$$\beta_{\bar{z}\bar{z}\bar{z}}^2 = \frac{1}{7} \sum_i \beta_{iii}^2 + \frac{6}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{iii} \cdot \beta_{ijj} + \frac{9}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{ijj}^2 + \frac{6}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{ijj} \cdot \beta_{jkk} + \frac{12}{35} \beta_{ijk}^2 \quad (6.1a)$$

$$\beta_{\bar{x}\bar{z}\bar{z}}^2 = \frac{1}{35} \sum_i \beta_{iii}^2 - \frac{2}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{iii} \cdot \beta_{ijj} + \frac{11}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{ijj}^2 - \frac{2}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{ijj} \cdot \beta_{jkk} + \frac{8}{355} \beta_{ijk}^2 \quad (6.1b)$$

Berechnung der isotrop gemittelten Tensorkomponenten der Hyperpolarisierbarkeit, die zur Unterscheidung der molekularen Tensorkomponenten (ijk) mit einem Strich über den Buchstaben, die die Raumrichtungen kennzeichnen, markiert sind.

$$\beta_{\text{HRS}} = \sqrt{\beta_{\bar{z}\bar{z}\bar{z}}^2 + \beta_{\bar{x}\bar{z}\bar{z}}^2} \quad (6.2)$$

Unter Berücksichtigung aller berechneten Tensorkomponenten ergibt sich so für den zu erwartenden Wert der nichtlinear optischen Aktivität bei der Hyper-Rayleigh-Streuung:

$$\beta_{\text{HRS}} (\text{IrdCM06}) = 64.9 \cdot 10^{-30} \text{ esu}; \quad \beta_{\text{HRS}} (\text{RhCM06}) = 62.8 \cdot 10^{-30} \text{ esu} .$$

Wie bereits diskutiert, müssen die hier berechneten Werte jedoch wegen der Verwendung des B3LYP-Funktionalen eher als zu groß angesehen werden. Dies jedoch stünde im Widerspruch zu dem Wert, der für **IrdCM06** gemessen wurde. Mit Blick auf den Umstand, dass die Berechnungen die Spin-Bahn Kopplung, die insbesondere bei Iridium stark ausgeprägt ist, nicht berücksichtigen, erscheint es jedoch plausibel, dass der hier berechnete Wert für die Rhodiumverbindung wohl tatsächlich zu groß ist, während derjenige der Iridiumverbindung im Gegensatz hierzu möglicherweise zu klein ist.

Um zumindest ein wenig die Aussagekraft der berechneten Hyperpolarisierbarkeiten zu überprüfen, sind einige Berechnungen auch mit größerem Basissatz sowie auch unter Verwendung des BHLYP-Funktionalen anstelle von B3LYP wiederholt worden. Außerdem wurden auch Berechnungen unter Verwendung der mit dem 6-31G**-Basissatz optimierten Strukturen, anstelle der ansonsten, unter Verwendung des 3-21G*-Basissatzes Optimierten durchgeführt und unter Verwendung der aus der Röntgenstrukturanalyse gewonnenen Strukturdaten. Diese Werte sind detailliert im Anhang wiedergegeben.

Die Werte, die mit dem BHLYP-Funktional berechnet wurden, sind für die statischen Hyperpolarisierbarkeiten recht ähnlich, für die Hyperpolarisierbarkeit bei 1064 nm jedoch nur etwas mehr halb so groß wie die mit B3LYP Berechneten.

Bei der Verwendung eines größeren Basissatzes mit diffusen Funktionen an den funktio-

nellen Gruppen, 6-31G^{**}(++), für eine Berechnung zur nichtlinear optischen Aktivität von **IrdCM06**, zeigten sich kaum Unterschiede zu den Werten, die mit dem 3-21G^{*}-Basissatz erhalten wurden.

Die Größenordnung der Haupttensorkomponenten der Hyperpolarisierbarkeit blieb auch nach Durchführung der gleichen Berechnungen zur nichtlinear optischen Aktivität unter Verwendung der mit größerem Basissatz (6-31G^{**}) optimierten Strukturen ungefähr gleich, dies trifft allerdings nicht für einige weniger bedeutsame Tensorkomponenten mit diagonalem Anteil zu, die sich nach diesen Berechnungen als wesentlich schwächer ausgeprägt erwiesen. Die hieraus resultierenden Abweichungen belaufen sich auf etwa $5 \cdot 10^{-30}$ esu pro unabhängige Tensorkomponente der statischen Hyperpolarisierbarkeit. Auch zeigte sich, dass sich die Verteilung der Hyperpolarisierbarkeit auf die einzelnen Tensorkomponenten, insbesondere im Fall von *syn-cis*-**IrdCM06**, teilweise etwas verändert ist. Eine ähnliche Tendenz zeigen auch die Werte, die auf Basis der Kristallstrukturdaten von **RhdCM06** gewonnen wurden.

Für die Anordnung von vier freien, ungeladenen 2-Phenylpyridinen, die der Anordnung in den Komplexen **RhdCM06**, *syn-cis*-**RhdCM06** und *anti-cis*-**RhdCM06** entspricht, wurden zum Vergleich ebenfalls Berechnungen zur nichtlinear optischen Aktivität durchgeführt. Die Resultate sind im Anhang wiedergegeben und zeigen für die wichtigen Tensorkomponenten fast identische Werte, der Einfluss des Metalls auf die Hyperpolarisierbarkeit wäre daher nach diesen Berechnungen als relativ gering anzusehen.

Ersetzt man bei den zweikernigen Komplexen jeweils das Acetal durch das Malonsäuredinitril, sollte, wie die Berechnungen anhand der einzelnen 2-Phenylpyridine zeigten, eine noch stärkere nichtlinear optische Aktivität zu erwarten sein. Um dies in der Anordnung im Komplex genauer zu untersuchen, wurde auch diese Struktur optimiert und es wurden Berechnungen zu den linear und nichtlinear optischen Eigenschaften durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.12 für die Isomere **IrdCMCN** und *syn-cis*-**IrdCMCN** zusammengefasst. Es konnten in beiden Fällen nur die Werte für die statische Hyperpolarisierbarkeit erfolgreich berechnet werden. Im Vergleich zu der entsprechenden Verbindung mit Acetal-Substituenten ist die etwas andere Verteilung der nichtlinear optischen Aktivität auf die Tensorkomponenten der Hyperpolarisierbarkeit im

Falle des Isomers *syn-cis-IrdCMCN*, erwähnenswert, β_0 YYZ, beziehungsweise β_0 ZYZ wären nach diesen Berechnungen die Haupttensorkomponenten. β_0 XXZ, beziehungsweise β_0 ZXX sowie auch die Komponente in Richtung des Dipols β_0 YYY, wären mit Werten in der Größenordnung von $120 \cdot 10^{-30}$ esu nur geringfügig schwächer ausgeprägt. Die Frage nach einer im Vergleich zum freien 2-Phenylpyridin verstärkten nichtlinear optischen Aktivität muss auch hier offen bleiben, sie wäre nach diesen Berechnungen für beide Isomere allerdings nicht zu erwarten.

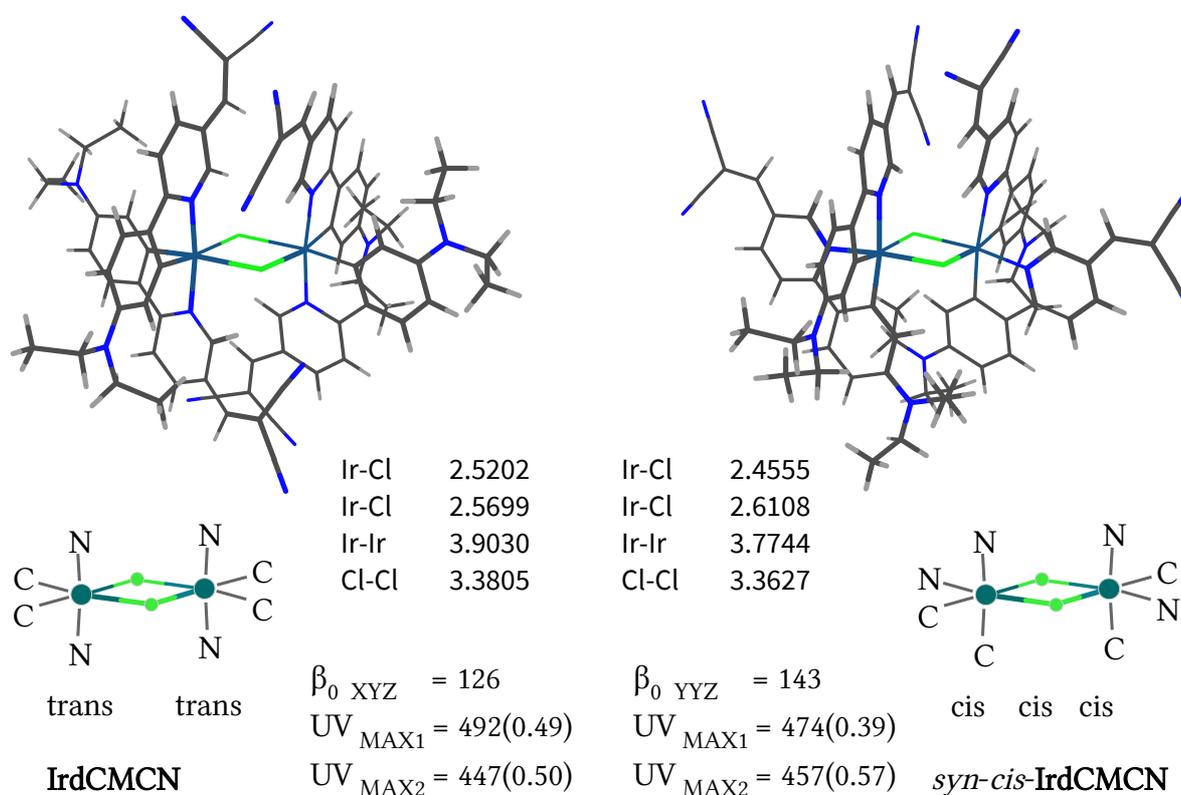


Abbildung 6.12: Optimierte Strukturen (B3LYP/3-21G*) zweier Isomere mit Malonsäuredinitrils-Substituenten als Akzeptoren an den Liganden. Es sind einige Bindungslängen im Vierring (in Å) sowie die berechneten statischen Hyperpolarisierbarkeiten (B3LYP/3-21G*) in 10^{-30} esu angegeben, die berechneten Werte für die Absorptionsmaxima als Wellenlänge in Nanometer mit der dazugehörigen Oszillatorstärke in Klammern dahinter. Infrarotspektren wurden zu diesen beiden Strukturen nicht berechnet, es kann daher auch keine Aussage zur Qualität der Optimierung erfolgen.

6.7 Berechnungen zu cyclometallierten zweikernigen Komplexen mit chiralen donor- und akzeptorsubstituierten 2-Phenylpyridinen

Es sind im Zusammenhang mit der versuchten Synthese von **RhdCM10** Berechnungen in Bezug auf die Struktur der beiden möglichen diastereomeren Formen durchgeführt worden, um einen Eindruck über die Konsequenz der Chiralität der Liganden auf den Aufbau dieser Moleküle zu erhalten. Die Untersuchung des Reaktionsproduktes nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung mittels NMR-Spektroskopie deutete bereits darauf hin, dass tatsächlich zwei unterscheidbare Varianten des Produktes erhalten wurden, die nach der Synthese im 1:1-Verhältnis angefallen waren. In Abbildung 6.13 sind die berechneten Strukturen gezeigt, und es ist zu sehen, dass sich die beiden diastereomeren Formen in der Tat geometrisch deutlich erkennbar voneinander unterscheiden.

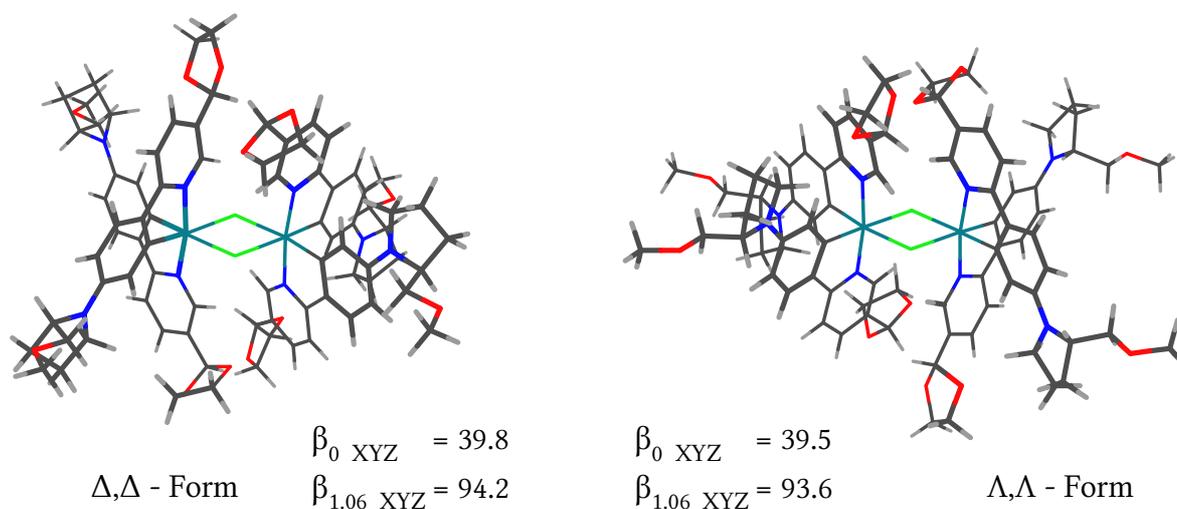


Abbildung 6.13: Optimierte Molekülstrukturen ($B3LYP/3-21^*$), SBKJC-ECP der beiden diastereomeren Formen von **RhdCM10**, die beide den *s*-konfigurierten Prolinoethersubstituenten als Donor an den 2-Phenylpyridinliganden besitzen und sich ansonsten nur in dem Drehsinn der beiden Helices unterscheiden. Es sind auch Berechnungen zur nichtlinear optischen Aktivität der beiden Formen durchgeführt worden, allerdings sind die gefundenen sehr kleinen Unterschiede, die hier für die Haupttensorkomponente auch gezeigt sind (in 10^{-30} esu) im Rahmen der geringen Genauigkeit dieser Berechnungen als nicht aussagekräftig anzusehen. Da auch hier keine IR-Spektren zur Überprüfung der Güte der optimierten Strukturen berechnet wurden, ist auch durchaus möglich, dass sich beide Strukturen unterschiedlich nahe am globalen Energieminimum befinden.

Die Methoxygruppe steht in der Δ,Δ -Form in etwa orthogonal zur Papierebene, während sie in der Λ,Λ -Form ungefähr parallel zu dieser ausgerichtet ist. Als Konsequenz der Verwendung des 3-21G*-Basissatzes ist auch hier wieder davon auszugehen, dass die Abstände der Acetalgruppen zu klein sind.

In Abbildung 6.13 sind außerdem auch die berechneten Haupttensorkomponenten der Hyperpolarisierbarkeit mit angegeben, es kann jedoch lediglich die Aussage abgeleitet werden, dass die Größenordnung der nichtlinear optischen Aktivität in etwa derjenigen der Verbindung mit achiralen Substituenten, **RhdCM06**, entspricht.

6.8 Berechnungen zu cyclometallierten zweikernigen Komplexen mit sterisch anspruchsvollem Donorsubstituenten

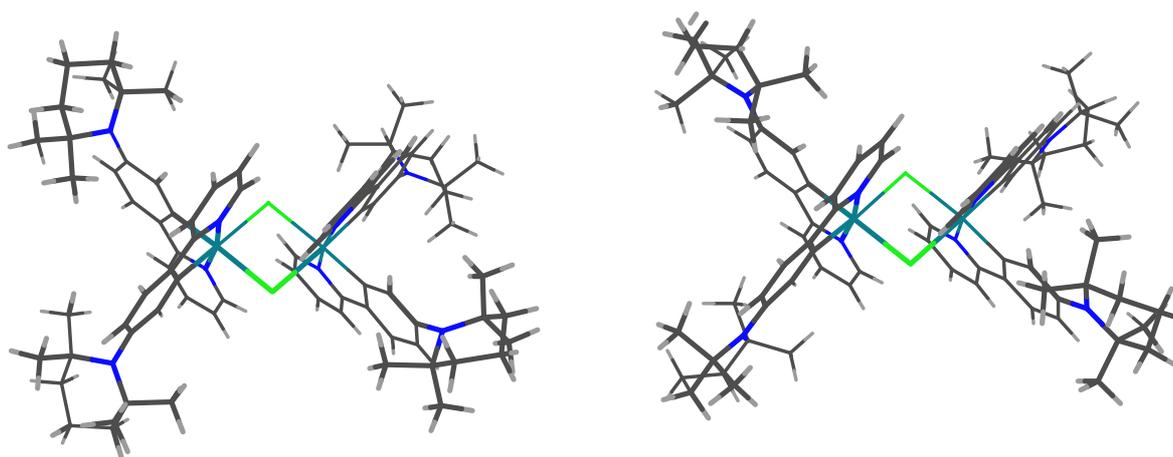


Abbildung 6.14: Optimierte Geometrie der Verbindung **Ir dCM03**. In der links abgebildeten Struktur beträgt der Abstand zwischen den Wasserstoffatomen der Methylgruppen und dem benachbarten aromatischen System etwa 3.9 Å, allerdings sind die Wasserstoffatome der Methylgruppen benachbarter Piperidinringe nur ca. 3.3 Å entfernt, ungefähr genauso weit, wie in der rechts abgebildeten Struktur, bei der auch die Konjugation der Elektronen des Stickstoffatoms mit dem aromatischen System gegeben ist, die Methyl-Wasserstoffatome vom aromatischen System entfernt sind. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich diese Form auch tatsächlich gebildet hat.

Nach der nicht erfolgreichen Isolierung der Verbindung **Ir dCM03**, bei der 2-Phenylpyridine mit Tetramethylpiperidin-Substituenten eingesetzt wurden, soll im Rahmen dieser Arbeit auch noch ein Blick auf die Struktur dieser Verbindung erfolgen, die in zwei verschiedenen Varianten, berechnet wurde bei der die aromatische Ebene entweder parallel

oder orthogonal zum Piperidin-Sechsring angeordnet ist. Auch für die Berechnung dieser Struktur wurde die Kombination B3LYP/3-21G* mit dem SBKJC-ECP für die Iridiumatome verwendet (Abbildung 6.14).

6.9 Cyclometallierte 2-Phenylpyridine in dendritischen Systemen

Die berechneten Strukturen des Dendrimers **(PPY09)₃D2** sowie der monomeren *tris*-cyclometallierten Verbindung dieses Dendrimers mit Rhodium **(RhCM09)D2**, deren Herstellung zwar angestrebt wurde, die jedoch nicht erhalten wurde, sind in Abbildung 6.15 gezeigt. Es ist allerdings bei dendritischen Verbindungen wie **(PPY09)₃D2**, wegen der Rotationsfreiheitsgrade über die zahlreichen vorhandenen Einfachbindungen, die große Zahl möglicher Konformere zu beachten, weshalb davon auszugehen ist, dass insbesondere in Lösung eine zufällige Orientierung dieser Dendrimerstränge vorliegt.

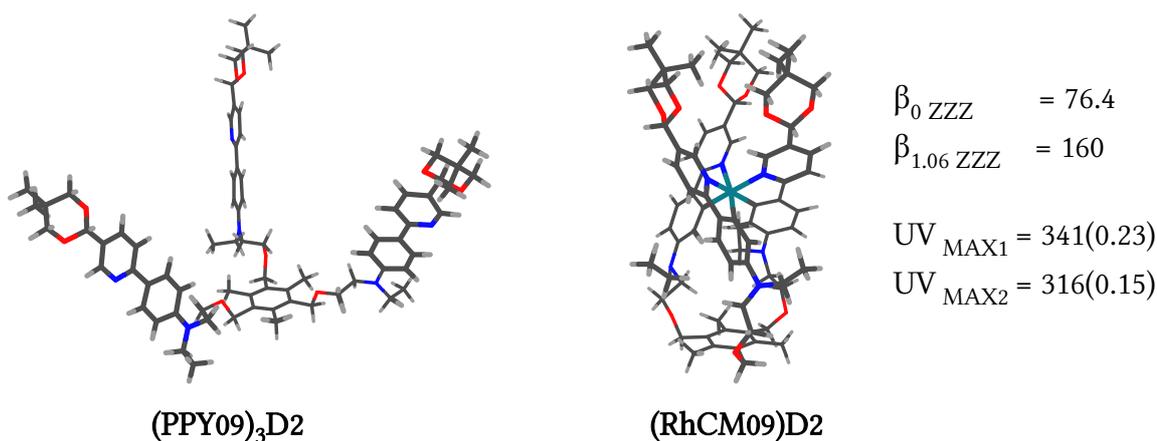


Abbildung 6.15: Berechnete Strukturen (B3LYP/3-21G*, SBKJC-ECP) der unkomplexierten dendritischen Verbindung **(PPY09)₃D2** sowie der *tris*-cyclometallierten Variante mit Rhodium **(RhCM09)D2** und die Werte der Haupttensorkomponente der Hyperpolarisierbarkeit zu dieser Struktur in 10^{-30} esu. Für diese Berechnungen wurde die z-Achse des Koordinatensystems parallel zur Dipolachse des Moleküls gewählt. Zwei der berechneten Absorptionsmaxima (als Wellenlänge in Nanometer) sowie in Klammern dahinter die Oszillatorstärke der Übergänge sind mit angegeben. Eine Überprüfung der berechneten Strukturen durch Berechnung der Schwingungsspektren wurde nicht durchgeführt. Es wurde auch eine Optimierung der Geometrie der *tris*-cyclometallierten Verbindung als Zentralmetall durchgeführt. Bei der anschließenden Berechnung der nichtlinear optischen Eigenschaften ergaben sich keine nennenswerten Unterschiede.

Auch die Beurteilung, ob die hier gezeigte gleichmäßige Anordnung oder irgendeine andere Anordnung energetisch besonders günstig ist und damit möglicherweise bevorzugt

vorliegt, kann wegen der großen Zahl energieähnlicher Zustände in einem derartigen System auf Grundlage einer einfachen Geometrieoptimierung nicht ausgesagt werden.

Betrachtet man die in Abbildung 6.15 auch angegebenen berechneten Werte der Haupttensorkomponente der Hyperpolarisierbarkeit, fällt auf, dass diese etwas größer sind als diejenigen des Einzelstrangs. Nach diesen Berechnungen wäre also schwacher verstärkender Effekt zu erwarten. Dies ist allerdings immer auch vor dem Hintergrund der mit dem B3LYP-Funktional unzureichend berücksichtigten Wechselwirkung über große Distanzen sowie den Unzulänglichkeiten verbunden mit der geringen Größe der verwendeten Basissätze zu sehen. Ein verstärkender Effekt kann somit keineswegs als sicher vorhergesagt angesehen werden.

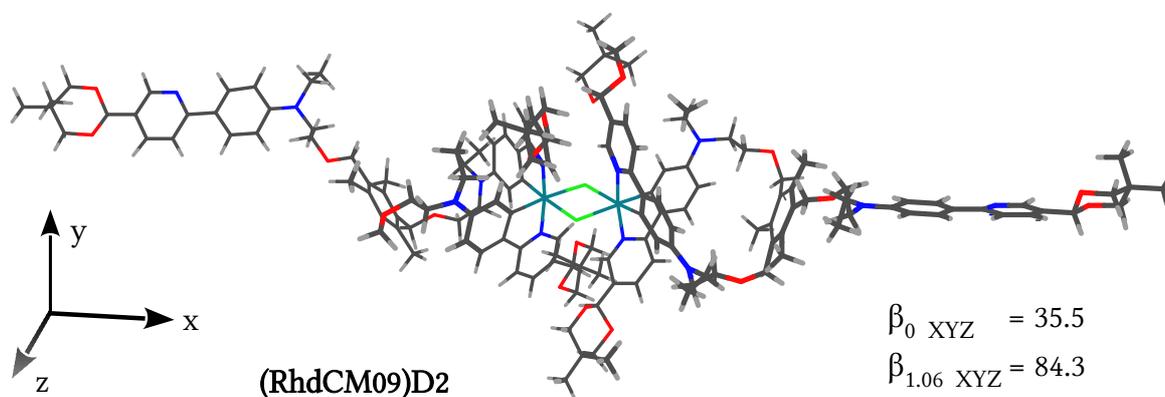


Abbildung 6.16: Optimierte Geometrie (B3LYP/3-21*, SBKJC-ECP) der im Experiment hergestellten Verbindung **(RhdCM09)D2**. Die Optimierung wurde ohne die zwei freien Phenylpyridinstränge durchgeführt, diese wurden, unter Verwendung der berechneten Struktur von **(PPY09)₃D2** als Grundlage, nachträglich angefügt. Ebenso wurde kein Schwingungsspektrum zur Überprüfung der erhaltenen Struktur berechnet. Die Berechnung der Hyperpolarisierbarkeit, deren Haupttensorkomponente (in 10^{-30} esu) hier gezeigt ist, erfolgte jedoch unter Verwendung der kompletten Struktur. Die Ausrichtung in Bezug auf das Koordinatensystem erfolgte analog zur oben diskutierten Verbindung **RhdCM06**.

Es konnte ja bereits mit Hilfe der NMR-Spektroskopie gezeigt werden, dass bei der Cyclometallierung von **(PPY09)₃D2** nicht die *tris*-cyclometallierte, einkernige Variante **(RhCM09)D2** erhalten wurde, sondern analog zu den anderen erfolgreich durchgeführten Cyclometallierungsreaktionen, zum Beispiel diejenige, die zur Verbindung **RhdCM06** führte, eine zweikernige, chloridoverbrückte Spezies. Durch Geometrieoptimierung ist es möglich, einen Eindruck vom räumlichen Bau dieser Verbindung, die zwei Dendrimere

enthält, mit insgesamt vier cyclometallierten sowie zwei freien Dendrimersträngen, zu gewinnen (Abbildung 6.16).

Für die berechnete Hyperpolarisierbarkeit dieser Verbindung ist allerdings auch die große Beweglichkeit der freien Dendrimerstränge von Bedeutung. Die Dipolachse dieser freien Stränge liegt in der optimierten Struktur in etwa parallel zur x-Achse. Die entsprechende Tensorkomponente der Hyperpolarisierbarkeit erwies sich in der Berechnung als verschwindend klein, was jedoch bei einer anderen, weniger symmetrischen Orientierung nicht mehr der Fall und ein merklicher Einfluss auf die Gesamthyperpolarisierbarkeit durchaus gegeben wäre.

6.10 *Tris*-cyclometallierte 2-Phenylpyridine mit Donor- und Akzeptorsubstituenten

Hinsichtlich ihrer linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften waren im Rahmen dieser Arbeit insbesondere die *fac*-konfigurierten Isomere der *tris*-cyclometallierten 2-Phenylpyridine mit Donor- und Akzeptorsubstituenten von Interesse, die, zumal die durchgeführten Syntheseveruche nicht erfolgreich waren, mit Hilfe der theoretischen Chemie genauer untersucht werden sollten. Es erfolgte auch hier zunächst die Optimierung der Molekülgeometrie, wobei als Donor die Diethylaminogruppe eingesetzt wurde. Als Akzeptoren dienten wegen der Analogie zu den hergestellten zweikernigen Komplexen die Acetalgruppen und die Malonsäuredinitrilgruppen. Es wurde sowohl die *fac*-Form als auch die entsprechende *mer*-Form berechnet, mit Iridium und Rhodium als Zentralmetall. In Tabelle 6.4 sind die Ergebnisse dieser Berechnungen zusammengefasst. Relativ leicht lässt sich bei der Betrachtung der erhaltenen Strukturen erkennen, dass die mit Acetalen substituierten Komplexe schmaler erscheinen, als diejenigen mit Malonsäuredinitrilgruppen, was sich auch in den um ca. einen Ångström größeren Abständen der Acetal C-H-Kohlenstoffatome zueinander ($d(\text{C-C})_{\text{Acetal}}$) im Vergleich zu den entsprechenden C-H-Kohlenstoffatomen der Malonsäuredinitrilgruppen ($d(\text{C-C})_{\text{Dinitril}}$) widerspiegelt (Tabelle 6.4 und Abbildung 6.17).

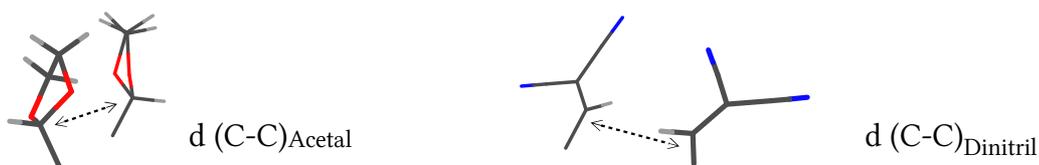


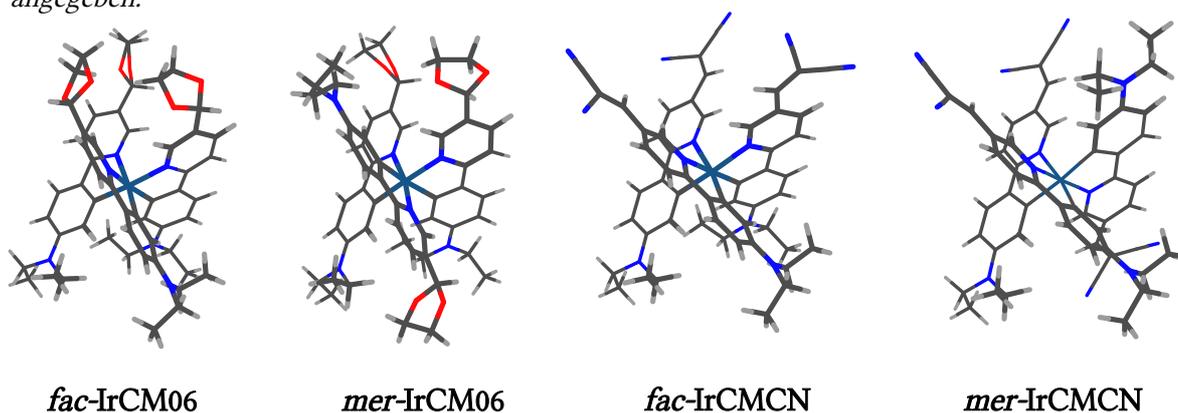
Abbildung 6.17: Graphische Erläuterung zu der in Tabelle 6.4 angegebenen Abstandsmessung zwischen zwei Liganden in den berechneten tris-cyclometallierten Verbindungen. Es handelt sich jeweils um die Kohlenstoffatome der C-H Einheiten des Acetals, beziehungsweise des Dinitrils.

Es ist allerdings auch in dem hier vorliegenden Fall davon auszugehen, dass, verbunden mit der geringen Größe des verwendeten Basissatzes, zu starke intramolekulare Anziehungskräfte zwischen den Acetalgruppen berechnet worden sind und dass die schmalere Form der berechneten acetalsubstituierten Komplexe in erster Linie hieraus resultiert. Die berechneten Bindungslängen der Metalle zu den Ligandatomen sind etwa miteinander vergleichbar, es wurden allerdings im Gegensatz zur *fac*-Form in der *mer*-Form in Abhängigkeit vom Liganden unterschiedliche Bindungslängen gefunden.

Die berechneten Werte für die Energie der Verbindungen lassen erkennen, dass in allen Fällen trotz der gleichartig ausgerichteten dipolaren Liganden die *fac*-Konfiguration nach diesen Berechnungen die Stabilere sein sollte. Allerdings ist diese Stabilisierung im Falle der mit Malonsäuredinitrilgruppen substituierten Komplexe etwas geringer ausgeprägt und wegen der teilweise gefundenen imaginären Banden in den berechneten Schwingungsspektren auch als weniger aussagekräftig anzusehen.

Betrachtet man die berechneten Werte für die Hyperpolarisierbarkeit (Tabelle 6.5), der *fac*-konfigurierten Komplexe fällt auf, dass bereits die Tensorkomponente in Richtung des molekularen Dipols im Falle der Substitution mit dem Acetal etwas größer ist, als die, die für das einzelne 2-Phenylpyridin mit dieser Kombination von Basissatz und Funktional berechnet wurde ($\beta_{0\text{ ZZZ}} = 58.11 \cdot 10^{-30}$ esu, $\beta_{1,06\text{ ZZZ}} = 108.7 \cdot 10^{-30}$ esu). Für die *fac*-konfigurierten Komplexe mit Malonsäuredinitrilsubstituenten, liegt der Wert dieser Tensorkomponente in etwa auf dem Niveau des entsprechenden 2-Phenylpyridins ($\beta_{0\text{ ZZZ}} = 257.0 \cdot 10^{-30}$ esu).

Tabelle 6.4: Berechnete Strukturen tris-cyclometallierter 2-Phenylpyrine mit Donor- und Akzeptorsubstituenten (B3LYP/3-21G*, SBKJC-ECP) mit einigen Bindungslängen und Winkel sowie dem Abstand von zwei Acetal-Kohlenstoffatomen zueinander. Bei mehreren möglichen Winkeln wurde derjenige ausgewählt, der am stärksten von 180 ° (trans), beziehungsweise 90 ° (cis) abweicht. Gezeigt sind nur die Strukturen der Iridiumkomplexe. Die Rhodiumkomplexe, die ebenfalls optimiert wurden, unterscheiden sich nicht erkennbar von den Iridiumkomplexen. Es sind auch Schwingungsspektren zu den Strukturen berechnet worden, die, außer bei *mer-RhCMCN*, und *fac-IrCMCN*, keine imaginären Frequenzen aufweisen. Daher wurden auch die berechneten Energien der Strukturen mit angegeben.



Bindungslängen (Å):

Atome	<i>fac</i> - IrCM06	<i>mer</i> - IrCM06	<i>fac</i> - RhCM06	<i>mer</i> - RhCM06	<i>fac</i> - IrCMCN	<i>mer</i> - IrCMCN	<i>fac</i> - RhCMCN	<i>mer</i> - RhCMCN
M-C	2.037	2.110 2.024	2.027	2.104 2.014	2.034	2.106 2.021	2.025	2.100 2.010
M-N	2.134	2.052 2.167	2.141	2.067 2.171	2.148	2.070 2.164	2.152	2.069 2.166

Winkel (°):

trans:

N-M-C	170.4	170.0	170.5	169.8	173.5	174.0	174.2	174.3
N-M-N		169.6		169.5		173.3		173.6
C-M-C		169.6		170.4		172.1		173.0

cis:

N-M-N	94.13	94.96	93.01	94.44	96.50	96.06	96.64	95.85
C-M-C	96.33	94.68	95.45	95.73	95.79	96.82	95.20	96.44
N-M-C	92.03	95.73	92.60	93.87	88.76	95.84	88.33	95.66

Abstand zweier Liganden zueinander am Acetal-, bzw. Dinitril-Kohlenstoff (Å):

d (C-C) _{Acetal}				d (C-C) _{Dinitril}			
5.941	5.972	5.873	5.973	6.834	6.579	6.971	6.616

Berechnete Energie der Struktur (Hartree)

-2965.	-2965.	-2970.	-2970.	-2949.	-2949.	-2954.	-2954.
01786	00558	23509	22275	21204	20369	43012	42054*

Tabelle 6.5: Berechnete Werte für die wichtigsten Tensorkomponenten der statischen Hyperpolarisierbarkeit (β_0) und der Hyperpolarisierbarkeit bei 1064 nm ($\beta_{1.06}$) der tris-cyclometallierten Komplexe mit Iridium und Rhodium (B3LYP/3-21G*, SBKJC-ECP). Für die Komplexe mit Malonsäuredinitrilsubstituenten sind die letztgenannten Werte nicht mit angegeben, da der Fehler dieser Berechnungen im Bereich der Größenordnung des berechneten Wertes liegt. Diese Werte sind etwa 20 mal so groß wie die Werte für die statische Hyperpolarisierbarkeit. Die Hyperpolarisierbarkeiten sind in 10^{-30} esu angegeben, die Absorptionsmaxima der berechneten UV-Vis-Spektren (UV_{MAX1} und UV_{MAX2}) in nm und in Klammern dahinter die dazugehörige Oszillatorstärke.

	fac-IrCM06	mer-IrCM06	fac-RhCM06	mer-RhCM06	fac-IrCMCN	mer-IrCMCN	fac-RhCMCN	mer-RhCMCN
β_0 ZZZ	80.73	-20.72	84.30	-21.17	246.2	-63.28	240.7	-77.49
β_0 YZZ		28.75		29.33		139.1		130.7
β_0 ZYZ		28.75		29.33		139.1		130.7
$\beta_{1.06}$ ZZZ	169.8	-40.27	174.6	-40.50		-1188		
$\beta_{1.06}$ YZZ		66.30		66.12		4073		
$\beta_{1.06}$ ZYZ		63.44		62.72		2571		
UV_{MAX1}	308(0.81)	311(0.59)	315(0.64)	315(0.22)	449(1.71)	451(1.09)	444(1.58)	448(1.25)
UV_{MAX2}	334(0.20)	305(0.36)	325(0.17)	370(0.13)	464(0.56)	464(0.72)	458(0.43)	458(0.44)

Es kommen jedoch noch die Tensorkomponenten mit Anteilen anderer Raumrichtungen dazu, die in Tabelle 6.5 nicht gezeigt sind, die aber auch noch bis zu $17 \cdot 10^{-30}$ esu pro unabhängige Tensorkomponente im Fall der Komplexe mit Acetalsubstituenten beitragen. Für die Komplexe mit Malonsäuredinitrilsubstituenten sind diese Beiträge zur Hyperpolarisierbarkeit mit bis zu $89 \cdot 10^{-30}$ esu im Verhältnis sogar noch deutlich stärker ausgeprägt und es kann daher auf Basis der hier gezeigten Berechnungen für die *fac*-konfigurierten Komplexe insgesamt von einer deutlich verstärkten Hyperpolarisierbarkeit ausgegangen werden. Eine detaillierte Auflistung aller Tensorkomponenten der Hyperpolarisierbarkeit befindet sich in den Anlagen.

Allerdings sind auch hier die Ergebnisse vor dem Hintergrund der Wechselwirkung über große Distanzen zu sehen, die bei dem verwendeten B3LYP-Funktional nur unzureichend berücksichtigt sind, sowie auch vor dem Hintergrund der Größe des verwendeten 3-21G*-Basissatzes, die eine fehlerhafte Berechnung von Polarisierungseffekten durchaus nicht ausgeschlossen erscheinen lässt. Es kann davon ausgegangen werden, dass Berechnungen mit moderneren Funktionalen und noch größeren Basissätzen hierzu aussagekräftigere Werte liefern.

Die aus diesem Grund für den Komplex *fac*-**IrCMCN** zusätzlich durchgeführten Berechnungen der nichtlinear optischen Aktivität unter Verwendung der größeren def2-SVP(D)- und 6-31G^{**}(++)-Basissätze lieferten für die Tensorkomponente der statischen Hyperpolarisierbarkeit in z-Richtung mit $266.6 \cdot 10^{-30}$ esu, beziehungsweise $258.9 \cdot 10^{-30}$ esu allerdings Werte, die im Rahmen der geringen Genauigkeit der Berechnungen als gleich angesehen werden können. Ähnliches gilt für die Berechnungen, die mit dem 6-31G^{**}-Basissatz für die Iridiumkomplexe mit Acetalsubstituenten (*fac*-**IrCM06** und *mer*-**IrCM06**) durchgeführt wurden. Die Werte hierzu sind im Detail ebenfalls in den Anlagen wiedergegeben.

Es sind darüber hinaus auch Berechnungen mit dem BHLYP-Funktional durchgeführt worden. Die Werte für die Tensorkomponenten der Hyperpolarisierbarkeit, die ebenfalls in den Anlagen detailliert wiedergegeben sind, erwiesen sich hier als etwas kleiner als diejenigen, die mit dem B3LYP-Funktional berechnet wurden.

6.11 Der Einfluss ungepaarter Elektronen auf die nichtlinear optische Aktivität von *tris*-cyclometallierten 2-Phenylpyridinen mit Donor- und Akzeptorsubstituenten

Wie bereits an anderer Stelle (Kapitel 6.6) diskutiert, kann für die cyclometallierten Komplexe mit Iridium durch die große Spin-Bahn-Kopplung, eine direkte Anregung vom Singulett-Grundzustand in den Triplett-Zustand stattfinden.^[233] Das wiederum ist als möglicher Mechanismus, der, zusätzlich zum möglichen kooperativen Effekt bedingt durch die nahe Anordnung der Liganden zueinander, zu größeren Hyperpolarisierbarkeiten führt, in Erwägung zu ziehen.

Der Umstand, dass der für **IrdCM06** mit Hilfe der Hyper-Rayleigh-Streuung gewonnene Wert für die Hyperpolarisierbarkeit mit $92 \cdot 10^{-30}$ esu größer ist als der Berechnete, der bei $64.9 \cdot 10^{-30}$ esu liegt und der wegen des verwendeten B3LYP-Funktionals sogar noch als zu groß angesehen werden müsste, kann als Hinweis auf einen derartigen Einfluss angesehen werden. Gleiches gilt für die Ergebnisse der für die Komplexe **IrdCM06** und

RhdCM06 durchgeführten Messungen zur Solvatochromie, die auf eine stärker ausgeprägte Hyperpolarisierbarkeit für die Verbindung **IrdCM06** hindeuten. Der sichere Nachweis eines solchen Einflusses oder gar dessen Quantifizierung waren allerdings nicht möglich.

Mit der finite-field-Methode,^[234] steht jedoch eine auch in dem Programm Firefly 8.1.0 implementierte Methode zur Verfügung, bei der die Polarisierbarkeit sowie auch die Hyperpolarisierbarkeit aus der Änderung der Energie des Systems als Reaktion auf ein von außen einwirkendes elektrisches Feld erhalten werden kann und sowohl auf Systeme mit abgeschlossener Schale (RHF), als auch auf Systeme mit ungepaarten Elektronen (UHF) anwendbar ist. Im Gegensatz dazu ist die TDDFT-Methode in der Form, wie sie in firefly 8.1.0 implementiert ist, auf Systeme mit abgeschlossener Schale (RHF) beschränkt. In einer Berechnung nach der finite-field-Methode kann nur eine Tensorkomponente der statischen Hyperpolarisierbarkeit in Richtung des angelegten Feldes erhalten werden. Diese muss entsprechend vor der Durchführung der Berechnung festgelegt werden. Für die hier durchgeführten Berechnungen wurde die mutmaßlich am stärksten ausgeprägte Tensorkomponente in Richtung des Molekularen Dipols gewählt ($\beta_0 zzz$). Zwar ist die Berücksichtigung ungepaarter Elektronen in einer Weise, wie sie für die Beurteilung der Spin-Bahn-Kopplung erforderlich wäre, auch mit der finite-field-Methode nicht möglich, dennoch erscheint der Blick auf Systeme mit ungepaarten Elektronen im Grundzustand, die mit dieser Methode berechnet werden können, attraktiv. Es kann, wie bereits frühere Studien ergeben haben,^[235] damit gerechnet werden, dass sich das Ausmaß der nichtlinear optischen Aktivität mit größer werdender Anzahl ungepaarter Elektronen erhöht.

Zunächst wurde für die Komplexe *fac*-**IrCMCN** und *mer*-**IrCMCN** die Berechnung mit der finite-field-Methode unter Annahme eines Singulett-Grundzustandes (Ls) ausgeführt, analog zu den bereits auf dem Wege der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie durchgeführten Berechnungen und es sind für die statische Hyperpolarisierbarkeit Werte erhalten worden, die mit den vorher mittels TDDFT Berechneten durchaus vergleichbar sind.

Die Berechnungen nach der finite-field-Methode für die gleichen Komplexe unter An-

nahme eines Triplett-Grundzustandes (Hs) ergaben beträchtlich größere Werte für die statische Hyperpolarisierbarkeit, wobei in diesem Fall der Wert für die *mer*-konfigurierte Variante sogar größer ist, als derjenige, der für das *fac*-Isomer erhalten wurde (Tabelle 6.1).

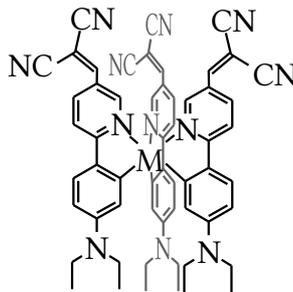
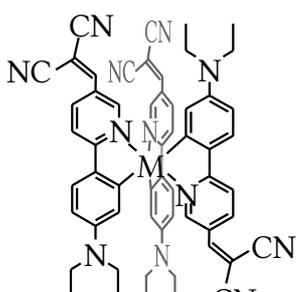
Ob derartige Werte, zumindest in dieser Größenordnung, tatsächlich realistisch sind, kann jedoch, vor allem wegen der geringen Größe des verwendeten Basissatzes, durchaus in Frage gestellt werden. Die experimentelle Überprüfung eines derartigen Systems dürfte sich auch als nicht ganz einfach erweisen, da der angenommene Triplett-Grundzustand eher einem angeregten Zustand entspricht. Für ein solches System könnten sich Messungen mit der zeitabhängigen EFISHG-Methode (TD-EFISHG)^[97] eignen.

Anders stellt sich die Situation allerdings im Fall der Übergangsmetalle der niedrigeren Perioden dar, die sowohl in high-spin, als auch in low-spin Konfiguration vorliegen können, je nach Stärke der vorhandenen Ligandenfeldaufspaltung.

Es sind deshalb Berechnungen zu *tris*-cyclometallierten Verbindungen unter Verwendung von Eisen(II) und Nickel(II) im high-spin Zustand durchgeführt worden sowie zusätzlich Cobalt(III) und auch Eisen(II) im low-spin Zustand, wobei auch hier zunächst die Optimierung der Geometrie entsprechend dem gewählten Spinzustand als closed shell (RHF) oder open shell (UHF) Berechnung ausgeführt wurde (B3LYP, 3-21G*, SBKJC-ECP). Im Fall der high-spin Eisen(II)-Komplexe wurde für den Abstand einer der Metall-Stickstoff Bindungen mit ca. 2.4 Å ein auffallend großer Wert festgestellt, was durchaus als ein Hinweis auf die geringe Stabilität eines solchen Komplexes interpretiert werden kann. Im Falle aller berechneten low-Spin Komplexe sowie auch der high-spin Nickel Komplexe sind die Längen der Bindungen der Ligandatome zum Metall, die im Bereich von zwei Ångström liegen, vergleichbar mit denjenigen, die auch bei den entsprechenden Komplexen mit Rhodium und Iridium berechnet wurden. Eine Aussage darüber, ob diese Verbindungen tatsächlich ausreichend stabil sind, so dass eine Synthese möglich ist, kann jedoch auf Basis der durchgeführten Berechnungen nicht erfolgen, ebenso gilt für die Multiplizität, die ja vor der Berechnung festgelegt wurde, dass diese in Kombination mit diesem Liganden nicht zwangsläufig die energieärmste Variante ist, so dass in dem entsprechenden realen System möglicherweise ein anderer Spinzustand

vorgefunden werden würde. Auf Basis der optimierten Strukturen sind dann die Berechnungen nach der finite-field-Methode jeweils als open-shell Variante für die high-spin Konfigurationen (Hs), beziehungsweise als closed-shell Variante für die low-spin Konfigurationen (Ls) ausgeführt worden, wobei es sich als schwierig erwies, konvergierende Lösungen für die Orbitale zu erhalten. Dieses Problem konnte durch die Verwendung der bei den Geometrieoptimierungen erhaltenen Orbitalkoeffizienten als Ausgangspunkt zum Start der Iterationsrechnungen, gelöst werden.

Tabelle 6.6: Zusammenfassung der mit Hilfe der finite-field-Methode (MP2/3-21G*/SBKJC-ECP) berechneten Werte für die Tensorkomponente der statischen Hyperpolarisierbarkeit (in 10^{-30} esu) in Richtung des molekularen Dipols (z-Richtung).

	β_{0zzz}	β_{0zzz}	
			
fac-MCMCN			
			
mer-MCMCN			
M = Ir (Ls)		M = Ir (Ls):	
fac-IrCMCN	322.7	mer-IrCMCN	86.21
M = Ir (Hs):		M = Ir (Hs):	
fac-IrCMCN	1002	mer-IrCMCN	1526
M = Fe(II) (Hs):		M = Fe(II) (Hs):	
fac-FeCMCN	507.5	mer-FeCMCN	2421
M = Fe(II) (Ls):		M = Fe(II) (Ls):	
fac-FeCMCN	383.1	mer-FeCMCN	146.5
M = Co(III) (Ls):		M = Co(III) (Ls):	
fac-CoCMCN	317.8	mer-CoCMCN	104.6
M = Ni(II) (Hs):		M = Ni(II) (Hs):	
fac-NiCMCN	3204	mer-NiCMCN	214.7

Die Ergebnisse der so berechneten Werte für die statische Hyperpolarisierbarkeit sind in Tabelle 6.6 zusammengefasst. Während die Werte, die für die low-Spin Komplexe gefunden wurden, in einer ähnlichen Größenordnung liegen, wie diejenigen Werte, die auch für die Komplexe mit Rhodium und Iridium erhalten wurden, fällt auf, dass besonders große Werte für den *fac*-high-Spin Nickel(II)-Komplex sowie auch für den high-spin Eisen(II)-Komplex, allerdings in der *mer*-Konfiguration, berechnet wurden. Erklärungen für diesen zunächst überraschenden Befund liefert die Betrachtung der Darstellung der beteiligten Molekülorbitale, die mittels single-point-energy Berechnungen erhalten wurden und in den Abbildungen 6.18 bis 6.21 gezeigt sind.

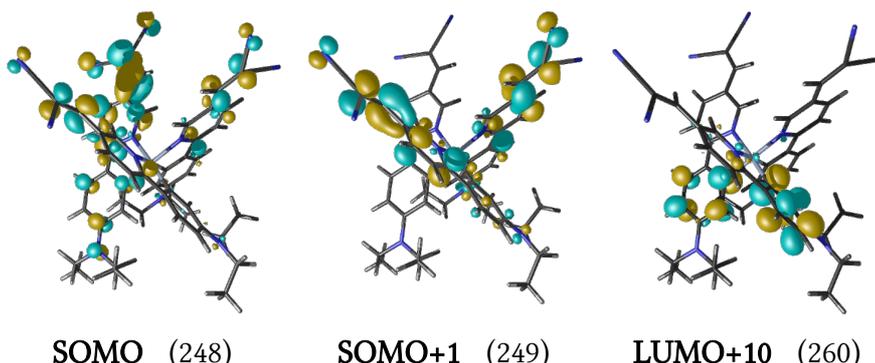
fac-NiCMCN⁻

Abbildung 6.18: Visualisierung der für *fac*-NiCMCN⁻ berechneten (B3LYP/3-21G*/SBKJC-ECP), mit ungepaarten Elektronen besetzten Orbitale (SOMO, SOMO+1) und dem weitgehend auf der Donor-Seite lokalisierten Orbital LUMO+10. In Klammern ist die Orbitalnummer angegeben.

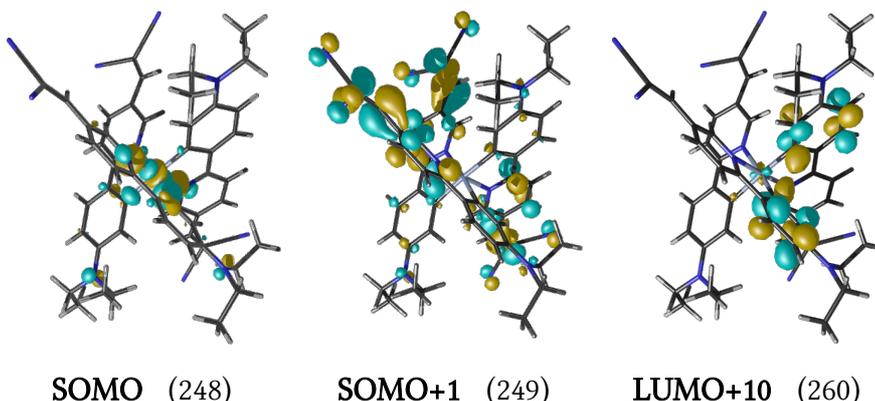
mer-NiCMCN⁻

Abbildung 6.19: Visualisierung der für *mer*-NiCMCN⁻ berechneten (B3LYP/3-21G*/SBKJC-ECP), mit ungepaarten Elektronen besetzten Orbitale (SOMO, SOMO+1) und dem weitgehend auf der Donor-Seite lokalisierten Orbital LUMO+10. In Klammern ist die Orbitalnummer angegeben.

Es ist zu erkennen, dass für große Werte der nichtlinear optischen Aktivität offenbar nicht allein die Anzahl der freien Elektronen, sondern auch die Lokalisierung einer Seite des Moleküls entscheidend ist, wie es im Fall von *fac*-NiCMCN⁻ gut erkennbar gewährleistet ist (Abbildung 6.18). Die Richtung der Charge-Transfer-Übergänge wäre hier allerdings genau umgekehrt verglichen mit derjenigen des nicht komplexierten Moleküls, da die Elektronen der höchsten, einzeln besetzten Orbitale hier auf Akzeptor-Seite lokalisiert wären. Der Charge-Transfer kann dann entsprechend in Orbitale, die am Metallzentrum lokalisiert sind, erfolgen oder in unbesetzte Orbitale, die sich hauptsächlich auf Seite der Elektronendonatoren befinden, wie zum Beispiel das ebenfalls gezeigte Orbital

LUMO+10. Die Existenz möglichst vieler passender unbesetzter Orbitale für derartige Übergänge mit geringen Energieunterschieden kann als weiteres Kriterium für stark ausgeprägte nichtlinear optische Aktivität angenommen werden.

fac-FeCMCN⁻

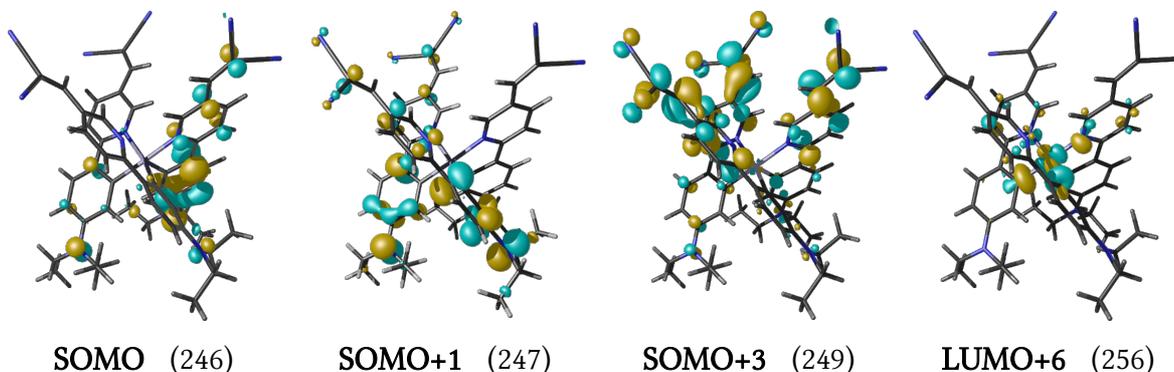


Abbildung 6.20: Visualisierung der für *fac*-FeCMCN⁻ berechneten (B3LYP/3-21G*/SBKJC-ECP), mit ungepaarten Elektronen besetzten Orbitale (SOMO, SOMO+1 und SOMO+3). Nicht gezeigt ist das SOMO+2, das hauptsächlich am Metallzentrum lokalisiert ist. Es ist außerdem das unbesetzte LUMO+6 gezeigt. In Klammern ist die Orbitalnummer angegeben.

mer-FeCMCN⁻

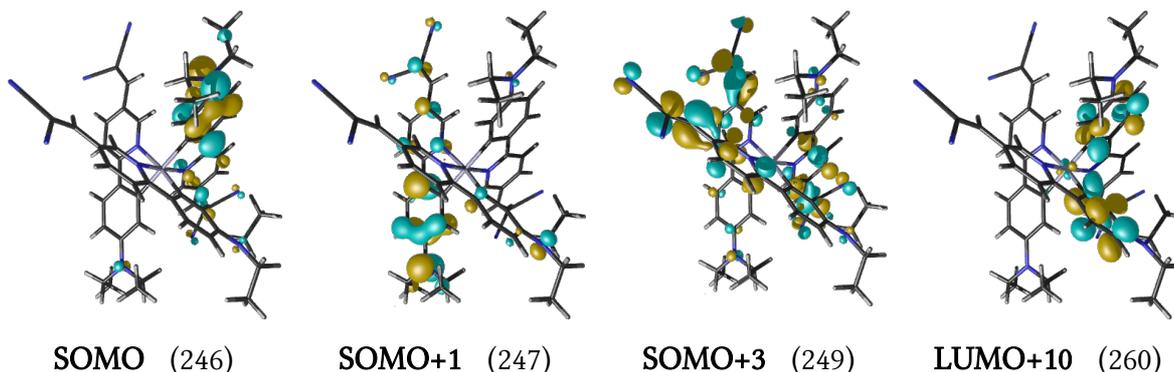


Abbildung 6.21: Visualisierung der für *mer*-FeCMCN⁻ berechneten (B3LYP/3-21G*/SBKJC-ECP), mit ungepaarten Elektronen besetzten Orbitale (SOMO, SOMO+1 und SOMO+3). Nicht gezeigt ist das SOMO+2, das hauptsächlich am Metallzentrum lokalisiert ist. Es ist außerdem das unbesetzte LUMO+10 gezeigt. In Klammern ist die Orbitalnummer angegeben.

Bei dem *fac*-konfigurierten high-spin Eisen(II)komplex sind die Orbitale mit den ungepaarten Elektronen über beide Seiten des Moleküls verteilt, Das SOMO und das SOMO+1 sind auf der Seite der Elektronendonatoren lokalisiert, das SOMO+3 auf der Seite der Akzeptoren. Der Charge-Transfer würde hier in verschiedene Richtungen auf stärker begrenztem Raum laufen. Die nächsthöheren Orbitale in dieser Konfiguration sind auf der Seite der Akzeptoren lokalisiert oder, wie das in Abbildung 6.20 auch ge-

zeigte Orbital LUMO+6 am Metall. Es finden sich bis einschließlich Orbital 261 (LUMO+11) keine auf Donorseite lokalisierten unbesetzten Orbitale.

Im Fall der Verbindung *mer*-FeCMCN⁻ wäre wiederum, ähnlich wie bei dem *fac*-konfigurierten Nickelkomplex, ein Übergang von Elektronen, die an den Akzeptoren lokalisiert sind in leere Orbitale wie das LUMO+10 möglich, die auf der Seite der Elektronendonatoren liegen. Zusätzlich sollten hier Charge-Transfer-Übergänge vom Donor zum Akzeptor möglich sein, die hier in gleicher Richtung verlaufen würden.

Auch wenn die berechneten Werte wegen der geringen Größe des Basissatzes eher als zu groß angesehen werden müssen, so ist doch erkennbar, wie möglicherweise unter geschickter Ausnutzung von Charge-Transfer-Effekten mit ungepaarten Elektronen große Werte für die nichtlinear optische Aktivität erreicht werden können, wenn nicht mit den im Rahmen dieser Arbeit behandelten Liganden, so doch unter Umständen mit Liganden, die über andere Koordinationsstellen an das Metall binden und dadurch auch eine andere Ligandenfeldaufspaltung verursachen.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation ist es gelungen, neue cyclometallierte Komplexe mit donor- und akzeptorsubstituierten Liganden herzustellen und vollständig zu charakterisieren. Nachdem sich literaturbekannte Synthesen als nicht geeignet erwiesen haben, war der Zugang zu diesen Komplexen schließlich möglich, indem die 2-Phenylpyridine vor der Umsetzung mit Iridium(III)-Chlorid, beziehungsweise Rhodium(III)-Chlorid, regioselektiv deprotoniert wurden. Dies gestattete eine sehr milde Reaktionsführung bei 55 °C und es wurde festgestellt, dass die Reaktion sogar noch bei einer Temperatur von +2 °C ablief. Dies ermöglicht auch die Herstellung komplizierter substituierter Komplexe, was zum einen anhand der Cyclometallierung eines chiralen donor- und akzeptorsubstituierten 2-Phenylpyridins sowie zum anderen anhand der Cyclometallierung eines dendritischen Systems mit drei 2-Phenylpyridinsträngen, demonstriert werden konnte. Diese zuletzt genannte Synthese unterstreicht allerdings auch die Schwierigkeit auf diese Weise zu einer *tris*-cyclometallierten Verbindung zu gelangen, die ja eigentlich angestrebt worden war. Stattdessen wurde hier, wie auch bei den anderen Synthesen eine zweikernige Verbindung mit zwei Dendrimereinheiten erhalten, bei der von insgesamt sechs Dendrimersträngen nur vier cyclometalliert vorlagen. Die Struktur dieser Verbindung konnte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie aufgeklärt werden.

Die Synthese der *tris*-cyclometallierten Verbindung ist auch mit einzelnen 2-Phenylpyridinen mehrfach versucht worden und es konnten, nachdem die cyclometallierte Verbindung **RhdCM06** noch einmal mit deprotoniertem 2-Phenylpyridin umgesetzt worden war, Hinweise erhalten werden, dass sich die gewünschte Verbindung auch gebildet hat, allerdings nur in geringem Ausmaß und als *mer*-konfigurierte Variante.

Für die Kreuzkupplungsreaktion zur Synthese von 2-Phenylpyridinen steht zwar mit der Suzuki-Kupplung eine etablierte und auch vielseitige Methode zur Verfügung, trotzdem wurde in dieser Arbeit auch Zeit in die Forschung zu diesem Themenbereich investiert. Dies liegt nicht nur darin begründet, dass es in Zeiten immer knapper werdender Rohstoffe prinzipiell immer sinnvoll ist, auf nachhaltigere Synthesen auszuweichen, sondern auch darin, dass bereits bei der Planung der Synthese, angesichts der zu erwartenden Schwierigkeit der Koordination dipolarer Liganden auf engem Raum, absehbar war, dass große Mengen der 2-Phenylpyridine für eine umfassende Erforschung verschiedener Synthesen erforderlich sein würden.

Es wurde deshalb eine Kreuzkupplungsreaktion unter Verwendung von Eisen als Metall für den Katalysator sowie eine reduktive Kreuzkupplungsreaktion mit einem nickelhaltigen Katalysator durchgeführt, wobei sich die zuletzt genannte Reaktion als sehr nützlich für die direkte Synthese donor- und akzeptorsubstituierter 2-Phenylpyridine erwiesen hat. Die Ergebnisse, die hierbei gewonnen wurden, konnten bereits in der Zeitschrift *Chemistryselect*^[190] veröffentlicht werden. Ein besonderes Merkmal dieser Reaktion ist auch die Toleranz von Hydroxy- und Carboxygruppen, wodurch auch für die Dendrimersynthese geeignet substituierte 2-Phenylpyridine ohne Einsatz von Schutzgruppen gut zugänglich waren, was sicherlich auch ein Grund dafür war, dass die dendritische Verbindung **(PPY09)₃D2** mit Mesitylen als Basis überhaupt hergestellt werden konnte. Im Gegensatz zu der Verbindung mit unsubstituiertem 2-Phenylpyridin erwies sich die Verbindung mit Acetalsubstituenten als ausreichend löslich, um eine Charakterisierung sowie auch eine weitere anschließende Synthese durchzuführen.

Mit Hilfe der theoretischen Chemie konnten Molekülstrukturen der hergestellten Verbindungen sowie auch derjenigen Verbindungen, deren Herstellung nicht möglich war, berechnet werden. Dank der ebenfalls erhaltenen Daten aus der Röntgenstrukturanalyse, war im Falle des Komplexes **RhdCM06** und einiger freien 2-Phenylpyridine auch ein detaillierter Vergleich mit experimentellen Daten möglich. Hierdurch konnte nicht nur ein Eindruck des räumlichen Aufbaus und den sich daraus ergebenden Konsequenzen für die

Stereoisomerie vermittelt werden, was insbesondere im Falle der chiralen cyclometallierten Verbindung allein durch Vorstellungskraft nicht ohne weiteres möglich gewesen wäre. Die Berechnungen zu nichtlinear optischen Aktivität lieferten plausible Ergebnisse, die im Fall der Verbindung **IrdCM06** auch mit experimentellen Daten aus der durchgeführten Messung der Hyper-Rayleigh-Streuung verglichen werden konnten.

Eine nennenswerte Verstärkung der nichtlinear optischen Aktivität allein auf Grund der benachbarten Anordnung wäre bei den zweikernigen Komplexen nach diesen Berechnungen kaum zu erwarten, die Berechnungen zeigten allerdings, dass eine solche Anordnung Anregungswege ermöglicht, die sich über mehrere Liganden erstrecken. Hieraus resultiert wiederum eher eine Umverteilung der Gesamthyperpolarisierbarkeit, die dann auch mehr Tensorcomponenten umfasst, was sich bei Messungen mit der EFISHG-Methode, ganz im Gegensatz zur Hyper-Rayleigh-Streuung, durchaus bemerkbar machen könnte.

Bei den *fac*-konfigurierten cyclometallierten Komplexen mit Iridium und Rhodium, sollte es nach den hier durchgeführten Berechnungen allerdings zu einer deutlichen Verstärkung der nichtlinear optischen Aktivität kommen.

Single-point-energy Berechnungen sowie Berechnungen der Hyperpolarisierbarkeit mit Hilfe der finite-field-Methode zu cyclometallierten Komplexen mit anderen Übergangsmetallen lieferten den Hinweis, dass es möglicherweise noch einen anderen Aspekt gibt, der zu sehr stark ausgeprägten Hyperpolarisierbarkeiten führen könnte. Es handelt sich dabei um ungepaarte Elektronen, wobei nicht allein deren Anzahl, sondern vor allem ihre Lokalisierung im Molekül und die Art der möglichen Charge-Transfer Übergänge von erheblicher Bedeutung wären.

Da diese Elektronen sich auch in Orbitalen befinden können, die nicht am Elektronendonator, sondern am Akzeptor lokalisiert sind, würden Charge-Transfer Anregungen in umgekehrter Richtung existieren. Im Zusammenspiel mit anderen Anregungswegen hätte dies in einigen Fällen sogar eine größere Hyperpolarisierbarkeit für die *mer*-konfigurierte Variante als für die *fac*-konfigurierte Variante zur Folge. Die insgesamt am stärksten ausgeprägte Hyperpolarisierbarkeit sollte den Berechnungen zufolge der *fac*-konfigurierte high-spin Nickelkomplex aufweisen.

8 Summary

In the present work, novel cyclometallated complexes with donor- and acceptor-substituted ligands have been prepared by a newly developed anionic variant of cyclometalation that enables very mild reaction conditions at 55 °C and even works at a temperature of 0 °C. This provides access to a variety of new complexes, as demonstrated by the cyclometalation of a chiral donor- and acceptor-substituted 2-phenylpyridine, as well as the cyclometalation of a dendritic system with three 2-phenylpyridine strands. However, the latter synthesis also highlights the difficulty of synthesizing a *tris*-cyclometalated compound, which actually was attempted. Instead, here, as in the other syntheses, a dinuclear compound with two dendrimer units was obtained in which, out of a total of six dendrimeric strands, only four were cyclometalated. It was possible to determine the constitution of this compound by means of NMR spectroscopy.

The synthesis of the *tris*-cyclometalated compound has been tried several times with single strand 2-phenylpyridines and, after the cyclometalated compound **RhdCM06** reacted once more with deprotonated 2-phenylpyridine, indications were obtained that the desired compound was formed, however only to a limited amount and most likely as the *mer*-configured variant.

For the synthesis of 2-phenylpyridines, the Suzuki coupling provides an established and versatile method, nevertheless, some effort has also been spent to research in this area. This is not only due to the fact, that in times of accelerated depletion of resources, it always makes sense to use more sustainable syntheses, but also because of the expected difficult coordination of dipolar ligands in a confined space. This was already predictable at the planning stage and therefore, it was clear, that large amounts of 2-phenylpyridines would be required for a comprehensive exploration of various syntheses.

A cross-coupling reaction using iron as the metal for the catalyst and a electrochemical cross-coupling reaction with a nickel-containing catalyst has been performed, the latter reaction proved to be very useful for the direct synthesis of donor and acceptor substituted 2-phenylpyridines. The results obtained have already been published in the journal *Chemistryselect*.^[190] A special feature of this reaction is the tolerance of hydroxy and carboxy groups, therefore, also substituted 2-phenylpyridines suitable for the synthesis of dendritic compounds were well accessible without the use of protecting groups, which was an important reason that the dendritic compound with mesitylene as a base could successfully be made. In contrast to the compound with unsubstituted 2-phenylpyridine, the compound with acetal substituents proved to be soluble enough for a complete characterization as well as for an additional synthesis.

Using theoretical chemistry, it was possible to calculate molecular structures of the compounds prepared as well as those compounds whose preparation was not possible. Thanks to the data obtained from the X-ray structure analysis, a detailed comparison with experimental data was also possible in the case of the complex **RhdCM06** and of some free 2-phenylpyridines. This not only gave an impression of the spatial structure and the resulting consequences for stereoisomerism, which would not have been readily possible simply by imagination, especially in the case of the chiral cyclometalated compound. The calculations on nonlinear optical activity provided reasonable results, which could in the case of the compound **IrdCM06** also be compared with experimental data from the measurement of hyper-rayleigh-scattering.

Notable enhancement of nonlinear optical activity due to the adjacent arrangement alone would not be expected for binuclear complexes according to these calculations. But the calculations showed that such an arrangement allows excitation pathways across multiple ligands. This in turn results in a redistribution of the total hyperpolarizability, which also includes more tensor components. This could be a considerable source of influence for measurements with the EFISHG method, but in contrast, not for measurements by means of hyper-Rayleigh scattering.

However, in the case of the *fac*-configured cyclometalated complexes, there should be a

significant increase of nonlinear optical activity according to the calculations carried out here.

However, the theoretical investigation of complexes with other transition metals showed that there might be another aspect that should lead to strongly increased hyperpolarizabilities. This is the presence of unpaired electrons, whereby not only their number but in particular their localization in the molecule and the type of possible charge transfer transitions would be of considerable importance.

Since these electrons can also be located in orbitals that are not localized at the electron donor but at the acceptor, charge transfer might occur in the opposite direction. Together with other excitation pathways, this even leads in some cases to greater hyperpolarizability for the *mer*-configured variant than for the *fac*-configured variant. Overall, the strongest hyperpolarizability was calculated for the *fac*-configured high-spin nickel complex.

9 Experimenteller Teil

9.1 Materialien und Methoden

Für die Messung von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden Spektrometer des Typs AVANCE oder Fourier 300 MHz der Firma Bruker mit 300 MHz, 400 MHz oder 600 MHz (^1H -Resonanz) eingesetzt. Zur Auswertung der Spektren wurde die Software SpinWorks 4.2.3.0 sowie auch MestreNova 7.1.1-9649 benutzt. Die EI-Massenspektren wurden mit Hilfe des Thermo Scientific™ ISQ™ QD GC-MS-Systems, die ESI-Massenspektren mit einem Agilent 6224 ESI-TOF Massenspektrometer gemessen.

Zur Messung der IR-Spektren im fernen und mittleren Infrarot wurde ein VERTEX 70 FTIR-Spektrometer der Firma Bruker verwendet, zur Messung von UV-Vis Spektren ein Cary 5000 UV-Vis-NIR Spektrometer der Firma Aligent.

Die Elementaranalysen erfolgten mit einem vario EL III Element Analyzer der Firma elementar Analysensysteme GmbH oder mit einem EuroEA Elemental Analyzer mit HT Sauerstoff Analysator der Firma HEKAtech GmbH.

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Merck, 0.040-0.063 mm), beziehungsweise Aluminiumoxid (Merck, 0.063-0.200 mm) verwendet. Als stationäre Phase kam auch mikrokristalline Cellulose (Avicel PH-101 ~50 μm Partikelgröße) zum Einsatz. Untersuchungen mittels Dünnschichtchromatographie wurden unter Verwendung von DC-Folien Kieselgel 60 F254, Aluminiumoxid 60 F254 oder Cellulose F 25 vorgenommen. Zur Detektion der Spots diente, sofern diese nicht bereits ohne weitere Hilfsmittel erkannt werden konnten, UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

Synthesen, die den Ausschluss von Sauerstoff und/oder Feuchtigkeit erforderten, wurden mittels Schlenktechnik ausgeführt unter Benutzung von Stickstoff als Schutzgas. Zur Trocknung der Lösungsmittel wurde mit einem geeigneten Trockenmittel mehrere Tage

unter Rückfluss sowie unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Als Trocknungsmittel dienten Natrium-Kalium-Legierung für Diethylether und Tetrahydrofuran sowie Calciumhydrid für Dichlormethan und Dimethylformamid. Die eingesetzten Chemikalien und Lösungsmittel wurden bezogen von: Merck KGaA, Frankfurter Straße 250, 64293 Darmstadt, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Eschenstrasse 5, 82024 Taufkirchen bei München, Safa Chemicals Industries A-404, Fateh Sagar Complex, Fatehgunj, Vadodara-390002, Gujarat, India, abcr GmbH, Im Schlebert 10, 76187 Karlsruhe sowie von VWR International GmbH Hilpertstraße 20a 64295 Darmstadt.

Alle angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf das eingesetzte Edukt. Sofern mehr als eine Komponente als Edukt eingesetzt wurde, beziehen sich die Ausbeuten auf die im Überschuss zugesetzte Komponente.

9.2 Beschreibung der Synthesen

9.2.1 Synthese von N-Phenylpyrrolidin (1b) ^[144]

Nachdem zu Kaliumhydroxidpulver (3.06 g, 54.5 mmol) wasserfreies Dimethylsulfoxid (33 mL), Pyrrolidin (1.79 mL, 1.55 g, 21.8 mmol) und Iodbenzol (2.45 mL, 4.46 g, 21.9 mmol) gegeben worden war, wurde 3 Tage bei 120 °C gerührt.

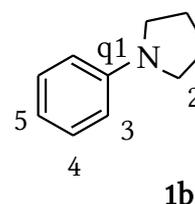
Anschließend wurde die schwarze Reaktionsmischung mit einer Lösung aus Ammoniumchlorid (4.00 g, 74.8 mmol) in 20.0 mL Wasser versetzt, eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 100 mL Ethylacetat extrahiert. Dieser Extrakt wurde, nach Trocknung über Natriumsulfat, bei vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und durch Aufarbeitung mittels Destillation im Vakuum und Säulenchromatographie (Laufmittel: Petrolether mit 1 % Triethylamin) weiter gereinigt.

Das Produkt (1b) fiel als farblose Flüssigkeit (2.57 g, 17.4 mmol, 80 %) an, welche bei +2 °C erstarrte und sich bei Raumtemperatur wieder verflüssigte.

Summenformel: C₁₀H₁₃N

Molekulargewicht: 147.22 g/mol

R_f-Wert: 0.44 (Kieselgel, PE:EE 2:1, UV (243 nm))



Brechungsindex: 1.580

¹H-NMR (300 MHz, Benzol-d₆, r.t.) δ [ppm] = 7.33-7.28 (m, 2H, H-4), 6.84-6.81 (m 1H, H-5), 6.56-6.43 (m, 2H, H-3), 2.94-2.90 (m 4H, H-2), 1.50-1.46 (m, 4 H, H-1).

¹³C-NMR (75 MHz, Benzol-d₆, r.t.) δ [ppm]: 148.0 (C-q1), 129.1 (C-4), 115.6 (C-5), 111.8 (C-3), 47.1 (C-2), 25.1 (C-1).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3059 (w), 3026 (m), 2967, 2831 (m), 1595, 1506, 1371, (s), 1184, 993 (m), 747, 691 (s), 806 (m), 511 (m).

Die Identität dieser Verbindung konnte auch durch Vergleich mit in der Literatur^[144] verfügbaren Spektren überprüft werden.

9.2.2 Synthese von 2,2,6,6-Tetramethyl-1-phenylpiperidin (1c), Variante 1^[144]

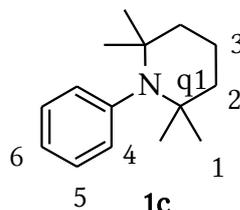
Es wurde vorgegangen wie in der zuvor beschriebenen Synthese, unter Verwendung folgender Chemikalien:

- Kaliumhydroxidpulver (9.03 g, 161 mmol),
- wasserfreies Dimethylsulfoxid (98 mL),
- 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (10.9 mL, 9.11 g, 65.0 mmol),
- Iodbenzol (7.82 mL, 13.9 g, 68.1 mmol)

Es wurde eine farblose Flüssigkeit (0.898 g, 4.13 mmol, 6 %) als Produkt erhalten).

Summenformel: C₁₀H₁₃N

Molekulargewicht: 217.36 g/mol



R_f-Wert: 0.60 (Kieselgel, PE, UV (243 nm))

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, r.t.) δ [ppm] = 7.32-7.23 (m, 5H, H-4, H-5, H-6), 1.80-1.75 (m 2H, H-3), 1.63-1.60 (m, 4H, H-2), 1.07 (s 12H, H-1).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, r.t.) δ [ppm]: 134.3 (C-5), 127.6 (C-4), 125.5 (C-6), 54.2 (C-q1), 42.4 (C-2), 29.9 (C-1), 18.6 (C-3).

Die Identität dieser Verbindung konnte auch durch Vergleich mit in der Literatur^[147] verfügbaren Spektren überprüft werden.

9.2.3 Synthese von 2,2,6,6-Tetramethyl-1-phenylpiperidin (1c), Variante 2^[147]

2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (8.44 mL, 7.06 g, 65.0 mmol) wurde in Tetrahydrofuran (50 mL) gelöst, auf -80 °C gekühlt und tropfenweise mit 1.60 molarer Lösung von n-Butyllithium in Hexan 40.6 mL) versetzt. Es wurde anschließend 10 Minuten bei dieser Temperatur sowie 15 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur erfolgte die tropfenweise Zugabe von Brombenzol (7.85 g, 5.24 mL) und es wurde danach 25 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Diese Mischung wurde mit Wasser (10 mL) versetzt und dreimal mit Diethylether (je 200 mL) extrahiert. Die etherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Rohprodukt nach Entfernung des Lösungsmittels bei vermindertem Druck durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Petrolether mit 1 % Triethylamin) und Destillation im Vakuum weiter gereinigt.

Es wurde eine farblose Flüssigkeit (2.98 g, 3.13 mL 14.2 mmol, 28 %) als Produkt erhalten, die sich als identisch mit dem vorher beschriebenen Produkt erwies.

9.2.4 Synthese von (S)-(-)-2-(Methoxymethyl)-1-phenylpyrrolidin (**1e**) ^[147]

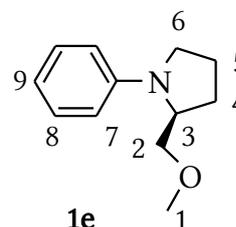
Es wurde analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift vorgegangen unter Verwendung der folgenden Chemikalien:

- (S)-(+)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin (8.81 g, 76.5 mmol),
- Tetrahydrofuran (77 mL)
- 1.60 molare Lösung von n-Butyllithium in Hexan (47.8 mL)
- Brombenzol (8.00 mL, 12.0 g, 76.4 mmol)

Es wurde eine farblose Flüssigkeit (3.36 g, 17.6 mmol, 23 %) als Produkt erhalten.

Summenformel: C₁₂H₁₇NO

Molekulargewicht: 191.3 g/mol



R_f-Wert: 0.33 (Kieselgel, PE, UV (243 nm))

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, r.t.) δ [ppm] = 7.26-7.22 (m, 2H, H-7), 6.71-6.66 (m 3H, H-8, H-9), 3.91-3.86 (dt, 1H, H-3 ³J_{H-3/H-2/H-4} = 3.5 Hz, 8.5 Hz), 3.55-3.53 (dd 1H, H-2 ³J_{H-2/H-3} = 9.1 Hz, ²J_{H-2} = 2.9 Hz), 3.47-3.43 (m, 1H, H-6), 3.39 (s 3H, H-1), 3.23-3.18 (m, 1H, H-2), 3.13-3.12 (m, 1H, H-6), 2.08-1.94 (m, 4H, H-4, H-5).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, r.t.) δ [ppm]: 129.4 (C-7), 112.1 (C-8), 73.2 (C-2), 59.3 (C-1), 58.4 (C-3), 48.6 (C-6), 29.0 (C-4), 23.5 (C-5).

[α]_D^{25.8} : -116.9° ± 1.0° (c = 1.21, Chloroform)

Die Identität dieser Verbindung konnte auch durch Vergleich mit in der Literatur^[236] verfügbaren Spektren überprüft werden.

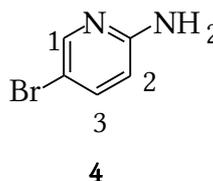
9.2.5 Synthese von 2-Amino-5-brompyridin (4) ^[153]

Nachdem 2-Aminopyridin (7.34 g, 77.9 mmol) in Acetonitril (380 mL) gelöst und mit Ammoniumacetat (0.602 g, 7.81 mmol) versetzt worden war, erfolgte die Zugabe von N-Bromsuccinimid (14.6 g, 81.7 mmol) als eine Portion.

Es wurde eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend bei vermindertem Druck entfernt. Danach wurde in Ethylacetat (300 mL) aufgenommen, über Kieselgel filtriert und der Rückstand wurde so lange mit weiterem Ethylacetat versetzt, bis das Filtrat auf einer DC-Platte unter UV-Licht keine Reaktion mehr zeigte. Die erhaltene Ethylacetatlösung wurde mit einer Lösung von Natriumcarbonat (4.33 g, 40.9 mmol) in Wasser (150 mL) sowie zweimal mit Wasser (200 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittel bei vermindertem Druck durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE:EE 4:1) gereinigt.

Es wurde ein farbloser Feststoff (12.0 g, 69.4 mmol, 89 %) als Produkt erhalten.

Summenformel: C₅H₅BrN₂



Molekulargewicht: 173.01 g/mol

R_f-Wert: 0.41 (Kieselgel, PE:EE 1:1, UV (243 nm))

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, r.t.), δ [ppm]: 8.09-8.08 (m, 1H, H-1), 7.52-7.49 (m, 1H, H-3), 6.45-6.30 (m, 1H, H-2) 4.70-4.40 (s, 2H, NH₂).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, r.t.) δ [ppm]: 157.0 (C-1q), 148.7 (C-1), 140.1 (C-3), 110.1 (C-2), 108.3 (C-2q)

MS (EI): m/z (%): 174 (95) [M+H]⁺; 172 (100) [M-H]⁺; 147 (30) [M-HCN]⁺; 119 (5) [M-2H-CN]⁺; 93 (10) [M-HBr]⁺; 66 (35) [M-HBr-HCN]⁺; 40 (30) [M-HBr-2HCN]⁺.

Die Identität dieser Verbindung konnte auch durch Vergleich mit in der Literatur^[237] verfügbaren Spektren überprüft werden.

9.2.6 Synthese von 4-Brom-N,N-Diethylanilin (2a-Br)^[153]

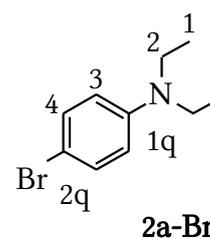
Es wurde analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift vorgegangen unter Verwendung der folgenden Chemikalien:

- N,N-Diethylanilin (18.5 g, 124 mmol),
- Acetonitril (640 mL),
- Ammoniumacetat (1.01 g, 13.1 mmol),
- N-Bromsuccinimid (23.1 g, 130 mmol),

Es wurde eine farblose Flüssigkeit (24.0 g, 105 mmol, 85 %) als Produkt erhalten, die nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur erstarrte.

Summenformel: C₁₀H₁₄BrN

Molekulargewicht: 228.13 g/mol



R_f-Wert: 0.67 (Kieselgel, PE:EE 1:1, UV (243 nm))

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ r.t.), δ [ppm]: 7.27-7.24 (m, 2H, H-4), 6.54-6.52 (m, 2H, H-3), 3.31 (q, 4H, H-2, ³J_{H-2/H-1} = 7.0 Hz), 1.14 (t, 6H, H-1, ³J_{H-1/H-2} = 7.0 Hz).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, r.t.) δ [ppm]: 146.7 (C-1q), 131.8 (C-4), 113.4 (C-3), 107.0 (C-2q), 44.5 (C-2), 12.4 (C-1).

MS (EI): m/z (%): 229 (30) [M+H]⁺; 227 (30) [M+H]⁺; 213 (95) [M-CH₃]⁺; 200 (5) [M-C₂H₅]⁺; 184 (40) [M-CH₃-C₂H₅]⁺; 157 (20) [M-C₄H₉N]⁺; 133 (20) [M-CH₃-HBr]⁺; 118 (20) [M-C₂H₅-HBr]⁺; 104 (20) [M-C₂H₅-CH₃-HBr]⁺; 91 (20) [M-C₄H₉-HBr]⁺; 76 (30) [M-C₄H₉N-HBr]⁺.

Die Identität dieser Verbindung konnte auch durch Vergleich mit in der Literatur^[238] verfügbaren Spektren überprüft werden.

9.2.7 Synthese von 1-(4-Bromphenyl)-pyrrolidin (2b-Br)^[153]

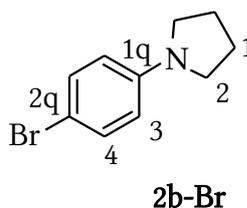
Es wurde analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift vorgegangen unter Verwendung der folgenden Chemikalien:

- N-Phenylpyrrolidin (1.32 g, 8.99 mmol),
- Acetonitril (44 mL),
- Ammoniumacetat (0.0683 g, 0.886 mmol),
- N-Bromsuccinimid (1.68 g, 9.41 mmol),

Es wurde ein farbloser Feststoff (1.65 g, 7.28 mmol, 81 %) als Produkt erhalten,

Summenformel: C₁₀H₁₂BrN

Molekulargewicht: 226.11 g/mol



R_F-Wert: 0.68 (Kieselgel, PE:EE 3:2)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, r.t.): δ [ppm] = 7.38-7.35 (m, 2H, H-4), 6.15-6.12 (m, 2H, H-3), 2.71-2.66 (m, 4H, H-2), 1.41-1.37 (m, 4H, H-1).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C): δ [ppm] = 146.9 (C-1q), 131.8 (C-4), 113.3 (C-3), 107.3 (C-2q), 47.84 (C-2), 25.62 (C-1).

MS (EI): m/z (%): 227 (89), 225 (95) [M+H]⁺; 226 (100), 224 (98) [M]⁺; 199 (5), 197 (6) [M-

$C_2H_4]^+$ 184 (32), 182 (26) $[M-CH_2-C_2H_4]^+$; 171 (46) 169 (48) $[M-C_4H_8]^+$; 157 (27) 155 (28) $[M-C_4H_8N]^+$; 130 (12) $[M-CH_2-Br]^+$; 117 (30) $[M-C_2H_4-Br]^+$; 104 (13) $[M-C_2H_4-CH_2-Br]^+$; 90 (39) $[M-C_4H_8-Br]^+$; 76 (47) $[M-C_4H_8N-Br]^+$.

Die Identität dieser Verbindung konnte auch durch Vergleich mit in der Literatur^[239] verfügbaren Spektren überprüft werden.

9.2.8 Synthese von 2,2,6,6-Tetramethyl-1-(4-Bromphenyl)piperidin (2c-Br)

[153]

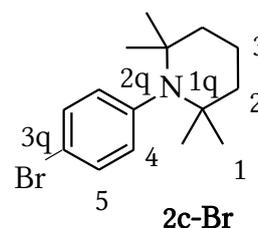
Es wurde analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift vorgegangen unter Verwendung der folgenden Chemikalien:

- N-Phenylpyrrolidin (2.38 g, 10.9 mmol),
- Acetonitril (55 mL),
- Ammoniumacetat (0.0850 g, 1.10 mmol),
- N-Bromsuccinimid (2.05 g, 11.5 mmol),

Es wurde ein farbloser Feststoff (2.84 g, 9.59 mmol, 88 %) als Produkt erhalten.

Summenformel: $C_{15}H_{22}BrN$

Molekulargewicht: 295.26 g/mol



R_f-Wert: 0.62 (Kieselgel, PE, UV (243 nm))

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ [ppm] = 7.38-7.36 (m, 2H, H-5), 7.08-7.06 (m, 2H, H-4), 1.75-1.68 (m, 4H, H-3), 1.56-1.53 (m, 4H, H-2), 1.00 (s, 12H, H-1).

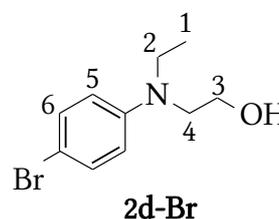
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25°C): δ [ppm] = 145.9 C-2q, 135.8 (C-5), 130.8 (C-4), 119.1 (C-3q), 54.0 (C-1q), 45.1 (C-2), 29.6 (C-1), 18.3 (C-3).

MS (EI): m/z (%): 297 (6), 295 (6) [M+H]⁺; 282 (80), 280 (84) [M-CH₃]⁺; 226 (24), 224 (25) [M-(CH₃)₂C-CH₂-CH₃]⁺; 214 (46) 212 (48) [M-(CH₃)₂C-C₃H₆]⁺; 198 (19) 196 (20) [M-(CH₃)₂C-(CH₃)₂]⁺; 157 (24) 155 (23) [M-(CH₃)₂C-C₃H₆(CH₃)₂C-N]⁺; 144 (23) [M-(CH₃)₂-CH₂-(CH₃)₂-Br]⁺; 130 (13) [M-(CH₃)₂-C₂H₄-(CH₃)₂-Br]⁺; 76 (27) [C₆H₄]⁺; 69 (100) [NCH₃CC₂H₄]⁺.

9.2.9 Synthese von 4-Brom-(N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl))-anilin (2d-Br)^[153]

Es wurde analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift vorgegangen unter Verwendung der folgenden Chemikalien:

- Ethyl(2-hydroxyethyl)anilin (11.5 g, 69.6 mmol),
- Acetonitril (350 mL),
- Ammoniumacetat (0.536 g, 6.95 mmol),
- N-Bromsuccinimid (13.0 g, 73.0 mmol),



Es wurde ein farbloses Öl (14.9 g, 61.0 mmol, 88 %) als Produkt erhalten.

Summenformel: C₁₀H₁₄BrNO

Molekulargewicht: 244.13 g/mol

R_f-Wert: 0.18 (Kieselgel, PE:EE 4:1, UV (243 nm))

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ [ppm] = 7.30-7.27 (m, 2H, H-6), 6.65-6.63 (m, 2H, H-5), 3.79-3.75 (t, 2H, H-3, ³J_{H-3/H-4} = 5.8 Hz), 3.44-3.41 (t, 2H, H-4, ³J_{H-4/H-3} = 5.9 Hz), 3.39-3.36 (q, 2H, H-2, ³J_{H-2/H-1} = 7.0 Hz), 1.73 (s, 1H, -OH), 1.16-1.12 (t, 3H, H-1, ³J_{H-1/H-2} = 7.0 Hz).

Die Identität dieser Verbindung konnte auch durch Vergleich mit in der Literatur^[240] verfügbaren Spektren überprüft werden.

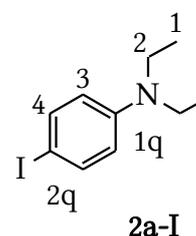
9.2.10 Synthese von 4-Iod-N,N-Diethylanilin (2a-I)^[155]

Zu einer stark gerührten und auf +10 °C gekühlten Mischung aus Natriumhydrogencarbonatlösung (8.39 g, 99.8 mmol in 57 mL Wasser) und N,N-Diethylanilin (9.97 g, 66.8 mmol) wurde Iod (15.2 g, 60.1 mmol) in kleinen Portionen innerhalb von fünf Stunden gegeben. Nach weiteren 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur folgte die Extraktion mit Dichlormethan (200 mL), die danach noch zweimal wiederholt wurde. Anschließend wurde über Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erfolgte die Reinigung des schwarzen Rohproduktes durch Destillation im Vakuum (105 °C, $3 \cdot 10^{-2}$ mbar). Da das erhaltene Destillat ebenfalls schwarz war, wurde anschließend auch durch Säulenchromatographie (Laufmittel: PE:EE 1:1) gereinigt.

Es wurde eine farblose Flüssigkeit (10.9 g, 39.5 mmol, 66 %) erhalten, die nach längerem Aufbewahren bei +2 °C erstarrte.

Summenformel: C₁₀H₁₄IN

Molekulargewicht: 275.13 g/mol



R_f-Wert: 0.50 (Kieselgel, PE:EE 4:1, UV (243 nm))

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ r.t.), δ [ppm]: 7.44-7.41 (m, 2H, H-3), 6.46-6.43 (m, 2H, H-4), 3.35-3.28 (q, 4H, H-2, ³J_{H-2/H-1} = 7.0 Hz), 1.16-1.12 (t, 6H, H-1, ³J_{H-1/H-2} = 7.0 Hz).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, r.t.): δ [ppm] = 147.2 (C-1q), 137.7 (C-3), 114.0 (C-4), 75.62 (C-2q), 44.34 (C-2), 12.37 (C-1).

MS (EI): m/z (%): 275 (53) [M]⁺; 260 (100), [M-CH₃]⁺ 232 (21), [M-CH₃-CH₃-CH₂ +H]⁺; 203 (10) [M-CH₃-CH₃-CH₂-CH₂-N +H]⁺; 148 (14) [M-I]⁺; 133 (30) [M-I-CH₃]⁺; 118 (29) [M-I-

$\text{CH}_3\text{-CH}_3]^+$; 105 (40) $[\text{M-I-CH}_3\text{-CH}_3\text{-CH}_2 + \text{H}]^+$; 91 (16) $[\text{M-I-CH}_3\text{-CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2 + \text{H}]^+$; 76 (28) $[\text{M-I-CH}_3\text{-CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N} + \text{H}]^+$.

Die Identität dieser Verbindung konnte auch durch Vergleich mit in der Literatur^[241] verfügbaren Spektren überprüft werden.

9.2.11 Synthese von (S)-(-)-1-(4-Iodphenyl)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (2e-I)^[155]

Es wurde analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift vorgegangen unter Verwendung der folgenden Chemikalien:

- (S)-(+)-2-(Methoxymethyl)-1-phenylpyrrolidin (4.11 g, 21.5 mmol),
- Natriumhydrogencarbonatlösung (2.70 g, 32.1 mmol in 18 mL Wasser),
- Iod (4.90 g, 19.3 mmol).

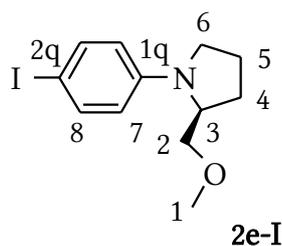
Auf die Reinigung mittels Destillation wurde in diesem Fall verzichtet und nur die Säulenchromatographie durchgeführt.

Es wurde ein farbloses Öl (3.31 g, 10.4 mmol, 54 %) als Produkt erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{INO}$

Molekulargewicht: 317.17 g/mol

R_f-Wert: 0.27 (Kieselgel, PE, UV (243 nm))



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, r.t.) δ [ppm] = 7.46-7.43 (m, 2H, H-7), 6.44-6.41 (m 3H, H-8), 3.85-3.79 (dt, 1H, H-3 ³J_{H-3/H-2/H-4} = 3.7 Hz, 7.5 Hz), 3.48-3.44 (dd 1H, H-2 ³J_{H-2/H-3} = 9.5 Hz, ²J_{H-2} = 4.0 Hz), 3.44-3.36 (m, 1H, H-6), 3.37 (s 3H, H-1), 3.21-3.15 (m, 1H, H-2), 3.10-3.03 (m, 1H, H-6), 2.06-1.96 (m, 4H, H-4, H-5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , r.t.) δ [ppm]: 147.1 (C-1q) 137.4 (C-7), 114.4 (C-8), 76.5 (C-2q) 73.0 (C-2), 59.3 (C-1), 58.4 (C-3), 48.6 (C-6), 29.0 (C-4), 23.5 (C-5).

MS (EI): m/z (%): 317 (12) $[\text{M}]^+$; 272 (100), $[\text{M-CH}_3\text{-O-CH}_2]^+$ 230 (21), $[\text{M-CH}_3\text{-O-CH-CH}_2\text{-CH}_2 + \text{H}]^+$; 203 (10) $[\text{M-CH}_3\text{-O-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N} + \text{H}]^+$; 145 (71) $[\text{M-I-CH}_3\text{-O-CH}_2]^+$; 118 (10) $[\text{M-I-CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH-CH}_2]^+$; 103 (8) $[\text{M-I-CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2 + \text{H}]^+$; 90 (16) $[\text{M-I-CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2]^+$; 76 (28) $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$.

$[\alpha]_{\text{D}}^{25.6}$: $-108.0^\circ \pm 0.6^\circ$ ($c = 2.06$, Chloroform)

Die Beschreibung der Synthese und die Charakterisierung der Verbindungen **2d-I** und **7b-Br**, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht noch einmal durchgeführt wurden, findet sich bereits an anderer Stelle^[198]

9.2.12 Synthese von 5-Brom-2-Chlorpyridinpyridin (**5-Cl**)^[157]

2-Amino-5-brompyridin (12.3 g, 71.1 mmol) wurde in konzentrierter Salzsäure (104 mL) gelöst und auf -45°C gekühlt.

Es wurde dann eine vorgekühlte Lösung von Natriumnitrit (4.90 g, 71.1 mmol) in Wasser (65 mL) tropfenweise so zugegeben, dass die Temperatur nicht über -35°C stieg.

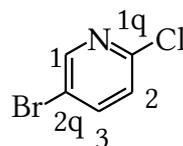
Nachdem langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt worden war, wurde Natriumhydroxid (46.9 g, 1.17 mol, gelöst in 117 mL Wasser) zugegeben, ebenfalls tropfenweise und unter Kühlung. Hierbei stieg die Temperatur nicht über 0°C .

Die erhaltene Mischung wurde mit Diethylether (3 mal mit je 150 mL) extrahiert und die etherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet, Für die Aufarbeitung wurde Säulenchromatographie verwendet (Laufmittel: Petrolether:Dichlormethan 1:1).

Die Trocknung erfolgte im Vakuum unter Kühlung auf 0°C .

Das Produkt (8.62 g 44.8 mmol 63 %) war ein farbloser Feststoff, der bereits bei Raumtemperatur und unter Normaldruck nach mehreren Tagen merklich sublimierte.

Summenformel: C₅H₃BrClN



Molekulargewicht: 192.44 g/mol

R_f-Wert: 0.47 (Kieselgel, PE:DCM 1:1, UV (243 nm))

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, r.t.), δ [ppm]: 8.46 (m, 1H, H-1), 7.78-7.75 (m, 1H, H-3), 7.25-7.23 (m, 1H, H-2).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, r.t.) δ [ppm]: 150.8 (C-1), 150.1 (C-1q), 141.3 (C-3), 125.7 (C-2), 119.1 (C-2q).

MS (EI): m/z (%): 193 (100) [M+H]⁺; 156 (30) [M-Cl]⁺; 112 (5) [M-Br]⁺; 85 (4) [M-Br-CN]⁺; 76 (30) [M-Br-Cl]⁺; 50 (25) [M-Br-Cl-CN]⁺.

Die Identität dieser Verbindung konnte auch durch Vergleich mit in der Literatur^[242] verfügbaren Spektren überprüft werden.

9.2.13 Synthese von 2.5-Dibrompyridin (5-Br)^[157]

Die Synthese wurde genau so durchgeführt, wie oben beschrieben, unter Verwendung folgender Chemikalien:

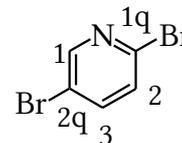
- 2-Amino-5-brompyridin (9.41 g, 54.4 mmol),
- konzentrierte Bromwasserstoffsäure (70 mL),
- Natriumnitrit (3.83 g, 55.5 mmol), gelöst in Wasser (51 mL)
- Natriumhydroxid (13.0 g, 340 mmol), gelöst in Wasser (35 mL)

Es wurde ein farbloser Feststoff (7.73 g, 32.6 mmol, 60 %) als Produkt erhalten.

Summenformel: C₅H₃Br₂N

Molekulargewicht: 236.89 g/mol

R_f-Wert: 0.26 (Kieselgel, DCM:PE 1:2, UV (243 nm))



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, r.t.), δ [ppm]: 8.01 (m, 1H, H-1), 6.59-6.56 (m, 1H, H-3), 6.48-6.46 (m, 1H, H-2).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, r.t.), δ [ppm]: 151.5 (C-1), 141.0 (C-1q), 140.8 (C-3), 129.6 (C-2), 120.2 (C-2q)

MS (EI): m/z (%): 237 (65) [M+H]⁺; 209 (5) [M-HCN]⁺; 156 (50) [M-Br]⁺; 129 (10) [M-Br-HCN]⁺; 104 (10) [M-Br-HCN-C₂H₂]⁺; 76 (80) [M-2Br]⁺; 50 (80) [M-2Br-HCN]⁺.

Die Identität dieser Verbindung konnte auch durch Vergleich mit in der Literatur^[243] verfügbaren Spektren überprüft werden.

9.2.14 Synthese von 2-Chlor-5-pyridincarbaldehyd (6-Cl)^[166]

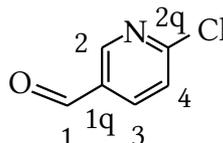
Eine Lösung von 5-Brom-2-Chlorpyridinpyridin (2.81 g, 14.6 mmol) in Diethylether (160 mL) wurde auf -60 °C gekühlt und dann tropfenweise mit einer 1.6 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan (9.59 mL, 15.3 mmol) versetzt, wobei die Temperatur zwischen -50 und -60 °C gehalten wurde. Bei dieser Temperatur wurde danach eine Stunde gerührt, anschließend erfolgte, weiterhin unter Kühlung auf -80 °C, die tropfenweise Zugabe von Dimethylformamid (1.26 mL 1.33 g, 18.1 mmol). Nachdem anschließend eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt wurde, erwärmte die Mischung auf Raumtemperatur, wurde nach Rühren über Nacht mit 1 molarer Salzsäurelösung (31 mL) versetzt und danach drei mal mit jeweils 40 mL Diethylether extrahiert. Nach Trocknung des etherischen Extraktes über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem

Druck erfolgte die Reinigung mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Petrol-ether:Ethylacetat 1:1).

Es wurde ein farbloser Feststoff (7.73 g, 32.6 mmol, 60 %) als Produkt erhalten.

Summenformel: C₆H₄ClNO

Molekulargewicht: 141.56 g/mol



R_f-Wert: 0.33 (Kieselgel, EE:PE 1:1, UV (243 nm))

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, r.t.), δ [ppm]: 10.10 (s, 1H, H-1), 8.87-8.86 (m, 1H, H-2), 8.16-8.12 (m, 1H, H-3), 7.53-7.50 (m, 1H, H-4).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, r.t.), δ [ppm]: 189.4 (C-1), 157.1 (C-2q), 152.6 (C-2), 138.1 (C-3), 130.5 (C-1q), 125.3 (C-4).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3042 (w), 2872 (w), 1702 (s), 1590 (m), 1460 (m), 1354 (m), 1111 (m), 841 (m), 541 (w), 492 (w).

Die Identität dieser Verbindung konnte auch durch Vergleich mit in der Literatur^[244] verfügbaren Spektren überprüft werden.

9.2.15 Synthese von 2-Brom-5-pyridincarbaldehyd (6-Br) ^[166]

2,5-Dibrompyridin (**5-Br**) (11.2 g, 47.4 mmol) wurde in Diethylether (500 mL) gelöst. Nachdem auf -100 °C gekühlt worden war, erfolgte die tropfenweise Zugabe einer 1.6 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan (31.6 mL, 50.5 mmol). Hierbei und auch für das einstündige Rühren anschließend wurde die Temperatur zwischen -100 °C und -80 °C gehalten. Es folgte die tropfenweise Zugabe von Dimethylformamid (7.07 g

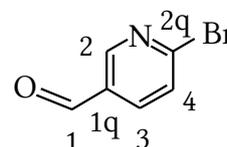
4.31 mL 55.7 mmol) sowie anschließend erneut einstündiges Rühren, ebenfalls bei einer Temperatur zwischen $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nach Rühren über Nacht wurde mit 1 molarer Salzsäurelösung (108 mL) versetzt und danach drei mal mit jeweils 100 mL Diethylether extrahiert. Nach Trocknung des etherischen Extraktes über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck erfolgte die Reinigung mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Petrol-ether:Ethylacetat4:1).

Es wurde ein farbloser Feststoff (6.90 g, 37 mmol, 78 %) als Produkt erhalten.

Summenformel: $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrNO}$

Molekulargewicht: 186.01 g/mol



R_f-Wert: 0.25 (Kieselgel, EE:PE 1:4, UV (243 nm))

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3 , r.t.), δ [ppm]: 10.09 (s, 1H, H-1), 8.83-8.82 (m, 1H, H-2), 8.12-8.01 (m, 1H, H-3), 7.70-7.67 (m, 1H, H-4).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl_3 , r.t.), δ [ppm]: 189.4 (C-1), 152.5 (C-2), 148.3 (C-2q), 137.5 (C-3), 130.6 (C-1q), 129.0 (C-4).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2925 (s), 2854 (m), 1697 (s), 1579 (s), 1455 (m), 1349 (m), 1208 (m), 1087 (s), 1019 (m), 830 (s), 479 (m), 411 (m).

Die Identität dieser Verbindung konnte auch durch Vergleich mit in der Literatur^[166] verfügbaren Spektren überprüft werden.

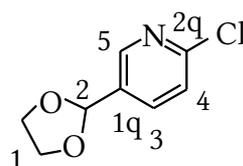
9.2.16 Synthese von 2-Chlor-5-(1,3-dioxolan-2-yl)pyridin (7a-Cl) ^[169]

2-Chlor-5-pyridincarbaldehyd (**6-Cl**) (3.20 g, 22.6 mmol), Ethylenglycol (3.20 mL 3.55 g, 57.2 mmol) und p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (2.63 g, 15.3 mmol) wurden in Dichlormethan (40 mL) gelöst und unter Rückfluss erhitzt. Das Dichlormethan wurde nach zehn Stunden durch Destillation entfernt und durch neues Dichlormethan (40 mL) ersetzt. Dieser Vorgang wurde, jeweils nach drei Stunden Erhitzen unter Rückfluss, wobei ein Teil des kondensierten Lösungsmittels zurückgehalten wurde, zweimal wiederholt. Danach wurde, nachdem wieder in Dichlormethan aufgenommen worden war, mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck erfolgte die Reinigung mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Petrolether:Ethylacetat 2:1).

Es wurde eine farblose Flüssigkeit (2.73 g, 14.7 mmol, 65 %) als Produkt erhalten.

Summenformel: C₈H₈ClNO₂

Molekulargewicht: 185.61 g/mol



7a-Cl

R_f-Wert: 0.34 (Kieselgel, EE:PE 1:2, UV (243 nm))

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, r.t.): δ [ppm] = 8.50 (m, 1H, H-5), 7.79-7.75 (m, 1 H, H-3), 7.37-7.34 (m, 1 H, H-4), 5.85 (s, 1 H, H-2), 4.16-4.03 (m, 4 H, H-1).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, r.t.), δ [ppm]: 152.1 (C-2q), 148.3 (C-5), 137.2 (C-3), 132.8 (C-1q), 124.0 (C-4), 101.2 (C-2), 65.4 (C-1).

Die Identität dieser Verbindung konnte auch durch Vergleich mit in der Literatur^[245] verfügbaren Spektren überprüft werden.

9.2.17 Synthese von 2-Brom-5-(1,3-dioxolan-2-yl)pyridin (7a-Br)

Es wurde analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift vorgegangen unter Verwendung der folgenden Chemikalien:

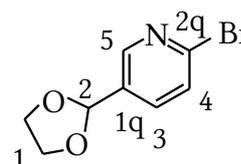
- 2-Brom-5-pyridincarbaldehyd (**6-Br**) (4.33 g, 23.3 mmol),
- Ethylenglycol (3.26 mL 3.62 g, 58.3 mmol),
- p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (2.98 g, 17.3 mmol)

Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan in identischer Menge, wie oben angegeben verwendet.

Es wurde eine farblose Flüssigkeit (4.12 g, 17.9 mmol, 77 %) als Produkt erhalten.

Summenformel: C₈H₈BrNO₂

Molekulargewicht: 230.06 g/mol



7a-Br

R_f-Wert: 0.38 (SiO₂, PE/EE = 9:2 UV (243 nm))

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, r.t.): δ [ppm] = 8.46 (m, 1H, H-5), 7.66-7.63 (m, 1 H, H-3), 7.51-7.48 (m, 1 H, H-4), 5.82 (s, 1 H, H-2), 4.13-4.01 (m, 4 H, H-1).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, r.t.), δ [ppm]: 148.8 (C-5), 142.9 (C-2q), 136.8 (C-3), 133.1 (C-1q), 127.9 (C-4), 101.2 (C-2), 65.4 (C-1).

MS (EI): m/z (%): 228 (26), 230 (26) [M]⁺; 204 (10), 202 (10) [M-C₂H₄+2H]⁺; 186 (27), 184 (26) [M-C₂H₄-O]⁺; 172 (3) 170 (3) [M-C₂H₄-O₂]⁺; 159 (25) 157 (26) [M-C₂H₄-O₂-CH]⁺; 150 (24) [M-Br]⁺; 120 (20) [M-Br-CH₂-O]⁺; 106 (10) [M-Br-C₂H₄-O]⁺; 90 (24) [M-Br-C₂H₄-O₂]⁺; 78 (54) [C₅H₃N]⁺. 73 (100) [C₃H₅O₂]⁺.

Die Identität dieser Verbindung konnte auch durch Vergleich mit in der Literatur^[246] ver-

fügbaren Spektren überprüft werden.

9.2.18 Synthese von 2-Phenylpyridinen durch eisenkatalysierte Kreuzkupplung^[180]

Mechanisch angeraute Magnesiumspäne (0.401 g, 16.5 mmol) wurden mit Tetrahydrofuran (12 mL) sowie mit 4-Brom-N,N-Diethylanilin (**2a-Br**) (3.72 g, 16.3 mmol) versetzt. Durch Erhitzen zum Sieden und Einwirkung von Ultraschall konnte die Reaktion gestartet werden. Nachdem die Reaktionsmischung aufgehört hatte zu sieden, wurde noch für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Diese Mischung wurde nach Abkühlung auf Raumtemperatur schnell zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 2-Chlorpyridin (0.815 g, 0.674 mL, 7.18 mmol) und Tris(Acetylacetonato)-Eisen(III) (125 mg, 0.354 mmol) in Tetrahydrofuran (39 mL) gegeben, die dann 30 Minuten bei 0 °C rührte.

Nachdem anschließend eine Lösung von Natriumchlorid in Wasser zugegeben worden war, wurde mit Diethylether verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase drei mal mit je 40 mL Diethylether extrahiert.

Die etherischen Phasen wurden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erfolgte die Isolierung des Reaktionsproduktes mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, PE:EE 10:1 + 1 % Triethylamin).

Es wurde ein hellgelber Feststoff (0.318 g, 1.41 mmol, 20 %) als Produkt erhalten.

Summenformel: C₁₅H₁₈N₂

Molekulargewicht: 226.32 g/mol

¹H-NMR und ¹³C-NMR-Spektrum dieser Verbindung waren identisch mit denjenigen Spektren, die bei der Synthese über die nickelkatalysierte Kupplung dieser Verbindung erhalten und auch bereits veröffentlicht wurden.^[190] Die Analytik hierzu befindet sich in den frei verfügbaren „Supporting informations“ zu dieser Veröffentlichung.

9.2.19 Synthese von 2-Brom-5-(methoxycarbonyl)-pyridin (7c-Br) ^[172]

2-Brom-5-pyridincarbaldehyd (**6-Br**) (2.54 g, 13.6 mmol) wurde in Methanol (41.2 mL) und Pyridin (1.07 g, 1.09 mL 13.5 mmol) gelöst und N-Bromsuccinimid (2.43 g, 13.6 mmol) wurde in in kleinen Portionen über einen Zeitraum von drei Stunden dazu gegeben. Nachdem noch 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt worden war, erfolgte die Entfernung des Methanols unter vermindertem Druck. Der Rückstand wurde in Wasser (40 mL) aufgenommen und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknung über Natriumsulfat und anschließender Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erfolgte die Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether:Diethylether 9:1).

Es wurde ein farbloser Feststoff (1.91 g, 8.84 mmol, 65 %) als Produkt erhalten.

Summenformel: C₇H₆NO₂

Molekulargewicht: 216.03 g/mol

Die Synthese dieser Verbindung ist bereits veröffentlicht worden und die Angaben zur Analytik sind in den „Supporting informations“ detailliert wiedergegeben.^[190]

9.2.20 Synthese von 2-Bom-5-(1,1-Dicyanoethenyl)pyridin (7d-Br) ^[173]

2-Brom-5-pyridincarbaldehyd (**6-Br**) (1.00 g, 5.38 mmol) wurde 30 Minuten mit dem Saft einer frisch gepressten Zitrone (0.5 mL) und Malonsäuredinitril (0.355 g, 5.38 mmol) gerührt. Es wurde danach mit Ethanol extrahiert. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus Ethanol.

Es wurde ein farbloser Feststoff (0.680 g, 2.91 mmol, 54 %) als Produkt erhalten.

Summenformel: C₉H₄BrN₃

Molekulargewicht: 234.06 g/mol

Die Synthese dieser Verbindung ist bereits veröffentlicht worden und die Angaben zur Analytik sind in den „Supporting informations“ detailliert wiedergegeben.^[190]

9.2.21 Synthese von Dibrom-(2,2'-bipyridin)nickel(II)^[189]

Eine Suspension von wasserfreiem Nickelbromid (5.56 25.5 mmol) in Ethanol 50 mL wurde bei einer Temperatur von 50 °C tropfenweise mit einer Lösung von Bipyridin (3.19 g, 20.4 mmol) in Ethanol (25 mL) versetzt und über Nacht bei 50 °C gerührt, wobei ein grüner Niederschlag aufgetreten ist.

Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene grüne Feststoff, der, da das Bipyridin im Unterschuss verwendet worden war, auch noch immer unumgesetztes Nickelbromid enthielt, wurde nach Trocknung im Vakuum ohne Aufarbeitung für die elektrochemische Kreuzkupplungsreaktion verwendet.

In einer anderen Synthese wurde der Niederschlag, der nach Rühren über Nacht bei 50 °C erhalten wurde durch Filtration abgetrennt und aus Ethanol umkristallisiert. Es erfolgte nach der Trocknung im Vakuum eine Charakterisierung durch Massenspektrometrie.^[247]

9.2.22 Synthese von 2-Phenylpyridinen durch elektrochemische Kreuzkupplungsreaktion mit Nickel-Katalysator^[190]

Dibrom-(2,2'-bipyridin)nickel(II), (0.5 mmol) Manganpulver 11.5 mmol, Dimethylformamid (8.0 mL), Phenylhalogenid (**2**) (5.0 mmol) und Pyridylhalogenid (**7** oder 2-Chlorpyridin) (6.8 mmol) wurden zusammen gegeben. Zuletzt erfolgte die Zugabe von Trifluoressigsäure (0.10 mL) und es wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Die Reaktionsmischung wurde anschließend tropfenweise in eine gesättigte Lösung von Ammoniumchlorid (46 mL) gegeben und nachdem keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war, wurde mit Diethylether extrahiert. Der Extrakt wurde über Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Diethylethers unter vermindertem Druck erfolgte die Isolierung des Reaktionsproduktes mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, PE:EE 10:1 + 1 % Triethylamin).

Es wurden folgende Produkte als farblos oder schwach gelber Feststoff erhalten:

- 2-(4-N,N-Diethylaminophen-1-yl)-pyridin (**PPY01**)

Summenformel: C₁₅H₁₈N₂, **Molekulargewicht:** 226.32 g/mol, **Ausbeute:** 56 %.

Edukte: **2a-Br** und 2-Chlorpyridin

Diese Synthese wurde mit dem durch Umkristallisation gereinigten Nickelkatalysator durchgeführt sowie ein weiteres mal auch mit dem ungereinigten Katalysator. Die Ausbeute war in beiden Synthesen gleich. Die einzusetzende Menge an Katalysator wurde immer mit der molaren Masse des reinen Dibrom-(2,2'-bipyridin)nickel(II) berechnet.

- 1-(Pyrrolidin-1-yl)-4-(pyridyl-2-yl)-benzol (**PPY02**)

Summenformel: C₁₅H₁₆N₂, **Molekulargewicht:** 224.30 g/mol, **Ausbeute:** 56 %.

Edukte: **2b-Br** und 2-Chlorpyridin

- 1-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)-4-(pyridyl-2-yl)-benzol (**PPY03**)

Summenformel: C₂₀H₂₆N₂, **Molekulargewicht:** 294.43 g/mol, **Ausbeute:** 44 %.

Edukte: **2c-Br** und 2-Chlorpyridin

- 2-(4-N,N-Diethylaminophen-1-yl)-5-methylpyridin (**PPY04**)

Summenformel: C₁₆H₂₀N₂, **Molekulargewicht:** 240.34 g/mol, **Ausbeute:** 42 %.

Edukte: **2a-Br** und 5-Methyl-2-Chlorpyridin

- 2-(4-N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)aminophen-1-yl)-pyridin (PPY05)

Summenformel: C₁₅H₁₈N₂O, **Molekulargewicht:** 242.32 g/mol, **Ausbeute:** 39 %.

Edukte: **2d-Br** und 2-Chlorpyridin

- 2-(4-N,N-Diethylaminophen-1-yl)-5-(1,3-dioxolan-2-yl)-pyridin (PPY06)

Summenformel: C₁₈H₂₂N₂O₂, **Molekulargewicht:** 298.38 g/mol, **Ausbeute:** 56 %.

Edukte: **2a-I** und **7a-Br**.

Diese Synthese wurde auch mit **7a-Cl** als Edukt durchgeführt. Hierbei wurde eine Ausbeute von 14 % erreicht.

- 2-(4-N,N-Diethylaminophen-1-yl)-5-(carboxymethyl)-pyridin (PPY07)

Summenformel: C₁₇H₂₀N₂O₂, **Molekulargewicht:** 284.35 g/mol, **Ausbeute:** 64 %.

Edukte: **2a-I** und **7c-Br**.

- 2-(4-N,N-Diethylaminophen-1-yl)-5-carboxypyridin (PPY08)

Summenformel: C₉H₄BrN₃, **Molekulargewicht:** 270.33 g/mol, **Ausbeute:** 12 %.

Edukte: **2a-I** und 6-Brompyridin-3-Carbonsäure.

- 2-(4-N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)aminophen-1-yl)-5-(1,3-Dioxan-5,5-dimethyl-2-yl)pyridin (PPY09)

Summenformel: C₂₁H₂₈N₂O₃, **Molekulargewicht:** 356.46 g/mol, **Ausbeute:** 62 %.

Edukte: **2d-I** und **7b-Br**.

- (S)-1-(2-(Methoxymethyl)pyrrolidin-1-yl)-4-(5-(1,3-dioxolan-2-yl)pyridin-2-yl)-benzol (PPY10)

Summenformel: C₂₀H₂₄N₂O₃, **Molekulargewicht:** 340.42 g/mol, **Ausbeute:** 51 %.

Edukte: **2e-I** und **7a-Br**.

Die Angaben zur Analytik der hergestellten 2-Phenylpyridine sind in den „Supporting informations“ zur Veröffentlichung, in der die Synthesen bereits präsentiert wurden, wiedergegeben.^[190]

Das gemessene IR-Spektrum von **PPY06** ist, zusammen mit dem berechneten Spektrum, auch im Anhang dieser Arbeit wiedergegeben.

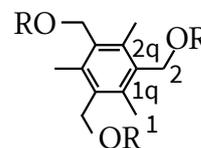
9.2.23 Synthese von **N,N',N''-(((2,4,6-trimethylbenzol-1,3,5-triyl)tris(methylen))tris(oxy))tris(ethan-2,1-diyl))tris(4-(5-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)pyridin-2-yl)-N-ethylanilin) ((PPY09)₃D2)** ^[197]

2-(4-N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)aminophen-1-yl)-5-(1,3-Dioxan-5,5-dimethyl-2-yl)pyridin (**PPY09**) (705 mg, 1.98 mmol) wurde in Tetrahydrofuran gelöst und unter Kühlung auf 0 °C und Rühren erfolgte die langsame Zugabe von Natriumhydrid (47.4 mg, 1.98 mmol) in kleinen Portionen. Nachdem anschließend 30 Minuten gerührt worden war, wurde 1,3,5-Tris(brommethyl)-2,4,6-trimethylbenzol (263 mg 0.596 mmol) und Tetrabutylammoniumiodid (73.1 mg, 0.198 mmol) zugegeben und nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

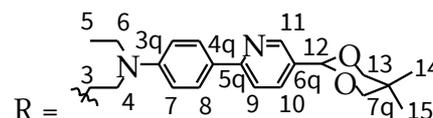
Nach Filtration und Einengen des Filtrats unter vermindertem Druck folgte die Reinigung durch Säulenchromatographie (Kieselgel, PE:EE 1:1 + 1 % Triethylamin).

Es wurde ein schwach gelber Feststoff (390 mg, 0.318 mmol, 56 %) als Produkt erhalten.

Summenformel: C₇₅H₉₆N₆O₉



Molekulargewicht: 1225,63 g/mol



Rf-Wert: 0.40 (SiO₂, PE/EE = 1:1 UV (243 nm))

(ppy09)₃D2

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, r.t.): δ [ppm] = 8.62 (m, 3H, H-11), 7.92-7.90 (m, 6H, H-8),

7.80-7.78 (m, 3H, H-10), 7.66-7.64 (m, 3H, H-9), 6.76-6.73 (m, 6H, H-7) 5.43 (s, 3H, H-12), 4.56 (s, 6H, H-2), 3.74 (d, 6H, H-13 $^2J_{H-13} = 11$ Hz), 3.71 (t, 6H, H-4 $^3J_{H-4/H-3} = 5.9$ Hz), 3.67 (d, 6H, H-13 $^2J_{H-13} = 11$ Hz), 3.54 (t, 6H, H-3 $^3J_{H-3/H-4} = 5.9$ Hz), 3.54 (t, 6H, H-6 $^3J_{H-6/H-5} = 7.0$ Hz), 2.39 (s, 9H, H-1), 1.28 (s, 9H, H-14), 1.15 (t, 9H, H-5 $^3J_{H-5/H-6} = 7.1$ Hz), 0.80 (s, 9H, H-15).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , r.t.), δ [ppm]: 157.0 (C-11), 149.0 (C-5q), 138.3 (C-2q), 134.9 (C-10), 131.1 (C-1q), 128.4 (C-8), 118.7 (C-9), 112.0 (C-7), 100.3 (C-12), 77.83 (C-13), 68.30 (C-3, C-2), 50.46 (C-4), 45.75 (C-6), 29.83 (C-7q), 23.19 (C-14), 22.03 (C-15), 15.93 (C-1), 12.43 (C-5).

HRMS (ESI): $m/z = 409.264$ ($[\text{M}+3\text{H}]^{3+}$), berechnet 409.249, 613.428 ($[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$), berechnet 613.369, 1225.808 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), berechnet 1225.731.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3329 (w), 2952 (m), 2930 (m), 2850 (m), 1599 (s), 1524 (m), 1480 (m), 1395 (m), 1356 (m), 1268 (m), 1194 (m), 1103 (s), 1019 (m), 816 (m).

Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{75}\text{H}_{96}\text{N}_6\text{O}_9$

berechnet: C 73.50, H 7.90, N 6.86

gefunden: C 72.87, H 8.22, N 7.18

9.2.24 Synthese von Di- μ -chlorotetrakis[1-(Pyrrolidin-1-yl)-4-(pyridyl-2-yl)-benzol]diiridium(III) (IrdCM02) ^[69]

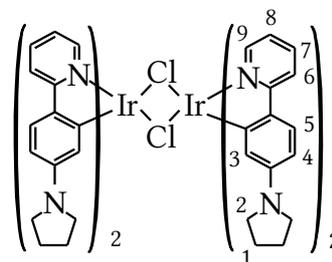
Eine Mischung von Iridiumtrichlorid Trihydrat (270 mg, 0.766 mmol), Wasser (3 mL) und Ethoxyethanol (12 mL) wurde mit 1-(Pyrrolidin-1-yl)-4-(pyridyl-2-yl)-benzol (PPY02) (338 mg, 1.51 mmol) versetzt und bei einer Temperatur von 120 °C 24 Stunden gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte die Abtrennung der ungelösten Bestandteile durch Filtration, der Rückstand wurde anschließend noch mit Methanol, Diethylether und Hexan extrahiert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck erfolgte die Reinigung durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlorme-

than:Methanol 10:1).

Es wurde ein gelber Feststoff (100 mg, 0.0742 mmol, 19 %) isoliert.

Summenformel: $C_{60}H_{60}Cl_2Ir_2N_8$,

Molekulargewicht: 1348.53 g/mol,



IrdCM02

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , r.t.): δ [ppm] = 9.81 (m, 4H, H-9), 7.58-7.52 (m, 8H, H-7, H-8), 7.30-7.28 (m, 4H, H-6), 6.54 (m, 4H, H-5), 6.00 (m, 4H, H-4) 5.16 (m, 4H, H-3), 2.93-2.91 (m, 16H, H-2), 1.76-1.75 (m, 16H, H-1).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3069 (w), 2965 (w), 2880 (w), 2035 (w), 1607 (m), 1584 (s), 1465 (m), 1432 (m), 1370 (m), 1233 (w), 1162 (w), 1063 (w), 1031 (w), 800 (m).

HRMS (ESI): $m/z = 637.2046$ ($[\text{M-IrCl}_2(\text{PPY02})_2]^+$), berechnet: 639.2030

Elementaranalyse [%]: $C_{60}H_{60}Cl_2Ir_2N_8$,

berechnet: C 53.44, H 4.48, N 8.31

gefunden: C 52.85, H 4.62, N 7.94

9.2.25 Synthese von Di- μ -chlorotetrakis[2-(4-N,N-Diethylaminophen-1-yl)-pyridin]diiridium(III) (IrdCM01)

Tetramethylpiperidin (60 mg, 72 μL , 0.43 mmol) wurde zu einer 0.67 molaren Lösung von Isopropylmagnesiumchlorid Lithiumchlorid Komplex in Tetrahydrofuran (0.67 mL, 0.45 mmol) gegeben und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. ^[202] Diese Lösung wurde dann tropfenweise zu einer Lösung von 2-(4-N,N-Diethylaminophen-1-yl)-pyridin (**PPY01**) (0.19 g, 0.85 mmol) in Tetrahydrofuran (4 mL) gegeben. Es wurde 24 Stun-

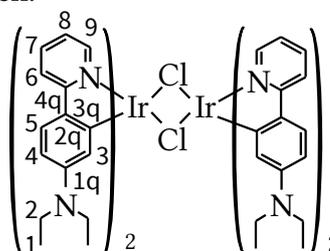
den bei Raumtemperatur gerührt.

Diese Lösung wiederum wurde bei 55 °C zu einer Suspension von Iridium (III)-Chlorid-Trihydrat (50 mg, 0.14 mmol), in Tetrahydrofuran (1 mL) gegeben und 24 Stunden bei 55 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde danach im Vakuum zur Trockne eingengt und es wurde 10 Stunden, weiterhin im Vakuum bei höchstens 120 °C sublimiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der nicht sublimierte Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und nach Entfernen des Dichlormethans unter vermindertem Druck durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid mit 10 % H₂O, Dichlormethan:Methanol 90:1) aufgearbeitet.

Es wurde ein gelber Feststoff (45 mg, 0.034 mmol, 48 %) erhalten.

Summenformel: C₆₀H₆₈Cl₂Ir₂N₈,

Molekulargewicht: 1356.59 g/mol,



IrdCM01

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, r.t.): δ [ppm] = 9.29-9.27 (m, 4H, H-9), 7.65-7.55 (m, 8H, H-8, H-6), 7.35-7.32 (m, 4H, H-5), 6.63-6.58 (m, 4H, H-7), 6.21-6.18 (m, 4H, H-4) 5.13 (m, 4H, H-3), 3.05-2.98 (q, 16H, H-2, ³J_{H-2/H-1} = 7.1 Hz), 0.88-0.84 (t, 24H, H-1, ³J_{H-1/H-2} = 7.0 Hz).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, r.t.), δ [ppm]: 169.0 (C-4q), 151.8 (C-9), 148.4 (C-2q), 147.5 (C-1q), 136.1 (C-7), 131.1 (C-3q), 125.4 (C-5), 125.4 (C-5), 119.5 (C-8), 116.9 (C-6), 112.6 (C-3), 105.1 (C-4), 44.75 (C-2), 13.05 (C-1).

HRMS (ESI): m/z = 643.2418 ([M-IrCl₂(PPY01)₂]⁺), berechnet: 643.2413

Elementaranalyse [%]: C₆₀H₆₈Cl₂Ir₂N₈,

berechnet: C 53.12, H 5.05, N 8.26

gefunden: C 53.34, H 5.17, N 8.17

9.2.26 Synthese von Di- μ -chlorotetrakis[2-(4-N,N-Diethylaminophen-1-yl)-pyridin]dirhodium(III) (RhdCM01)

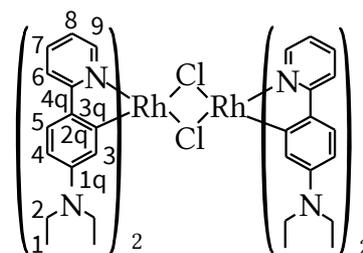
Es wurde analog zu der oben beschriebenen Synthesevorschrift vorgegangen unter Verwendung Rhodium(III)-Chlorid-Trihydrat (37 mg, 0.14 mmol), in Tetrahydrofuran (1 mL) Ansonsten wurden die gleichen Chemikalien in gleichen Mengen eingesetzt und unter gleichen Bedingungen umgesetzt.

Es wurde ein gelber Feststoff (36 mg) erhalten.

Da sowohl im $^1\text{H-NMR}$, als auch $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum noch Signale des freien 2-Phenylpyridins erkennbar sind, wurde das Produkt nicht vollkommen sauber erhalten und es kann deshalb keine Angabe der Ausbeute erfolgen.

Summenformel: $\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{Cl}_2\text{Rh}_2\text{N}_8$,

Molekulargewicht: 1177.95 g/mol,



RhdCM01

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , r.t.): δ [ppm] = 9.26-9.24 (m, 4H, H-9), 7.70-7.62 (m, 8H, H-8, H-6), 7.42-7.40 (m, 4H, H-5), 6.64-6.60 (m, 4H, H-7), 6.25-6.21 (m, 4H, H-4) 5.21 (m, 4H, H-3), 3.06-2.99 (q, 16H, H-2, $^3J_{\text{H-2/H-1}} = 7.1$ Hz), 0.90-0.85 (t, 24H, H-1, $^3J_{\text{H-1/H-2}} = 7.0$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , r.t.), δ [ppm]: 169.0 (d, C-2q $^2J_{\text{C-2q/Rh}} = 36.4$ Hz), 166.1 (C-4q), 152.5 (C-9), 148.1 (C-1q), 136.2 (C-7), 131.5 (C-3q), 124.9 (C-5), 119.5 (C-8), 117.1 (C-6), 114.2 (C-3), 106.1 (C4), 44.81 (C-2), 13.05 (C-1).

HRMS (ESI): $m/z = 553.1846$ ($[\text{M-RhCl}_2(\text{PPY01})_2]^+$), berechnet: 553.1838.

Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{Cl}_2\text{Rh}_2\text{N}_8$,

berechnet: C 61.18, H 5.82, N 9.51

gefunden: C 62.00, H 6.00, N 9.50

9.2.27 Synthese von Di- μ -chlorotetrakis[2-(4-N,N-Diethylaminophen-1-yl)-5-(1,3-dioxolan-2-yl)-pyridin]dirhodium(III) (RhdCM06)

Es wurde wie in der vorher beschriebenen Synthese vorgegangen, unter Verwendung folgender Chemikalien:

- Tetramethylpiperidin (0.48 g, 0.57 mL, 3.4 mmol),
- 0.67 molare Lösung von Isopropylmagnesiumchlorid Lithiumchlorid Komplex in Tetrahydrofuran (5 mL, 3.3 mmol),
- 2-(4-N,N-Diethylaminophen-1-yl)-5-(1,3-dioxolan-2-yl)-pyridin (PPY06) (2.0 g, 3.3 mmol) in Tetrahydrofuran (31 mL),
- Rhodium(III)-Chlorid-Trihydrat (0.29 g, 1.1 mmol), in Tetrahydrofuran (7 mL) mit Molsieb (3 Å)

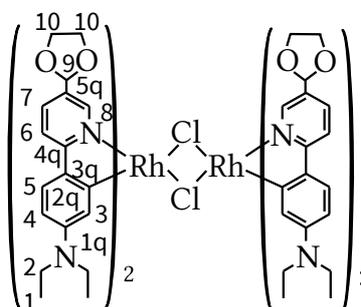
Zusätzlich zur säulenchromatographischen Aufarbeitung, durch die eine vollständige Trennung von Produkt und nicht umgesetztem 2-Phenylpyridin nicht möglich war, erfolgte noch Umkristallisation aus Dichlormethan, die das saubere Produkt lieferte.

Es wurde ein gelber Feststoff (0.22 g, 0.15 mmol 27 %) als Produkt erhalten.

als Produkt erhalten.

Summenformel: $C_{72}H_{84}Cl_2Rh_2N_8O_8$,

Molekulargewicht: 1466.20 g/mol,



RhdCM06

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2 , r.t.): δ [ppm] = 9.33 (m, 4H, H-8), 7.75-7.72 (m, 4H, H-7), 7.62-7.59 (m, 4H, H-6) 7.41-7.38 (m, 4H, H-5), 6.23-6.19 (m, 4H, H-4), 5.27 (s, 4H, H-9) 5.12

(m, 4H, H-3), 3.99-3.82 (m, 16H, H-10), 3.06-2.97 (q, 16H, H-2, $^3J_{H-2/H-1} = 7.2$ Hz), 0.87-0.82 (t, 24H, H-1, $^3J_{H-1/H-2} = 7.0$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_2Cl_2 , r.t.), δ [ppm]: 169.3 (d, C-2q $^2J_{C-2q/Rh} = 36.5$ Hz), 166.7 (C-4q), 150.7 (C-8), 148.3 (C-1q), 134.8 (C-7), 131.1 (C-3q), 129.8 (C-5q), 125.3 (C-5), 116.6 (C-6), 114.1 (C-3), 106.0 (C4), 102.2 (C-9), 65.67 (C-10), 44.73 (C-2), 13.05 (C-1).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3066 (w), 2969 (m), 2884 (m), 1583 (s), 1480 (s), 1350 (s), 1261 (s), 1090 (m), 1015 (s), 828 (w).

FIR (Polyethylen-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 548 (w), 431 (w), 384 (w), 297 (w), 215 (m).

Raman-Schwingungsspektrum (785 nm, 25 mW): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1490 (s), 1396 (m), 1358 (m), 1325 (s), 1263 (m), 1240 (m), 1158 (m), 1133 (m), 1077 (w), 1044 (w), 914 (w), 803 (w), 772 (w), 660 (w).

HRMS (ESI): $m/z = 697.231$ ($[\text{M-RhCl}_2(\text{PPY06})_2]^+$), berechnet: 697.226; 995.428 ($[\text{Rh}(\text{PPY06})_3+\text{H}]^+$) berechnet: 995.394; 1039.458 ($[\text{Rh}(\text{PPY06})_3+2\text{Na-H}]^+$), berechnet: 1039.358.

Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{72}\text{H}_{84}\text{Cl}_2\text{Rh}_2\text{N}_8\text{O}_8$,

berechnet: C 58.98, H 5.77, N 7.64

gefunden: C 59.00 H 5.83, N 7.72

9.2.28 Synthese von Di- μ -chlorotetrakis[2-(4-N,N-Diethylaminophen-1-yl)-5-(1,3-dioxolan-2-yl)-pyridin]diiridium(III) (IrdCM06)

Es wurde wie in der vorher beschriebenen Synthese vorgegangen, unter Verwendung folgender Chemikalien:

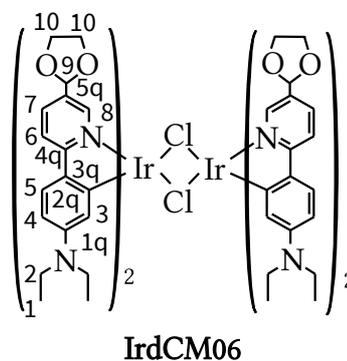
- Tetramethylpiperidin (60 mg, 72 μ L, 0.43 mmol)
- 0.39 molare Lösung von Isopropylmagnesiumchlorid Lithiumchlorid Komplex in Tetrahydrofuran (1.1 mL, 0.45 mmol),
- 2-(4-N,N-Diethylaminophen-1-yl)-5-(1,3-dioxolan-2-yl)-pyridin (**PPY06**) (0.25 g, 0.85 mmol) in Tetrahydrofuran (2 mL),
- Iridium(III)-Chlorid-Trihydrat (50 mg, 0.14 mmol), in Tetrahydrofuran (1 mL) mit Molsieb (3 Å)

Zusätzlich zur säulenchromatographischen Aufarbeitung, durch die eine vollständige Trennung von Produkt und unumgesetztem 2-Phenylpyridin nicht möglich war, erfolgte auch in diesem Fall Umkristallisation aus Dichlormethan, die das saubere Produkt lieferte.

Es wurde ein orangefarbener Feststoff (20 mg, 0.012 mmol, 17 %) als Produkt erhalten.

Summenformel: $C_{72}H_{84}Cl_2Ir_2N_8O_8$.

Molekulargewicht: 1644.82 g/mol.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , r.t.): δ [ppm] = 9.37 (m, 4H, H-8), 7.67-7.59 (m, 8H, H-6, H-7), 7.35-7.33 (m, 4H, H-5), 6.20-6.16 (m, 4H, H-4), 5.31 (s, 4H, H-9) 5.05 (m, 4H, H-3), 4.01-3.82 (m, 16H, H-10), 3.06-2.98 (q, 16H, H-2, $^3J_{\text{H-2/H-1}} = 7.1$ Hz), 0.87-0.82 (m, 24H, H-1, $^3J_{\text{H-1/H-2}} = 7.0$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , r.t.), δ [ppm]: 169.6 (C-4q), 150.0 (C-8), 148.7 (C-2q), 148.0 (C-1q), 134.7 (C-7), 131.0 (C-3q), 129.6 (C-5q), 125.8 (C-5), 116.3 (C-6), 112.5 (C-3), 105.1 (C-4), 102.1 (C-9), 65.62 (C-10), 44.66 (C-2), 13.06 (C-1).

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3066 (w), 2968 (m), 2884 (m), 1582 (s), 1480 (s), 1352 (s), 1264 (s), 1090 (m), 1017 (s), 830 (w).

FIR (Polyethylen-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 550 (w), 432 (w), 242 (m).

Raman-Schwingungsspektrum (785 nm, 25 mW): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1490 (s), 1394 (m), 1361 (m), 1325 (s), 1263 (m), 1240 (m), 1158 (m), 1134 (m), 1077 (w), 1047 (w), 916 (w), 804 (w), 773 (w), 662 (w).

HRMS (ESI): m/z = 412.1332 ($[\text{M}+4\text{H}]^{4+}$), berechnet: 412.385, 787.2825 ($[\text{M}-\text{IrCl}_2(\text{PPY}06)_2]^+$), berechnet: 787.284, 1645.5057 ($[\text{M}+\text{H}]^+$) berechnet: 1645.513.

Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{72}\text{H}_{84}\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{N}_8\text{O}_8$,

berechnet: C 52.58, H 5.15, N 6.81

gefunden: C 52.18 H 5.15, N 6.75

9.2.29 Synthese von Di- μ -chlorotetrakis[(S)-1-(2-(Methoxymethyl)pyrrolidin-1-yl)-4-(5-(1,3-dioxolan-2-yl)pyridin-2-yl)-benzol]-pyridin]dirhodium(III) (RhdCM10)

Es wurde wie in der vorher beschriebenen Synthese vorgegangen, unter Verwendung folgender Chemikalien:

- Tetramethylpiperidin (0.19 g, 0.23 mL, 1.4 mmol)
- 0.67 molare Lösung von Isopropylmagnesiumchlorid Lithiumchlorid Komplex in Tetrahydrofuran (2.1 mL, 1.4 mmol),
- (S)-1-(2-(Methoxymethyl)pyrrolidin-1-yl)-4-(5-(1,3-dioxolan-2-yl)pyridin-2-yl)-benzol (PPY010) (0.93 g 2.7 mmol) in Tetrahydrofuran (13 mL),
- Rhodium(III)-Chlorid-Trihydrat (0.12 g, 0.45 mmol), in Tetrahydrofuran (3.2 mL)

mit Molsieb (3 Å)

Das Rohprodukt wurde bei 55 °C 10 Stunden im Vakuum getrocknet und durch Säulen- chromatographie (Aluminiumoxid mit 10 % H₂O, Dichlormethan:Methanol 90:1) aufgearbeitet.

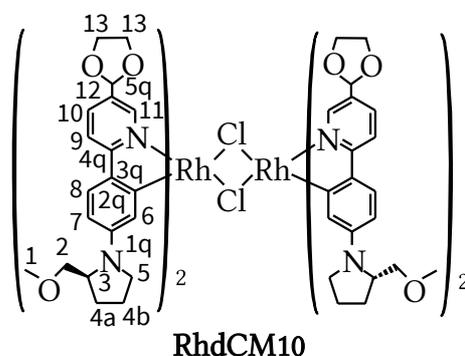
Das Produkt war ein roter Feststoff, der sich zu gleichen Teilen aus dem (Δ,Δ) und dem (Λ,Λ)-Diastereomer zusammensetzte.

Es gelang allerdings weder die Isolierung des Diastereomergemisches noch die vollständige Trennung der Diastereomere. Auch Versuche, das Produkt durch Umkristallisation aus Dichlormethan oder Ausfällung aus Dichlormethan mit Hexan zu reinigen, blieben ohne Erfolg.

Die Zuordnung der NMR-Signale erfolgte durch Vergleich mit ähnlichen in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen, zweidimensionale Spektren wurden nicht gemessen. Insbesondere die Zuordnung einiger ¹³C-NMR-Signale, die teilweise kaum über dem Hintergrundrauschen liegen, ist daher als spekulativ zu betrachten.

Summenformel: C₈₀H₉₂Cl₂Rh₂N₈O₁₂.

Molekulargewicht: 1634.35 g/mol.



¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, r.t.): δ [ppm] = 9.29 (m, 4H, H-11), 7.77-7.74 (m, 4H, H-10), 7.64-7.61 (m, 4H, H-9), 7.44-7.41 (m, 4H, H-8), 6.24-6.17 (m, 4H, H-7), 5.33, 5.29 (s, 4H, H-12), 5.06 (m, 4H, H-6), 4.01-3.81 (m, 16H, H-13), 3.58-2.84 (m, 20H, H-2, H-3, H-5), 3.20 (s, 12H, H-1), 1.83-1.75 (m, 16H, H-4).

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, r.t.), δ [ppm]: 166.6 (C-4q), 162.7 (C-2q), 150.7 (C-11), 148.1 (C-1q), 134.9 (C-10), 131.8 (C-3q), 130.2 (C-5q), 125.1 (C-8), 116.6 (C-9), 114.7 (C-6), 107.0

(C-7), 102.1 (C-12), 73.00 (C-2) 65.53 (C-13), 59.31 (C-1) 58.04 (C-3) 48.15 (C-5), 28.85 (C-4b), 23.51 (C-4a) 13.05.

HRMS (ESI): $m/z = 781.4085$ ($[M-RhCl_2(PPY10)_2]^+$), berechnet: 781.2472.

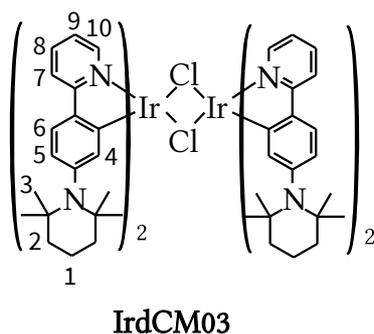
9.2.30 Versuch zur Synthese von Di- μ -chlorotetrakis[1-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)-4-(pyridyl-2-yl)-benzol]diiridium(III) (IrdCM03)

Es wurde wie in der vorher beschriebenen Synthese vorgegangen, unter Verwendung folgender Chemikalien:

- Tetramethylpiperidin (60 mg, 72 μ L, 0.42 mmol),
- 0.39 molare Lösung von Isopropylmagnesiumchlorid Lithiumchlorid Komplex in Tetrahydrofuran (1.1 mL, 0.45 mmol),
- 1-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)-4-(pyridyl-2-yl)-benzol (**PPY03**) (0.25 g, 3.3 mmol) in Tetrahydrofuran (2.5 mL),
- Iridium(III)-Chlorid-Trihydrat (50 mg, 0.14 mmol), in Tetrahydrofuran (1 mL) mit Molsieb (3 Å)

Nach Entfernen des Lösungsmittels erfolgte die Aufarbeitung durch Säulenchromatographie. Da das Produkt nach der anschließenden Durchführung der Sublimation nochmaliger säulenchromatographischer Aufarbeitung verloren ging, liegt nur das bereits im Diskussionsteil gezeigte $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, des unreinen Produktes vor. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Vergleich mit anderen in dieser Arbeit hergestellten Produkten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , r.t.): δ [ppm] = 9.36 (m, 4H, H-10), 7.84-7.82 (m, 4H, H-8), 7.72-7.69 (m, 4H, H-6), 7.41-7.39 (m, 4H, H-7), 6.76-6.75 (m, 4H, H-9) 6.50-6.48 (m, 4H, H-5) 5.77 (m, 4H, H-4), 1.60-1.52 (H-2), 1.33 (H-3) 1.06 (H-1), 0.58 (H-1).



9.2.31 Versuch zur Synthese von Tris[2-(4-N,N-Diethylaminophen-1-yl)-5-(1,3-dioxolan-2-yl)-pyridin]rhodium(III) (RhCM06)

Es wurde wie in der vorher beschriebenen Synthese vorgegangen, unter Verwendung folgender Chemikalien:

- Tetramethylpiperidin (13 mg, 16 μ L, 0.10 mmol),
- 0.67 molare Lösung von Isopropylmagnesiumchlorid Lithiumchlorid Komplex in Tetrahydrofuran (0.15 mL, 0.10 mmol),
- 2-(4-N,N-Diethylaminophen-1-yl)-5-(1,3-dioxolan-2-yl)-pyridin (**PPY06**) (60 mg, 0.20 mmol) in Tetrahydrofuran (0.7 mL)
- Di- μ -chlorotetrakis[2-(4-N,N-Diethylaminophen-1-yl)-5-(1,3-dioxolan-2-yl)-pyridin]dirhodium(III) (**RhdCM06**) (73 mg, 50 μ mol), in Tetrahydrofuran (0.5 mL)

Es wurde nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bei 100 bis 120 °C für 10 Stunden die unter diesen Bedingungen flüchtigen Verbindungen entfernt. Die Aufarbeitung des Rückstandes erfolgte durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid mit 10 % H₂O, Dichlormethan:Methanol 90:1).

Wie im Diskussionsteil besprochen, lieferte das ¹H-NMR-Spektrum einige Hinweise, dass das *tris*-cyclometallierte Produkt entstanden sein könnte. Eine weitere Reinigung und Charakterisierung des mutmaßlich gebildeten Produktes war, wohl auch wegen der geringen Größe des Ansatzes, nicht möglich.

9.2.32 Versuch zur Synthese von Di- μ -chlorotetrakis[2-(4'-N,N-Diethylaminophen-1-yl)-5-formylpyridin]dirhodium(III) (RhdCM06-A)

Di- μ -chlorotetrakis[2-(4-N,N-Diethylaminophen-1-yl)-5-(1,3-dioxolan-2-yl)-pyridin]dirhodium(III) (RhdCM06) (80 mg, 55 μ mol) und Iod (5.5 mg, 22 μ mol) wurden in Aceton (0.89 mL) gelöst und 72 Stunden unter Rückfluss erhitzt.

Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid mit 10 % H₂O, Dichlormethan:Methanol 90:1) aufgearbeitet.

Als Produkt wurde ein roter Feststoff erhalten.

Den einzigen Hinweis, dass die Umsetzung zumindest teilweise erfolgreich gewesen sein könnte, lieferten die bereits im Diskussionsteil gezeigten zusätzlichen Signale im ¹H-NMR-Spektrum.

9.2.33 Synthese von Di- μ -chlorotetrakis[N,N',N''-(((2,4,6-trimethylbenzol-1,3,5-triyl)tris(methylen))tris(oxy))tris(ethan-2,1-diyl))tris(4-(5-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)pyridin-2-yl)-N-ethylanilin)]dirhodium(III) ((RhdCM09)D2)

Tetramethylpiperidin (52 mg, 63 μ L, 0.37 mmol) wurde zu einer 0.39 molaren Lösung von Isopropylmagnesiumchlorid Lithiumchlorid Komplex in Tetrahydrofuran (0.95 mL, 0.37 mmol) gegeben und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Diese Lösung wurde dann tropfenweise zu einer Suspension von N,N',N''-(((2,4,6-trimethylbenzol-1,3,5-triyl)tris(methylen))tris(oxy))tris(ethan-2,1-diyl))tris(4-(5-(5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)pyridin-2-yl)-N-ethylanilin) ((PPY09)₃D2) (0.20 g, 0.16 mmol) in Tetrahydrofuran (5 mL) gegeben. Es wurde, bis alles gelöst war, zunächst bei 40 °C, dann 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Die erhaltene rote Lösung wiederum wurde bei 60 °C zu einer Lösung von Rhodium

(III)-Chlorid-Trihydrat (43 mg, 0.16 mmol), in Tetrahydrofuran (500 mL) mit Molsieb (3 Å) gegeben und 72 Stunden bei 70 °C gerührt.

Es folgte die Entfernung des Lösungsmittels bei vermindertem Druck sowie die Trocknung des Rückstandes für 10 Stunden im Vakuum bei 70 °C.

Es wurde in Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde eingengt und der Rückstand durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid mit 10 % H₂O, Dichlormethan:Methanol 99:1) aufgearbeitet.

Es wurde ein gelber Feststoff (0.11 g, 0.39 mmol 47 %) als Produkt erhalten.

Summenformel: C₁₅₀H₁₈₈Cl₂Rh₂N₁₂O₁₈.

Molekulargewicht: 2723.88 g/mol.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, r.t.): δ [ppm] = 9.26 (m, 4H, H-14), 8.63 (m, 2H, H-13*) 7.91-7.90 (m, 4H, H-10), 7.84-7.80 (m, 6H, H-13, H-12*), 7.66-7.65 (m, 2H, H-11*), 7.62-7.60 (m, 2H, H-12), 7.27-7.26 (m, 4H, H-11) 6.76-6.73 (m, 4H, H-9*), 6.28-6.26 (m, 4H, H-10), 5.44 (s, 2H, H-14*) 5.22 (s, 4H, H-9), 4.85 (m, 4H, H-15), 4.47 (s, 4H, H-4*), 4.14-4.11 (d, 4H, H-4_{eq} ²J_{H-4} = 10.3 Hz), 4.02-3.99 (d, 4H, H-4_{ax} ²J_{H-4} = 10.3 Hz), 3.77-3.75 (d, 4H, H-15*, H16* ²J = 11.3 Hz), 3.69 (8H, H-6, H5*), 3.68-3.65 (d, 8H, H-16, H-17 ²J = 11.6 Hz), 3.58 (4H, H-5), 3.54 (4H, H-6*), 3.54-3.51 (d, 8H, H-16, H17 ²J = 11.6 Hz), 3.44 (4H, H-8*), 3.41-3.38 (d, 4H, H-15*, H16* ²J = 11.3 Hz), 3.28 (t, 4H, H-5 ³J_{H-5/H-6} = 9.8 Hz), 3.04-2.92 (m, 12H, H-6, H-8), 2.25 (s, 12H, H-1, H-2), 1.28 (s, 6H, H-17*), 1.21 (s, 12H, H-18), 1.16 (t, 6H, H-7* ³J_{H-7*/H-8*} = 6.8 Hz), 0.84 (t, 12H, H-7 ³J_{H-7/H-8} = 7.1 Hz), 0.81 (s, 6H, H-18*), 0.77 (s, 12H, H-19), 0.61 (s, 6H, H-3).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, r.t.), δ [ppm]: 169.0 (C-6q), 166.6 (C-8q), 166.0 (C-7q*) 157.7 (C-13*), 150.7 (C-14) 149.3, (C-5q*) 148.7 (C-5q), 147.8 (C-9q) 140.0 (C-2q), 137.9 (1q), 135.1 (C-12*) 134.3 (C-13), 133.5 (C-4q), 132.9 (C-3q) 131.7 (C-8q*), 131.6 (C-7q), 130.3 (C-10*), 128.5 (C-11), 126.1 (C-6q*), 124.6 (C-11*), 118.7 (C-12), 116.3 (C-9), 114.9 (C-9*),

107.3 (C-10), 100.5 (C-14*), 100.0 (C-15), 78.11 (C-16*), 77.99 (C-15*), 77.79 (C-16, C-17), 69.16 (C-5), 69.00 (C-5*), 68.80 (C-4), 68.58 (C-4*), 50.75 (C-6), 49.88 (C-6*), 46.09 (C-8), 45.13 (C-8*), 30.60 (C-10q, C-9q*), 23.39 (C-17*), 23.30 (C-18), 22.21 (C-18*), 22.14 (C-19), 15.90 (C-1, C-2), 15.54 (C-3), 13.13 (C-7), 12.54 (C-7*).

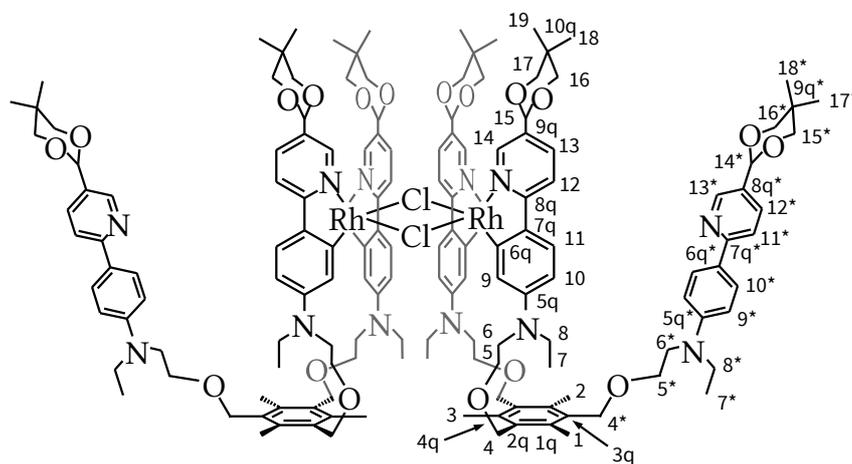
IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2920 (s), 2848 (s), 1736 (w), 1584 (m), 1474 (s), 1393 (m), 1364 (m), 1237 (w), 1104 (s), 1017 (w), 731 (m), 719 (s).

HRMS (ESI): m/z = 409.251 ($[(\text{PPY09})_3\text{D2}+3\text{H}]^{3+}$), berechnet: 409.249, 442.569 ($[(\text{PPY09})_3\text{D2Rh}+3\text{H}]^{3+}$) berechnet: 442.903, 613.404 ($[(\text{PPY09})_3\text{D2}+2\text{H}]^{2+}$), berechnet: 613.369, 663.880 ($[(\text{PPY09})_3\text{D2Rh}+2\text{H}]^{2+}$) berechnet: 663.850, 1225.874 ($[(\text{PPY09})_3\text{D2}+\text{H}]^+$), berechnet 1225.731, 1325.685 ($[(\text{PPY09})_3\text{D2Rh}]^+$) berechnet: 1325.614.

Elementaranalyse [%]: $\text{C}_{150}\text{H}_{188}\text{Cl}_2\text{Rh}_2\text{N}_{12}\text{O}_{18}$,

berechnet: C 66.14, H 6.96, N 6.17

gefunden: C 66.09 H 7.32, N 6.19



(RhdCM09)D2

10 Anlagen

10.1 Zusammenstellung der berechneten Werte der Hyperpolarisierbarkeit und Absorptionsmaxima

Tabelle 10.1: Unter Verwendung unterschiedlicher Funktionale berechnete Werte für die statische Hyperpolarisierbarkeit (β_0) und die Hyperpolarisierbarkeit bei 1064 nm ($\beta_{1.06}$) in 10^{-30} esu einiger Literaturbekannter Substanzen.

	pNA	DMACB	cis-DANS	trans-DANS
β_0 (B3LYP/6-31G**)	-12.67	-48.84	83.34	-213.23
$\beta_{1.06}$ (B3LYP/6-31G**)	-21.13	-101.17	717.35	-1169.91
β_0 (BHHLYP/6-31G**)	-11.22	-33.23	42.83	-133.39
$\beta_{1.06}$ (BHHLYP/6-31G**)	-16.42	-54.76	110.68	-327.07
β_0 (BLYP/6-31G**)	-13.00	-64.74	138.35	-284.52
$\beta_{1.06}$ (BLYP/6-31G**)	-25.21	-190.63	686.51	3500.8
β_0 (LYP/6-31G**)	-8.78	-21.01	20.11	-74.63
$\beta_{1.06}$ (LYP/6-31G**)	-11.51	-29.86	36.01	-130.7
β_0 (PBE0/6-31G**)	-12.32	-46.73	73.96	-197.26
$\beta_{1.06}$ (PBE0/6-31G**)	-19.84	-91.95	407.46	-835.06

Tabelle 10.2: Unter Verwendung unterschiedlicher Funktionale berechnete Werte für die Wellenlänge der Absorptionsmaxima (UV/Vis) einiger Literaturbekannter Substanzen in Nanometer. Es sind hier nur die beiden am stärksten ausgeprägten Maxima (UV_{MAX1} und UV_{MAX2}) wiedergegeben. Hinter den Werten steht in Klammern die berechnete Oszillatorstärke.

	pNA	DMACB	cis-DANS	trans-DANS
UV_{MAX1} (B3LYP/6-31G**)	288(0.44)	323(0.94)	468(0.33)	437(0.98)
UV_{MAX2} (B3LYP/6-31G**)	231(0.07)	238 (0.37)	315(0.37)	308(0.81)
UV_{MAX1} (BHHLYP/6-31G**)	256(0.51)	280(1.17)	353(0.63)	351(1.56)
UV_{MAX2} (BHHLYP/6-31G**)	173(0.19)	191(0.19)	244(0.32)	247(0.27)
UV_{MAX1} (BLYP/6-31G**)	320(0.35)	377(0.65)	610(0.22)	541(0.60)
UV_{MAX2} (BLYP/6-31G**)	257(0.04)	269(0.66)	249(0.20)	359(0.65)
UV_{MAX1} (LYP/6-31G**)	226(0.48)	255(1.00)	287(0.87)	298(1.69)
UV_{MAX2} (LYP/6-31G**)	161(0.71)	169(1.85)	171(0.91)	171(0.24)
UV_{MAX1} (PBE0/6-31G**)	280(0.46)	314(1.01)	440(0.38)	415(1.10)
UV_{MAX2} (PBE0/6-31G**)	224(0.08)	231(0.32)	302(0.34)	297(0.68)

Tabelle 10.3: Unter Verwendung unterschiedlicher Basissätze berechnete Werte für die statische Hyperpolarisierbarkeit (β_0) und die Hyperpolarisierbarkeit bei 1064 nm ($\beta_{1.06}$) in 10^{-30} esu einiger Literaturbekannter Substanzen.

	DMACB	cis-DANS	trans-DANS
β_0 (B3LYP/6-31G**)	-48.84	83.34	-213.23
$\beta_{1.06}$ (B3LYP/6-31G**)	-101.17	717.35	-1169.91
β_0 (B3LYP/3-21G*)	-49.24	74.6	-194.8
$\beta_{1.06}$ (B3LYP/3-21G*)	-99.51	459.4	-871.8
β_0 (B3LYP/def2-SVP)	-49.13	82.01	-213.24
$\beta_{1.06}$ (B3LYP/def2-SVP)	-103.88	722.61	-1185.15
β_0 (B3LYP/def2-SVP(D))	-59.98	114.23	-277.77
$\beta_{1.06}$ (B3LYP/def2-SVP(D))	-133.84	5354.62	-2595.76
β_0 (B3LYP/6-31G**(++))	-61.85	113.35	-277.19
$\beta_{1.06}$ (B3LYP/6-31G**(++))	-135.1	4346.83	-2568.74

Tabelle 10.4: Unter Verwendung unterschiedlicher Basissätze berechnete Werte für die Wellenlänge der Absorptionsmaxima (UV/Vis) einiger Literaturbekannter Substanzen in Nanometer. Es sind hier nur die beiden am stärksten ausgeprägten Maxima (UV_{MAX1} und UV_{MAX2}) wiedergegeben. Hinter den Werten steht in Klammern die berechnete Oszillatorstärke.

	DMACB	cis-DANS	trans-DANS
UV_{MAX1} (B3LYP/6-31G ^{**})	323(0.94)	468(0.33)	437(0.98)
UV_{MAX2} (B3LYP/6-31G ^{**})	238(0.37)	315(0.37)	308(0.81)
UV_{MAX1} (B3LYP/3-21G [*])	319(0.93)	450(0.33)	422(0.94)
UV_{MAX2} (B3LYP/3-21G [*])	233(0.47)	306(0.20)	300(0.80)
UV_{MAX1} (B3LYP/def2-SVP)	326(0.94)	469(0.33)	437(0.98)
UV_{MAX2} (B3LYP/def2-SVP)	241(0.35)	318(0.30)	312(0.67)
UV_{MAX1} (B3LYP/def2-SVP(D))	341(0.74)	509(0.31)	467(0.91)
UV_{MAX2} (B3LYP/def2-SVP(D))	238(0.62)	330(0.39)	321(0.91)
UV_{MAX1} (B3LYP/6-31G ^{**} (++))	339(0.75)	507(0.31)	467(0.91)
UV_{MAX2} (B3LYP/6-31G ^{**} (++))	236(0.64)	327(0.40)	318(0.96)

Tabelle 10.5: Unter Verwendung unterschiedlicher Funktionale berechnete Werte für die statische Hyperpolarisierbarkeit (β_0) und die Hyperpolarisierbarkeit bei 1064 nm ($\beta_{1,06}$) in 10^{-30} esu der 2-Phenylpyridinderivate PPY06, PPY07, PPY09 und CNPPY.

	PPY06	PPY07	PPY08	CNPPY
β_0 (B3LYP/6-31G ^{**})	-56.13	-93.95	91.64	-256.9
$\beta_{1,06}$ (B3LYP/6-31G ^{**})	-108.0	-223.0	219.5	-2088
β_0 (BHHLYP/6-31G ^{**})	-39.67	-64.89	64.22	-179.4
$\beta_{1,06}$ (BHHLYP/6-31G ^{**})	-62.91	-114.5	113.96	-499.8
β_0 (BLYP/6-31G ^{**})	-71.32	-121.2	116.1	
$\beta_{1,06}$ (BLYP/6-31G ^{**})	-179.4	-467.2	454.0	
β_0 (LYP/6-31G ^{**})	-25.56	-40.64	40.37	
$\beta_{1,06}$ (LYP/6-31G ^{**})	-35.17	-59.16	59.00	
β_0 (PBE0/6-31G ^{**})	-53.82	-88.76	86.77	
$\beta_{1,06}$ (PBE0/6-31G ^{**})	-99.33	-196.2	193.3	

Tabelle 10.6: Unter Verwendung unterschiedlicher Funktionale berechnete Werte für die Wellenlänge der Absorptionsmaxima (UV/Vis) der 2-Phenylpyridinderivate PPY06, PPY07, PPY09 und CNPPY in Nanometer. Es sind hier nur die beiden am stärksten ausgeprägten Maxima (UV_{MAX1} und UV_{MAX2}) wiedergegeben. Hinter den Werten steht in Klammern die berechnete Oszillatorstärke.

	PPY06	PPY07	PPY08	CNPPY
UV_{MAX1} (B3LYP/6-31G ^{**})	319(0.74)	351(1.04)	353(1.00)	457(1.15)
UV_{MAX2} (B3LYP/6-31G ^{**})	299(0.31)	245(0.39)	245(0.39)	302(0.66)
UV_{MAX1} (BHLYP/6-31G ^{**})	271(1.17)	299(1.31)	301(1.27)	373(1.61)
UV_{MAX2} (BHLYP/6-31G ^{**})	196(0.10)	207(0.09)	208(0.09)	217(0.16)
UV_{MAX1} (BLYP/6-31G ^{**})	349(0.62)	410(0.76)	412(0.74)	
UV_{MAX2} (BLYP/6-31G ^{**})	379(0.19)	276(0.66)	276(0.63)	
UV_{MAX1} (LYP/6-31G ^{**})	248(1.10)	261(1.27)	262(1.25)	
UV_{MAX2} (LYP/6-31G ^{**})	166(1.61)	169(0.92)	169(0.84)	
UV_{MAX1} (PBE0/6-31G ^{**})	309(0.89)	339(1.11)	342(1.07)	
UV_{MAX2} (PBE0/6-31G ^{**})	289(0.22)	237(0.33)	237(0.33)	

Tabelle 10.7: Unter Verwendung unterschiedlicher Basissätze berechnete Werte für die statische Hyperpolarisierbarkeit (β_0) und die Hyperpolarisierbarkeit bei 1064 nm ($\beta_{1,06}$) in 10^{-30} esu der 2-Phenylpyridinderivate PPY06, PPY07, PPY09 und CNPPY.

	PPY06	PPY07	PPY08	CNPPY
β_0 (B3LYP/6-31G ^{**})	-56.13	-93.95	91.64	-256.9
$\beta_{1,06}$ (B3LYP/6-31G ^{**})	-108.0	-223.0	219.5	-2088
β_0 (B3LYP/3-21G [*])	-58.11	-95.15	91.07	-257.9
$\beta_{1,06}$ (B3LYP/3-21G [*])	-108.7	-217.3	208.8	-1836
β_0 (B3LYP/def2-SVP)	-55.79	-93.95	91.59	
$\beta_{1,06}$ (B3LYP/def2-SVP)	-107.9	-224.6	220.7	
β_0 (B3LYP/def2-SVP(D))	-59.39	-105.5	110.2	-283.6
$\beta_{1,06}$ (B3LYP/def2-SVP(D))	-116.8	-264.0	283.6	-3110
β_0 (B3LYP/6-31G ^{**} (++))	-61.12	-105.6	109.1	-292.3
$\beta_{1,06}$ (B3LYP/6-31G ^{**} (++))	-118.4	-261.6	277.2	-3227

Tabelle 10.8: Unter Verwendung unterschiedlicher Basissätze berechnete Werte für die Wellenlänge der Absorptionsmaxima (UV/Vis) der 2-Phenylpyridinderivate **PPY06**, **PPY07**, **PPY09** und **CNPPY** in Nanometer. Es sind hier nur die beiden am stärksten ausgeprägten Maxima (UV_{MAX1} und UV_{MAX2}) wiedergegeben. Hinter den Werten steht in Klammern die berechnete Oszillatorstärke.

	PPY06	PPY07	PPY08
UV_{MAX1} (B3LYP/6-31G ^{**})	319(0.74)	351(1.04)	353(1.00)
UV_{MAX2} (B3LYP/6-31G ^{**})	299(0.31)	245(0.39)	245(0.39)
UV_{MAX1} (B3LYP/3-21G [*])	311(0.89)	346(1.02)	347(0.99)
UV_{MAX2} (B3LYP/3-21G [*])	212(0.22)	238(0.49)	238(0.47)
UV_{MAX1} (B3LYP/def2-SVP)	320(0.70)	351(1.05)	354(1.01)
UV_{MAX2} (B3LYP/def2-SVP)	302(0.34)	246(0.39)	246(0.38)
UV_{MAX1} (B3LYP/def2-SVP(D))	325(0.63)	359(1.04)	365(1.01)
UV_{MAX2} (B3LYP/def2-SVP(D))	306(0.41)	248(0.42)	250(0.43)
UV_{MAX1} (B3LYP/6-31G ^{**} (++))	323(0.71)	358(1.03)	364(1.00)
UV_{MAX2} (B3LYP/6-31G ^{**} (++))	302(0.34)	247(0.41)	249(0.41)

Tabelle 10.9: Unter Verwendung unterschiedlicher Basissätze berechnete Werte für die statische Hyperpolarisierbarkeit (β_0) und die Hyperpolarisierbarkeit bei 1064 nm ($\beta_{1.06}$) in 10^{-30} esu der Aminosäure in neutraler (PPY08) und deprotonierter (PPY08[-]) Form. sowie dem chiralen 2-Phenylpyridinderivat PPY10.

	PPY08	PPY08[-]	PPY10
β_0 (B3LYP/6-31G ^{**})	91.64	0.15	-56.27
β_0 (B3LYP/6-31G ^{**})	219.5	-0.08	-107.4
β_0 (BHHLYP/6-31G ^{**})	64.22	3.44	-39.66
$\beta_{1.06}$ (BHHLYP/6-31G ^{**})	114.0	5.23	-62.48
β_0 (B3LYP/def2-SVP(D))	110.2	14.37	
$\beta_{1.06}$ (B3LYP/def2-SVP(D))	283.6	22.53	
β_0 (B3LYP/6-31G ^{**} (++))	109.1	14.40	
$\beta_{1.06}$ (B3LYP/6-31G ^{**} (++))	277.2	22.68	

Tabelle 10.10: Unter Verwendung der B3LYP und BHHLYP-Funktionale berechnete Werte für die Wellenlänge der Absorptionsmaxima (UV/Vis) der zwitterionischen Aminosäure PPY08[+/-] und dem chiralen 2-Phenylpyridinderivat PPY10 in Nanometer. Es sind hier nur die beiden am stärksten ausgeprägten Maxima (UV_{MAX1} und UV_{MAX2}) wiedergegeben. Hinter den Werten steht in Klammern die berechnete Oszillatorstärke.

	PPY08[+/-]	PPY10
UV_{MAX1} (B3LYP/6-31G ^{**})	338(0.40)	316(0.80)
UV_{MAX2} (B3LYP/6-31G ^{**})	343(0.33)	295(0.28)
UV_{MAX1} (BHHLYP/6-31G ^{**})	295(0.92)	275(1.20)
UV_{MAX2} (BHHLYP/6-31G ^{**})	-	176(0.57)

Tabelle 10.11: Unter Verwendung unterschiedlicher Basissätze berechnete Werte für die Wellenlänge der Absorptionsmaxima (UV/Vis) der neutralen (PPY08), protonierten (PPY08[+]), doppelt protonierten (PPY08[2+]) und deprotonierten (PPY08[-]) Aminosäure in Nanometer. Es sind hier nur die beiden am stärksten ausgeprägten Maxima (UV_{MAX1} und UV_{MAX2}) wiedergegeben. Hinter den Werten steht in Klammern die berechnete Oszillatorstärke.

	PPY08[2+]	PPY08[+]	PPY08	PPY08[-]
UV_{MAX1} (B3LYP/6-31G ^{**})	279(0.53)	276(0.80)	353(1.00)	281(1.15)
UV_{MAX2} (B3LYP/6-31G ^{**})	241(0.19)	246(0.13)	245(0.39)	247(0.03)
UV_{MAX1} (BHHLYP/6-31G ^{**})	252(0.74)	253(0.86)	301(1.27)	258(0.61)
UV_{MAX2} (BHHLYP/6-31G ^{**})	214(0.12)	191(0.08)	208(0.09)	260(0.52)
UV_{MAX1} (B3LYP/def2-SVP(D))		365(1.01)	285(1.18)	
UV_{MAX2} (B3LYP/def2-SVP(D))		250(0.43)	295(0.01)	
UV_{MAX1} (B3LYP/6-31G ^{**} (++))		364(1.00)		
UV_{MAX2} (B3LYP/6-31G ^{**} (++))		249(0.41)		

Tabelle 10.12: Berechnete (B3LYP / 3-21G* / SBKJC-ECP) Werte der statischen Hyperpolarisierbarkeit (β_0) und der Hyperpolarisierbarkeit bei 1064 nm ($\beta_{1.06}$) von vier freien 2-Phenylpyridinen (PPY06) in der Anordnung, wie sie auch in den geometrieoptimierten Komplexen mit Iridium oder Rhodium vorliegt. Die Hyperpolarisierbarkeiten sind in 10^{-30} esu angegeben.

Struktur	4 PPY06 (Komplex)	4 PPY06 (Syn-cis)	4 PPY06 (Anti-cis)
$\beta_{0\text{XYZ}}$	38.53	5.703	-3.811
$\beta_{0\text{ZXY}}$	38.53	5.703	-3.811
$\beta_{0\text{YXZ}}$	38.53	5.703	-3.811
$\beta_{0\text{YXX}}$	0.9538	-23.85	-18.39
$\beta_{0\text{XXY}}$	0.9538	-23.85	-18.39
$\beta_{0\text{YYY}}$	0.6913	-35.28	-28.74
$\beta_{0\text{ZYY}}$	-3.298	-5.093	1.079
$\beta_{0\text{YYZ}}$	-3.298	-5.093	1.079
$\beta_{0\text{YZZ}}$	0.0119	-34.62	-35.61
$\beta_{0\text{ZYZ}}$	0.0119	-34.62	-35.61
$\beta_{1.06\text{XYZ}}$	79.13	12.94	-7.714
$\beta_{1.06\text{ZXY}}$	76.03	12.26	-7.350
$\beta_{1.06\text{YXZ}}$	71.77	11.38	-7.371
$\beta_{1.06\text{YXX}}$	1.870	-44.32	-37.99
$\beta_{1.06\text{XXY}}$	1.962	-48.45	-39.50
$\beta_{1.06\text{YYY}}$	1.507	-70.12	-57.41
$\beta_{1.06\text{ZYY}}$	-6.526	-10.44	1.892
$\beta_{1.06\text{YYZ}}$	-6.564	-10.27	1.909
$\beta_{1.06\text{YZZ}}$	0.1021	-63.21	-65.72
$\beta_{1.06\text{ZYZ}}$	0.1692	-66.08	-66.23

Tabelle 10.13: Detaillierte Wiedergabe der Ergebnisse der Berechnungen zur nichtlinear optischen Aktivität an der optimierten (B3LYP/3-21G) Struktur **IrdCM06**, die mit zwei unterschiedlich großen Basissätzen, durchgeführt wurden und auch einmal mit dem BHHLYP-Funktional. Außerdem sind die Ergebnisse der Berechnungen zu den beiden Isomeren Syn-cis-**IrdCM06** und Anti-cis-**IrdCM06** gezeigt. Es sind die Tensorkomponenten der statischen Hyperpolarisierbarkeit und der Hyperpolarisierbarkeit bei 1064 nm (β_0 und $\beta_{1.06}$ in 10^{-30} esu) angegeben, sofern die statische Hyperpolarisierbarkeit bei mindestens einem der Isomere mindestens $5 \cdot 10^{-30}$ esu betrug. Für die Metallatome kam sowohl bei der Optimierung, als auch bei den Berechnungen zur Hyperpolarisierbarkeit das SBKJC-ECP zum Einsatz.*

Methode:	B3LYP/ 6-31**(++)	BHHLYP/ 3-21G*	B3LYP/ 3-21G*	B3LYP/ 3-21G*	B3LYP/ 3-21G*
Struktur:	IrdCM06	IrdCM06	IrdCM06	Syn-cis- IrdCM06	Anti-cis- IrdCM06
$\beta_{0\text{XYZ}}$	34.96	30.06	36.41	8.420	-6.525
$\beta_{0\text{ZXY}}$	34.96	30.06	36.41	8.420	-6.525
$\beta_{0\text{YXZ}}$	34.96	30.06	36.41	8.420	-6.525
$\beta_{0\text{YXX}}$	-0.8838	-0.7044	-0.8717	-23.11	-19.56
$\beta_{0\text{XXY}}$	-0.8838	-0.7044	-0.8717	-23.11	-19.56
$\beta_{0\text{YYY}}$	0.2826	0.2594	0.1303	-41.93	-32.54
$\beta_{0\text{ZYY}}$	5.312	5.017	6.863	-4.772	1.065
$\beta_{0\text{YYZ}}$	5.312	5.017	6.863	-4.772	1.065
$\beta_{0\text{YZZ}}$	-0.4624	-0.2556	-0.4043	-34.63	-35.02
$\beta_{0\text{ZYZ}}$	-0.4624	-0.2556	-0.4043	-34.63	-35.02
$\beta_{1.06\text{XYZ}}$	95.58	54.13	90.429	20.05	-12.92
$\beta_{1.06\text{ZXY}}$	94.28	53.46	88.476	18.33	-11.79
$\beta_{1.06\text{YXZ}}$	78.44	49.39	75.897	16.60	-11.54
$\beta_{1.06\text{YXX}}$	-2.031	-1.106	-1.712	-44.61	-43.65
$\beta_{1.06\text{XXY}}$	-2.314	-1.187	-2.019	-58.27	-47.27
$\beta_{1.06\text{YYY}}$	0.2786	0.5381	0.3091	-102.7	-70.44
$\beta_{1.06\text{ZYY}}$	12.61	8.564	16.112	-10.28	2.014
$\beta_{1.06\text{YYZ}}$	11.55	8.452	14.843	-9.831	2.083
$\beta_{1.06\text{YZZ}}$	-0.7070	-0.3667	-0.6921	-69.87	-71.63
$\beta_{1.06\text{ZYZ}}$	-0.8199	-0.3399	-0.7064	-79.43	-79.30

Tabelle 10.14: Detaillierte Wiedergabe der Ergebnisse der Berechnungen zur nichtlinear optischen Aktivität an der optimierten (B3LYP/3-21G*) Struktur **RhdCM06**, und an der Struktur, die aus den Daten der Röntgenstrukturanalyse gewonnen wurde und die mit zwei unterschiedlich großen Abszissen durchgeführt wurden. Außerdem sind die Ergebnisse der Berechnungen zu den beiden Isomeren Syn-cis-**RhdCM06** und Anti-cis-**RhdCM06** gezeigt. Es sind die Tensorkomponenten der statischen Hyperpolarisierbarkeit und der Hyperpolarisierbarkeit bei 1064 nm (β_0 und $\beta_{1.06}$ in 10^{-30} esu) angegeben, sofern die statische Hyperpolarisierbarkeit bei mindestens einem der Isomere mindestens $5 \cdot 10^{-30}$ esu betrug.

Für die Metallatome kam sowohl bei der Optimierung, als auch bei den Berechnungen zur Hyperpolarisierbarkeit das SBKJC-ECP zum Einsatz.

Methode:	B3LYP/ 3-21G*	B3LYP/ 3-21G*	B3LYP/ 6-31G**	B3LYP/ 3-21G*	B3LYP/ 3-21G*
Struktur:	RhdCM06 (Kristall)	RhdCM06	RhdCM06 (Kristall)	Syn-cis- RhdCM06	Anti-cis- RhdCM06
$\beta_{0\text{XYZ}}$	-31.15	-36.27	-30.33	7.065	-5.077
$\beta_{0\text{ZXY}}$	-31.14	-36.27	-30.33	7.0653	-5.0765
$\beta_{0\text{YXZ}}$	-31.14	-36.27	-30.33	7.0653	-5.0765
$\beta_{0\text{YXX}}$	2.652	-1.683	-0.2341	-22.29	18.81
$\beta_{0\text{XXY}}$	2.652	-1.683	-0.2341	-22.29	18.81
$\beta_{0\text{YYY}}$	-1.422	-1.077	-2.1555	-38.55	32.10
$\beta_{0\text{ZYY}}$	-3.7763	0.4620	-1.0514	3.340	2.384
$\beta_{0\text{YYZ}}$	-3.7763	0.4620	-1.0514	3.340	2.384
$\beta_{0\text{YZZ}}$	0.0171	6.5409	0.9745 -	36.43	34.96
$\beta_{0\text{ZYZ}}$	0.0171	6.5409	0.9745	-36.43	34.96
$\beta_{1.06\text{XYZ}}$	-69.92	-87.95		15.70	-9.080
$\beta_{1.06\text{ZXY}}$	-71.44	-75.11		14.67	-7.972
$\beta_{1.06\text{YXZ}}$	-61.33	-85.76		12.94	-8.426
$\beta_{1.06\text{YXX}}$	6.314	-6.134		-43.92	41.25
$\beta_{1.06\text{XXY}}$	6.518	-5.459		-54.22	44.18
$\beta_{1.06\text{YYY}}$	2.801	-2.443		-90.58	69.92
$\beta_{1.06\text{ZYY}}$	-8.510	0.8674		7.517	4.785
$\beta_{1.06\text{YYZ}}$	-7.3487	0.7400		7.630	4.710
$\beta_{1.06\text{YZZ}}$	0.9322	14.445		-74.90	71.48
$\beta_{1.06\text{ZYZ}}$	0.5458	14.02		-81.91	74.99

Tabelle 10.15: Detaillierte Wiedergabe der Ergebnisse der Berechnungen zur nichtlinear optischen Aktivität, die an den Strukturen **RhdCM06**, **RhdCM06**, **Syn-cis-IrdCM06** und **Anti-cis-IrdCM06** vorgenommen wurden. Die Methode für die Berechnung der Hyperpolarisierbarkeit ist die gleiche, wie diejenige, die auch schon für die in den Tabellen 10.1 und 10.2 präsentierten Daten verwendet wurden. Der einzige Unterschied besteht hier darin, dass für die Berechnungen Molekülstrukturen als Grundlage genommen wurden, die mit der Kombination B3LYP/6-31G** optimiert wurden anstatt mit B3LYP/3-21G*. Angegeben sind die Tensorkomponenten der statischen Hyperpolarisierbarkeit und der Hyperpolarisierbarkeit bei 1064 nm (β_0 und $\beta_{1.06}$ in 10^{-30} esu), sofern die statische Hyperpolarisierbarkeit bei mindestens einem der Isomere mindestens $5 \cdot 10^{-30}$ esu betrug. Für die Metallatome kam sowohl bei der Optimierung, als auch bei den Berechnungen zur Hyperpolarisierbarkeit das SBKJC-ECP zum Einsatz.

Methode:	B3LYP/ 3-21G*	B3LYP/ 3-21G*	B3LYP/ 6-31G**	B3LYP/ 3-21G*
Struktur:	RhdCM06	IrdCM06	Syn-cis-IrdCM06	Anti-cis-IrdCM06
	--- Optimiert mit B3LYP/6-31G** ---			
$\beta_{0\text{XYZ}}$	37.12	37.48	7.136	-6.401
$\beta_{0\text{ZXY}}$	37.12	37.48	7.136	-6.401
$\beta_{0\text{YXZ}}$	37.12	37.48	7.136	-6.401
$\beta_{0\text{YXX}}$	0.9875	1.115	-25.05	-20.35
$\beta_{0\text{XXY}}$	0.9875	1.115	-25.05	-20.35
$\beta_{0\text{YYY}}$	0.5182	0.1637	-37.42	-31.40
$\beta_{0\text{ZYY}}$	-3.0445	-2.818	-4.662	1.024
$\beta_{0\text{YYZ}}$	-3.0445	-2.818	-4.662	1.024
$\beta_{0\text{YZZ}}$	-0.0022	-0.0280	-36.35	-35.84
$\beta_{0\text{ZYZ}}$	-0.0022	-0.0280	-36.35	-35.84
$\beta_{1.06\text{XYZ}}$	83.45	86.02	15.46	-11.89
$\beta_{1.06\text{ZXY}}$	82.09	84.64	14.13	-11.25
$\beta_{1.06\text{YXZ}}$	73.67	74.63	13.30	-10.78
$\beta_{1.06\text{YXX}}$	2.131	2.395	-48.59	-44.43
$\beta_{1.06\text{XXY}}$	2.427	2.792	-58.82	-47.27
$\beta_{1.06\text{YYY}}$	1.311	0.4503	-89.12	-67.29
$\beta_{1.06\text{ZYY}}$	-6.534	-6.193	-9.236	1.896
$\beta_{1.06\text{YYZ}}$	-6.534	-5.839	-8.769	1.922
$\beta_{1.06\text{YZZ}}$	0.2602	0.1866	-72.16	-72.36
$\beta_{1.06\text{ZYZ}}$	0.4553	0.4053	-80.00	-78.34

Tabelle 10.16: Alle Tensorkomponenten der berechneten (B3LYP / 3-21G* / SBKJC-ECP) Hyperpolarisierbarkeit bei 1064 nm ($\beta_{1.06}$) der Komplexe IrdCM06 und RhdCM06 in 10^{-30} esu, die zur Berechnung des theoretischen Wertes zur Hyper-Rayleigh-Streuung (β_{HRS}) verwendet wurden.

	IrdCM06	RhdCM06		IrdCM06	RhdCM06
$\beta_{1.06\ XXX}$	8.779	8.584	$\beta_{1.06\ XYY}$	4.569	-2.917
$\beta_{1.06\ YXX}$	-1.712	-6.133	$\beta_{1.06\ YYY}$	0.3091	-2.443
$\beta_{1.06\ ZXX}$	-8.147	1.831	$\beta_{1.06\ ZYY}$	16.10	0.8674
$\beta_{1.06\ XXY}$	-2.019	-5.459	$\beta_{1.06\ XYZ}$	90.43	-87.95
$\beta_{1.06\ YXY}$	4.267	-1.756	$\beta_{1.06\ YYZ}$	14.84	0.7400
$\beta_{1.06\ ZXY}$	88.48	-75.12	$\beta_{1.06\ ZYZ}$	-0.7064	14.03
$\beta_{1.06\ XYY}$	-7.019	2.081	$\beta_{1.06\ XZZ}$	-1.369	6.185
$\beta_{1.06\ YXZ}$	75.90	-85.76	$\beta_{1.06\ YZZ}$	-0.6921	14.45
$\beta_{1.06\ ZXZ}$	-0.05574	5.975	$\beta_{1.06\ ZZZ}$	-3.186	-0.8994

Tabelle 10.17: Detaillierte Wiedergabe der Ergebnisse der Berechnungen zur nichtlinear optischen Aktivität, die an den Strukturen fac-IrCM06, mer-IrCM06, fac-IrCMCN, mer-IrCMCN vorgenommen wurden. Sowohl die Optimierung der Strukturen, als auch die Berechnung der Hyperpolarisierbarkeiten erfolgte mit B3LYP/3-21G. Es sind alle Tensorkomponenten der statischen Hyperpolarisierbarkeit (β_0 in 10^{-30} esu), angegeben.*

Für die Metallatome kam sowohl bei der Optimierung, als auch bei den Berechnungen zur Hyperpolarisierbarkeit das SBKJC-ECP zum Einsatz.

Die gleichen Berechnungen sind auch für die entsprechenden Komplexe mit Rhodium anstelle von Iridium vorgenommen worden, wegen der Ähnlichkeit der dort erhaltenen Ergebnisse zu den hier Vorgestellten, wurde auf die Wiedergabe dieser Werte an dieser Stelle verzichtet.

Struktur:	fac-IrCM06	mer-IrCM06	fac-IrCMCN	mer-IrCMCN
β_{0xxx}	9.763	9.357	-8.249	6.598
β_{0yxx}	4.998	4.104	-35.84	35.07
β_{0zxx}	-17.07	-13.81	-88.66	-82.81
β_{0xxy}	4.998	4.104	-35.84	35.07
β_{0yyx}	-10.64	-7.824	7.150	0.9322
β_{0zxy}	0.5426	0.0434	-0.1445	8.503
β_{0xxz}	-17.07	-13.81	-88.66	-82.81
β_{0yxz}	0.5426	0.0434	-0.1445	8.503
β_{0zxz}	1.063	1.787	0.0822	18.15
β_{0xyy}	-10.64	-7.824	7.1500	0.9322
β_{0yyy}	-3.712	5.394	36.23	44.76
β_{0zyy}	-15.20	4.122	-89.43	17.05
β_{0xyz}	0.5426	0.0434	-0.1445	8.503
β_{0yyz}	-15.20	4.122	-89.43	17.05
β_{0zyz}	4.172	28.75	-0.2272	139.1
β_{0xzz}	1.063	1.787	0.0822	18.15
β_{0yzz}	4.172	28.75	-0.2272	139.1
β_{0zzz}	-80.73	-20.72	-240.06	-63.28

Tabelle 10.18: Detaillierte Wiedergabe der berechneten Hyperpolarisierbarkeit bei 1064 nm ($\beta_{1.06}$ in 10^{-30} esu) für die Strukturen *fac-IrCM06*, *mer-IrCM06*, *fac-IrCMCN*, und *mer-IrCMCN*. Es gelten ansonsten die bereits vorher (Tabelle 10.17.) genannten Details zu den durchgeführten Berechnungen. Die gleichen Berechnungen sind auch für die entsprechenden Komplexe mit Rhodium anstelle von Iridium vorgenommen worden, wegen der Ähnlichkeit der dort erhaltenen Ergebnisse zu den hier Vorgestellten, wurde auf die Wiedergabe dieser Werte an dieser Stelle verzichtet. Da der Fehler bei den Berechnungen bereits in der Größenordnung der berechneten Werte lag, deren Größe der Werte auch nicht zu den statischen Hyperpolarisierbarkeiten passt, können die hier gezeigten Werte für die Komplexe mit Malonsäuredinitrilsubstituenten (*fac-IrCMCN*, und *mer-IrCMCN*) als unrealistisch angesehen werden.

Struktur:	<i>fac-IrCM06</i>	<i>mer-IrCM06</i>	<i>fac-IrCMCN</i>	<i>mer-IrCMCN</i>
$\beta_{1.06\text{ XXX}}$	23.49	21.89	-1033	854.7
$\beta_{1.06\text{ YXX}}$	8.864	5.904	119.4	408.4
$\beta_{1.06\text{ ZXX}}$	-34.85	-30.13	5384	-1623
$\beta_{1.06\text{ XXY}}$	9.642	10.63	12090	-2255
$\beta_{1.06\text{ YXY}}$	-25.79	-17.80	-1060	5463
$\beta_{1.06\text{ ZXY}}$	0.8648	-0.0282	5116	-8099
$\beta_{1.06\text{ XXZ}}$	-46.31	-29.75	4656	269.5
$\beta_{1.06\text{ YXZ}}$	2.929	1.851	1008	-2283
$\beta_{1.06\text{ ZXZ}}$	2.905	4.499	14750	-679.0
$\beta_{1.06\text{ XYY}}$	-25.65	-17.74	-2317	192.9
$\beta_{1.06\text{ YYY}}$	-4.969	15.40	945.3	-1054
$\beta_{1.06\text{ ZYY}}$	-29.94	11.19	-2042	-1169
$\beta_{1.06\text{ XYZ}}$	-0.1046	-1.898	1679	-2145
$\beta_{1.06\text{ YYZ}}$	-41.83	3.866	-3892	-1420
$\beta_{1.06\text{ ZYZ}}$	8.907	62.45	-491.8	-2571
$\beta_{1.06\text{ XZZ}}$	3.765	3.895	652.2	1188
$\beta_{1.06\text{ YZZ}}$	8.691	66.30	-2243	4073
$\beta_{1.06\text{ ZZZ}}$	-169.8	-40.29	-4417	-332.4

Tabelle 10.19: Detaillierte Wiedergabe der Ergebnisse der Berechnungen zur nichtlinear optischen Aktivität, die an den Strukturen *fac-IrCM06*, *mer-IrCM06*, *fac-IrCMCN*, *mer-IrCMCN* unter Verwendung des BHHLYP-Funktional mit dem Basissatz 3-21G* und dem SBKJC-ECP vorgenommen wurden. Es wurden wieder die mit B3LYP/3-21G*/SBKJC-ECP optimierten Strukturen als Grundlage für die Berechnungen verwendet. Es sind alle Tensorkomponenten der statischen Hyperpolarisierbarkeit (β_0 in 10^{-30} esu), angegeben.

Methode:	BHHLYP/ 3-21G*	BHHLYP/ 3-21G*	BHHLYP/ 3-21G*	BHHLYP/ 3-21G*
Struktur	<i>fac-IrCMCN</i>	<i>mer-IrCMCN</i>	<i>fac-IrCM06</i>	<i>mer-IrCM06</i>
β_{0xxx}	-6.299	3.121	6.392	5.676
β_{0yxx}	-34.42	30.89	4.964	3.223
β_{0zxx}	-74.87	-72.18	-12.86	-11.89
β_{0xyx}	-34.42	30.89	4.964	3.223
β_{0yyx}	5.348	2.540	-6.977	-4.706
β_{0zxy}	-0.1340	8.035	0.4104	0.1730
β_{0xxz}	-74.88	-72.18	-12.86	-11.89
β_{0yxz}	-0.1340	8.036	0.4104	0.1730
β_{0zxz}	0.0112	14.82	0.8067	1.489
β_{0xyy}	5.348	2.540	-6.977	-4.706
β_{0yyy}	34.78	34.23	-4.048	2.733
β_{0zyy}	-75.57	16.59	-11.27	4.398
β_{0xyz}	-0.1340	8.035	0.4104	0.1730
β_{0yyz}	-75.57	16.59	-11.27	4.398
β_{0zyz}	-0.2167	120.8	3.109	24.16
β_{0xzz}	0.0112	14.82	0.8067	1.489
β_{0yzz}	-0.2167	120.8	0.8067	24.16
β_{0zzz}	-215.9	-57.72	-68.80	-1.844

Tabelle 10.20: Detaillierte Wiedergabe der mit dem BHHLYP-Funktional berechneten Hyperpolarisierbarkeit bei 1064 nm ($\beta_{1.06}$ in 10^{-30} esu) für die Strukturen *fac-IrCM06*, *mer-IrCM06*, *fac-IrCMCN*, und *mer-IrCMCN*. Es gelten ansonsten die bereits vorher (Tabelle 10.19) genannten Details zu den durchgeführten Berechnungen.

Methode:	BHHLYP 3-21G*	BHHLYP 3-21G*	BHHLYP 3-21G*	BHHLYP 3-21G*
Struktur:	<i>fac-IrCMCN</i>	<i>mer-IrCMCN</i>	<i>fac-IrCM06</i>	<i>mer-IrCM06</i>
$\beta_{1.06\ XXX}$	-2.685	-2.865	10.54	9.123
$\beta_{1.06\ YXX}$	-118.7	105.2	7.343	4.334
$\beta_{1.06\ ZXX}$	-243.3	-226.9	-21.94	-19.96
$\beta_{1.06\ XXY}$	-118.8	114.5	7.437	5.778
$\beta_{1.06\ YXY}$	-0.8778	24.60	-11.46	-7.351
$\beta_{1.06\ ZXY}$	-0.3863	26.84	0.6426	0.2846
$\beta_{1.06\ XXZ}$	-279.0	-249.5	-24.76	-19.81
$\beta_{1.06\ YXZ}$	-5.885	21.60	0.8726	0.6621
$\beta_{1.06\ ZXZ}$	0.2047	44.64	1.758	2.805
$\beta_{1.06\ XYY}$	-0.8925	22.99	-11.47	-7.385
$\beta_{1.06\ YYY}$	119.9	128.7	-5.436	6.043
$\beta_{1.06\ ZYY}$	-245.5	52.02	-18.95	7.334
$\beta_{1.06\ XYZ}$	5.055	29.11	0.4034	-0.1089
$\beta_{1.06\ YYZ}$	-281.0	48.76	-22.00	5.415
$\beta_{1.06\ ZYZ}$	-0.7549	378.7	5.214	41.12
$\beta_{1.06\ XZZ}$	0.2774	51.97	1.758	2.645
$\beta_{1.06\ YZZ}$	-0.8156	408.8	5.256	42.13
$\beta_{1.06\ ZZZ}$	-673.2	-170.7	-115.3	30.04

Tabelle 10.21: Detaillierte Wiedergabe der Ergebnisse der Berechnungen zur nichtlinear optischen Aktivität, die an den Strukturen *fac-IrCMCN*, *fac-IrCM06* und *mer-IrCM06* unter Verwendung größerer Basissätze vorgenommen wurden. Es wurden die mit B3LYP/3-21G* optimierten Strukturen als Grundlage für diese Berechnungen verwendet. Es sind alle Tensorkomponenten der statischen Hyperpolarisierbarkeit (β_0 in 10^{-30} esu) angegeben.

Für die Metallatome kam bei der Optimierung, das SBKJC-ECP zum Einsatz. Bei den Berechnungen zur Hyperpolarisierbarkeit wurde in Kombination mit den Basissätzen def2-SVP(D) und 6-31G** ebenfalls das SBKJC-ECP verwendet, bei 6-31G**(++) (erste Spalte von links) das LANL2TZ(f)-ECP. Bei der Berechnung mit dem def2_SVP(D)-Basissatz ist anstelle der z-Achse die x-Achse entlang des Dipolmoments orientiert.

Methode:	B3LYP/ 6-31**(++)	B3LYP/ def2-SVP(D)	B3LYP/ 6-31**	B3LYP/ 6-31G**
Struktur:	<i>fac-IrCMCN</i>	<i>fac-IrCMCN</i>	<i>fac-IrCM06</i>	<i>mer-IrCM06</i>
$\beta_{0\text{XXX}}$	-20.28	266.6	9.002	8.557
$\beta_{0\text{YXX}}$	33.36	29.83	5.0852	3.813
$\beta_{0\text{ZXX}}$	-98.29	10.20	-15.44	-13.13
$\beta_{0\text{XXY}}$	33.36	29.83	5.085	3.813
$\beta_{0\text{YXY}}$	20.10	71.09	-9.849	-7.192
$\beta_{0\text{ZXY}}$	0.3659	0.5585	0.5083	0.0006
$\beta_{0\text{XXZ}}$	-98.29	10.20	-15.44	-13.13
$\beta_{0\text{YXZ}}$	-0.3659	0.5585	0.5083	0.0006
$\beta_{0\text{ZXZ}}$	-0.0464	80.99	0.7758	1.853
$\beta_{0\text{XXY}}$	20.10	71.09	-9.849	-7.192
$\beta_{0\text{YYX}}$	-32.32	76.36	-4.055	4.442
$\beta_{0\text{ZYY}}$	-97.86	12.89	-13.76	4.377
$\beta_{0\text{XYZ}}$	-0.3659	0.5585	0.5083	0.0006
$\beta_{0\text{YYZ}}$	-97.86	12.89	-13.76	4.377
$\beta_{0\text{ZYZ}}$	-0.2835	-5.729	3.643	27.35
$\beta_{0\text{XZZ}}$	-0.0464	80.99	0.7758	1.853
$\beta_{0\text{YZZ}}$	-0.2835	-5.729	3.643	27.35
$\beta_{0\text{ZZZ}}$	-258.9	17.43	-77.22	-19.84

10.2 Methodische Details zu den durchgeführten Berechnungen

Im Folgenden ist für jede der durchgeführten Berechnungsarten beispielhaft die Struktur einer entsprechenden Input-Datei wiedergegeben. Je nach Art des verwendeten Computers, der Anzahl gleichzeitig ausgeführter Berechnungen und des Konvergenzverhaltens der erhaltenen Lösungen gibt es allerdings auch Unterschiede in den Input-Dateien der gleichen Berechnungsart.

1. Geometrieoptimierung mit anschließender Berechnung eines Schwingungsspektrums (closed shell):

```

$SYSTEM MWORDS=160 $END
$SYSTEM TIMLIM=50000000 $END
$CONTRL RUNTYP=Optimize $END
$P2P P2P=.T. DLB=.T. $END
$STATPT HSEND=.T. OptTol=1e-5 NStep=500 $END
$CONTRL SCFTYP=RHF ECP=read $END
$CONTRL MAXIT=120 $END
$CONTRL DFTTYP=B3LYP $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$GUESS GUESS=MOREAD KDIAG=0 $END
$SCF DIRSCF=.T. $END
$ECP

```

<Angaben zum ECP für jedes Atom>

```

$END
$DATA

```

<Angabe der Koordinaten aller Atome
und der Basissätze für jedes Atom>

```

$END
$VEC

```

<als Ausgangspunkt für die Berechnung verwendete Orbitalkoeffizienten, die aus vorherigen Berechnungen erhalten wurden>

```

$END

```

2. Geometrieoptimierung mit anschließender Berechnung eines Schwingungsspektrums

(open shell):

```
$SYSTEM MWORDS=180 $END
$SYSTEM TIMLIM=50000000 $END
$CONTRL RUNTYP=Optimize $END
$P2P P2P=.T. DLB=.T. $END
$STATPT HSEND=.T. OptTol=1e-5 NStep=990 $END
$CONTRL SCFTYP=UHF ECP=read $END
$CONTRL MAXIT=440 ICUT=11 ITOL=30 INTTYP=HONDO FSTINT=.T.
REORDR=.T. $END
$CONTRL DFTTYP=B3LYP1 $END
$CONTRL ICHARG=-1 MULT=5 $END
$GUESS GUESS=moread KDIAG=0 $END
$SCF maxdii=40 DIRSCF=.T. fshift=0.17 fdiff=.f. diis=.t. $END
$SCF soscf=.f. damp=.t. shift=.t. nconv=5 $END
$dft nrad=96 $end
$ECP
```

<Angaben zum ECP für jedes Atom>

```
$END
$DATA
```

<Angabe der Koordinaten aller Atome
und der Basissätze für jedes Atom>

```
$END
$VEC
```

<als Ausgangspunkt für die Berechnung verwendete Orbitalkoeffizienten,
die aus vorherigen Rechnungen erhalten wurden>

```
$END
```

4. Single point energy Berechnungen (open shell)

```
$smp httpar=.t. $end
$SYSTEM MWORDS=268 $END
$SYSTEM TIMLIM=50000000 $END
$CONTRL RUNTYP=Energy $END
$CONTRL SCFTYP=UHF ECP=read $END
$P2P P2P=.T. DLB=.T. $END
$CONTRL MAXIT=220 $END
$CONTRL DFTTYP=B3LYP $END
$CONTRL ICHARG=-1 MULT=5 $END
$CONTRL ICUT=20 ITOL=30 INTTYP=HONDO $END
$SCF NCONV=5 FDIFF=.FALSE. $END
$GUESS GUESS=MOREAD NORB=910 KDIAG=0 $END
$SCF DIRSCF=.T. $END
$ECP
```

<Angaben zum ECP für jedes Atom>

```
$END
$DATA
```

<Angabe der Koordinaten aller Atome
und der Basissätze für jedes Atom>

```
$END
$VEC
```

<als Ausgangspunkt für die Berechnung verwendete Orbitalkoeffizienten,
die aus vorherigen Berechnungen erhalten wurden>

```
$END
```

5. Berechnung von Raman-Spektren

```
$SYSTEM MWORDS=120 $END
$SYSTEM TIMLIM=600000 $END
$P2P P2P=.T. DLB=.T. $END
$CONTRL RUNTYP=RAMAN $END
$CONTRL SCFTYP=RHF ECP=read $END
$CONTRL MAXIT=120 $END
$CONTRL DFTTYP=B3LYP $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$FORCE RDHESS=.T. $END
$GUESS GUESS=moread KDIAG=0 $END
$SCF DIRSCF=.T. $END
$ECP
```

<Angaben zum ECP für jedes Atom>

```
$END
$DATA
```

<Angabe der Koordinaten aller Atome
und der Basissätze für jedes Atom>

```
$END
$VEC
```

<als Ausgangspunkt für die Berechnung verwendete Orbitalkoeffizienten,
die aus vorherigen Berechnungen erhalten wurden>

```
$END
$HESS
```

<Ergebnisse des zuvor berechneten Schwingungsspektrums>

```
$END
```

6. TDDFT-Berechnungen zur nichtlinear optischen Aktivität

```
$SYSTEM MWORDS=240 $END
$SYSTEM TIMLIM=50000000 $END
$CONTRL RUNTYP=TDHF $END
$CONTRL SCFTYP=RHF ECP=read $END
$P2P P2P=.T. DLB=.T. $END
$CONTRL MAXIT=230 $END
$CONTRL DFTTYP=B3LYP $END
$TDHF NFREQ=2 FREQ(1)=0.000.0.04282 GTHG=.TRUE. $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$CONTRL NOSYM=1 $END
$GUESS GUESS=MOREAD KDIAG=0 $END
$SCF DIRSCF=.T. $END
$ECP
```

<Angaben zum ECP für jedes Atom>

```
$END
$DATA
```

<Angabe der Koordinaten aller Atome
und der Basissätze für jedes Atom>

```
$END
$VEC
```

<als Ausgangspunkt für die Berechnung verwendete Orbitalkoeffizienten,
die aus vorherigen Berechnungen erhalten wurden>

```
$END
```

7. Finite field-Berechnungen zur nichtlinear optischen Aktivität

```
$smp httpar=.t. $end
$SYSTEM MWORDS=268 $END
$SYSTEM TIMLIM=50000000 $END
$CONTRL RUNTYP=FField NOSYM=1 $END
$CONTRL SCFTYP=UHF ECP=read $END
$P2P P2P=.T. XDLB=.T. $END
$CONTRL D5=.T. $END
$CONTRL MAXIT=444 $END
$CONTRL MPLEVL=2 $END
$MP2 METHOD=1 $END
$FFCALC IAXIS=3 JAXIS=0 EFIELD=0.003 AOFF=.true. $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=3 $END
$CONTRL ICUT=20 ITOL=30 $END
$SCF NCONV=7 FDIFF=.FALSE. diis=.t. $END
$GUESS GUESS=moread KDIAG=0 norb=910 $END
$SCF DIRSCF=.T. soscf=.f. damp=.t. shift=.t. $END
$ECP
```

<Angaben zum ECP für jedes Atom>

```
$END
$DATA
```

<Angabe der Koordinaten aller Atome
und der Basissätze für jedes Atom>

```
$END
$VEC
```

<als Ausgangspunkt für die Berechnung verwendete Orbitalkoeffizien-
ten, die aus vorherigen Berechnungen erhalten wurden>

```
$END
```

8. TDDFT-Berechnungen zu elektronischen Übergängen

```

$smp httpar=.t. $end
$SYSTEM MWORDS=260 $END
$SYSTEM TIMLIM=50000000 $END
$CONTRL RUNTYP=Energy $END
$P2P P2P=.T. DLB=.T. $END
$CONTRL SCFTYP=RHF ECP=read $END
  $CONTRL MAXIT=280 ICUT=11 ITOL=30 INTTYP=HONDO FSTINT=.T.
REORDR=.T. $END
$CONTRL DFTTYP=B3LYP $END
$CONTRL CITYP=TDDFT $END
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 $END
$TDDFT NSTATE=100 ISTSYM=0 ISTATE=1 TDA=.t. $END
$GUESS GUESS=huckel KDIAG=0 $END
$SCF DIRSCF=.T. nconv=7 $END
$dft nrad=192 $end
$ECP

```

<Angaben zum ECP für jedes Atom>

```

$END
$DATA

```

<Angabe der Koordinaten aller Atome
und der Basissätze für jedes Atom>

```

$END

```

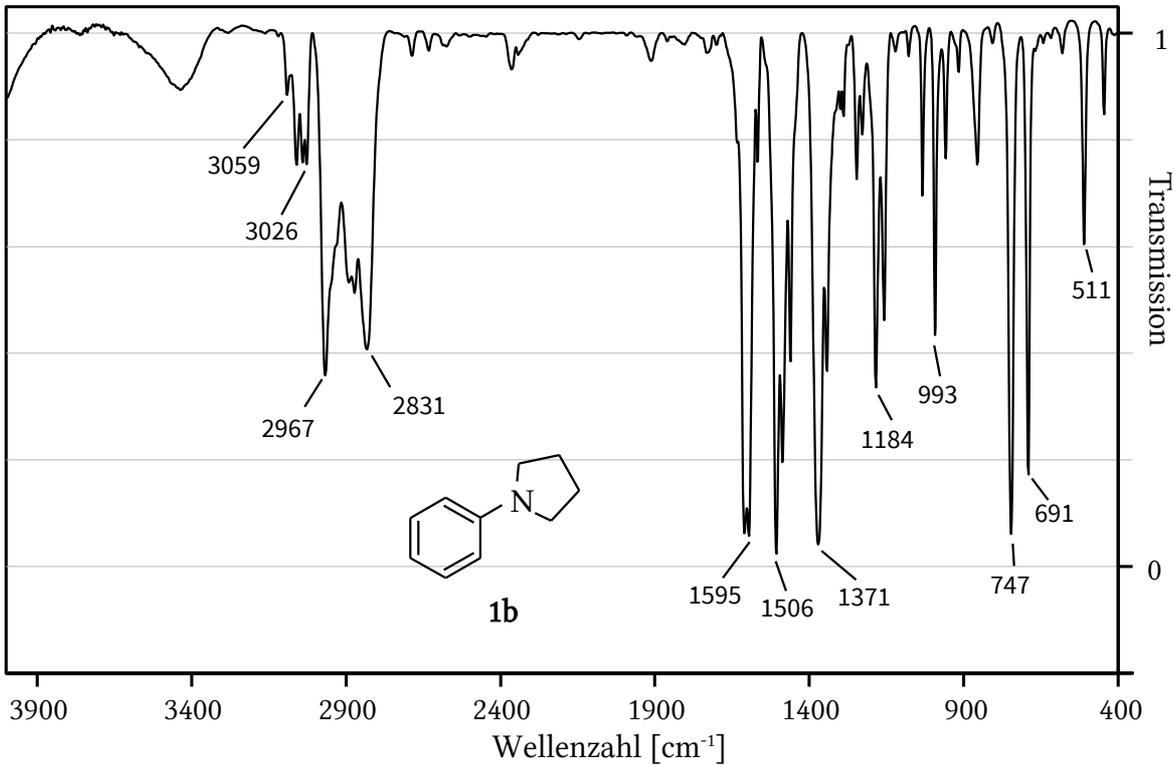
Tabelle 10.22: Zusammenstellung der Strukturen, zu denen ein Schwingungsspektrum berechnet wurde und Angabe der hierbei erhaltenen imaginären Banden (Wellenzahlen in cm^{-1}).

Struktur	RhdCM06	IrdCM06	syn-cis-IrdCM06	anti-cis-IrdCM06
Imaginäre	-24.7	-27.53	-33.94	keine
Banden		-18.47	-22.31	

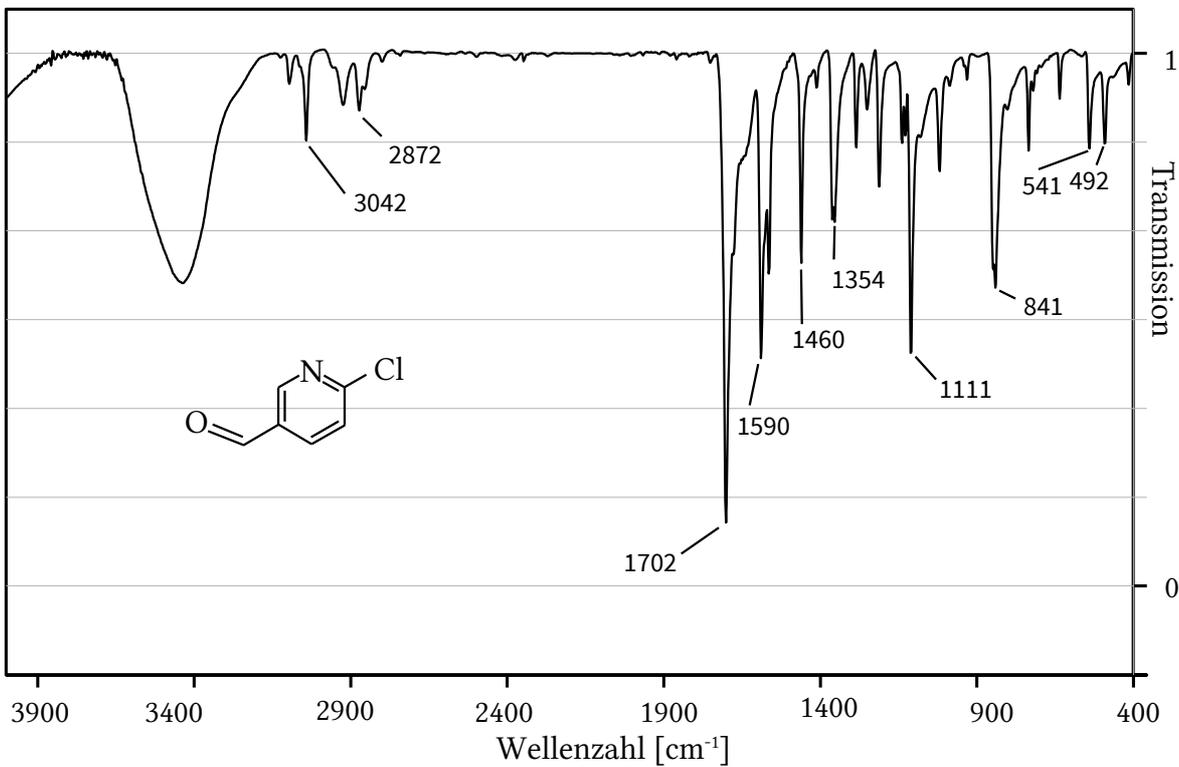
Struktur	fac-IrCM06	mer-IrCM06	fac-RhCM06	mer-RhCM06
Imaginäre	keine	keine	keine	keine
Banden				

Struktur	fac-IrCMCN	mer-IrCMCN	fac-RhCMCN	mer-RhCMCN
Imaginäre	-47.88	keine	keine	-26.60
Banden	-43.57			
	-31.27			
	-27.31			

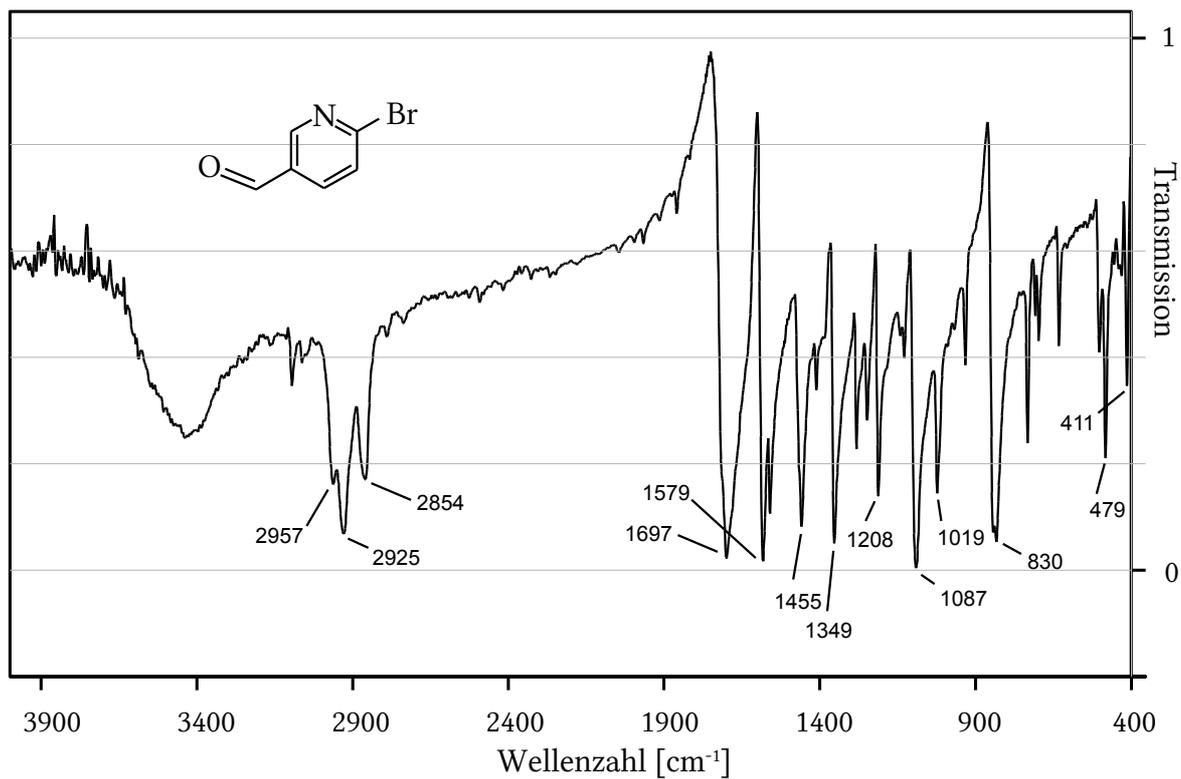
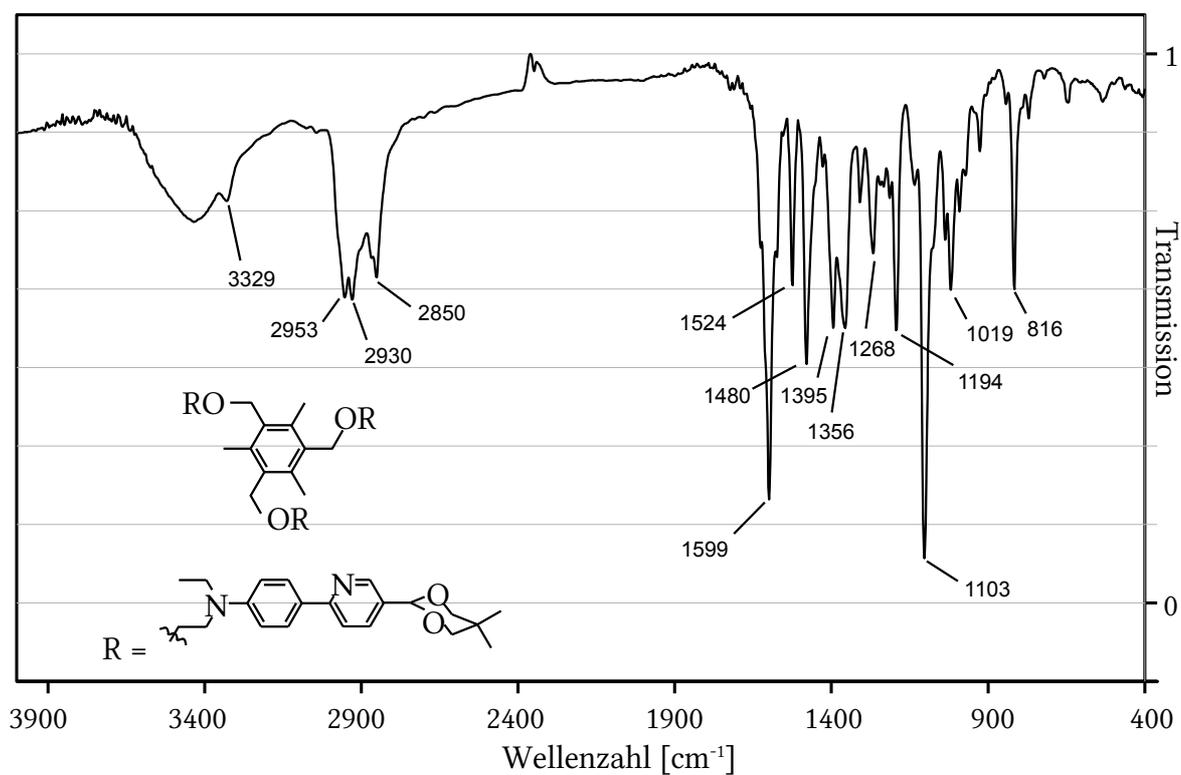
10.3 Gemessene und berechnete Schwingungsspektren

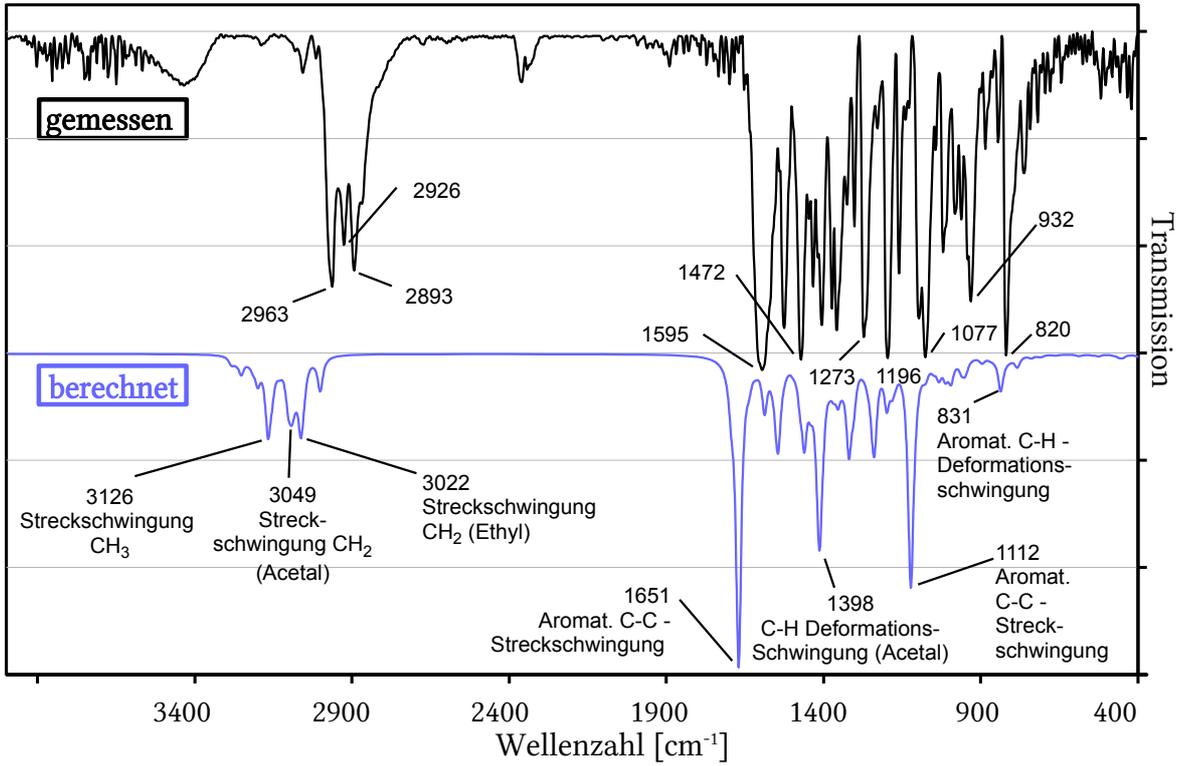


Gemessenes IR-Spektrum von **1b** (KBr-Pressling)

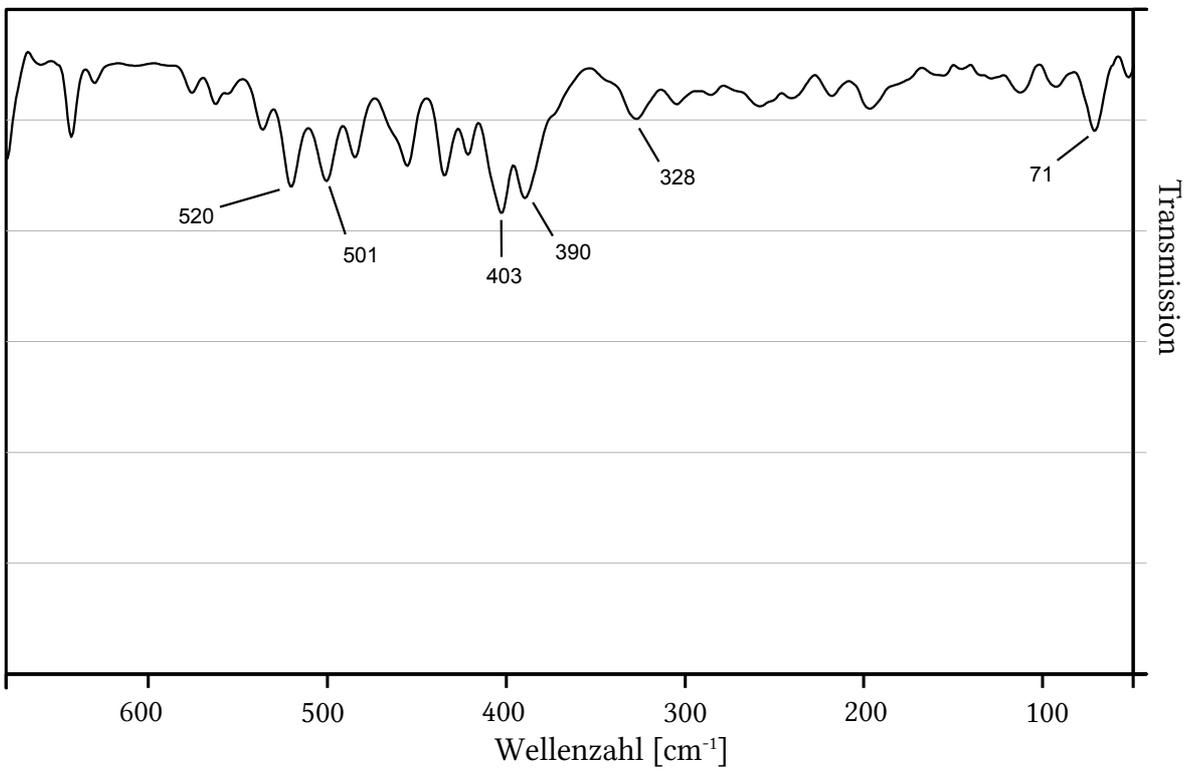


Gemessenes IR-Spektrum von **6-Cl** (KBr-Pressling)

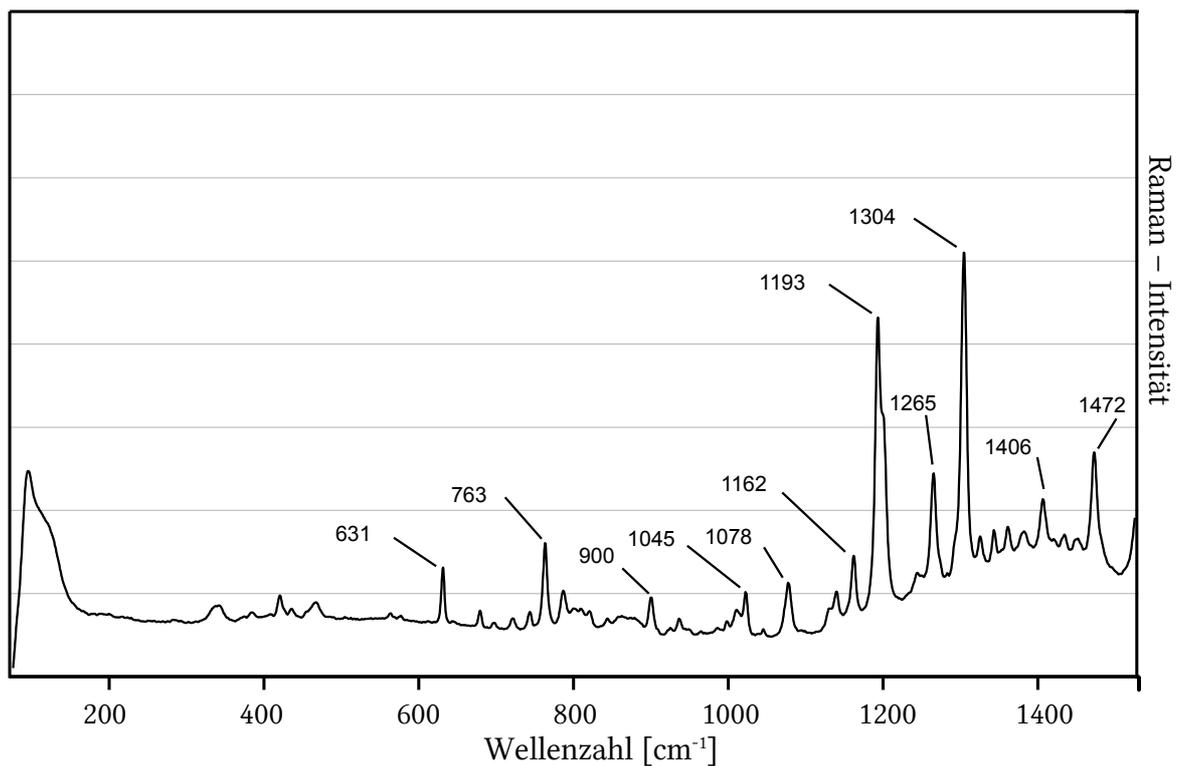
Gemessenes IR-Spektrum von **6-Br** (KBr-Pressling)Gemessenes IR-Spektrum von **(PPY09)₃D2** (KBr-Pressling)



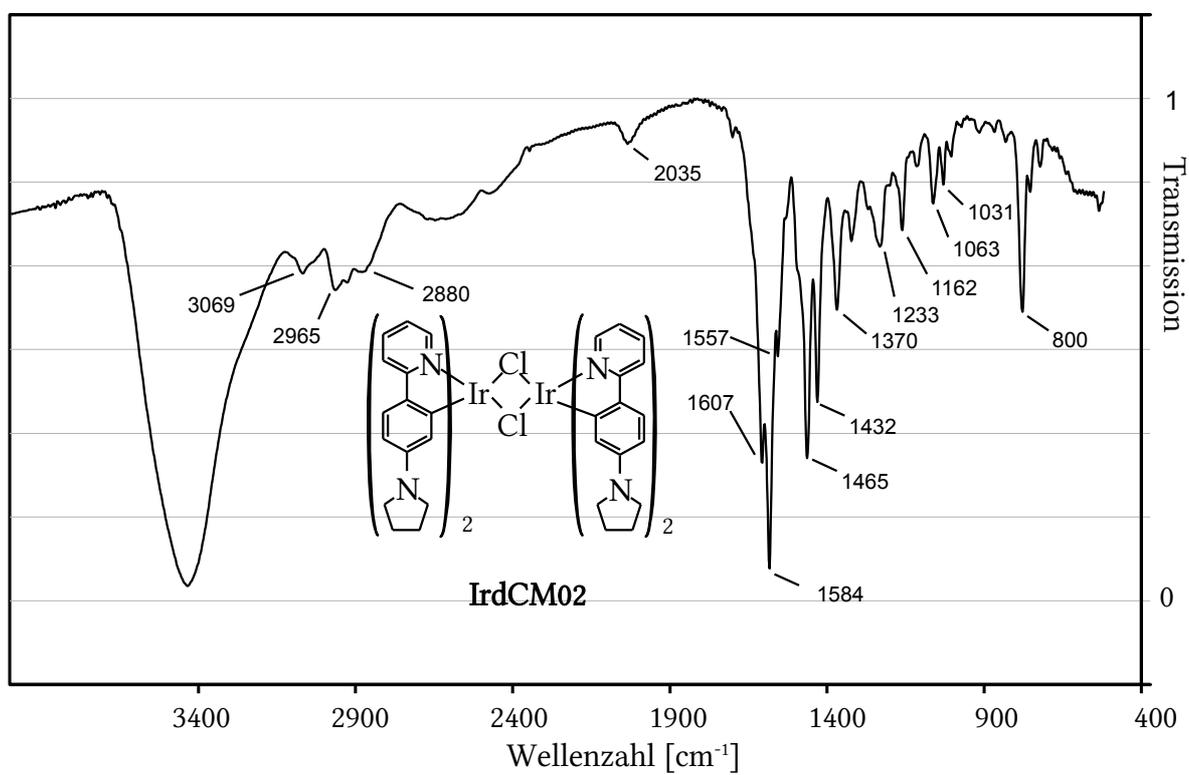
Gemessenes (oben) und berechnetes IR-Spektrum (unten) von **PPY06** (KBr-Pressling). bzw. B3LYP / 3-21G* / SBKJC-ECP



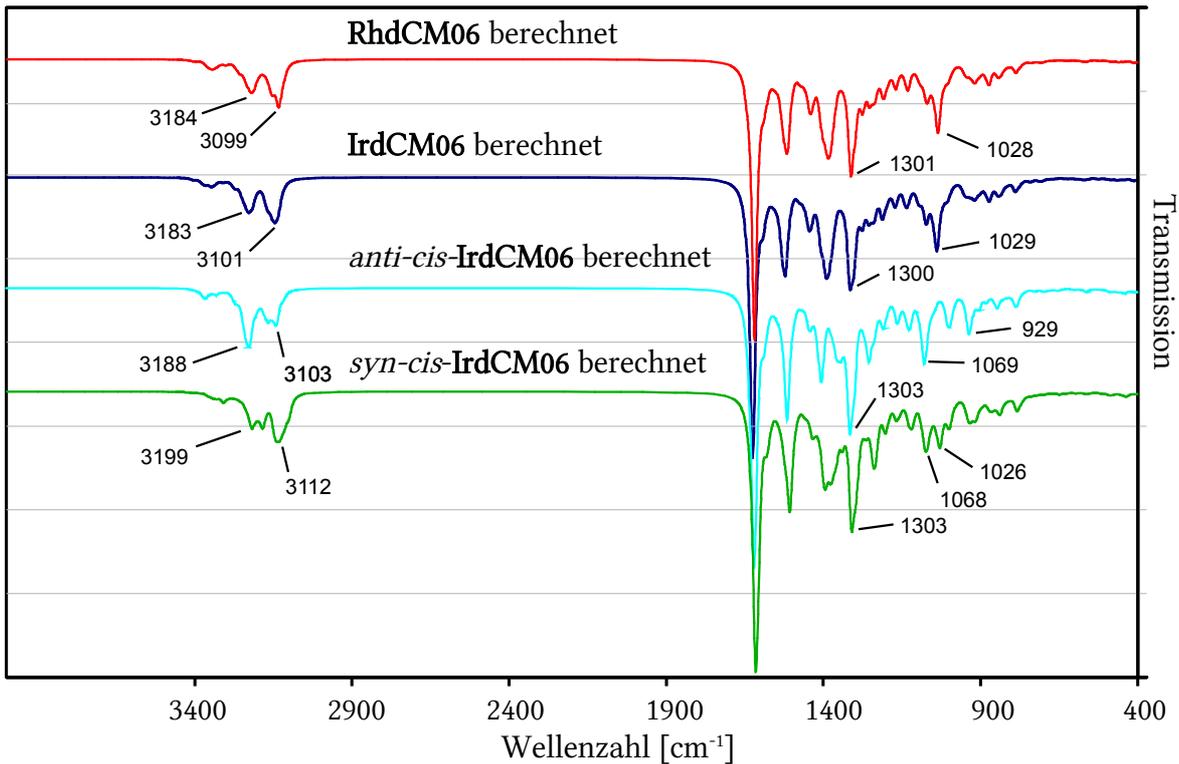
Gemessenes FIR-Spektrum von **PPY06** (Polyethylen-Pressling)



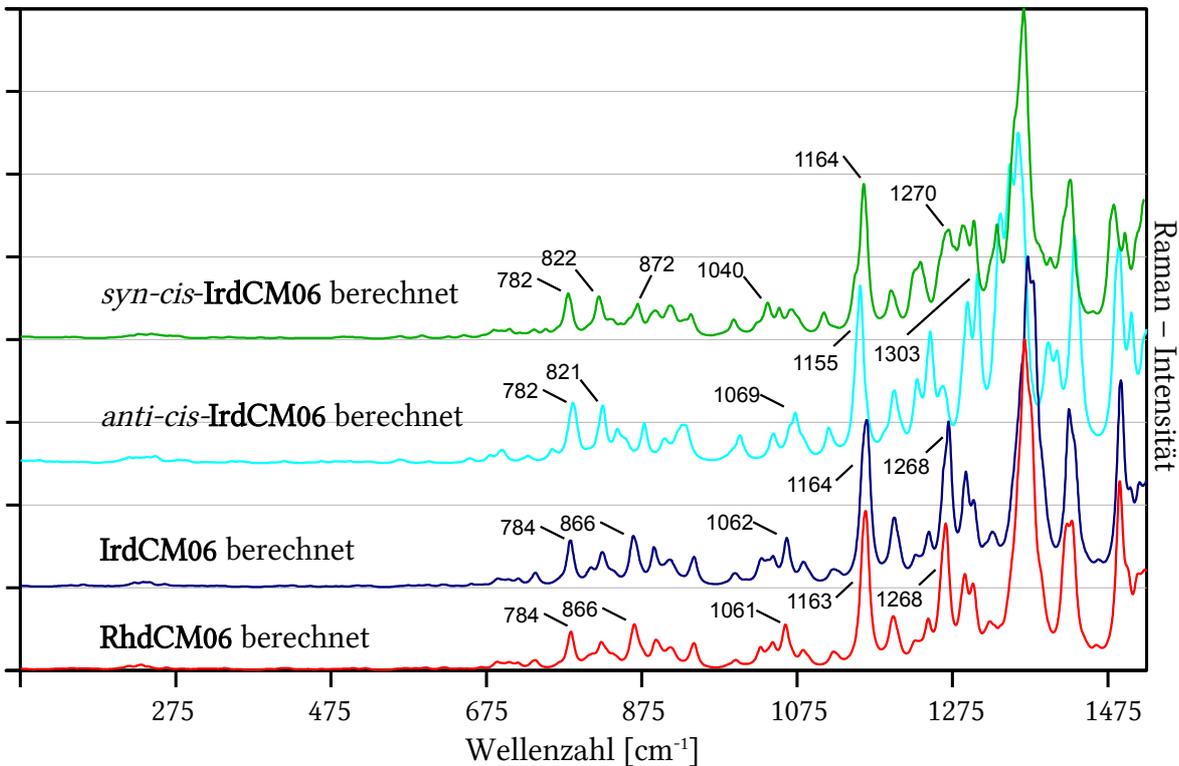
Gemessenes Raman-Spektrum von **PPY06** (785 nm, 25 mW)



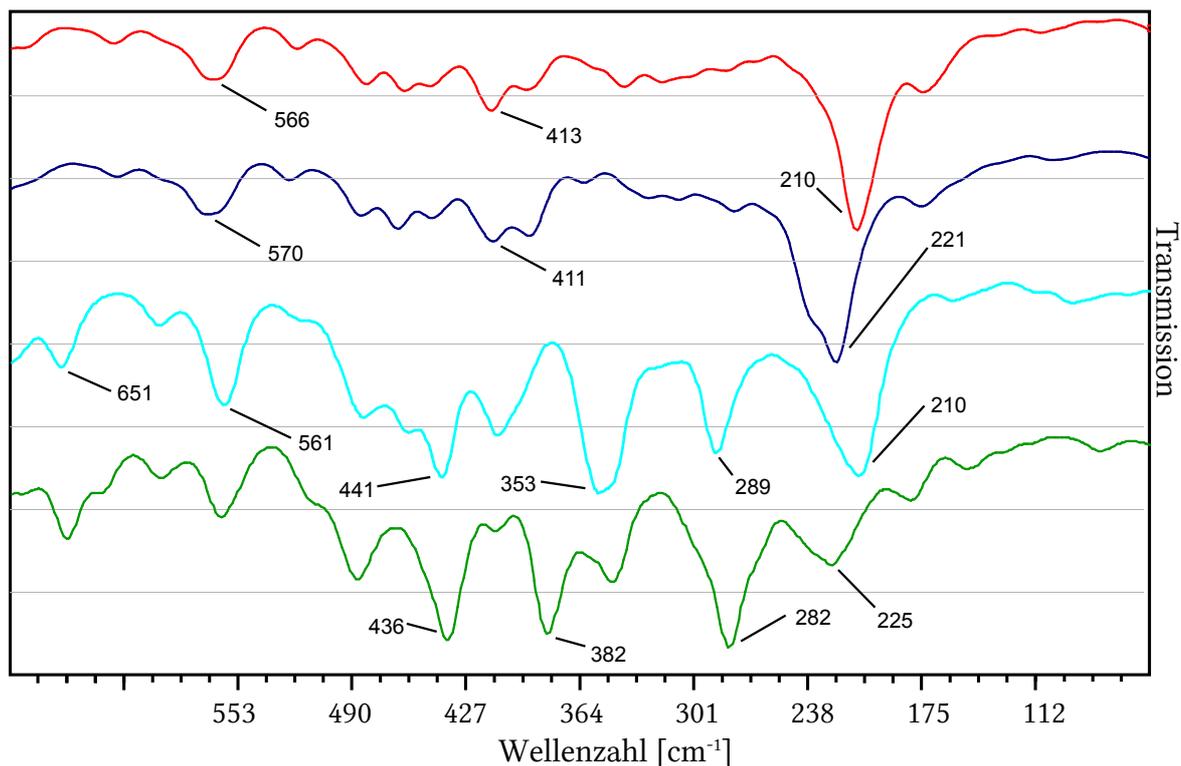
Gemessenes IR-Spektrum von **IrdCM02** (KBr-Pressling)



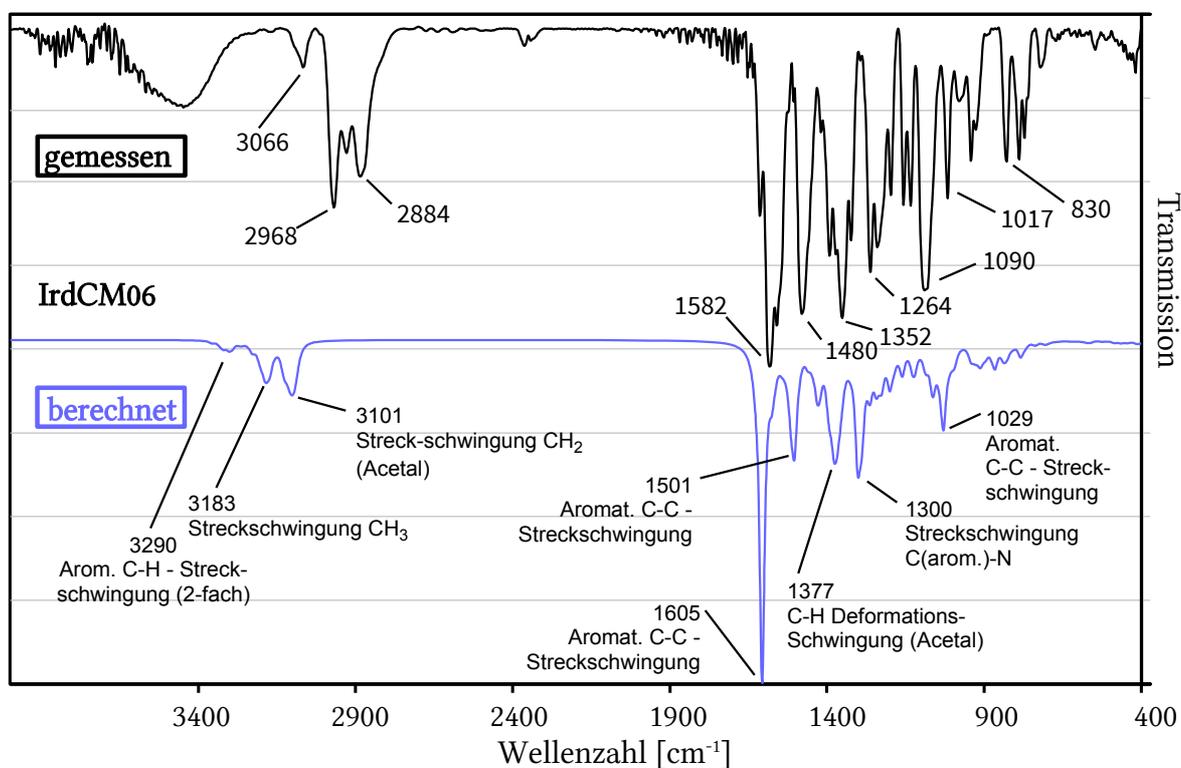
Berechnete IR-Spektren von **RhdCM06**, **IrdCM06**, **anti-cis-IrdCM06** und **syn-cis-IrdCM06**. B3LYP / 3-21G* / SBKJC-ECP.



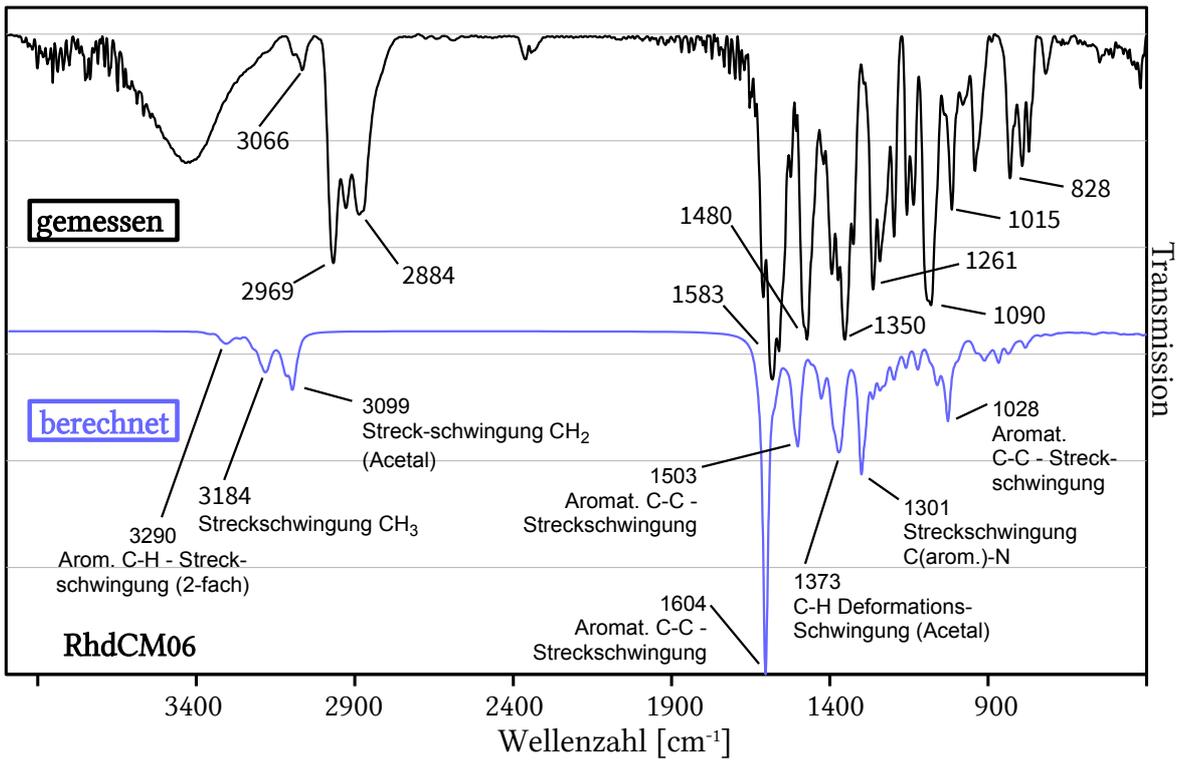
Berechnete Raman-Spektren von **RhdCM06**, **IrdCM06**, **anti-cis-IrdCM06** und **syn-cis-IrdCM06**. B3LYP / 3-21G* / SBKJC-ECP.



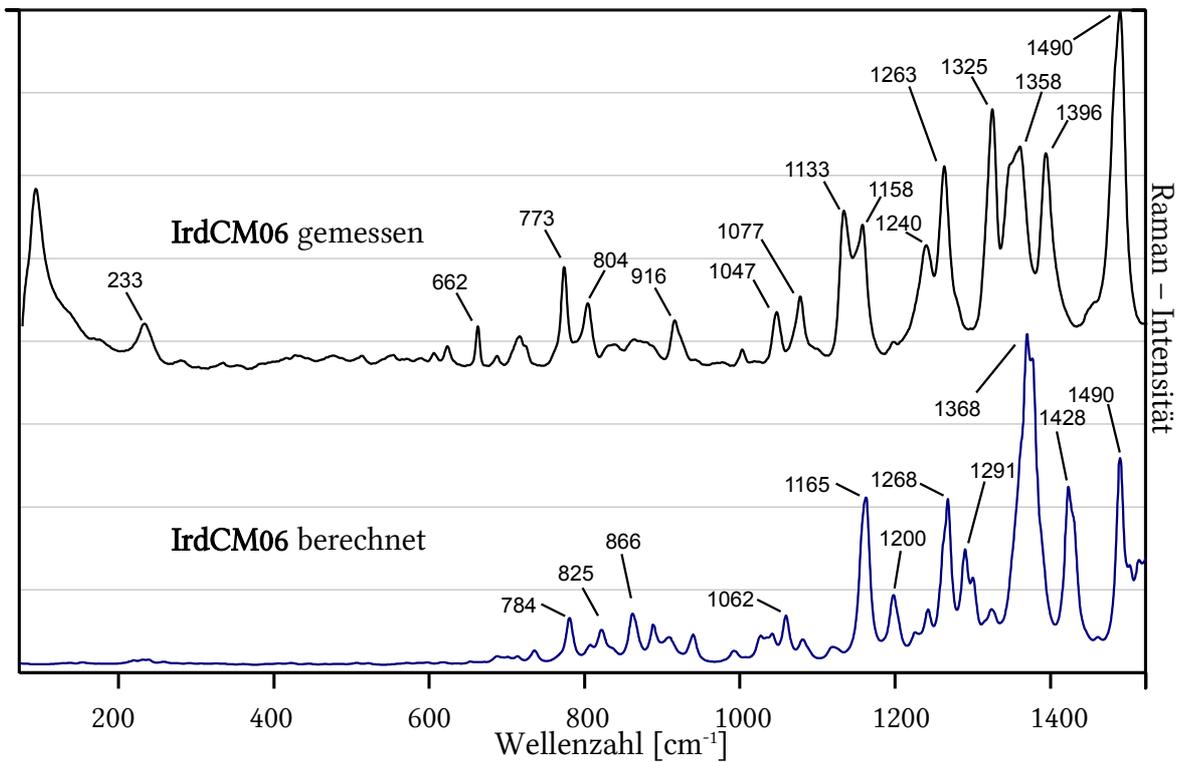
Berechnete FIR-Spektren von **RhdCM06**, **IrdCM06**, **anti-cis-IrdCM06** und **syn-cis-IrdCM06**. (Reihenfolge von oben nach unten) *B3LYP / 3-21G* / SBKJC-ECP*.



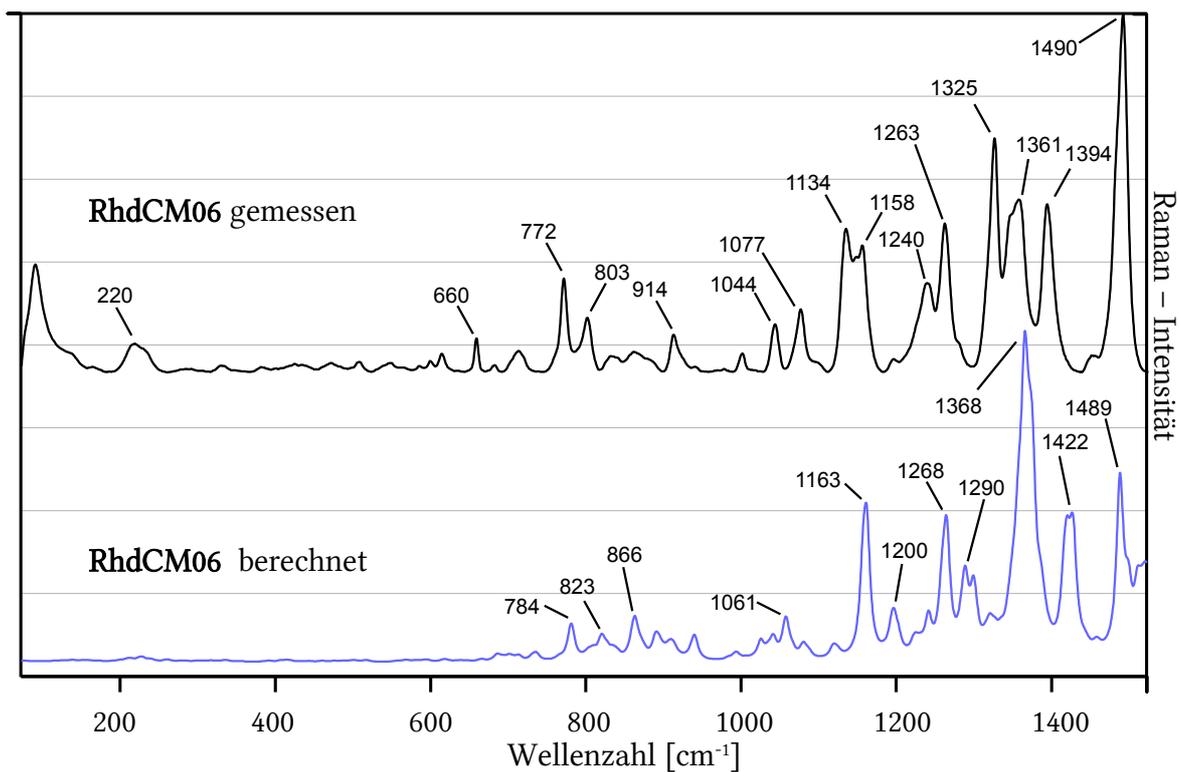
Gemessenes (oben) und berechnetes IR-Spektrum (unten) von **IrdCM06** (KBr-Pressling). bzw. *B3LYP / 3-21G* / SBKJC-ECP*.



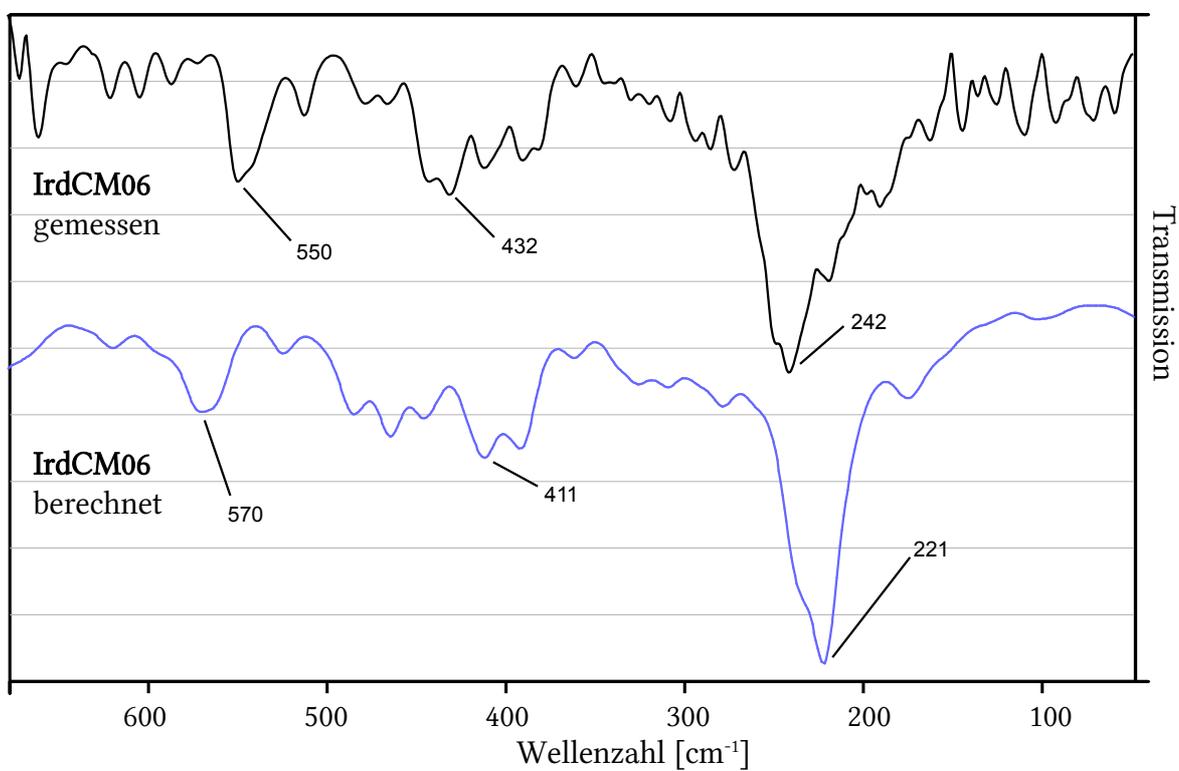
Gemessenes (oben) und berechnetes IR-Spektrum (unten) von **RhdCM06** (KBr-Pressling). bzw. B3LYP / 3-21G* / SBKJC -ECP.



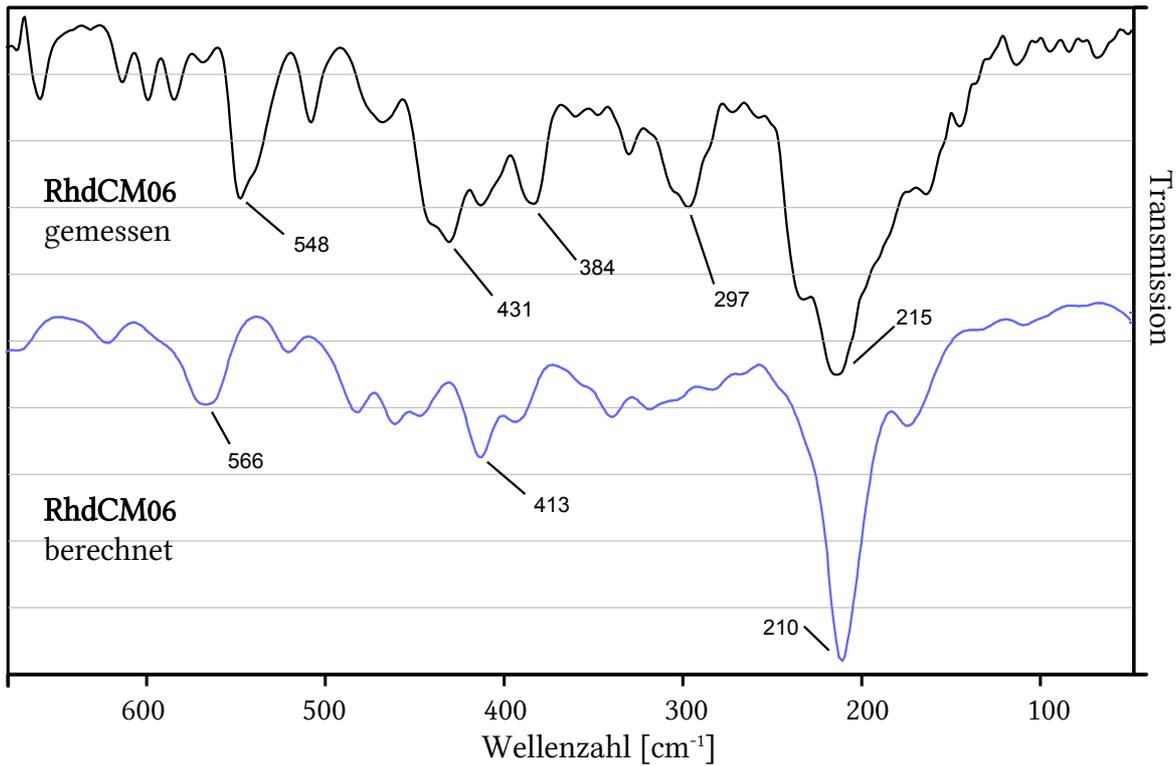
Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Raman-Spektrum von **IrdCM06** (785 nm. 25 mW). bzw. B3LYP / 3-21G* / SBKJC-ECP.



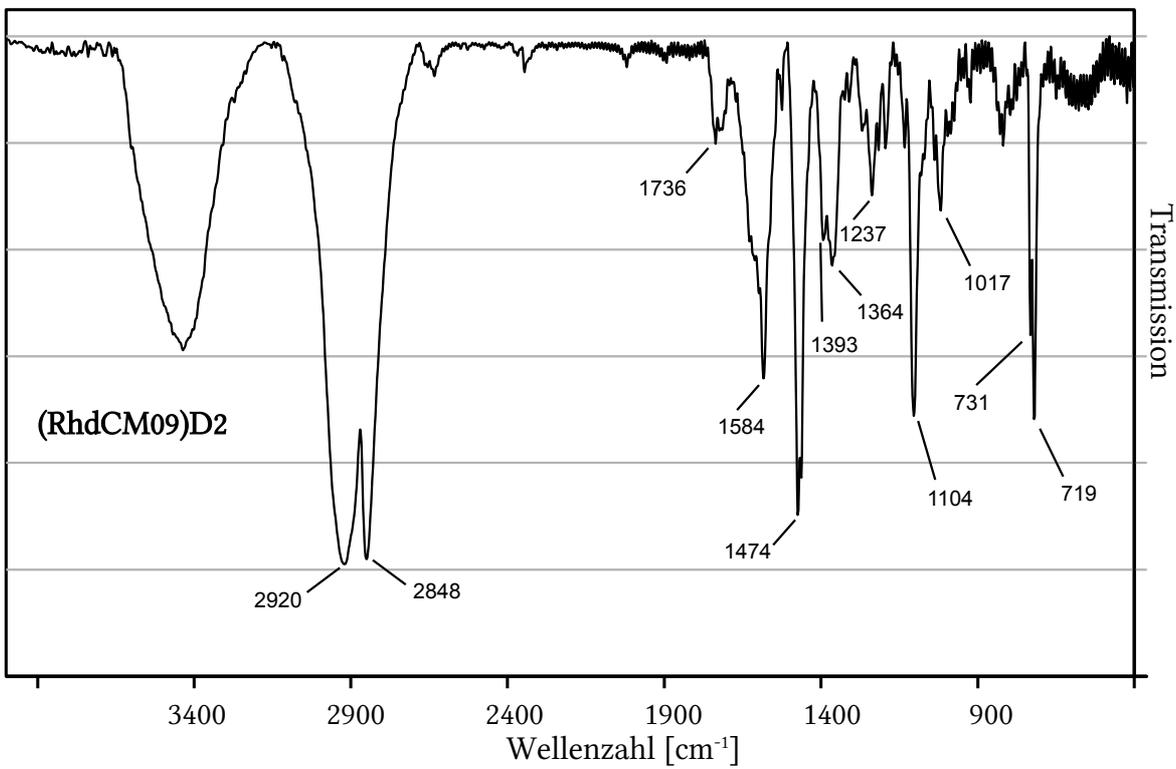
Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Raman-Spektrum von **IrdCM06** (785 nm, 25 mW), bzw. *B3LYP/3-21G*/SBKJC-ECP*.



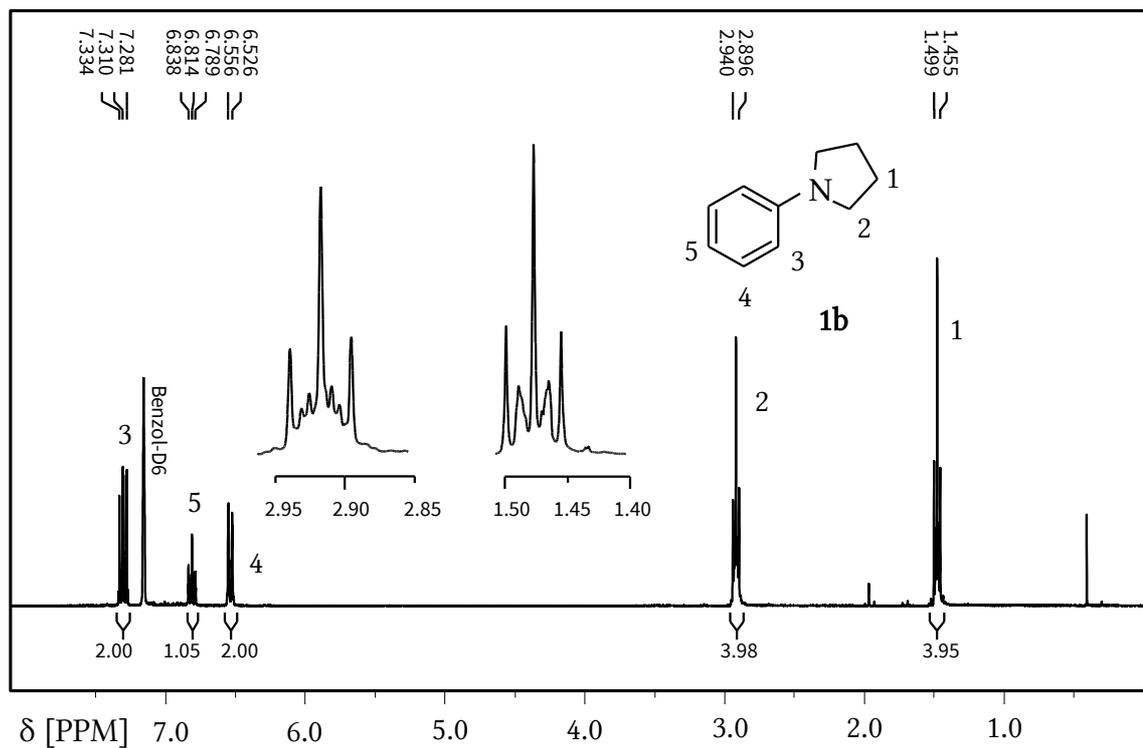
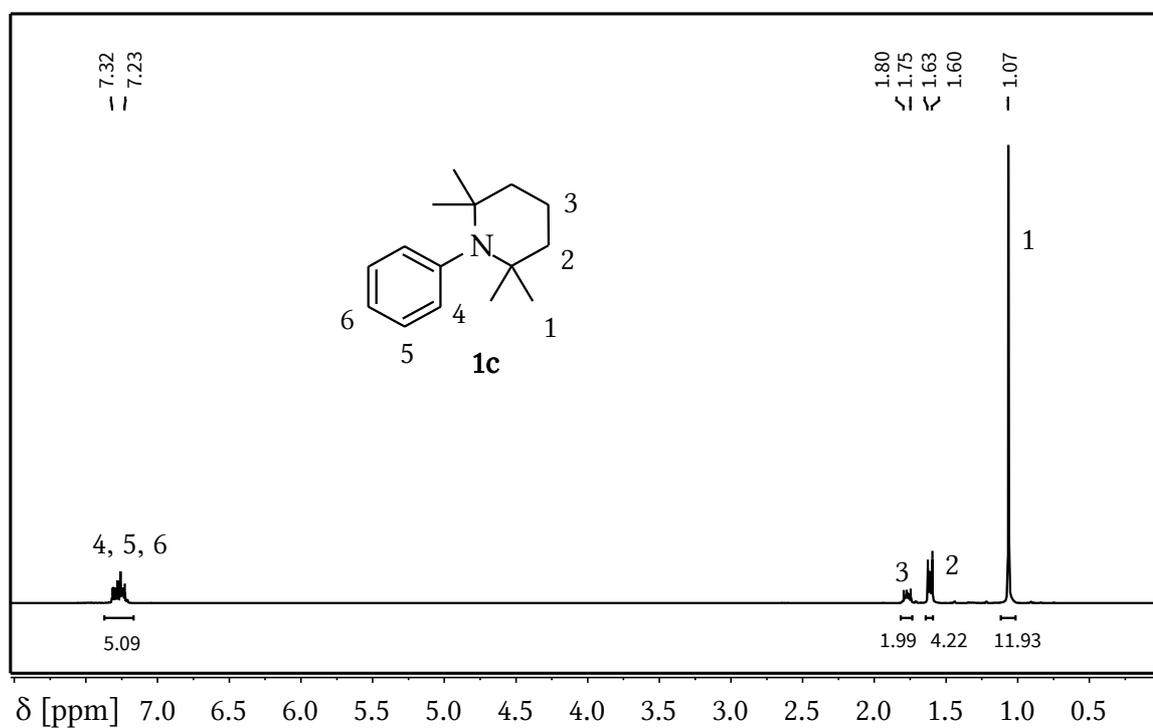
Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) FIR-Spektrum von **IrdCM06** (Polyethylen-Pressling), bzw. *B3LYP/3-21G*/SBKJC-ECP*.

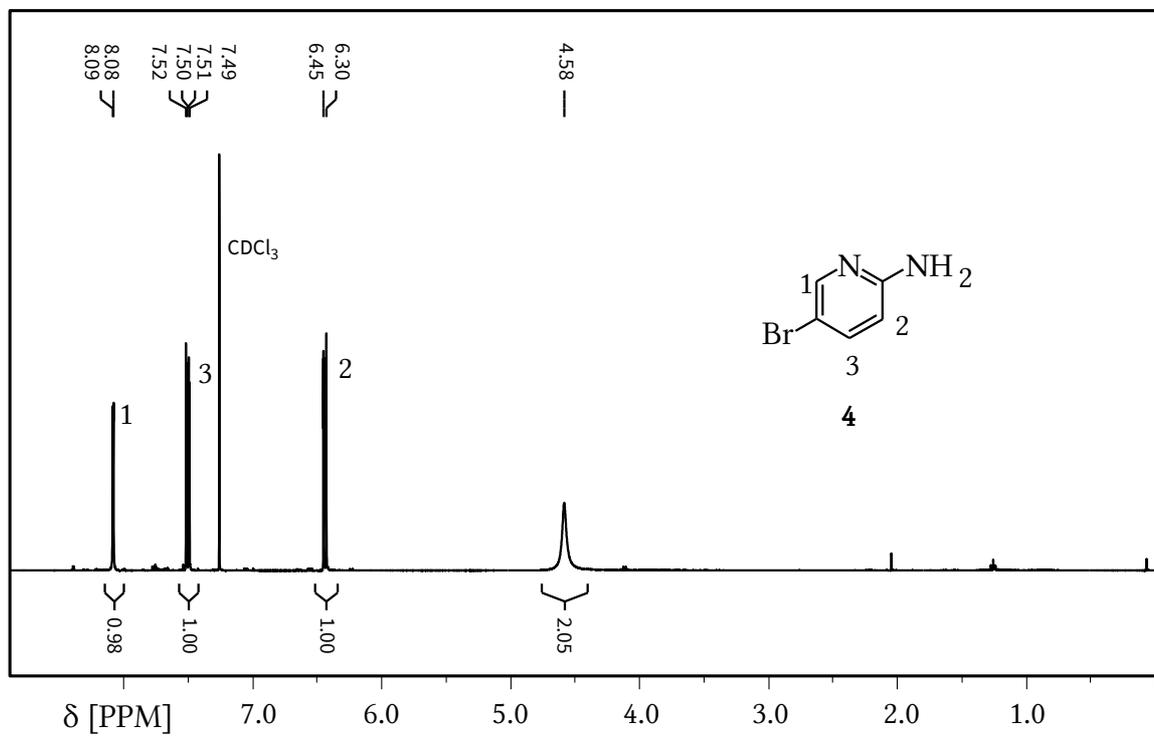
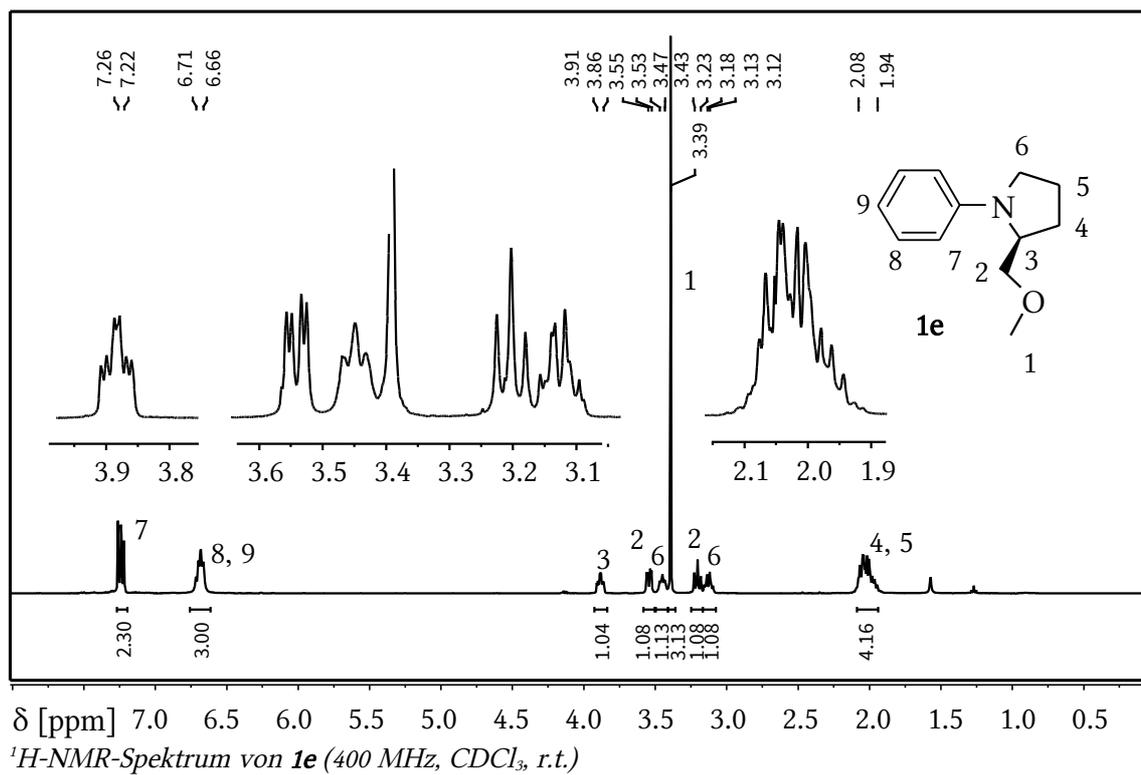


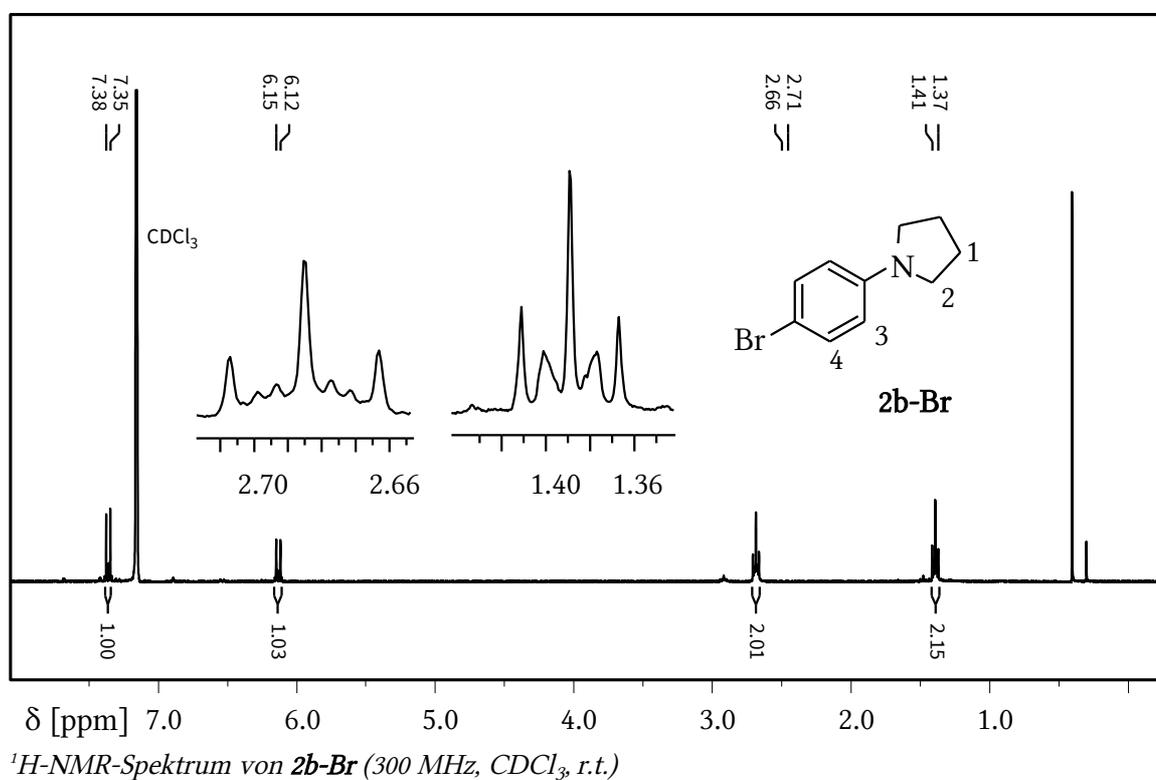
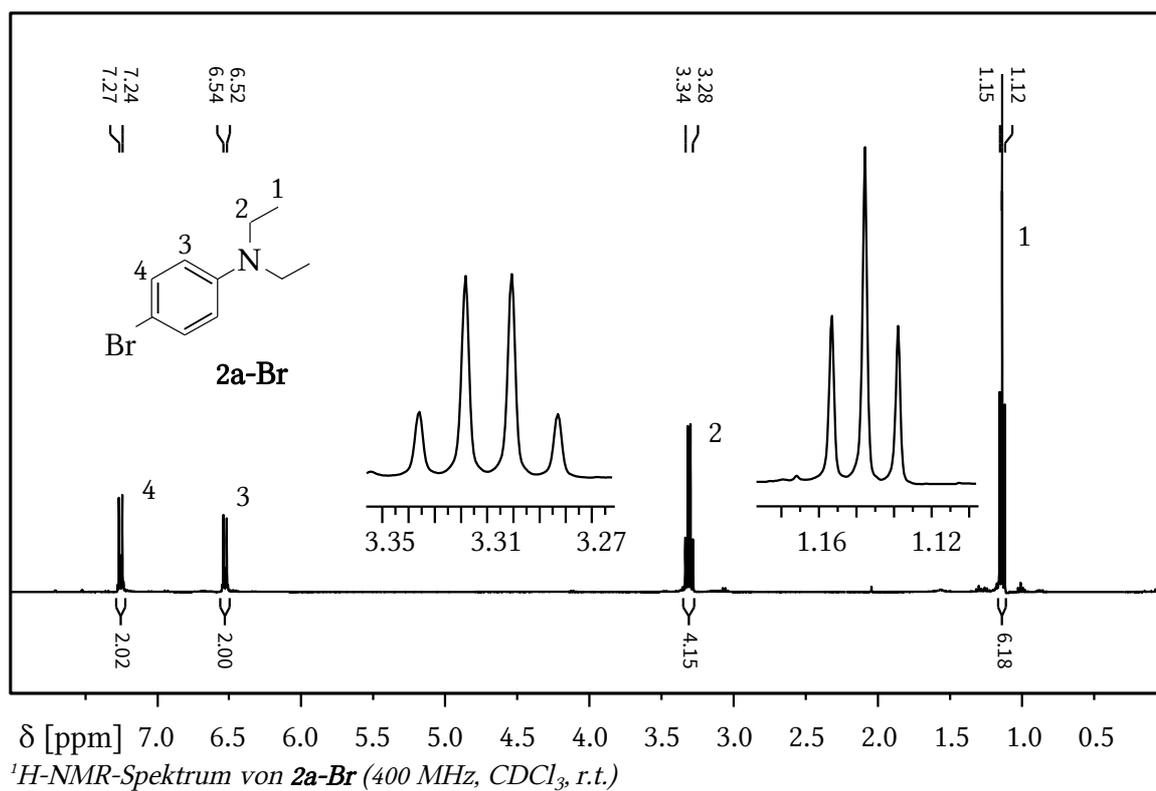
Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) FIR-Spektrum von **RhdCM06** (Polyethylen-Pressling). bzw. B3LYP / 3-21G* / SBKJC-ECP.

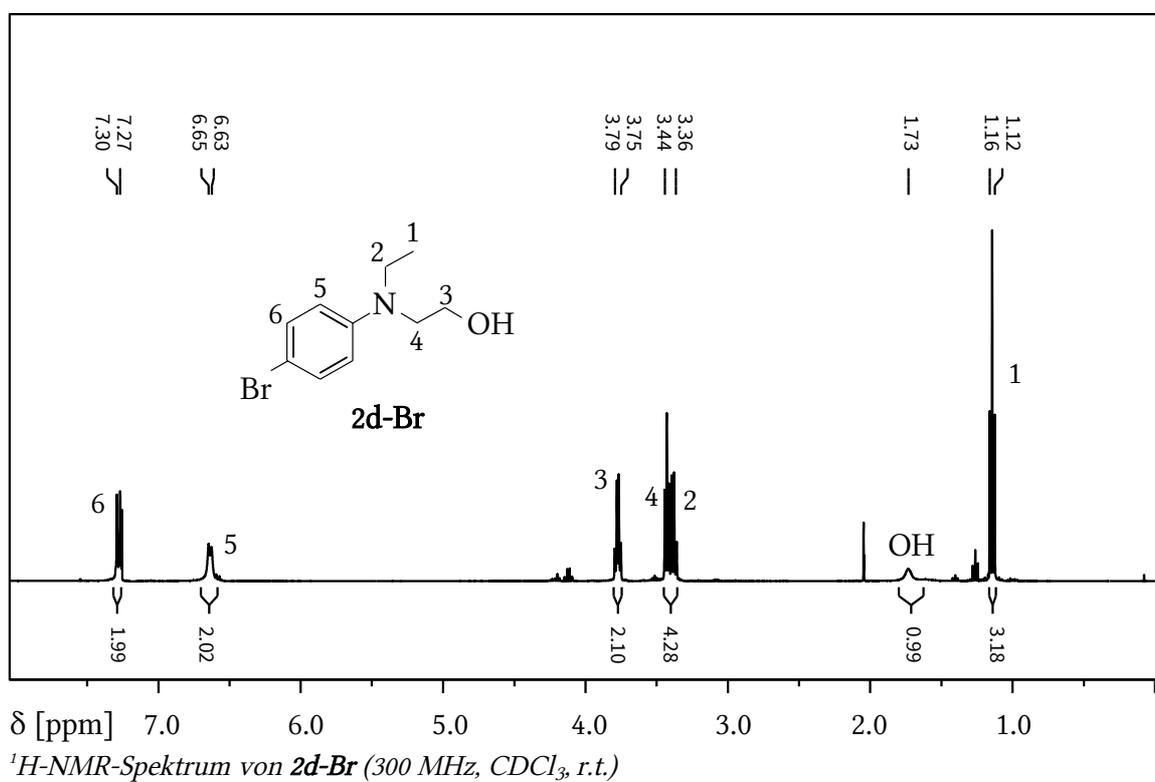
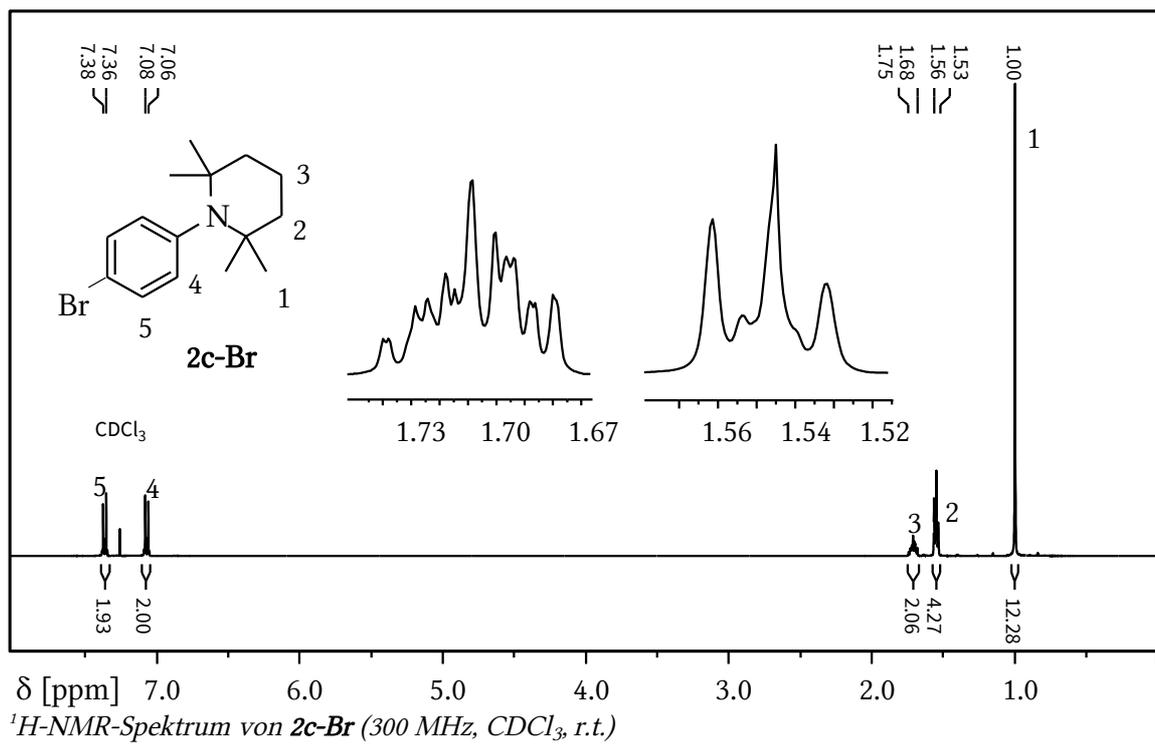


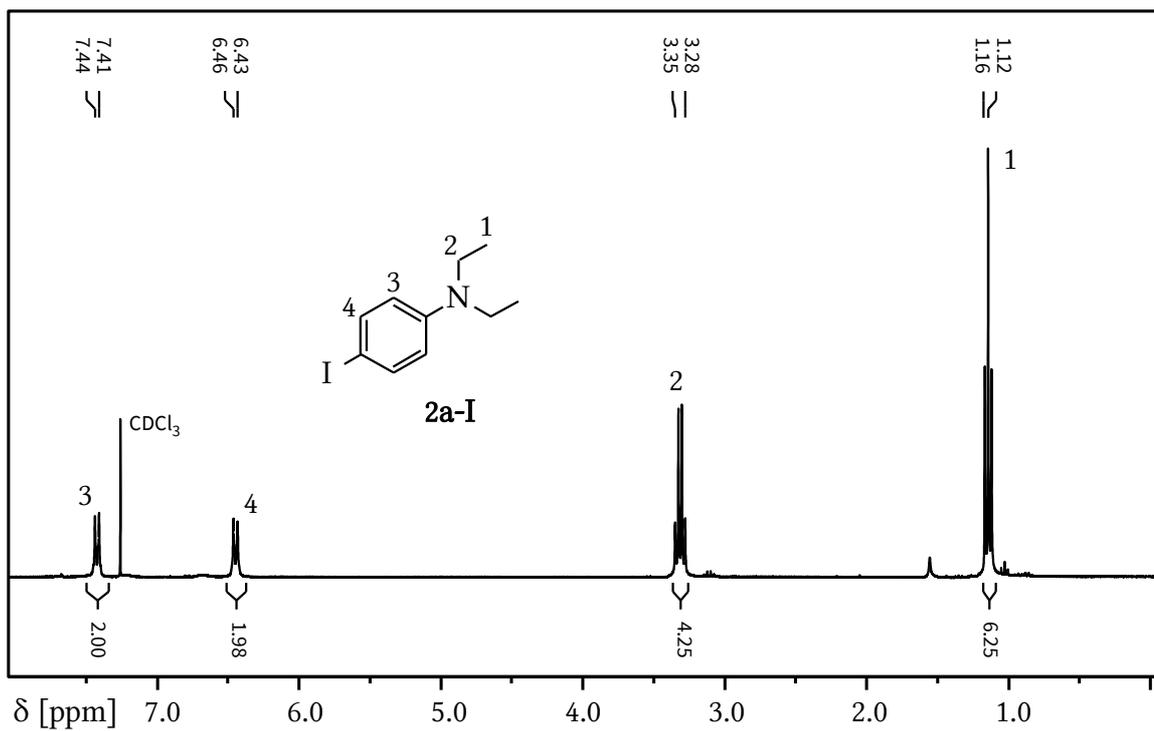
Gemessenes IR-Spektrum von **(RhdCM09)D2** (KBr-Pressling).

10.4 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1b** (300 MHz, Benzol- d_6 , r.t.) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1c** (400 MHz, CDCl_3 , r.t.)

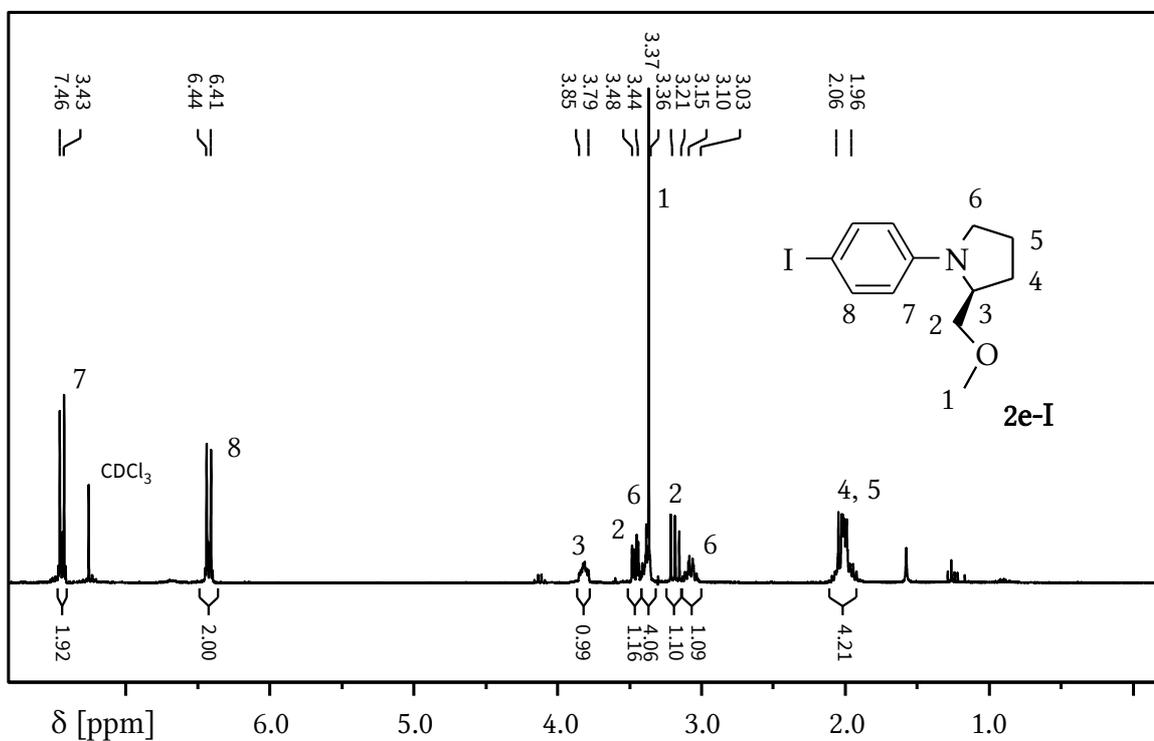




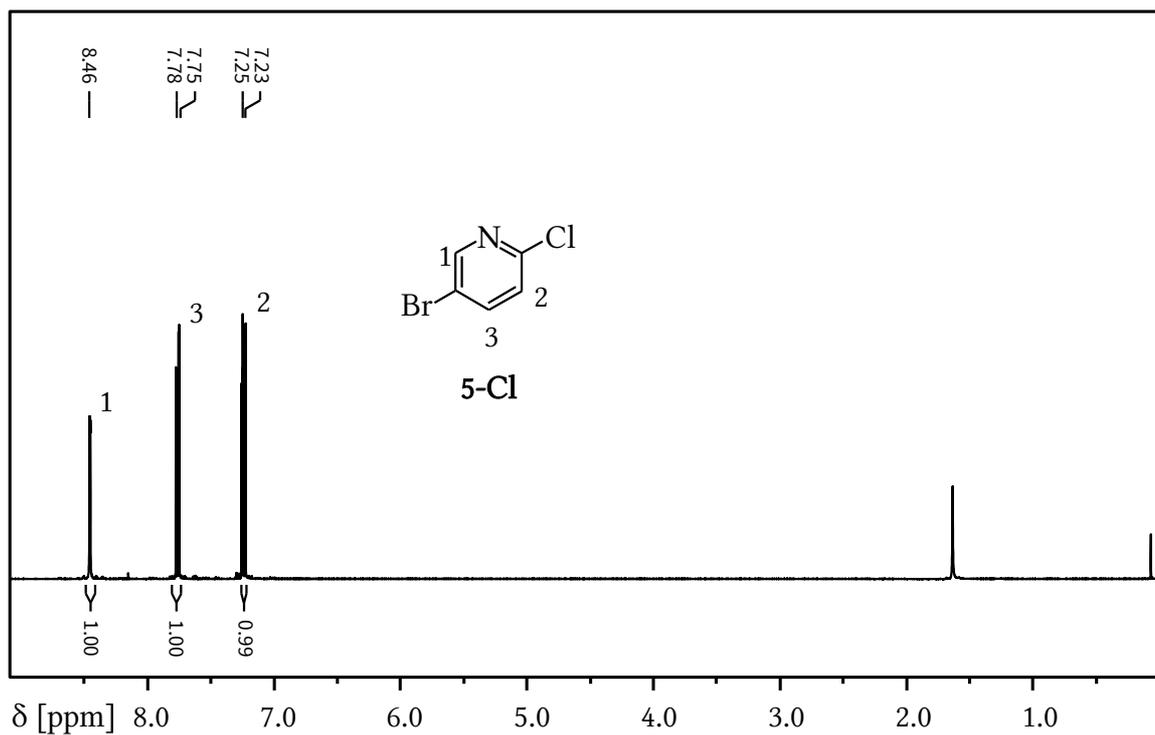




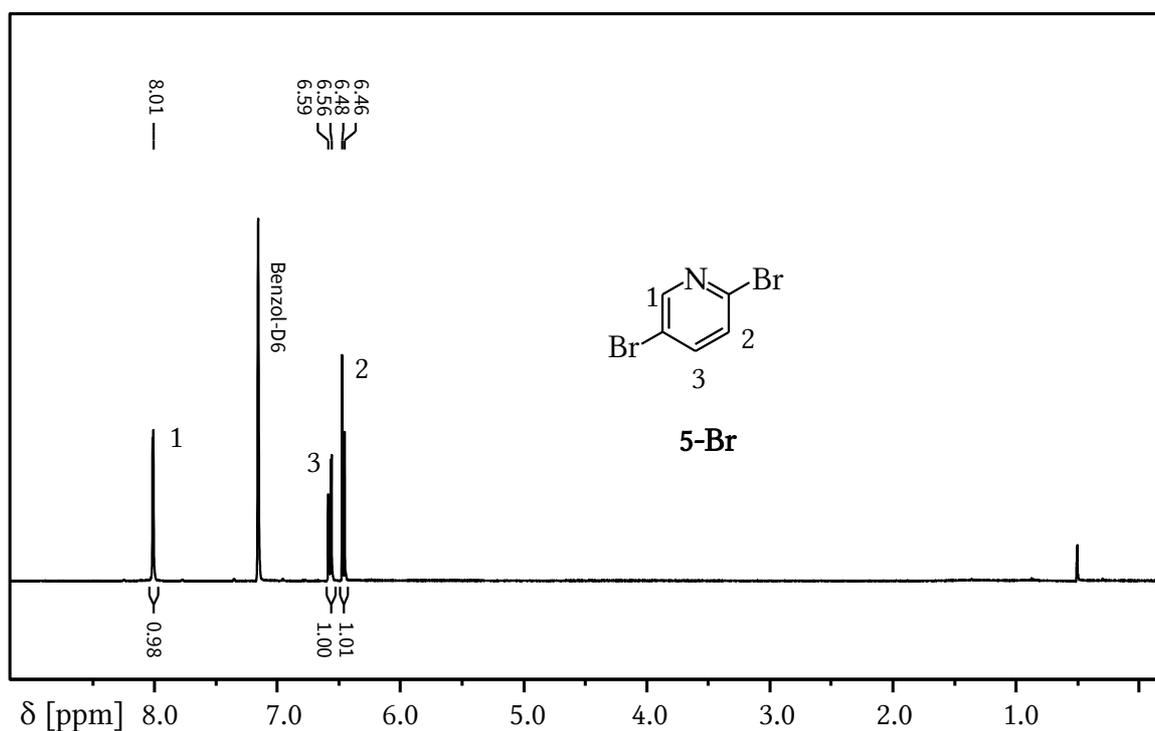
¹H-NMR-Spektrum von **2a-I** (400 MHz, CDCl₃, r.t.)



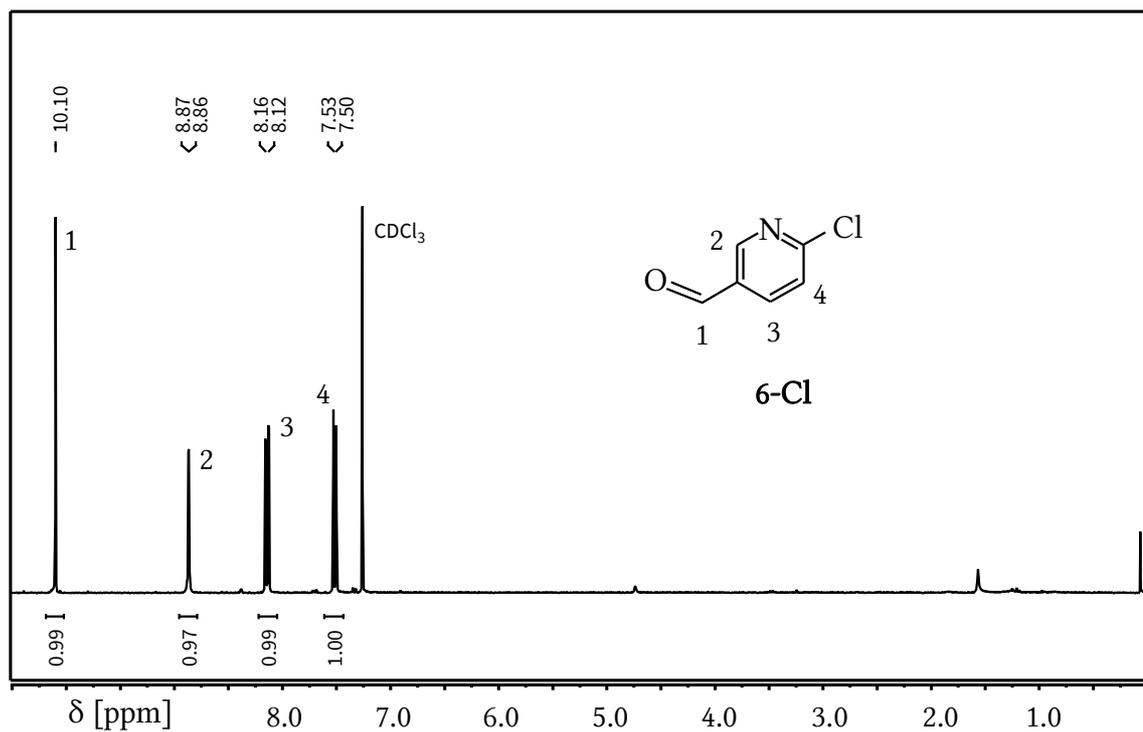
¹H-NMR-Spektrum von **2e-I** (300 MHz, CDCl₃, r.t.)



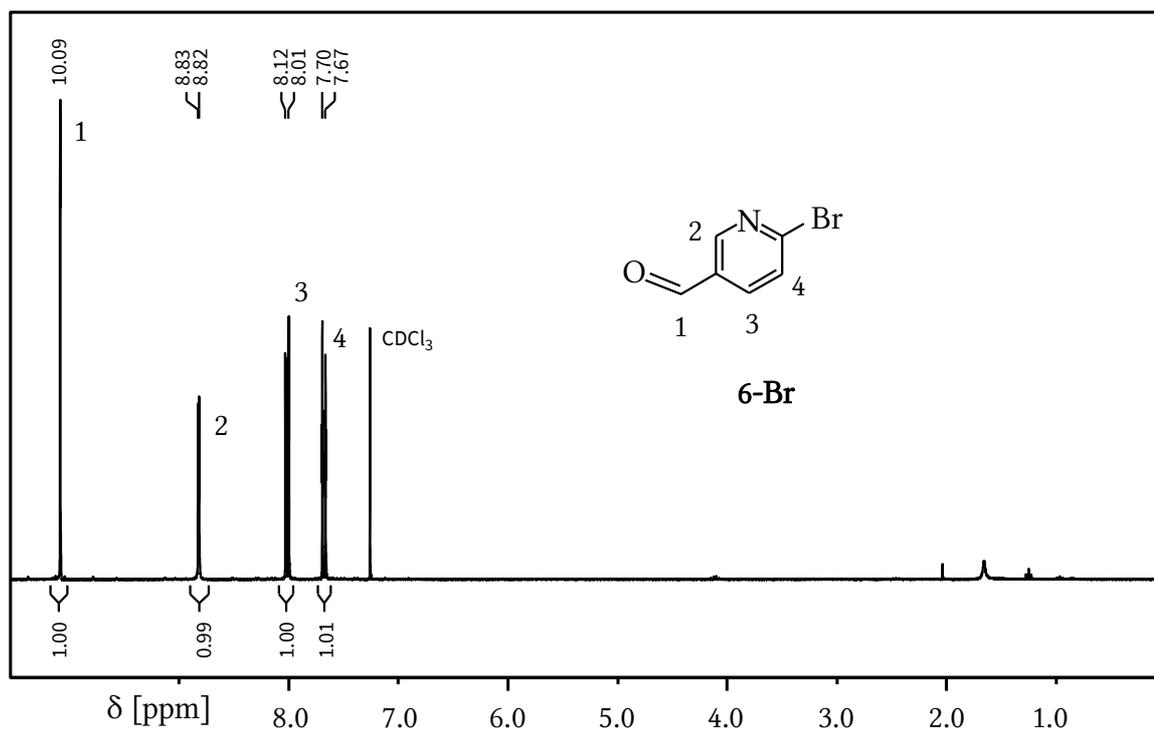
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5-Cl** (400 MHz, CDCl_3 , r.t.)



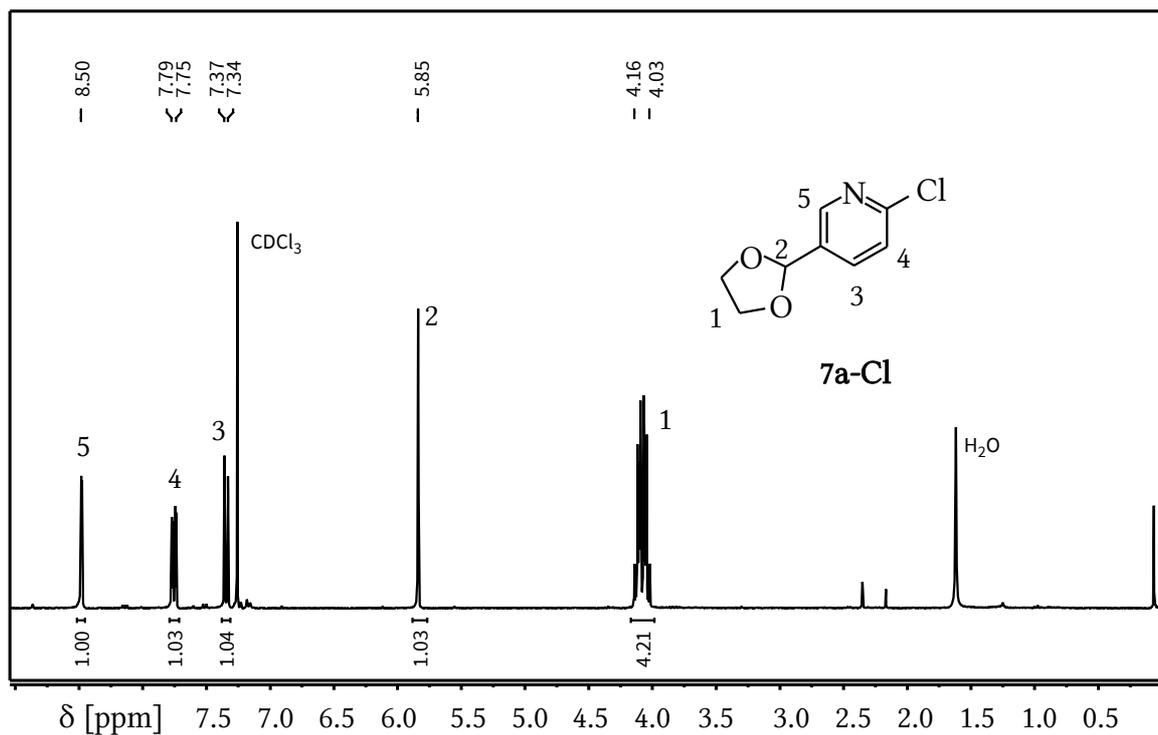
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5-Cl** (400 MHz, Benzol- d_6 , r.t.)



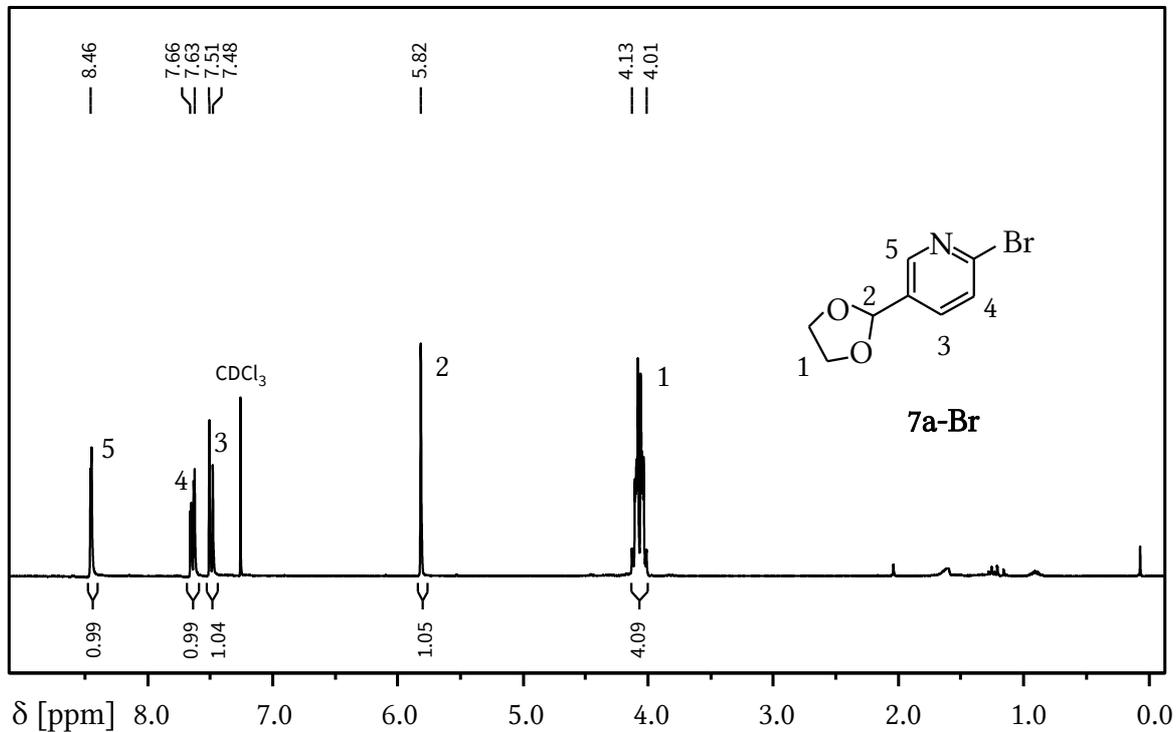
¹H-NMR-Spektrum von **6-Cl** (400 MHz, CDCl₃, r.t.)



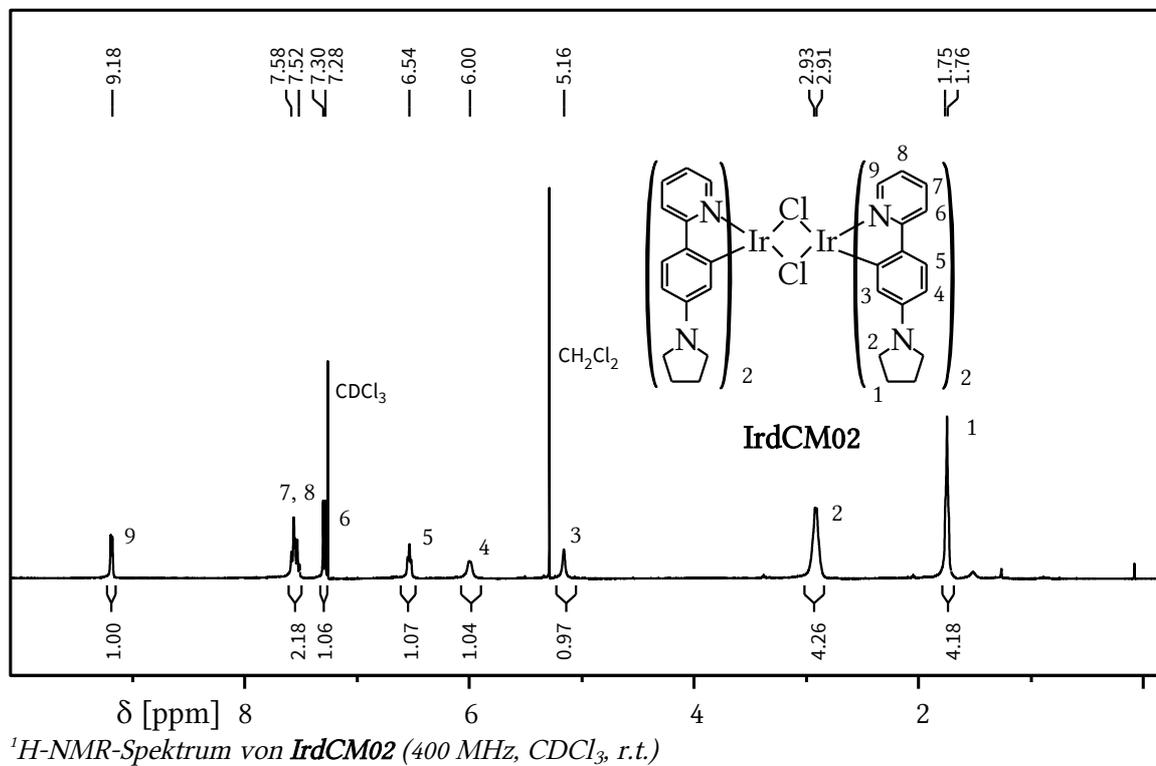
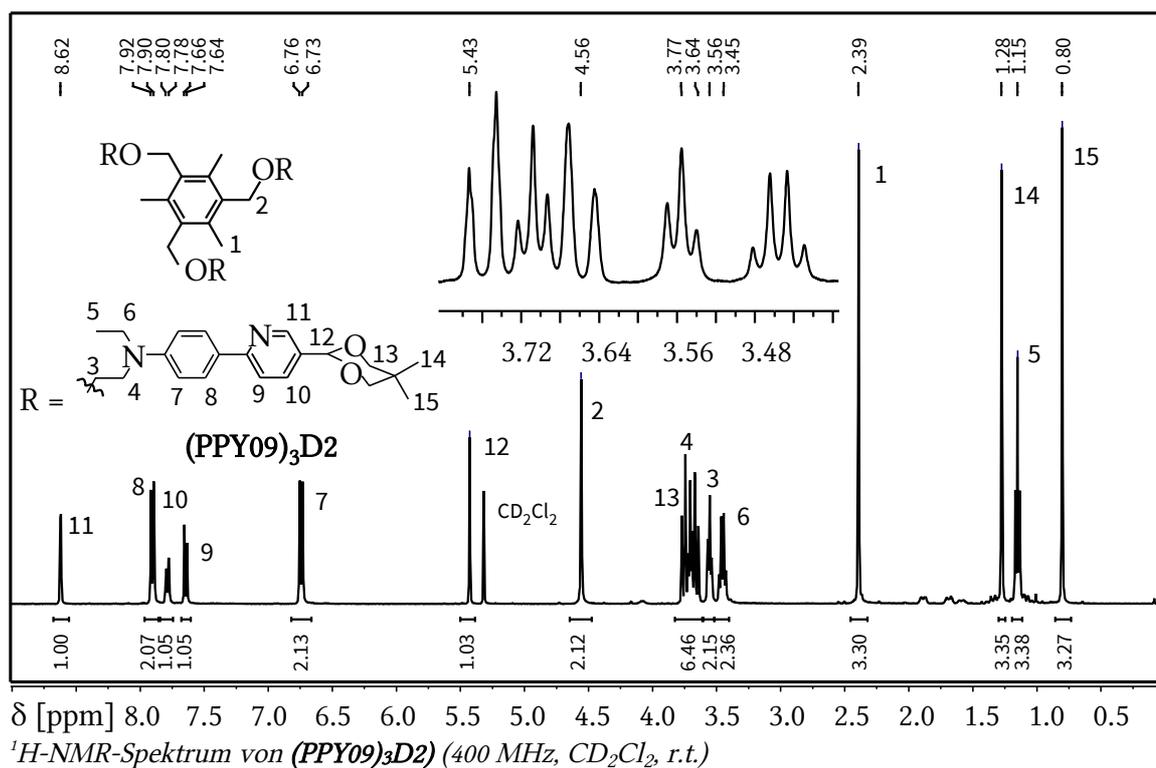
¹H-NMR-Spektrum von **6-Br** (400 MHz, CDCl₃, r.t.)

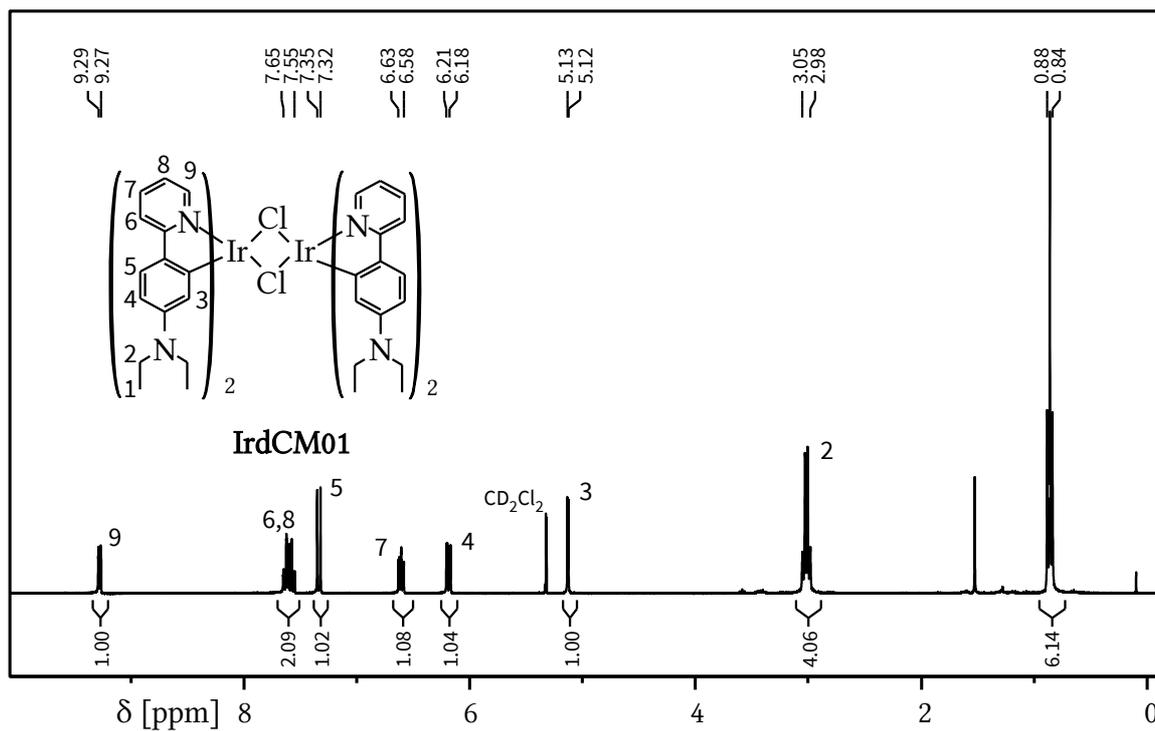


¹H-NMR-Spektrum von 7a-Cl (300 MHz, CDCl₃, r.t.)

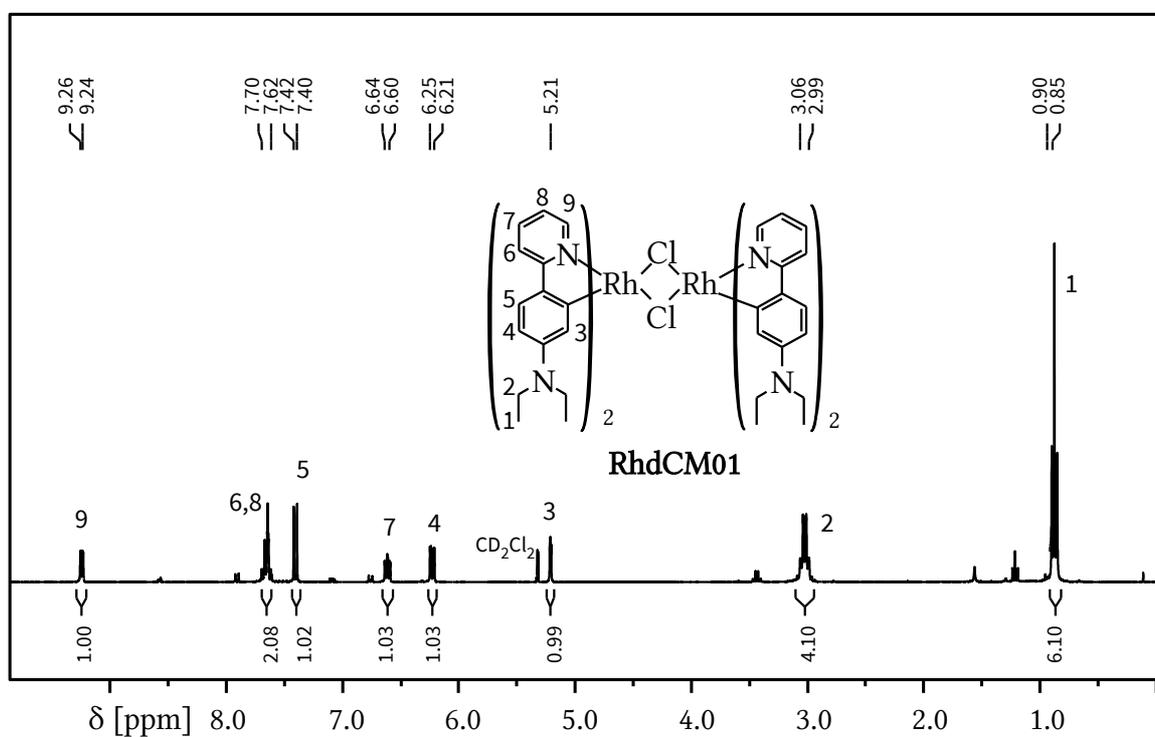


¹H-NMR-Spektrum von 7a-Br (300 MHz, CDCl₃, r.t.)

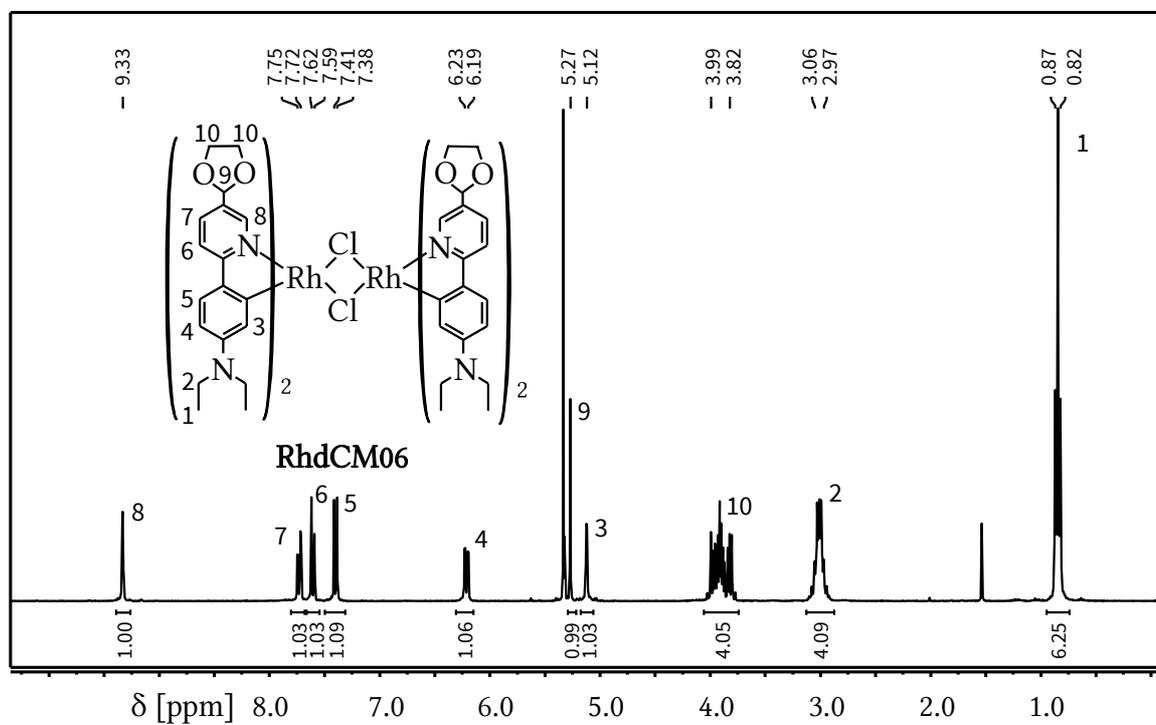
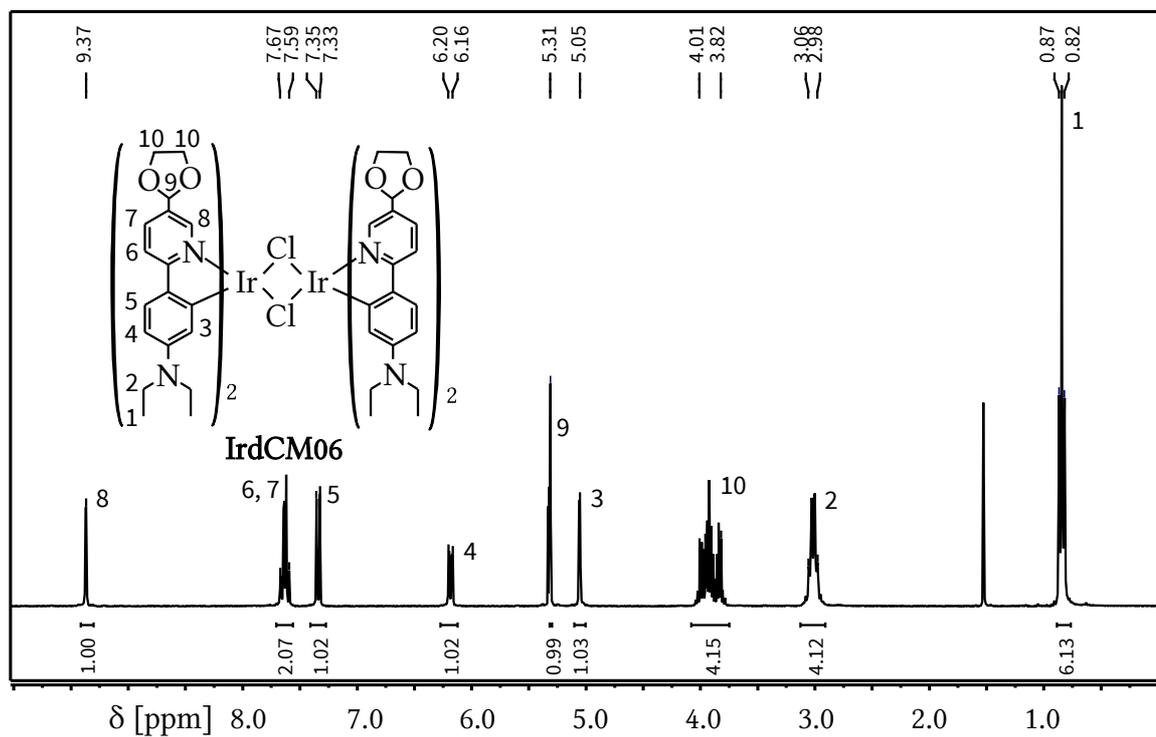


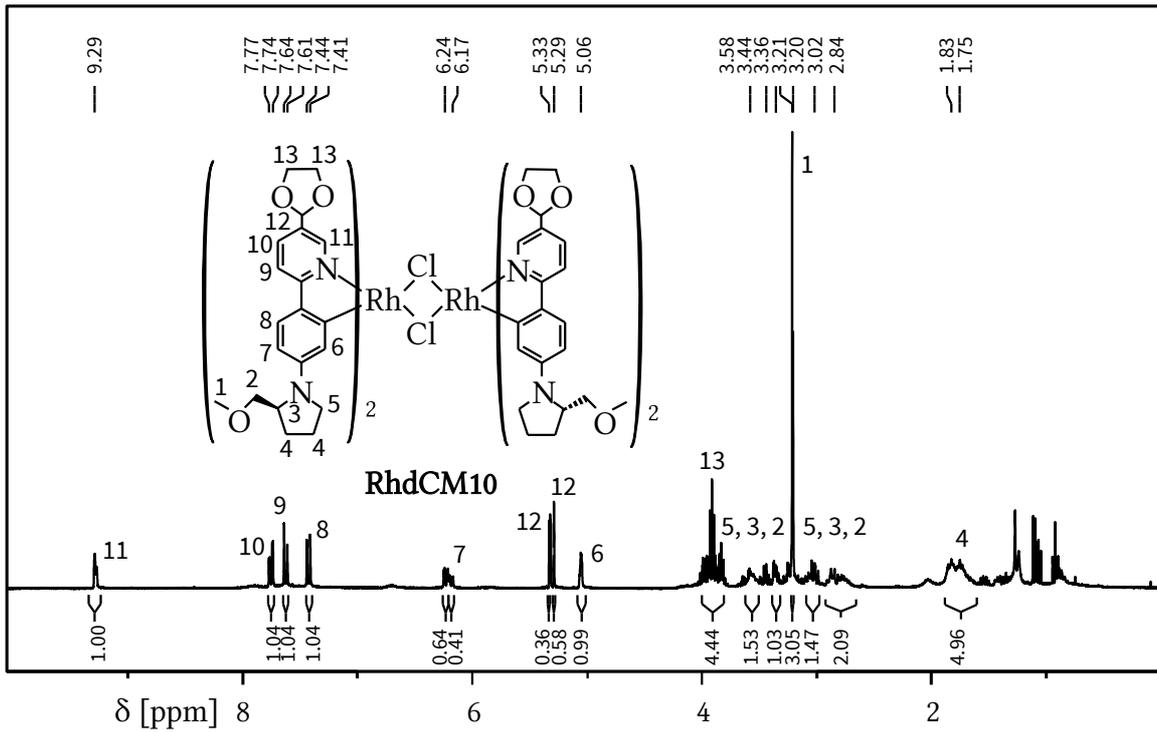


$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **IrdCM01** (300 MHz, CD_2Cl_2 , r.t.)

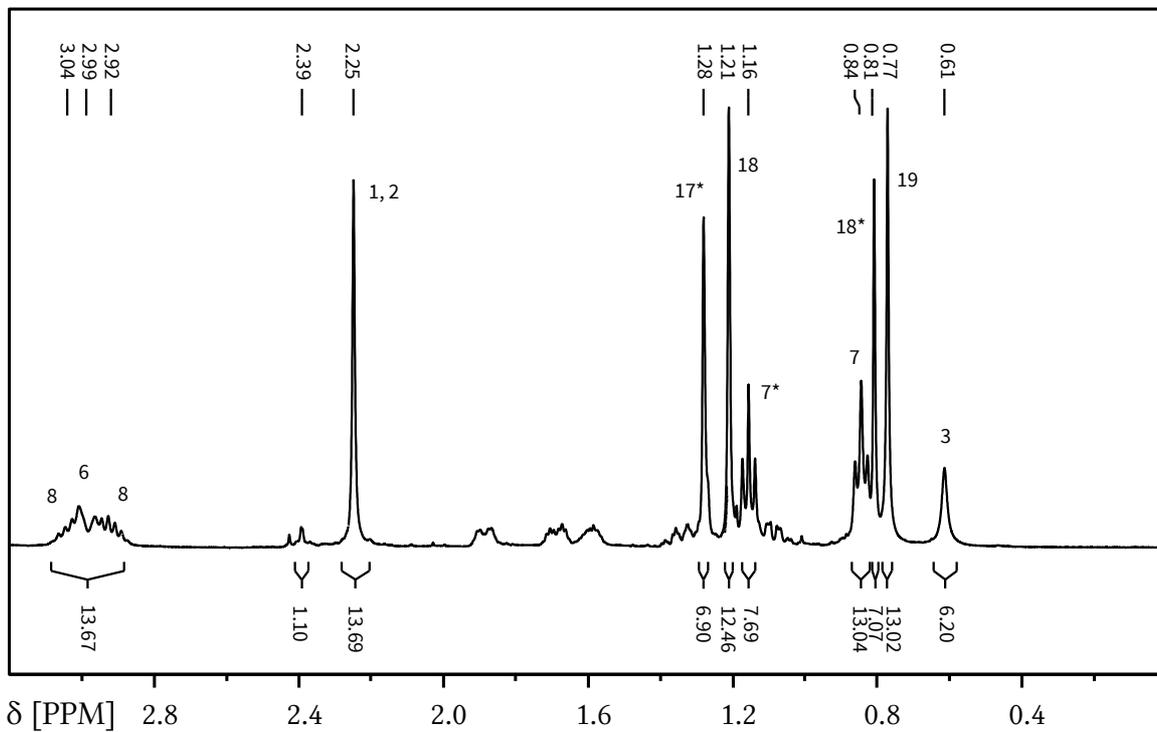


$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **RhdCM01** (300 MHz, CD_2Cl_2 , r.t.)

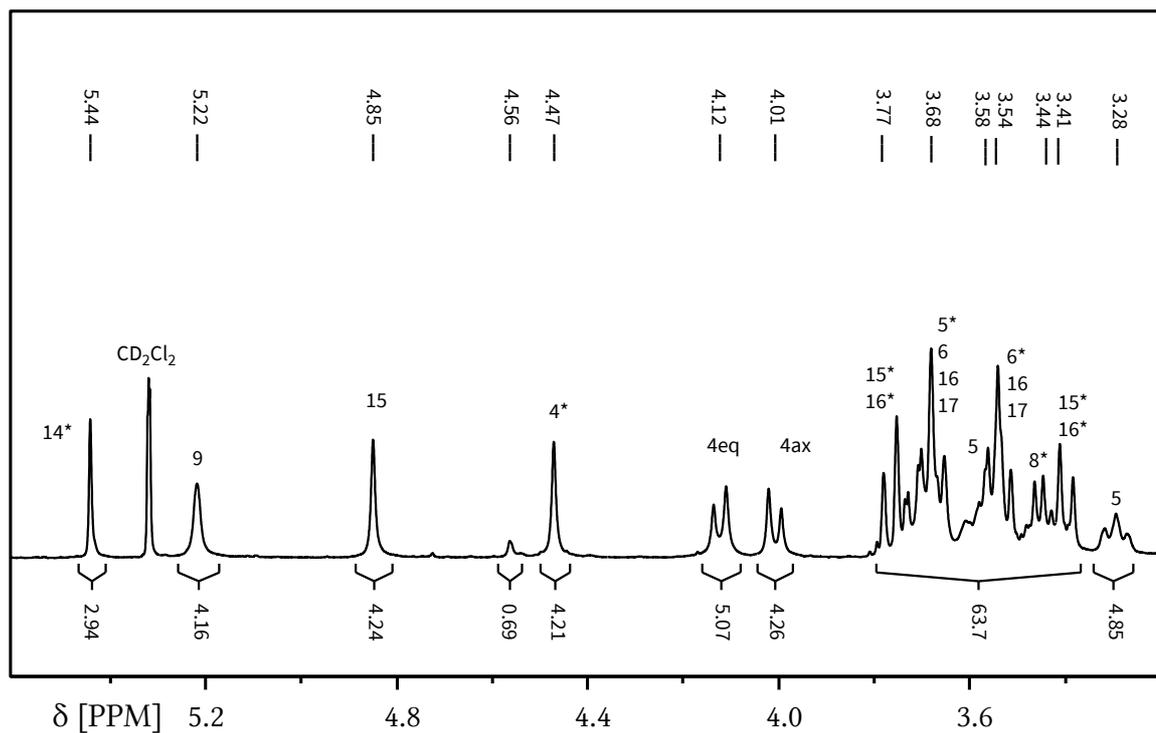




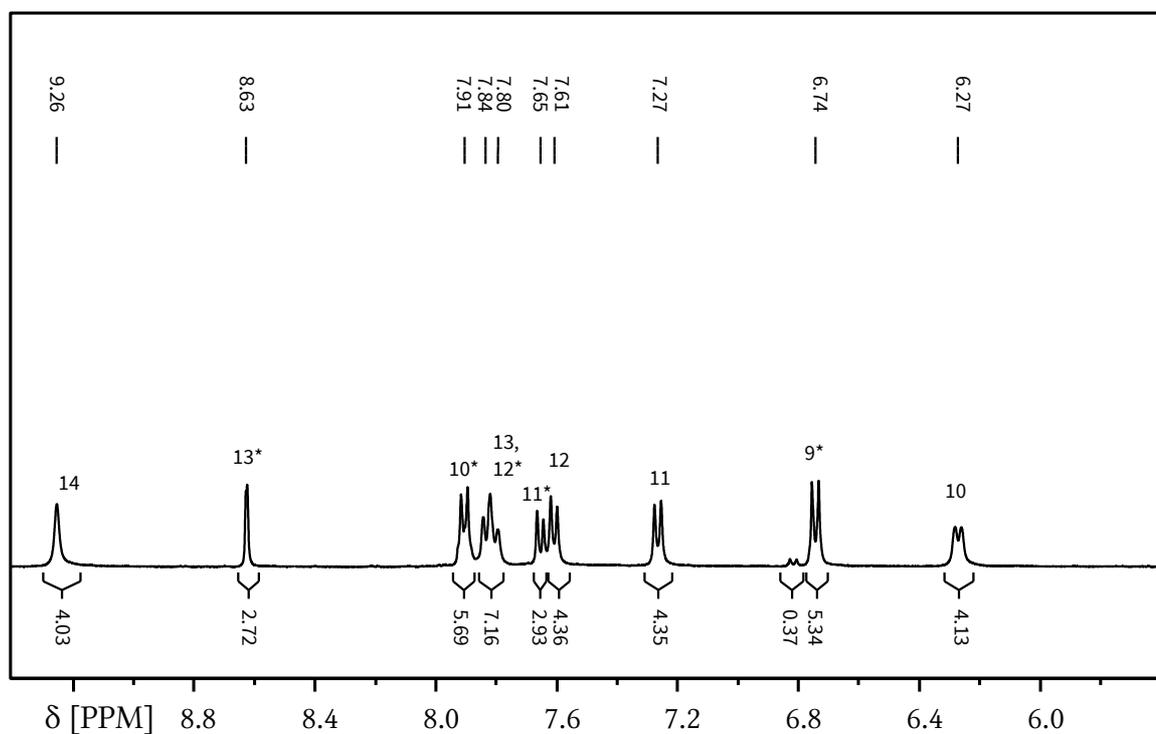
¹H-NMR-Spektrum von **RhdCM10** (300 MHz, CD₂Cl₂, r.t.)



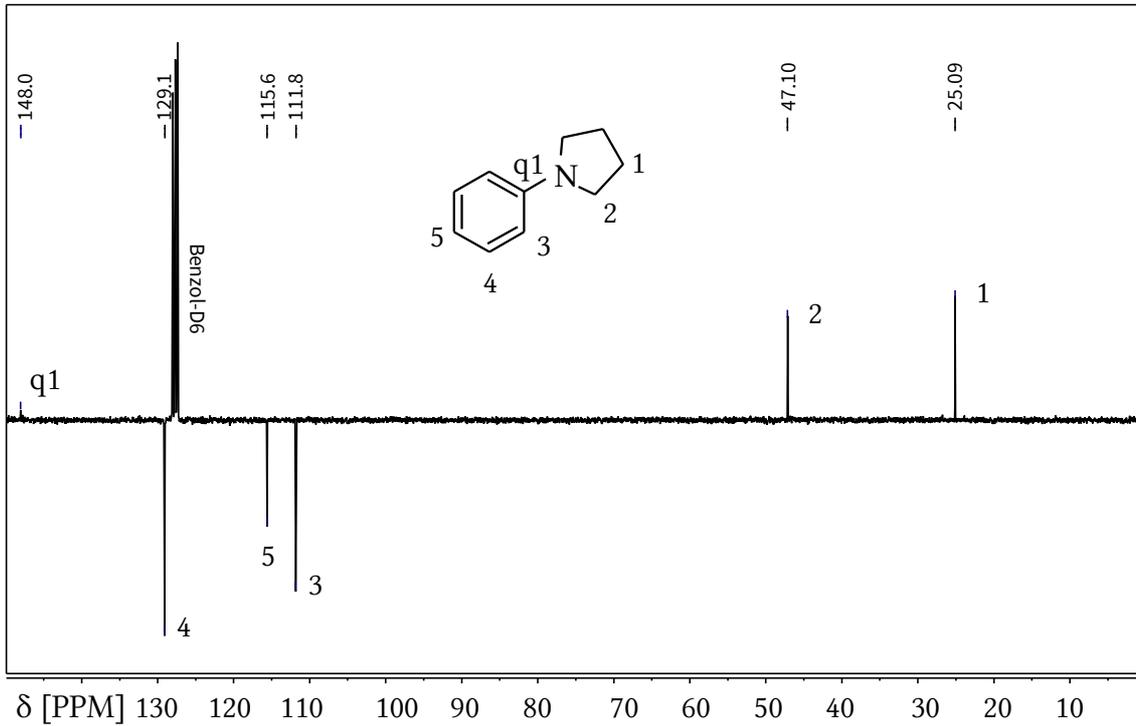
¹H-NMR-Spektrum (Teil 1) von **(RhdCM09)D2** (400 MHz, CD₂Cl₂, r.t.)



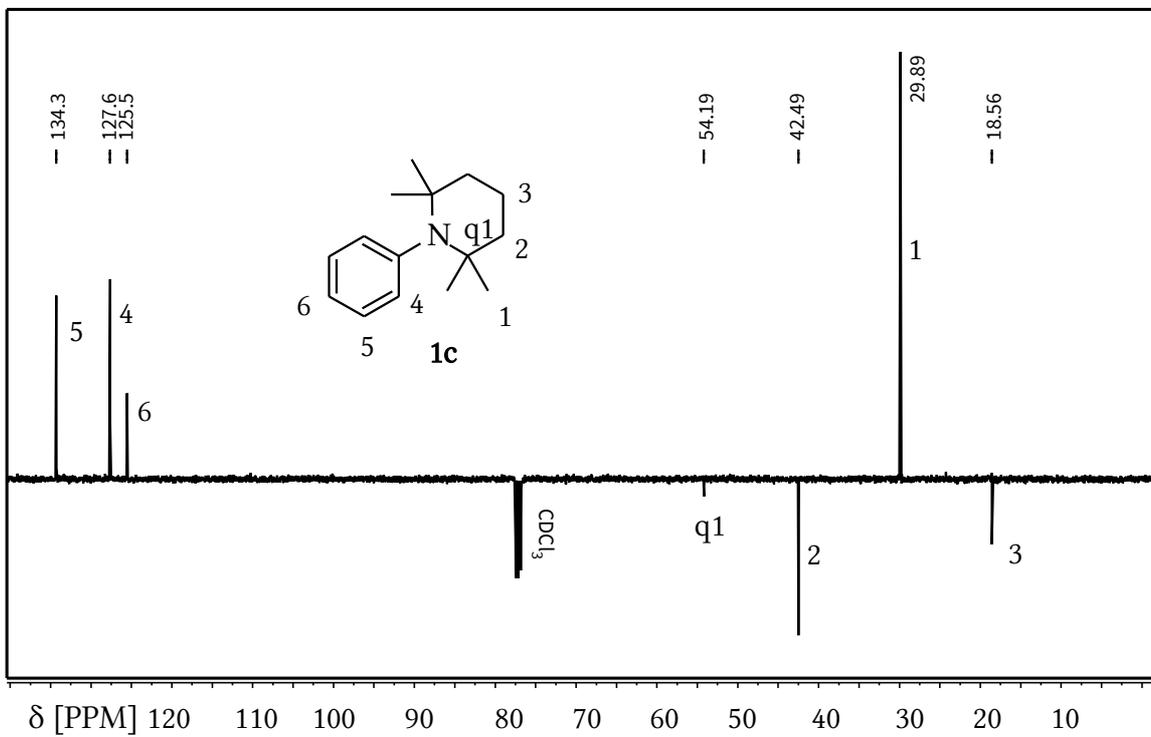
¹H-NMR-Spektrum (Teil 2) von **(RhdCM09)D2** (400 MHz, CD₂Cl₂, r.t.)



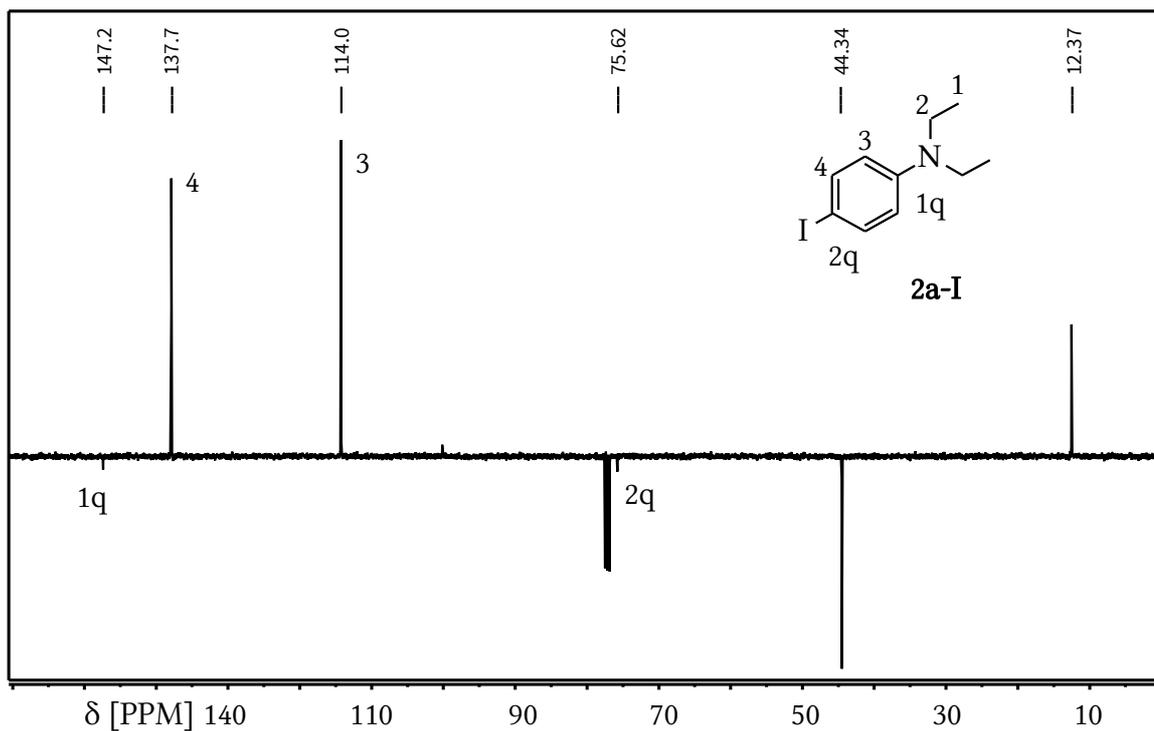
¹H-NMR-Spektrum (Teil 3) von **(RhdCM09)D2** (400 MHz, CD₂Cl₂, r.t.)

10.5 ^{13}C -NMR-Spektren

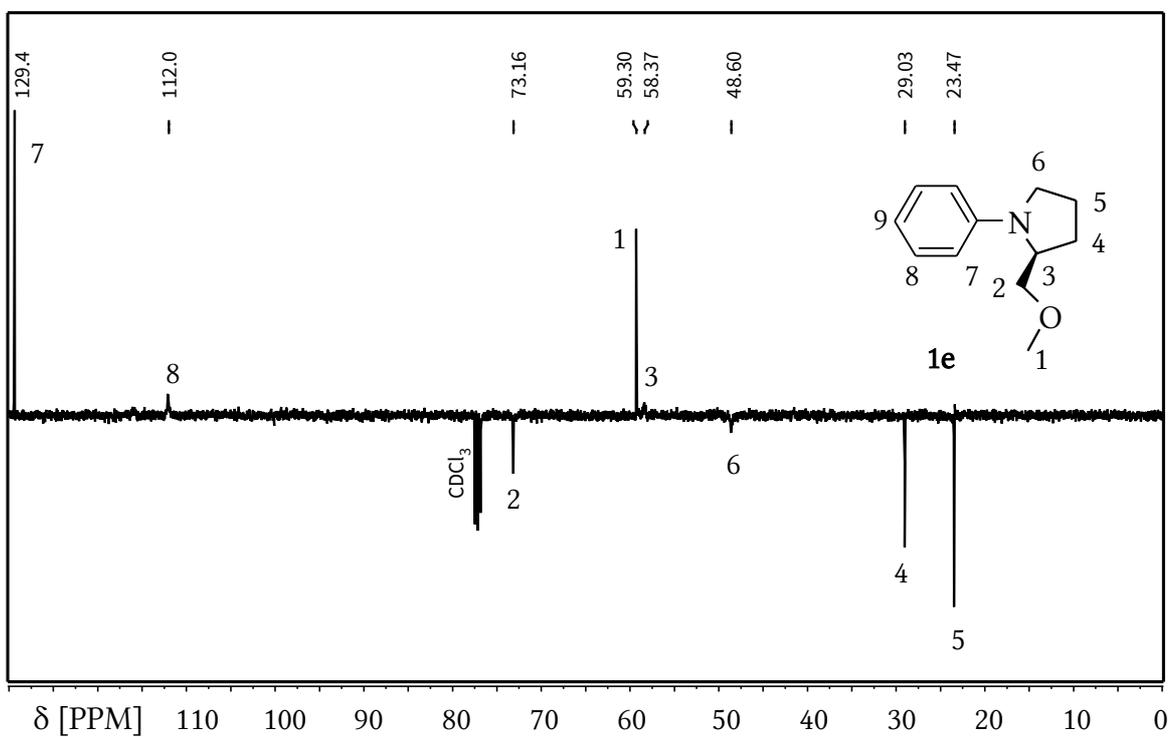
^{13}C -DEPT-NMR-Spektrum von **1b** (75 MHz, Benzol-D₆, r.t. ^1H -breitbandentkoppelt)



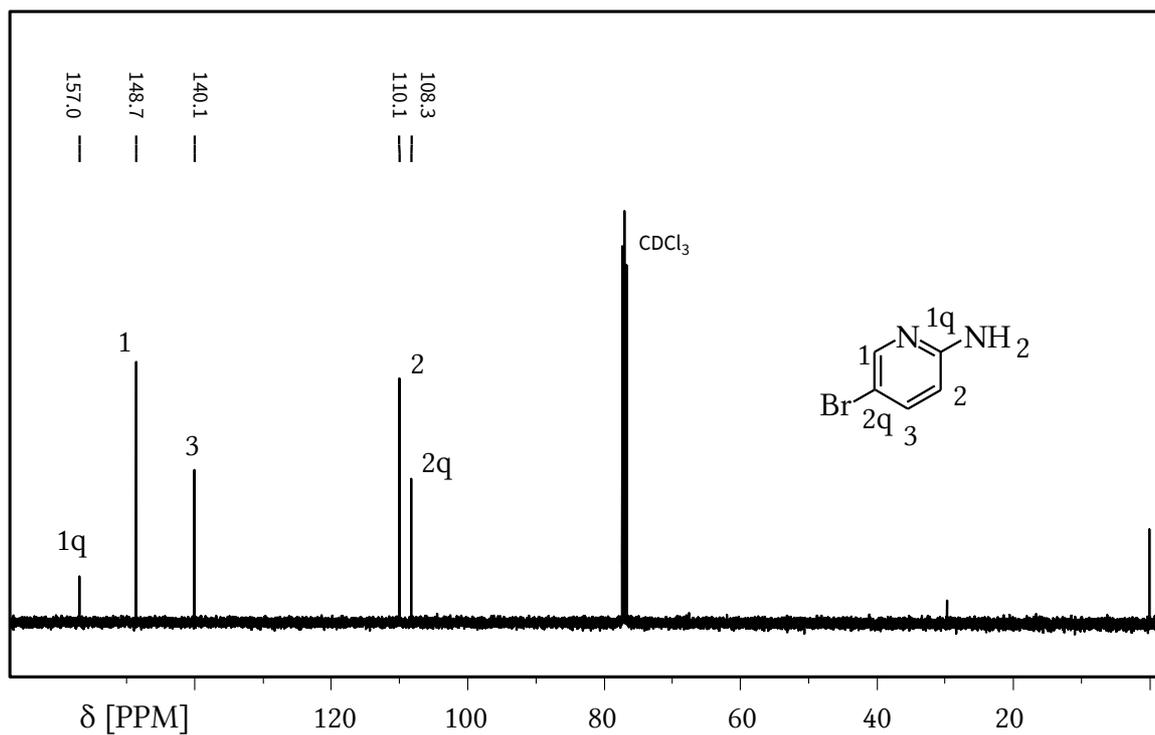
^{13}C -DEPT-NMR-Spektrum von **1c** (100 MHz, CDCl_3 , r.t. ^1H -breitbandentkoppelt)



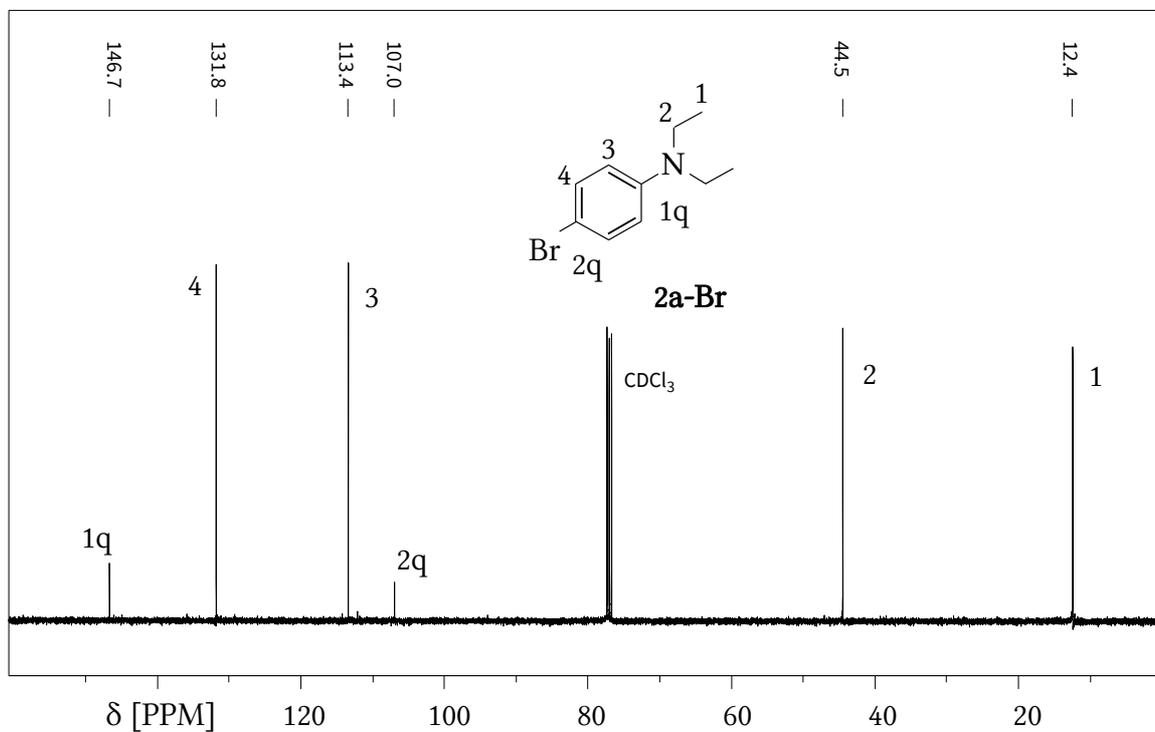
¹³C-DEPT-NMR-Spektrum von **2a-I** (100 MHz, CDCl₃, r.t. ¹H-breitbandentkoppelt)



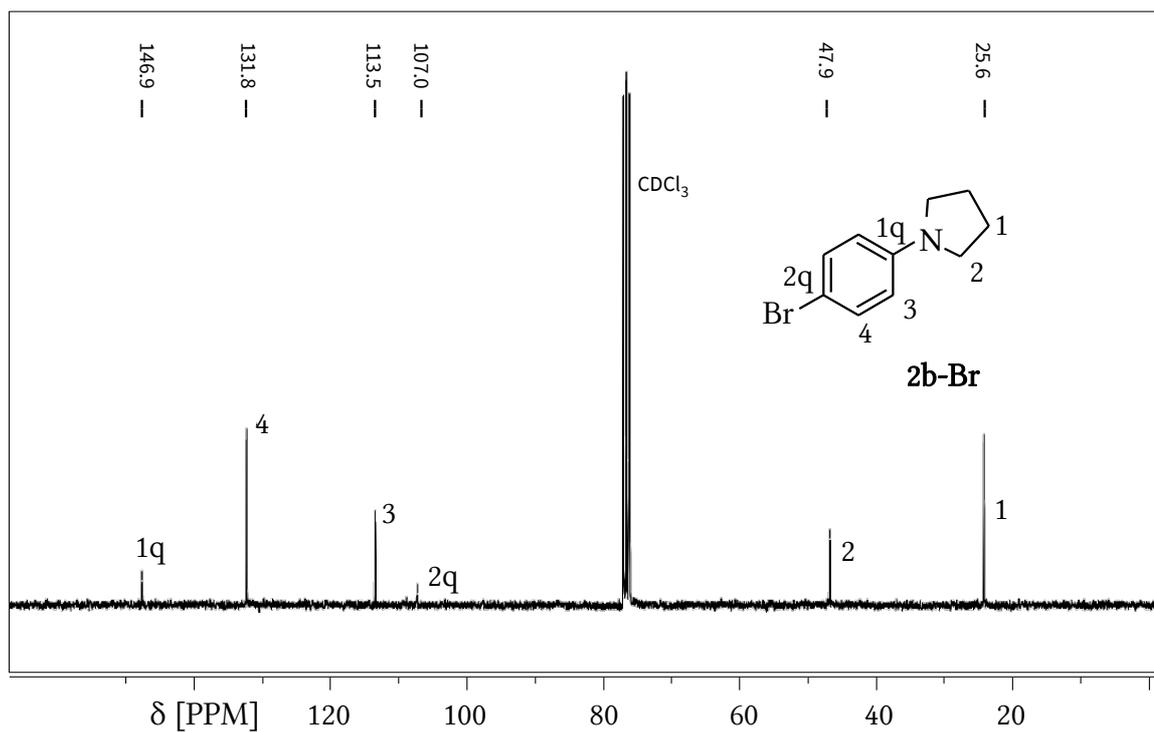
¹³C-DEPT-NMR-Spektrum von **1e** (100 MHz, CDCl₃, r.t. ¹H-breitbandentkoppelt)



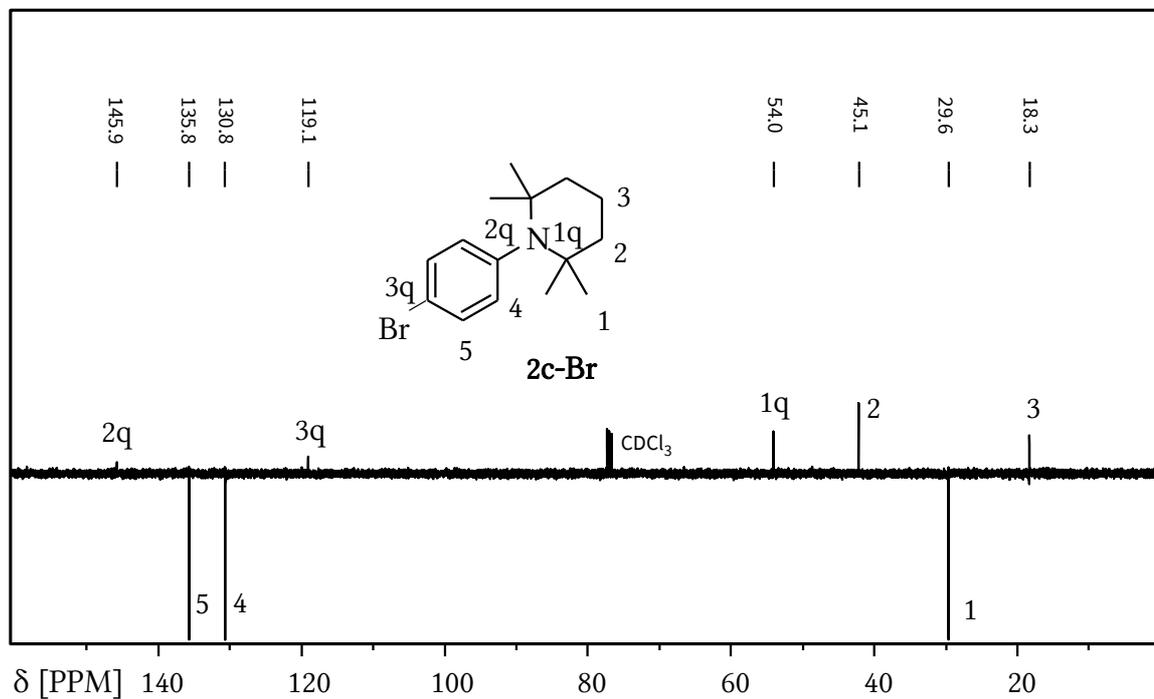
¹³C-NMR-Spektrum von **4** (100 MHz, CDCl₃, r.t. ¹H-breitbandentkoppelt)



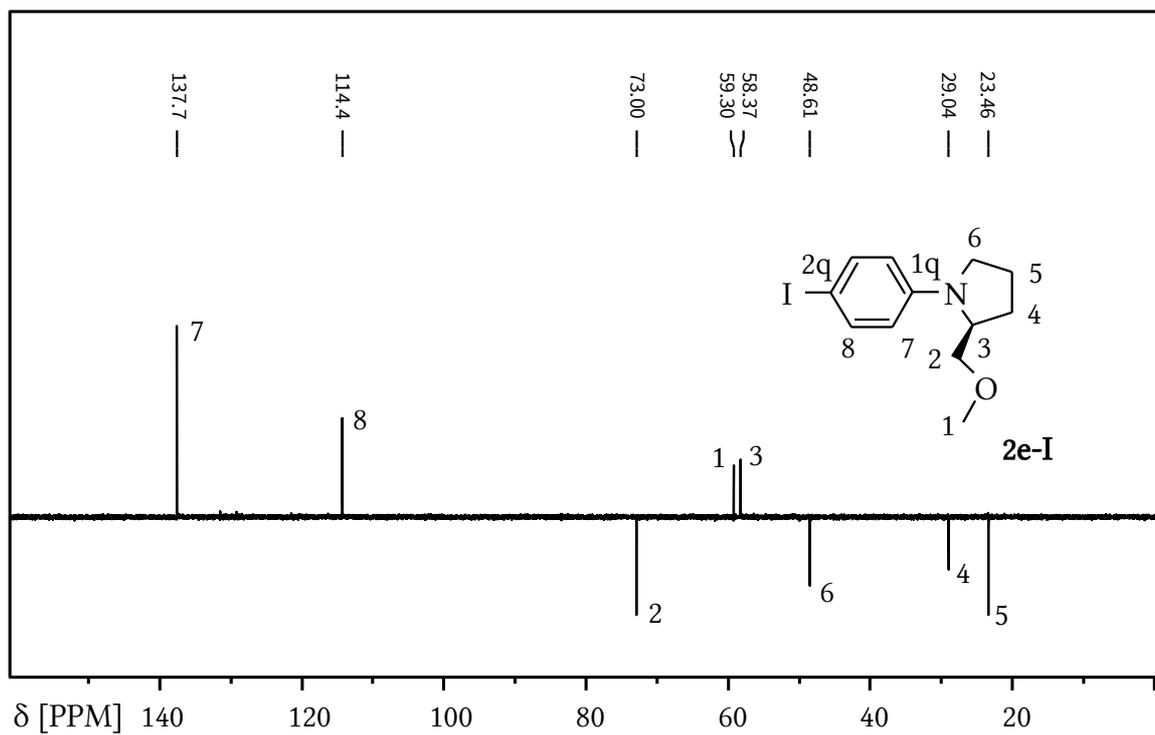
¹³C-NMR-Spektrum von **2a-Br** (100 MHz, CDCl₃, r.t. ¹H-breitbandentkoppelt)



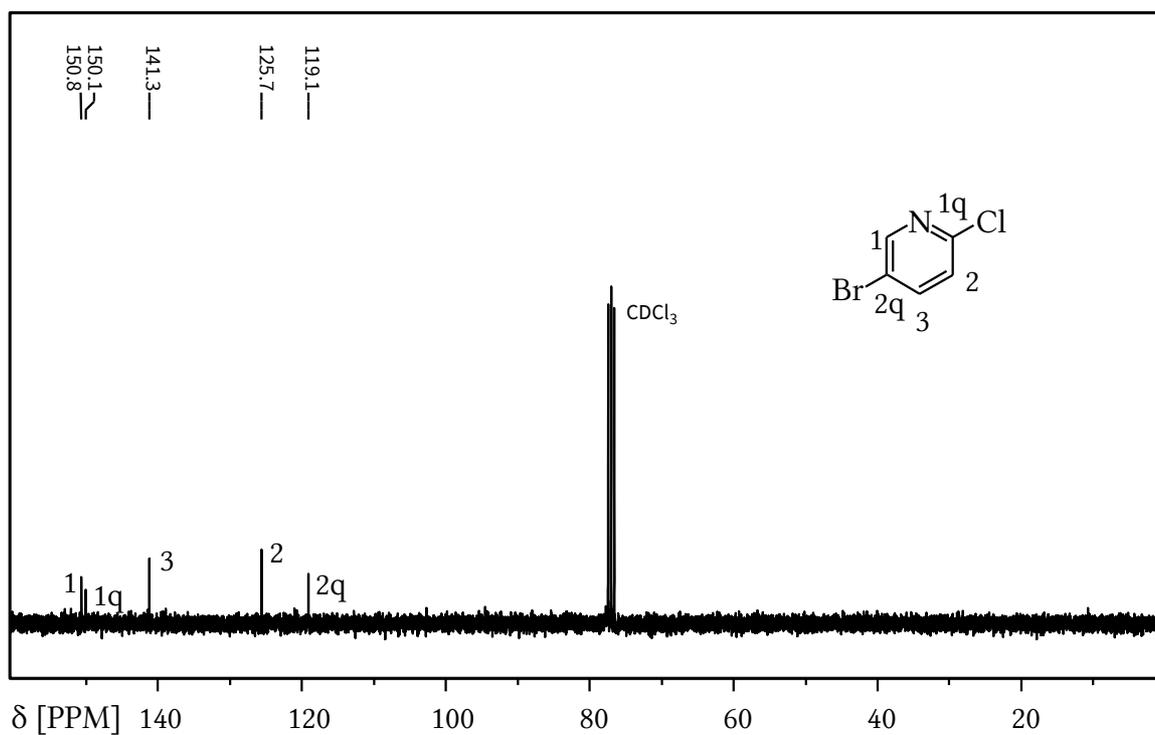
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **2b-Br** (75 MHz, CDCl_3 , r.t. ^1H -breitbandentkoppelt)



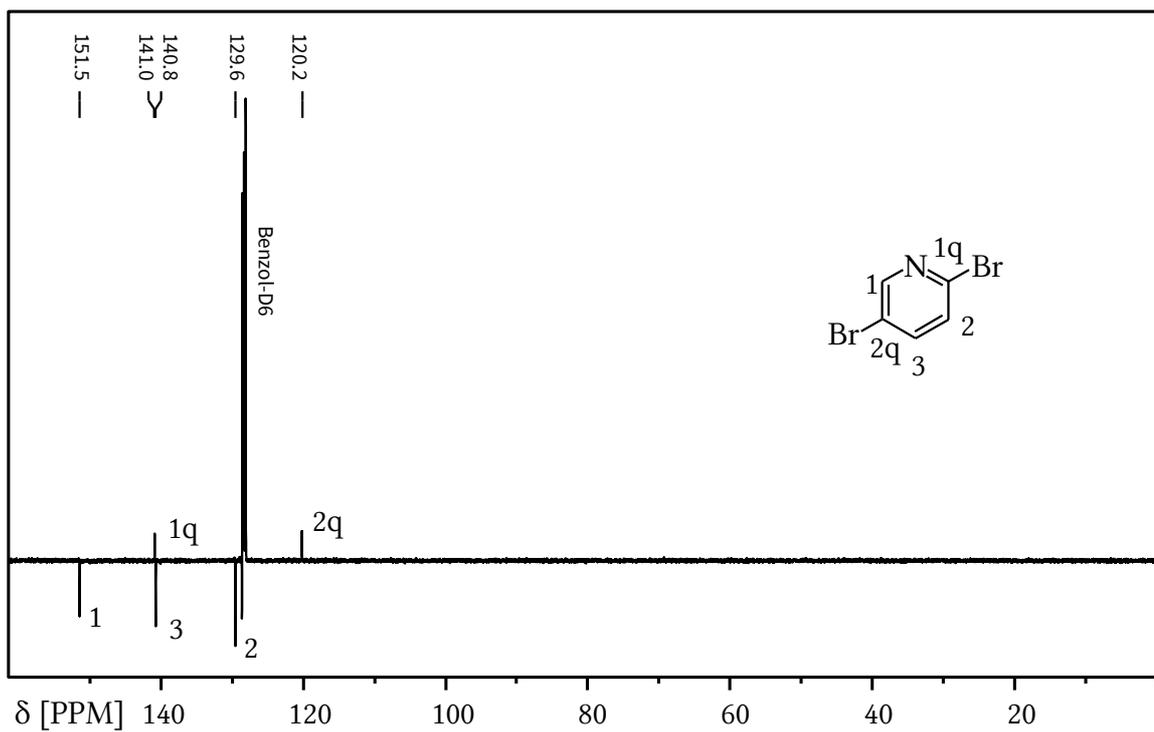
$^{13}\text{C-DEPT-NMR}$ -Spektrum von **2c-Br** (75 MHz, CDCl_3 , r.t. ^1H -breitbandentkoppelt)



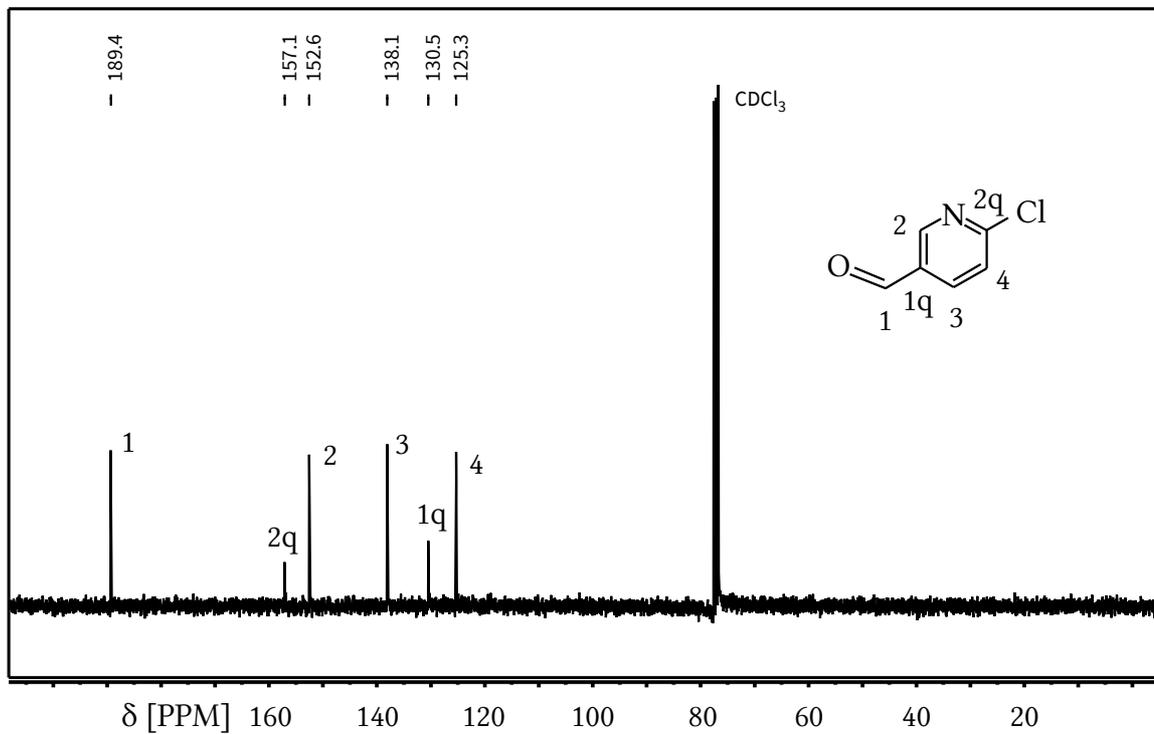
^{13}C -DEPT-NMR-Spektrum von **2e-I** (75 MHz., CDCl_3 , r.t. ^1H -breitbandenkoppelt)



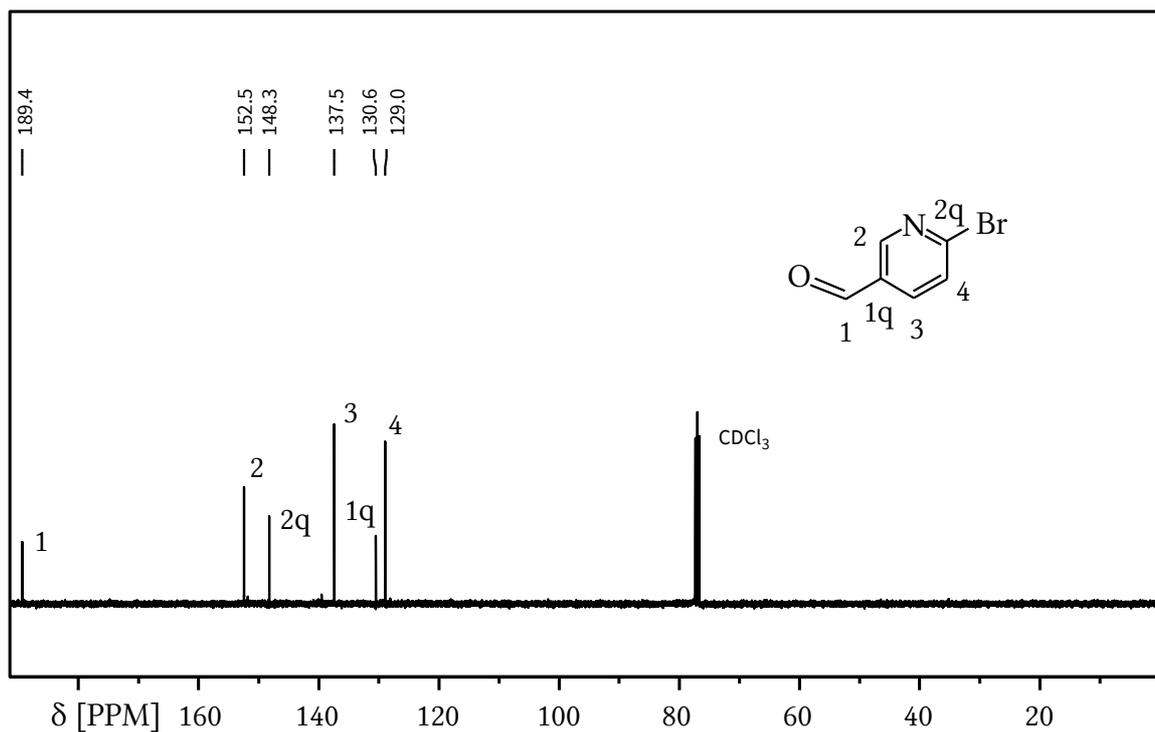
^{13}C -NMR-Spektrum von **5-Cl** (100 MHz, CDCl_3 , r.t. ^1H -breitbandenkoppelt)



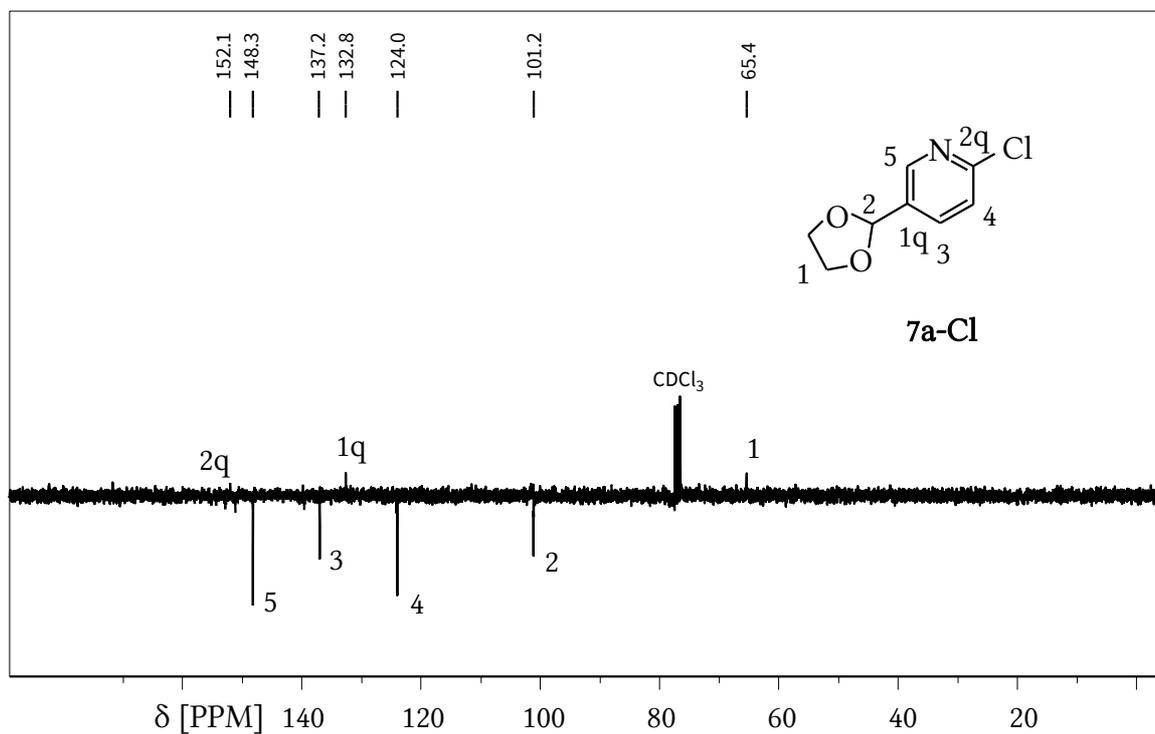
$^{13}\text{C-DEPT-NMR-Spektrum}$ von **5-Br** (100 MHz, Benzol-D6, r.t. ^1H -breitbandentkoppelt)



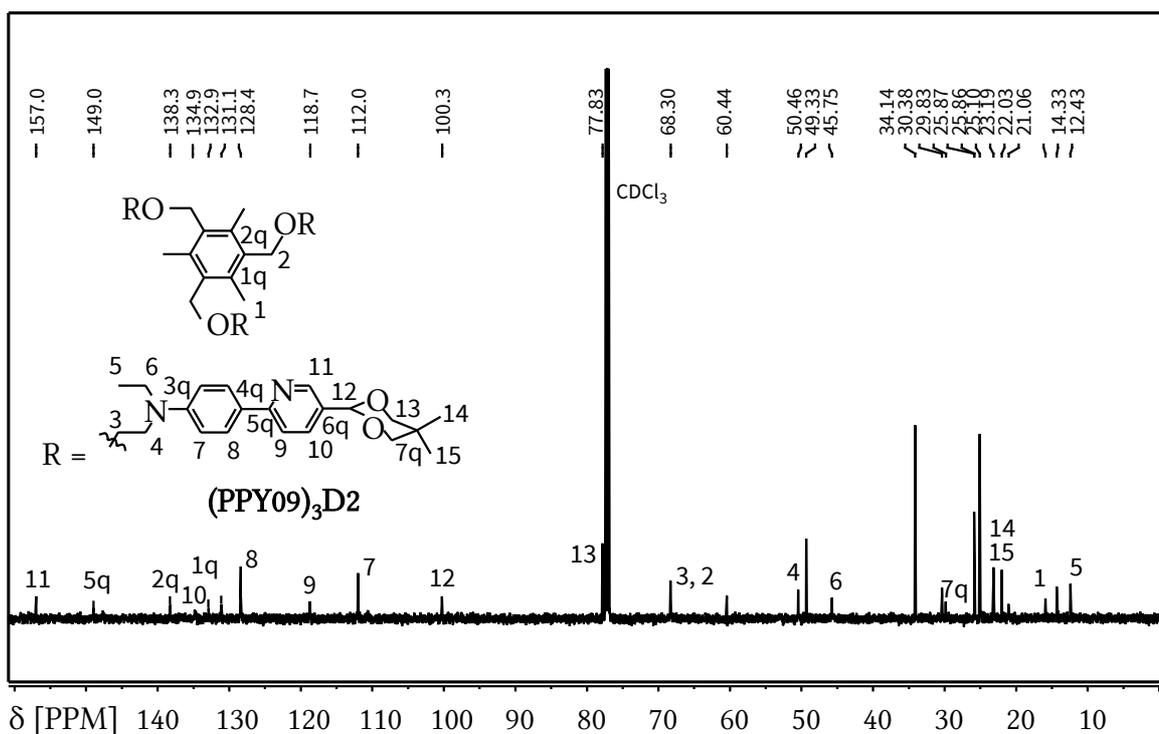
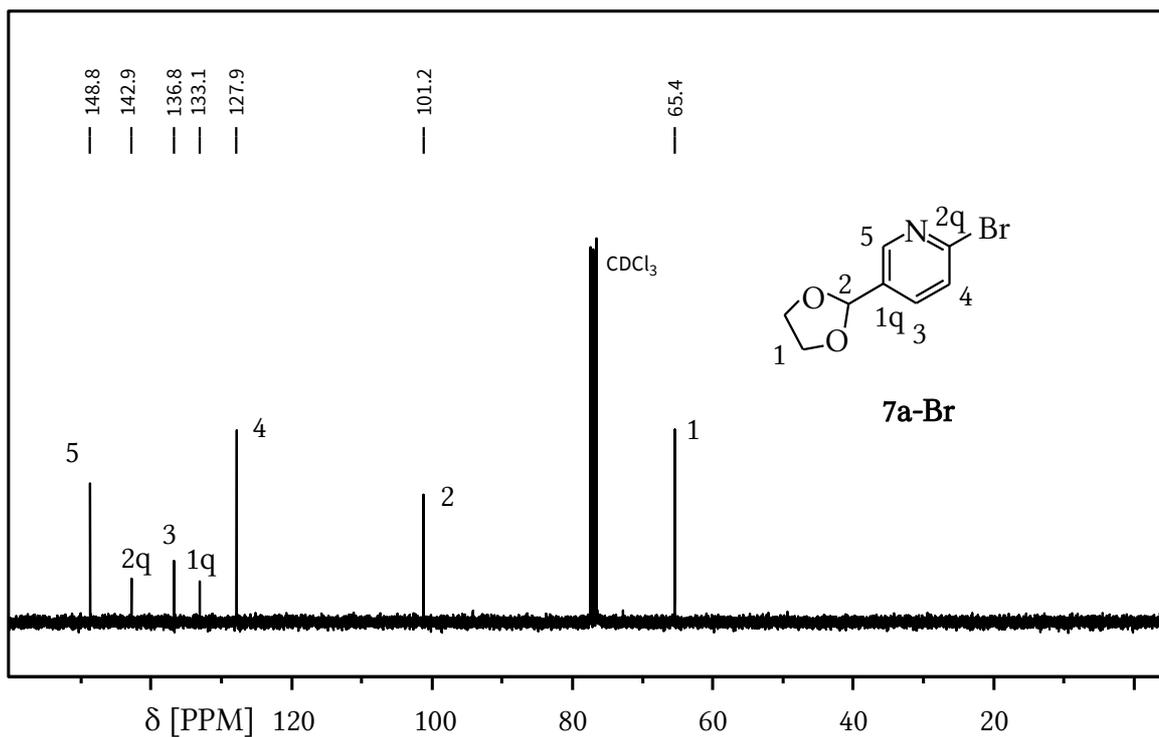
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ von **6-Cl** (100 MHz, CDCl_3 , r.t. ^1H -breitbandentkoppelt)

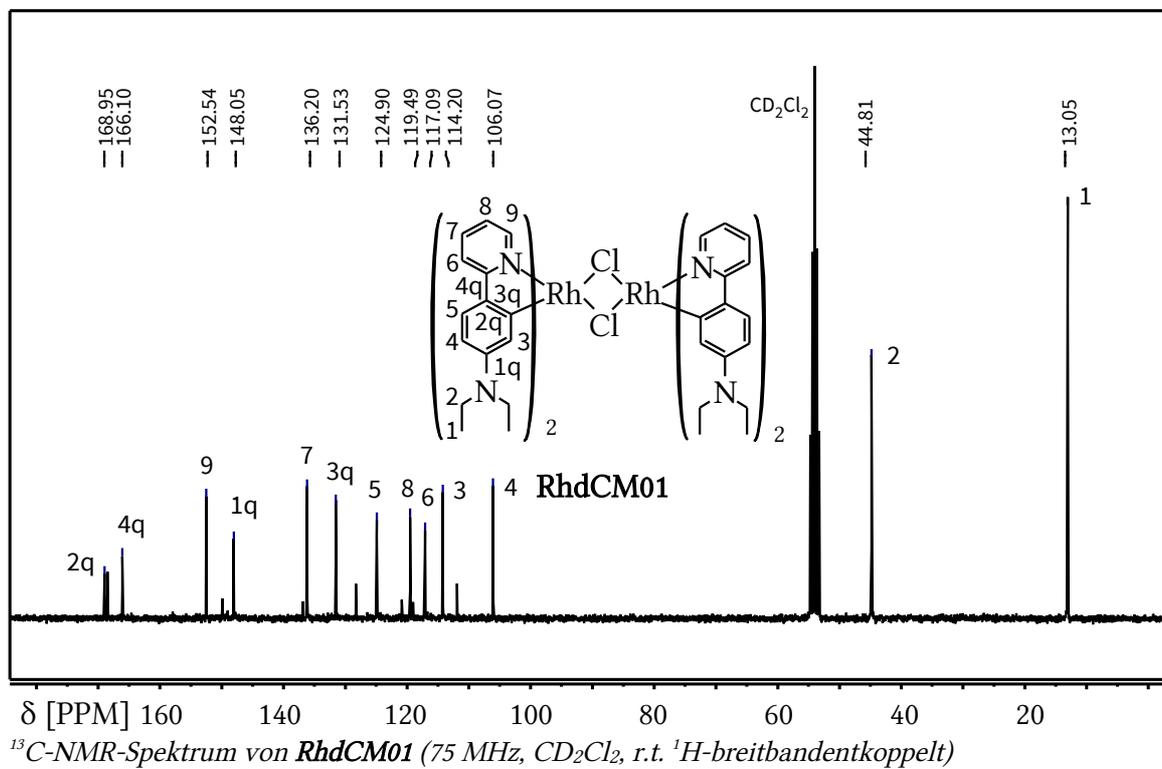
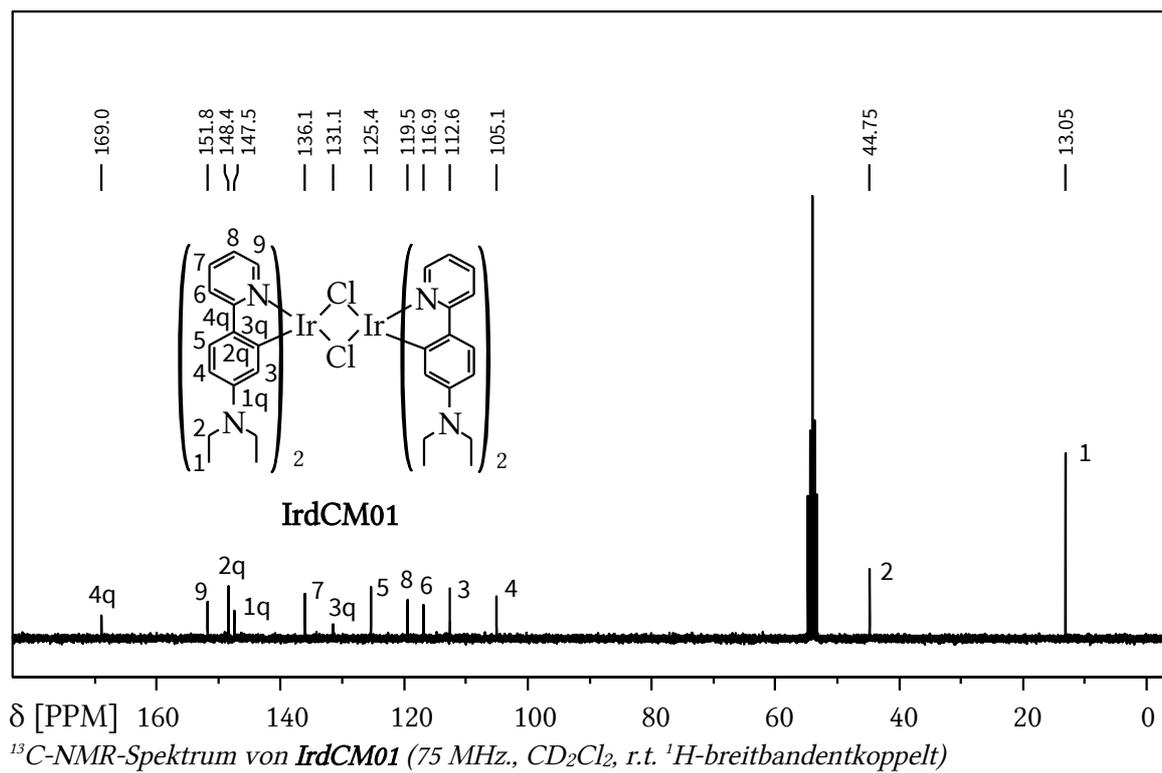


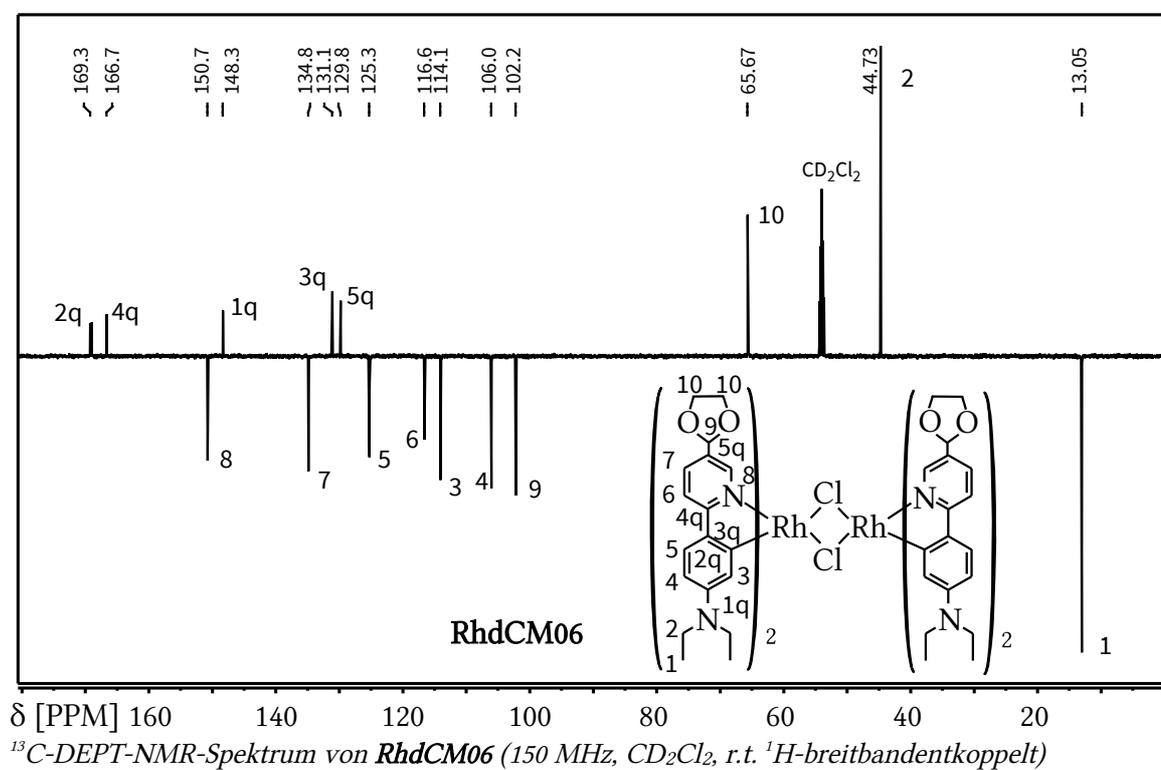
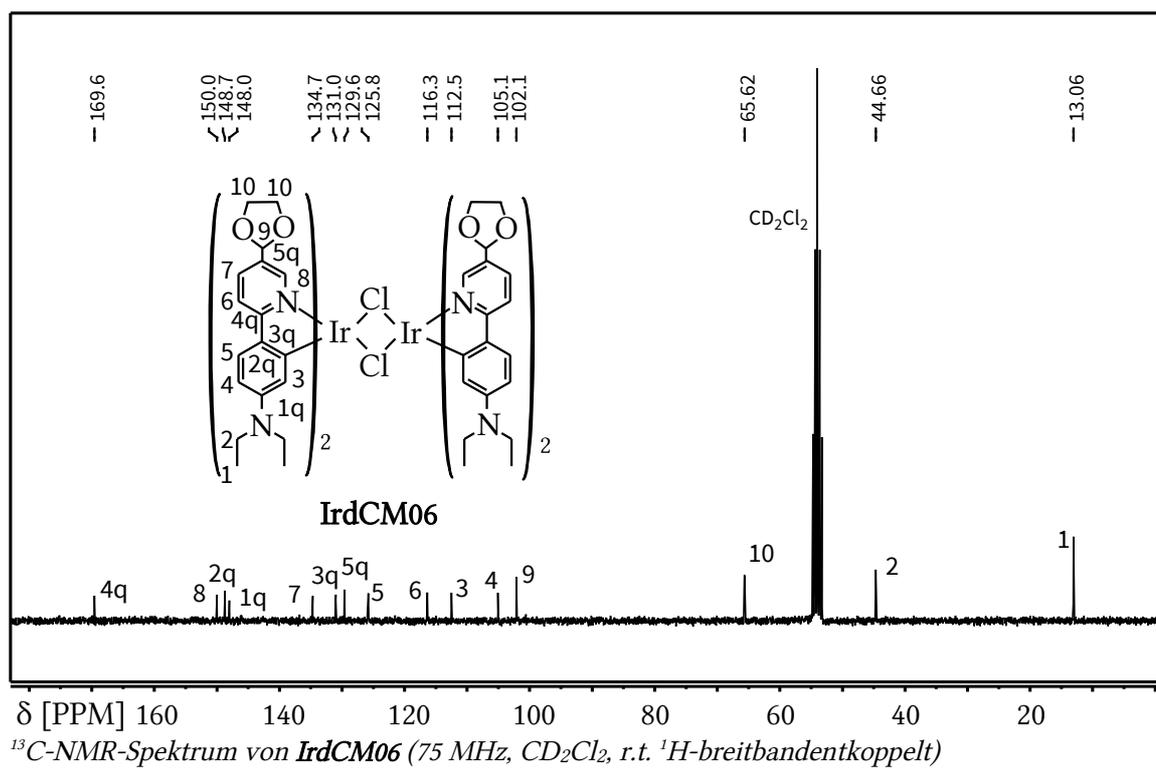
¹³C-NMR-Spektrum von **6-Br** (100 MHz, CDCl₃, r.t. ¹H-breitbandentkoppelt)

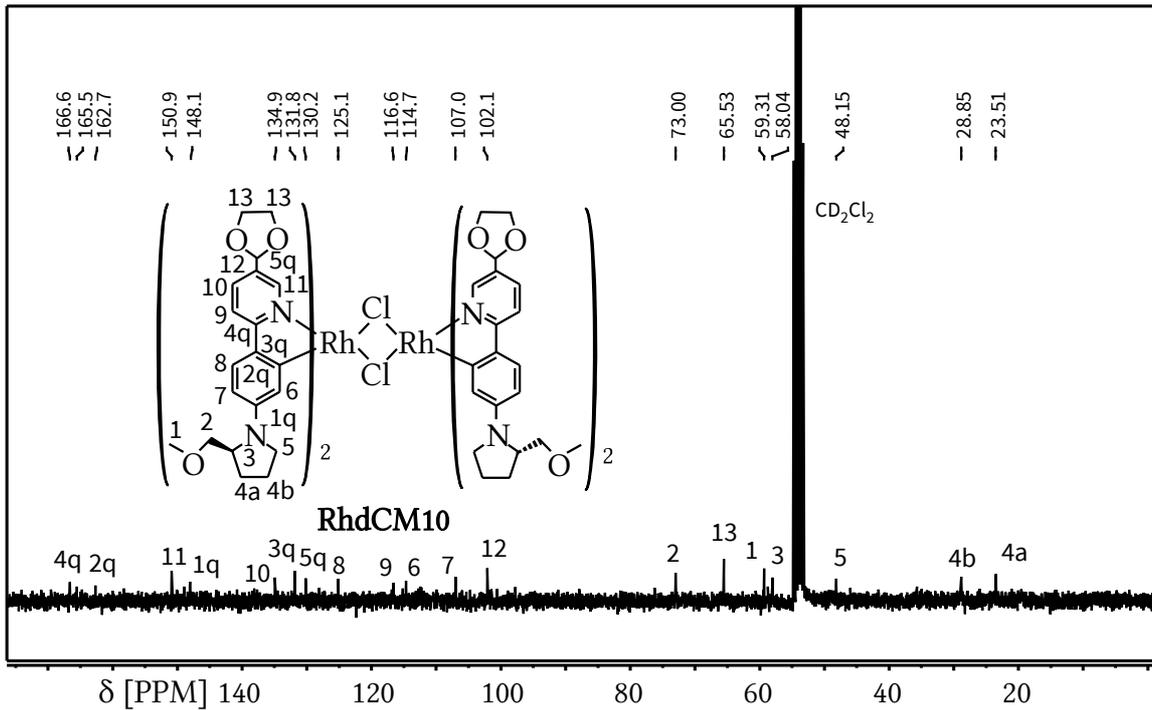


¹³C-DEPT-NMR-Spektrum von **7a-Cl** (75 MHz, CDCl₃, r.t. ¹H-breitbandentkoppelt)

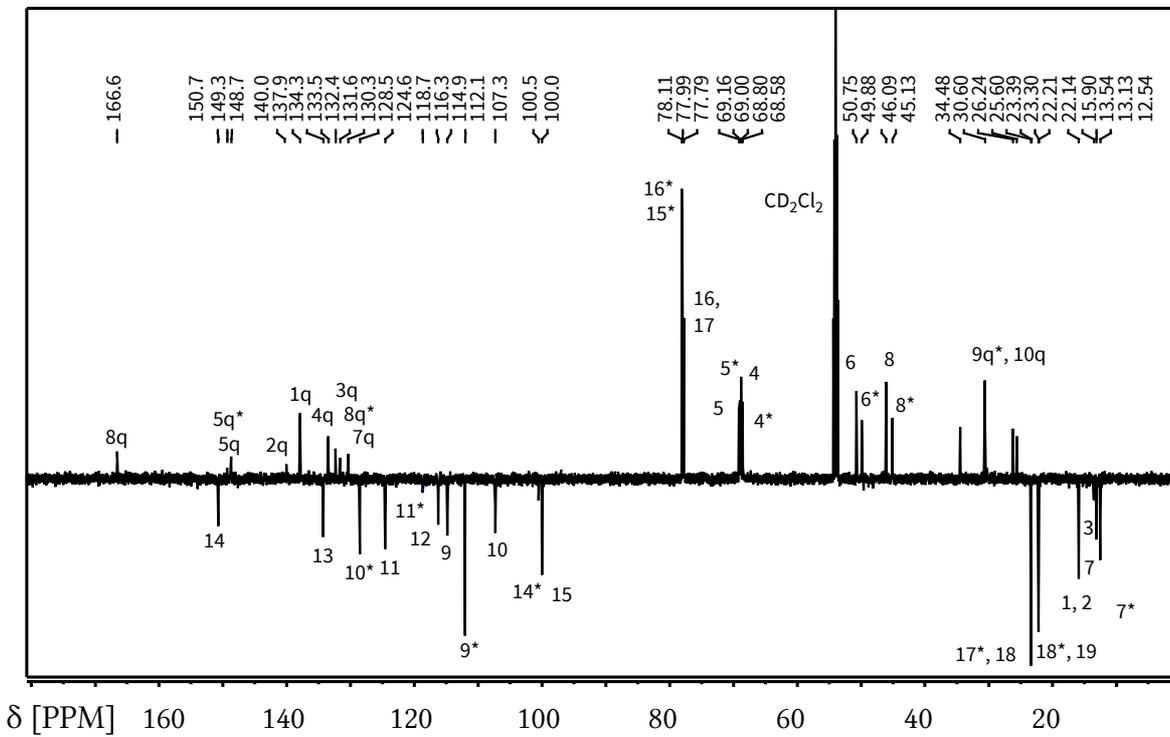




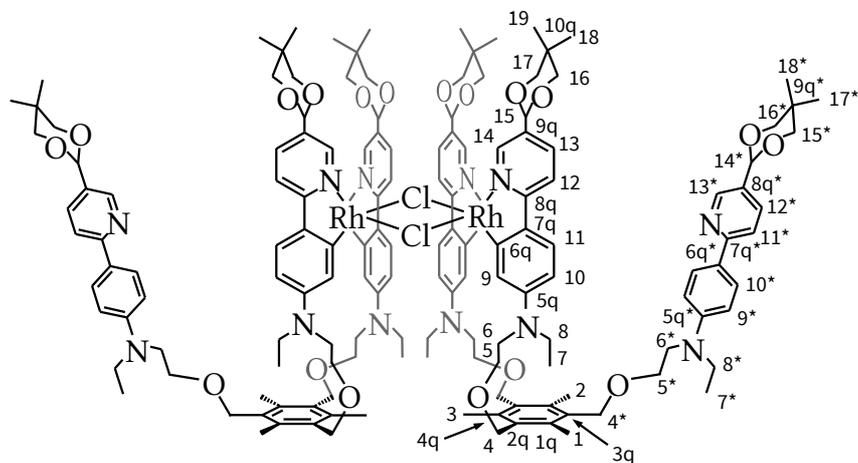




^{13}C -NMR-Spektrum von **RhdCM10** (75 MHz, CD_2Cl_2 , r.t. 1H -breitbandentkoppelt)



^{13}C -NMR-Spektrum von **(RhdCM09)D2** (100 MHz, CD_2Cl_2 , r.t. 1H -breitbandentkoppelt)



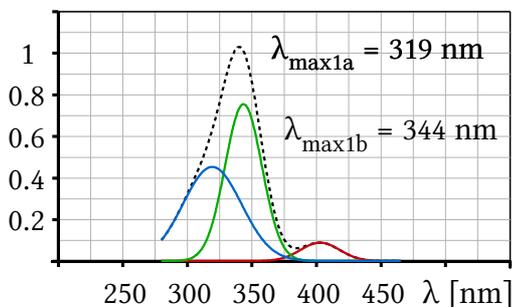
(RhdCM09)D2

10.6 Zusammenstellung einiger durch Dekonvolution erhaltener UV-Vis Banden

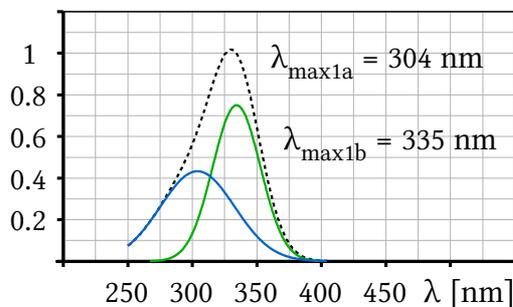
Im Folgenden sind die Resultate der mit dem Programm OriginPro 2018G durchgeführten Dekonvolution gezeigt. Die gestrichelte Linie zeigt als Ergebnis des umgekehrten Vorganges, der Faltung der erhaltenen Banden, den Kumulativen Peak, der wiederum im Idealfall dem ursprünglich gemessenen Signal entspricht.

Es ist jeweils die auf eins normierte Absorption gegen die Wellenlänge aufgetragen.

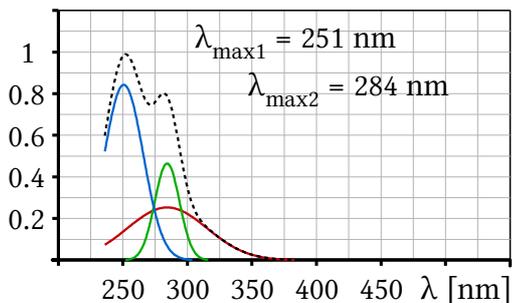
PPY06 (Toluol)



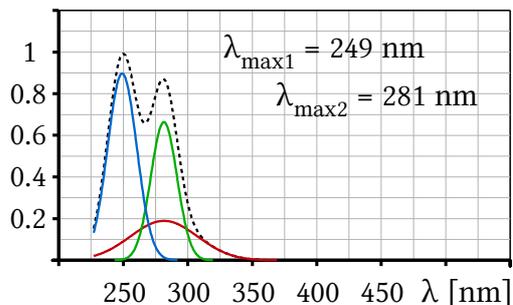
PPY02 (Methanol)



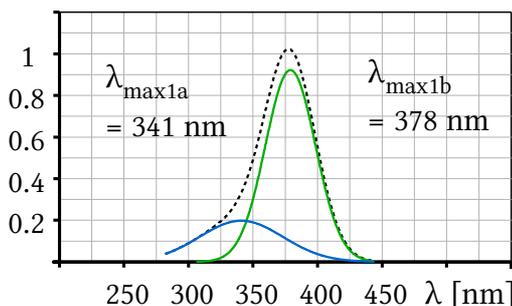
PPY03 (Choroform)



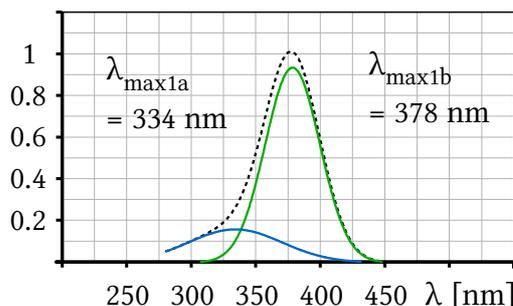
PPY03 (Methanol)



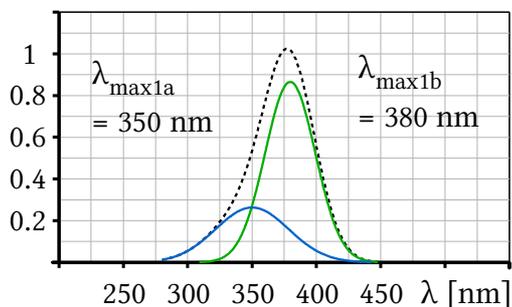
PPY07 (Chloroform)



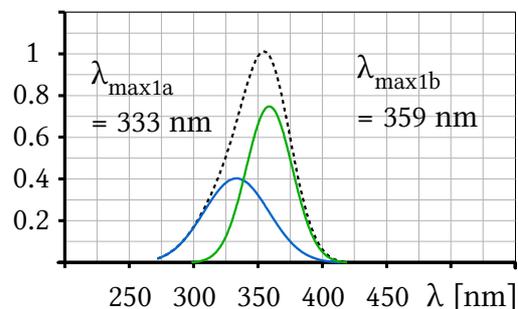
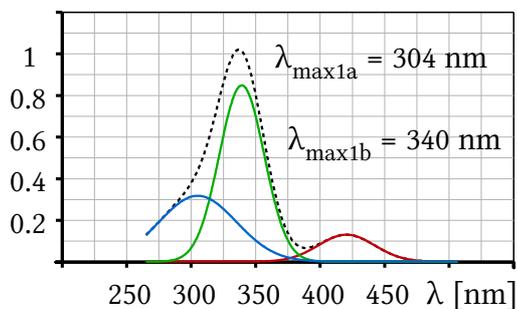
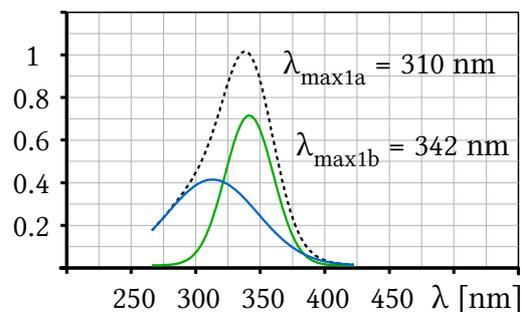
PPY07 (Methanol)



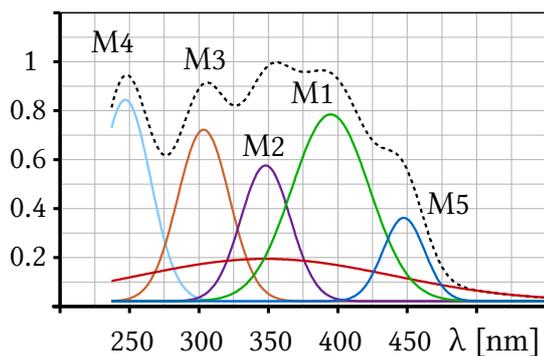
PPY08 (Chloroform)



PPY08 (Methanol)

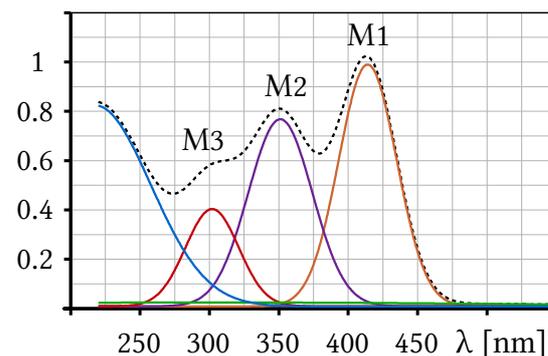
(PPY09)₃D2 (Chloroform)(PPY09)₃D2 (Methanol)

IrdCM06 (Methanol)



M1 = 396 nm; M2 = 348 nm;
 M3 = 304 nm; M4 = 247 nm;
 M5 = 448 nm

RhdCM06 (Methanol)



M1 = 414 nm; M2 = 351 nm;
 M3 = 301 nm

10.7 Kristallographische Daten

Tabelle 10.23: Kristallographische Details zu den Verbindungen *PPY05*, *PPY07* und *PPY08*

	PPY05	PPY07	PPY08
Summenformel	C15H18N2O	C17H20N2O2	C16H18N2O2
Molmasse [g/mol]	242.32	284.35	270.33
Kristallgröße [mm]	0.06 X 0.16 X 0.2	0.3 x 0.3 x 0.07	0.03 x 0.1 x 0.4
Messtemperatur [K]	100	100	100
Wellenlänge [Å]	1.5418	1.5418	1.5418
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	P 1	P 21 21 21	P 21 21 21
Zellparameter:			
a [Å]	19.3875(4)	7.24130(10)	7.3189(1)
b [Å]	8.70700(16)	7.72960(10)	11.2093(3)
c [Å]	7.65934(14)	26.6493(3)	17.0631(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90	90
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen[Å ³]	1292.95(4)	1491.62(3)	1399.85(5)
Formeleinheiten pro Zelle	4	4	4
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.2448	1.2660	1.2826
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.622	0.669	0.687
F(000)	521.53	608	577.81
Gemessener Θ-Bereich	4.54 bis 76.39	5.93 bis 76.24	4.69 bis 76.15
Indexbereich	-24 ≤ h ≤ 24 -10 ≤ k ≤ 10 -9 ≤ l ≤ 9	-9 ≤ h ≤ 9 -9 ≤ k ≤ 9 -33 ≤ l ≤ 33	-9 ≤ h ≤ 9 -13 ≤ k ≤ 12 -21 ≤ l ≤ 21
Anzahl gemessener Reflexe	24496	26880	21891
Symmetrieunabhängige Reflexe	9611 (Rint = 0.0252)	3067 (Rint = 0.0335)	2914 (Rint = 0.1629)
Vollständigkeit	Bis Θ = 76.39 99.94 %	Bis Θ = 76.39 99.9 %	Bis Θ = 76.15 99.88 %
Transmission (max. und min.)	1.0000 und 0.8447	1.0000 und 0.7859	1.0000 und 0.5366
Verfeinerungsmethode		kleinste Fehlerquadrate an F2	
Daten / Unterdrückung / Parameter	9611 / 0 / 656	3067 / 0 / 194	2914 / 0 / 183
Goodness-of-fit an F2	3.4573	1.0340	1.2184
R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.1365 WR2 = 0.3789	R1 = 0.0268 WR2 = 0.0709	R1 = 0.0656 WR2 = 0.1547
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.1403 WR2 = 0.3868	R1 = 0.0276 WR2 = 0.0716	R1 = 0.0727 WR2 = 0.1670
Restelektronendichte (max. und min.) [eÅ ³]	3.8114 und -0.9859	0.207 und -0.129	0.4897 und -0.5635

Tabelle 10.24: Kristallographische Details zu den Verbindungen **PPY10** und **RhdCM06**

	PPY10	RhdCM06
Summenformel	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₃	C ₁₅₄ H ₁₈₆ Cl ₂₄ N ₁₆ O ₁₆ Rh ₄
Molmasse [g/mol]	340.43	3779.77
Kristallgröße [mm]	0.03 x 0.18 x 0.25	0.18 x 0.12 x 0.02
Messtemperatur [K]	100	100
Wellenlänge [Å]	1.5418	0.7107
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	P 21 21 21	P -1
Zellparameter:		
a [Å]	7.32808(16)	14.6845(19)
b [Å]	8.36782(17)	17.558(2)
c [Å]	28.4314(5)	17.691(2)
α [°]	90	82.9303(16)
β [°]	90	68.0180(15)
γ [°]	90	84.3006(16)
Zellvolumen[Å ³]	1743.42(6)	4190.5(10)
Formeleinheiten pro Zelle	4	1
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1.2969	1.4977
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.705	0.834
F(000)	730.31	1938.7
Gemessener Θ-Bereich	5.50 bis 75.96	2.27 bis 28.57
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9 -10 ≤ k ≤ 10 -35 ≤ l ≤ 35	-19 ≤ h ≤ 19 -23 ≤ k ≤ 22 -22 ≤ l ≤ 23
Anzahl gemessener Reflexe	31594	47853
Symmetrieunabhängige Reflexe	3648 (Rint = 0.0653)	20081 (Rint = 0.0333)
Vollständigkeit	Bis Θ = 75.96 99.90 %	Bis Θ = 28.57 99.10 %
Transmission (max. und min.)	1.0000 und 0.6345	0.7458 und 0.6644
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate an F ₂	
Daten / Unterdrückung / Parameter	3648 / 0 / 226	20081 / 0 / 971
Goodness-of-fit an F ₂	1.1283	1.2181
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0420 WR2 = 0.1324	R1 = 0.0529 WR2 = 0.1539
R-Werte für alle Reflexe	R1 = 0.0481 WR2 = 0.1357	R1 = 0.0775 WR2 = 0.1785
Restelektronendichte (max. und min.) [eÅ ⁻³]	0.3326 und -0.3123	1.8895 und -2.0261

Tabelle 10.25: Atomkoordinaten (in Å) aller vier in der Elementarzelle enthaltenen Moleküle von **PPY05**, und der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{equiv} (in Å²). Die Koordinaten der Wasserstoffatome sind nicht mit angegeben. Durch Striche hinter der Atombezeichnung ist die Zugehörigkeit zu einem der vier Moleküle gekennzeichnet.

	x	y	z	U_{equiv}
C1'	-6.202	-2.867	-6.720	0.0240
C2'	-6.149	-3.956	-7.539	0.0238
C3'	-5.206	-2.722	-5.749	0.0251
C4'	-4.213	-3.684	-5.674	0.0201
C5'	-4.214	-4.776	-6.556	0.0156
C6'	-3.169	-5.812	-6.530	0.0131
C7'	-3.372	-7.048	-7.167	0.0173
C8'	-2.398	-8.028	-7.205	0.0165
C9'	-1.130	-7.821	-6.591	0.0155
C10'	-0.953	-6.599	-5.897	0.0180
C11'	-1.945	-5.631	-5.880	0.0156

10 Anlagen

C12'	-0.196	-9.910	-7.543	0.0206
C13'	-0.687	-11.18	-6.828	0.0405
C14'	1.077	-8.650	-5.838	0.0278
C15'	2.198	-7.868	-6.477	0.0380
N1'	-5.169	-4.902	-7.495	0.0236
N2'	-0.134	-8.753	-6.655	0.0201
O1'	0.568	-11.553	-5.953	0.0576
C1''	-15.861	-10.614	-4.067	0.0252
C2''	-15.815	-9.524	-3.224	0.0237
C3''	-14.867	-10.740	-5.019	0.0267
C4''	-13.874	-9.778	-5.075	0.0214
C5''	-13.886	-8.693	-4.181	0.0181
C6''	-12.843	-7.648	-4.194	0.0192
C7''	-13.052	-6.417	-3.538	0.0202
C8''	-12.087	-5.444	-3.482	0.0221
C9''	-10.822	-5.641	-4.116	0.0231
C10''	-10.635	-6.866	-4.800	0.0306
C11''	-11.609	-7.824	-4.824	0.0269
C12''	-9.896	-3.511	-3.164	0.0240
C13''	-10.371	-2.270	-3.903	0.0352
C14''	-8.632	-4.777	-4.883	0.0424
C15''	-7.491	-5.569	-4.230	0.0485
N1''	-14.844	-8.576	-3.257	0.0236
N2''	-9.814	-4.688	-4.039	0.0302
O1''	-9.130	-1.870	-4.691	0.0545
C1'''	-8.048	1.483	-0.170	0.0244
C2'''	-9.037	1.626	-1.144	0.0247
C3'''	-8.096	0.407	0.654	0.0234
C4'''	-9.076	-0.546	0.612	0.0156
C5'''	-10.040	-0.417	-0.338	0.0151
C6'''	-11.084	-1.463	-0.354	0.0139
C7'''	-12.312	-1.278	-1.008	0.0155
C8'''	-13.298	-2.245	-0.977	0.0181
C9'''	-13.120	-3.468	-0.308	0.0166
C10'''	-11.850	-3.676	0.321	0.0170
C11'''	-10.873	-2.698	0.272	0.0174
C12'''	-14.048	-5.553	0.659	0.0218
C13'''	-13.558	-6.826	-0.061	0.0389
C14'''	-15.324	-4.306	-1.053	0.0280
C15'''	-16.437	-3.522	-0.420	0.0369
N1'''	-10.032	0.673	-1.206	0.0277
N2'''	-14.115	-4.395	-0.222	0.0204
O1'''	-14.807	-7.185	-0.938	0.0589
C1''''	-17.771	-6.262	-2.820	0.0247
C2''''	-17.825	-5.174	-3.662	0.0216
C3''''	-18.774	-6.380	-1.859	0.0258
C4''''	-19.756	-5.426	-1.812	0.0222
C5''''	-19.748	-4.337	-2.706	0.0179
C6''''	-20.786	-3.293	-2.695	0.0193
C7''''	-20.579	-2.068	-3.343	0.0202
C8''''	-21.555	-1.083	-3.395	0.0210
C9''''	-22.820	-1.290	-2.777	0.0251
C10''''	-23.014	-2.509	-2.079	0.0324
C11''''	-22.025	-3.468	-2.058	0.0255
C12''''	-23.732	0.843	-3.723	0.0235
C13''''	-23.279	2.076	-2.971	0.0360
C14''''	-24.998	-0.417	-2.003	0.0420
C15''''	-26.115	-1.222	-2.643	0.0493

N1 ^{''''}	-18.796	-4.215	-3.630	0.0242
N2 ^{''''}	-23.802	-0.337	-2.833	0.0282
O1 ^{''''}	-24.512	2.483	-2.186	0.0567

*Tabelle 10.26: Koordinaten für alle Atome außer Wasserstoff (in Å) von **PPY07** und der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{equiv} (in Å²). Diese Struktur ist bereits im Cambridge Crystallographic Data Centre unter der Nummer CCDC 1483207 hinterlegt.*

	x	y	z	U_{equiv}
C1	5.270	4.157	5.513	0.0232
C2	5.211	4.896	4.232	0.0200
C3	4.742	4.331	3.047	0.0206
C4	4.762	5.081	1.893	0.0195
C5	5.242	6.402	1.928	0.0173
C6	5.682	6.205	4.181	0.0221
C7	5.262	7.243	0.720	0.0170
C8	4.494	6.922	-0.403	0.0182
C9	4.518	7.687	-1.548	0.0187
C10	5.328	8.843	-1.644	0.0167
C11	6.093	9.179	-0.500	0.0184
C12	6.052	8.401	0.641	0.0187
C13	4.436	9.313	-3.896	0.0198
C14	4.965	8.235	-4.838	0.0248
C15	6.267	10.707	-2.997	0.0202
C16	5.647	12.037	-2.608	0.0319
C17	5.020	2.053	6.548	0.0385
N1	5.704	6.952	3.073	0.0211
N2	5.353	9.588	-2.793	0.0194
O1	5.621	4.629	6.566	0.0365
O2	4.913	2.874	5.363	0.0280

*Tabelle 10.27: Koordinaten für alle Atome außer Wasserstoff (in Å) von **PPY08** und der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{equiv} (in Å²).*

	x	y	z	U_{equiv}
C1	-3.293	-11.173	-12.036	0.0196
C2	-3.272	-9.955	-11.187	0.0177
C3	-2.925	-10.077	-9.833	0.0211
C4	-2.962	-8.976	-9.023	0.0216
C5	-3.314	-7.720	-9.546	0.0184
C6	-3.603	-8.693	-11.647	0.0201
C7	-3.396	-6.532	-8.698	0.0189
C8	-2.796	-6.500	-7.422	0.0213
C9	-2.888	-5.402	-6.598	0.0221
C10	-3.613	-4.251	-6.979	0.0186
C11	-4.204	-4.272	-8.273	0.0203
C12	-4.089	-5.373	-9.088	0.0212
C13	-2.958	-3.055	-4.923	0.0260
C14	-3.636	-3.697	-3.721	0.0346
C15	-4.694	-2.103	-6.428	0.0237
C16	-4.114	-0.995	-7.295	0.0289
N1	-3.737	-3.176	-6.151	0.0233
N2	-3.617	-7.597	-10.868	0.0189
O1	-3.053	-12.284	-11.597	0.0288
O2	-3.632	-10.939	-13.297	0.0272

Tabelle 10.28: Koordinaten für alle Atome außer Wasserstoff (in Å) von **PPY10** und der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{equiv} (in Å²).

	x	y	z	U_{equiv}
C1	-4.192	-5.681	-16.428	0.0248
C2	-5.228	-5.840	-17.499	0.0240
C3	-5.116	-6.780	-18.518	0.0277
C4	-6.105	-6.850	-19.484	0.0277
C5	-7.184	-5.964	-19.442	0.0212
C6	-6.333	-5.009	-17.525	0.0246
C7	-8.248	-5.948	-20.463	0.0208
C8	-8.147	-6.656	-21.673	0.0228
C9	-9.133	-6.598	-22.632	0.0231
C10	-10.297	-5.832	-22.439	0.0217
C11	-10.429	-5.154	-21.204	0.0227
C12	-9.427	-5.215	-20.256	0.0225
C13	-12.509	-4.989	-23.188	0.0283
C14	-13.225	-5.077	-24.533	0.0315
C15	-12.705	-6.401	-25.112	0.0290
C16	-11.242	-6.450	-24.672	0.0249
C17	-10.295	-5.753	-25.649	0.0271
C18	-9.165	-6.048	-27.677	0.0498
C19	-2.048	-5.953	-15.852	0.0320
C20	-2.935	-6.748	-14.883	0.0368
N1	-7.292	-5.044	-18.453	0.0235
N2	-11.262	-5.711	-23.405	0.0246
O1	-10.129	-6.583	-26.791	0.0361
O2	-2.900	-5.711	-16.973	0.0341
O3	-4.221	-6.758	-15.495	0.0284

Tabelle 10.29: Koordinaten für alle Atome außer Wasserstoff (in Å) von **RhdCM06** und der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{equiv} (in Å²). Die Zugehörigkeit zu einem der vier Liganden ist durch Striche hinter der Atombezeichnung gekennzeichnet. Es sind außerdem die Koordinaten der Atome, die zu den insgesamt fünf gefundenen Dichlormethanmolekülen gehören, angegeben. Diese Struktur ist bereits im Cambridge Crystallographic Data Centre unter der Nummer **CCDC 1820057** hinterlegt.

	x	y	z	U_{equiv}
Rh1	6.641	4.640	6.655	0.0148
Rh2	6.897	4.265	2.946	0.0148
Cl1	5.284	3.639	4.782	0.0161
Cl2	8.281	5.243	4.812	0.0172
Cl1'	7.721	-0.746	6.116	0.0246
Cl2'	8.000	0.530	6.855	0.0206
Cl3'	8.823	0.558	7.978	0.0259
Cl4'	9.034	1.755	8.614	0.0261
Cl5'	8.408	2.921	8.171	0.0197
Cl6'	7.407	1.703	6.438	0.0189
Cl7'	8.527	4.239	8.764	0.0215
Cl8'	9.327	4.547	9.845	0.0248
Cl9'	9.479	5.857	10.291	0.0259
Cl10'	8.815	6.911	9.645	0.0246
Cl11'	7.948	6.589	8.586	0.0210
Cl12'	7.786	5.280	8.146	0.0201

C13'	8.106	9.315	9.523	0.0520
C14'	8.691	9.862	8.255	0.0773
C15'	10.071	8.570	10.965	0.0306
C16'	11.461	8.421	10.386	0.0440
C17'	8.530	-2.875	5.905	0.0447
C18'	7.082	-2.886	6.309	0.0374
N1'	8.985	8.219	10.062	0.0358
N2'	7.595	2.879	7.075	0.0161
O1'	6.869	-1.576	6.874	0.0281
O2'	8.907	-1.492	5.925	0.0318
C1''	5.722	9.819	4.898	0.0325
C2''	5.280	8.646	5.740	0.0245
C3''	4.114	8.739	6.515	0.0294
C4''	3.751	7.674	7.307	0.0304
C5''	4.519	6.498	7.318	0.0192
C6''	5.992	7.470	5.771	0.0208
C7''	4.279	5.314	8.111	0.0202
C8''	3.207	5.147	8.994	0.0253
C9''	3.054	3.995	9.728	0.0252
C10''	3.978	2.941	9.621	0.0199
C11''	5.067	3.116	8.742	0.0183
C12''	5.230	4.276	7.992	0.0177
C13''	2.596	1.475	11.064	0.0285
C14''	2.633	1.922	12.522	0.0422
C15''	4.878	0.772	10.389	0.0233
C16''	4.760	-0.279	9.296	0.0314
C17''	7.401	11.317	4.858	0.0687
C18''	7.795	10.150	3.996	0.0648
N1''	3.832	1.782	10.341	0.0217
N2''	5.627	6.415	6.519	0.0165
O1''	6.630	9.419	3.879	0.0386
O2''	6.435	10.730	5.718	0.0482
C1'''	10.893	0.655	4.290	0.0280
C2'''	9.589	0.934	3.611	0.0222
C3'''	8.967	-0.059	2.863	0.0249
C4'''	7.822	0.208	2.181	0.0239
C5'''	7.263	1.495	2.234	0.0189
C6'''	8.968	2.171	3.682	0.0175
C7'''	6.111	1.951	1.472	0.0187
C8'''	5.366	1.143	0.621	0.0229
C9'''	4.295	1.650	-0.090	0.0256
C10'''	3.922	3.004	0.039	0.0228
C11'''	4.707	3.823	0.891	0.0196
C12'''	5.770	3.309	1.608	0.0196
C13'''	2.331	4.842	-0.377	0.0369
C14'''	3.009	5.953	-1.188	0.0492
C15'''	2.097	2.687	-1.576	0.0389
C16'''	1.015	1.857	-0.868	0.0519
C17'''	12.760	1.911	4.718	0.0452
C18'''	13.097	0.688	3.925	0.0522
N1'''	2.853	3.515	-0.666	0.0309
N2'''	7.830	2.443	3.026	0.0160
O1'''	11.865	0.378	3.284	0.0480
O2'''	11.353	1.733	5.039	0.0411
C1''''	2.720	7.778	3.147	0.0299
C2''''	4.068	7.488	2.558	0.0242
C3''''	4.584	8.175	1.469	0.0263
C4''''	5.797	7.800	0.932	0.0245

10 Anlagen

C5''''	6.487	6.710	1.465	0.0195
C6''''	4.803	6.428	3.066	0.0203
C7''''	7.723	6.154	0.959	0.0199
C8''''	8.538	6.731	-0.026	0.0242
C9''''	9.714	6.153	-0.422	0.0288
C10''''	10.152	4.934	0.157	0.0292
C11''''	9.301	4.323	1.107	0.0242
C12''''	8.128	4.917	1.534	0.0186
C13''''	12.288	5.000	-1.082	0.0454
C14''''	13.202	5.963	-0.391	0.0546
C15''''	11.912	3.214	0.594	0.0415
C16''''	11.513	1.915	-0.031	0.0630
C17''''	1.062	9.323	3.002	0.0457
C18''''	0.539	7.960	2.659	0.0652
N1''''	11.365	4.360	-0.171	0.0391
N2''''	5.967	6.028	2.523	0.0162
O1''''	1.709	7.232	2.303	0.0435
O2''''	2.458	9.151	3.186	0.0367

Dichlormethan:

C97	9.343	13.665	1.673	0.0393
Cl13	10.240	12.583	2.701	0.0655
Cl14	7.987	14.439	2.499	0.0453
C98	11.915	13.495	9.607	0.0496
Cl15	11.873	11.764	9.759	0.0626
Cl16	10.313	14.191	9.411	0.0767
C99	12.339	11.964	13.315	0.0393
Cl19	10.997	13.107	13.054	0.0503
Cl20	11.753	10.388	13.787	0.0447
C100	6.456	14.923	12.741	0.0573
Cl17	7.502	14.255	11.545	0.1106
Cl18	7.235	16.085	13.766	0.0940
C101	6.010	5.320	11.263	0.0310
Cl21	5.907	6.942	11.941	0.0505
Cl22	5.790	4.072	12.479	0.0439

10.8 Angabe von Atomkoordinaten einiger berechneter Komplexe

RhdCM06 (B3LYP/3-21G*/SBKJC-ECP)

Es sind die Elementsymbole, die Kernladungszahlen sowie die x-, y- und z-Koordinaten (in Ångström) angegeben.

RH	45.0	8.9658579197	9.0046274748	9.0575468117	C	6.0	14.8127446140	9.8449568353	11.1595182134
RH	45.0	12.8014709362	9.0290546317	9.0298115396	C	6.0	13.9081711404	6.4710211533	9.9031553672
CL	17.0	10.8958853489	8.9835130367	10.7752704467	C	6.0	11.9034943169	14.2454421170	10.7222582914
CL	17.0	10.8693692976	9.0738802044	7.3115238319	C	6.0	16.1369239485	8.2336569208	12.4066628252
N	7.0	8.7774899325	11.0598597421	9.1664825104	C	6.0	14.5961967460	7.4727657075	10.6846802942
N	7.0	12.9393246390	6.9707773028	9.0562011753	C	6.0	8.1594422929	13.7644513116	9.2632493236
N	7.0	8.7522098889	6.9487618308	8.9587279050	C	6.0	16.0745645213	9.7175663845	5.5730657508
N	7.0	12.9853965462	11.0899396535	8.9858142499	C	6.0	7.0466711847	9.9550350208	6.8986642508
O	8.0	12.8786487675	14.7743804233	11.6809456130	C	6.0	14.5565881000	10.5352132135	7.2904642707
N	7.0	16.2910241686	10.6239403555	12.9320848247	C	6.0	15.8625883439	12.0232679569	12.6970450240
O	8.0	11.4504092173	15.4429157779	9.9844945571	C	6.0	14.4936679421	12.3435377478	13.3547990792
C	6.0	14.2095188924	9.1939102954	7.6149105075	C	6.0	9.9107651312	14.2470461105	7.5075302065
O	8.0	10.8869375160	13.5502488300	6.6750984250	C	6.0	7.1259196271	7.5699867226	7.3406106817
C	6.0	12.5811322115	13.3123144763	9.7806511919	C	6.0	14.1515560774	12.9458152493	7.9926988764
O	8.0	10.1263604827	2.5319436442	9.9126969391	N	7.0	5.6567603739	10.8404730023	5.1093332449
C	6.0	7.5589285059	8.8934017216	7.6335618990	C	6.0	9.1565940670	13.2963233670	8.3951870538
C	6.0	7.5756060366	9.1229252424	10.5020743835	C	6.0	17.2863078304	7.5062589528	4.1208172030
C	6.0	15.7631035902	9.5889096571	12.1833778908	C	6.0	18.7008589665	10.2905517158	13.5619781756
O	8.0	8.7972153513	3.2851235983	11.6605796400	C	6.0	12.2796396549	16.0310189669	12.1572774321
N	7.0	5.7369733517	7.2040267958	13.0936265096	C	6.0	4.6668191735	7.3418967805	14.0982545542
C	6.0	9.4466414449	11.9397768812	8.3841130637	C	6.0	6.4034803138	12.1184794370	5.1226448684
C	6.0	13.4953938085	13.8164348815	8.8427683241	C	6.0	11.6057853762	16.6105454171	10.8769705196
C	6.0	7.7654791317	6.5187215759	8.0957309820	C	6.0	10.2742144162	13.4145585277	5.3374269538
C	6.0	14.8058966774	8.1474441156	6.9245690277	C	6.0	5.8599888801	4.9264812949	11.9695081478
C	6.0	13.9046855044	11.5606606680	8.0704179946	C	6.0	9.3366510280	1.9945905543	12.1150320309
C	6.0	7.7901067393	11.4954811919	10.0260952638	C	6.0	9.4616745138	14.7150450023	5.2236048546
C	6.0	6.1999641315	10.6558500380	11.8069019355	C	6.0	9.9425992259	1.3778590535	10.8165280789
N	7.0	16.3414425754	7.2998700103	5.2345046514	C	6.0	6.4324923627	5.8974510751	13.0338738139
C	6.0	7.0765051656	8.0683200603	11.2552214698	C	6.0	5.0218574676	10.2716400934	2.7356881373
O	8.0	8.9310914952	14.8912470895	6.5902872214	C	6.0	16.5870472952	7.8077382234	2.7683411699
C	6.0	6.0954948950	9.7646265914	5.8636080810	C	6.0	5.1985411017	7.7962281008	15.4831520952
C	6.0	14.2298701326	8.8233336464	10.4228579869	C	6.0	4.5492412551	10.7217388976	4.1434064418
C	6.0	9.3958611123	6.0660292989	9.7578799563	C	6.0	5.9489761210	13.1178763443	6.2195069479
C	6.0	9.0952016017	4.7116917319	9.7367974025	C	6.0	15.9308806964	5.9122298870	5.5539587008
C	6.0	5.6297299008	8.4411432129	5.6309664915	C	6.0	14.5529533123	5.5211410592	4.9479752579
C	6.0	5.7053182544	9.5973718950	12.5535967508	C	6.0	12.4268256112	4.7701961914	8.2612561227
C	6.0	8.1148637706	4.2471896761	8.8468230935	C	6.0	11.6192055268	3.2771293137	5.1221908561
C	6.0	7.1529218474	10.4499357206	10.7936505723	C	6.0	10.8293188304	4.5904093041	5.2565174686
C	6.0	6.1580846164	8.2697357549	12.3183553199	O	8.0	10.5405609448	4.6489754927	6.7044447086
C	6.0	15.7536488579	8.3676105873	5.8916429792	O	8.0	12.4435366684	3.2846349513	6.3478724415
C	6.0	12.3436428343	11.9447262736	9.8167153923	C	6.0	11.5830413427	3.8800367027	7.3943157712
C	6.0	15.4901829849	10.7674559248	6.2642255078	H	1.0	5.7892879889	6.3784245053	6.1219525963
C	6.0	7.4858381144	12.8697723159	10.0809225869	H	1.0	4.8989267586	8.2467199926	4.8623365773
C	6.0	9.7602038517	3.7528137252	10.6594011440	H	1.0	7.3741308911	10.9531784648	7.1260758408
C	6.0	6.1441398914	7.3748275146	6.3523465515	H	1.0	5.8555079964	11.6553548975	12.0402776908
C	6.0	12.2192950867	6.1428860215	8.2650685672	H	1.0	5.0001231512	9.8017974476	13.3431920581
C	6.0	13.4091598864	4.2368099125	9.1077921098	H	1.0	7.3923940788	7.0662639010	11.0292106459
C	6.0	17.2300436608	10.3822417077	14.0437783343	H	1.0	15.7619486315	11.7786945888	5.9894847443
C	6.0	14.1441408070	5.0826367633	9.9272198179	H	1.0	16.7757974933	9.9413999302	4.7856159888
C	6.0	15.5602374200	7.2084573513	11.6732707440	H	1.0	14.5275842900	7.1405191374	7.1738698177
C	6.0	7.4538656070	5.1461403973	8.0318388897	H	1.0	15.8643273753	6.1909679785	11.8844536435

10 Anlagen

H	1.0	16.8771848410	7.9867630209	13.1503733205	H	1.0	4.9850316903	13.5637106201	5.9671104971
H	1.0	14.5133884333	10.8584104328	10.9643608507	H	1.0	6.7029396746	13.9009455994	6.3349779111
H	1.0	10.2158536054	11.5364199265	7.7455486467	H	1.0	5.8485380270	12.6054211230	7.1756694793
H	1.0	6.7094838447	13.2123424745	10.7474680247	H	1.0	15.9056683794	5.7924391370	6.6382749992
H	1.0	7.9107758738	14.8163385918	9.2769456611	H	1.0	16.7094796888	5.2478667468	5.1775850839
H	1.0	10.1448285960	6.4912551236	10.4112727193	H	1.0	13.8525120782	6.3466533302	5.0813387544
H	1.0	7.9017318699	3.1901902185	8.8104435319	H	1.0	14.1339569109	4.6467609938	5.4518963738
H	1.0	6.6899551095	4.8097657335	7.3483408060	H	1.0	14.6462154930	5.3224853873	3.8783315417
H	1.0	14.9071025481	4.6874854796	10.5799419821	H	1.0	11.4646853931	6.5948910856	7.6425706463
H	1.0	11.6404801161	11.4890211172	10.4998468773	H	1.0	13.5925862436	3.1712610450	9.1150641101
H	1.0	13.6579738172	14.8818359416	8.7930227778	H	1.0	11.0907753626	3.1074401568	7.9862361390
H	1.0	14.8608962702	13.3155465569	7.2689032368	H	1.0	11.4350298298	5.4431247187	4.9499806587
H	1.0	10.6466859909	4.1706629614	11.1439288557	H	1.0	12.2981216803	3.2562623865	4.2737589091
H	1.0	16.9457586515	9.4714129016	14.5733288195	H	1.0	10.9479896273	2.4148792895	5.1085565631
H	1.0	17.1241546940	11.2053347319	14.7524546949	H	1.0	9.8775060195	4.5865502352	4.7304460916
H	1.0	11.0581890638	13.7873289444	11.2422699854					
H	1.0	15.8190577310	12.2108925200	11.6238468422					
H	1.0	16.6390672379	12.6757602913	13.0995688809					
H	1.0	13.7787887127	11.5560584555	13.1136744069					
H	1.0	14.0951194450	13.2870235722	12.9771477196					
H	1.0	14.5927945851	12.3906737949	14.4411520863					
H	1.0	10.4479872314	14.9905085928	8.0944731315					
H	1.0	17.8866143264	6.5999638997	4.0292759656					
H	1.0	17.9714950366	8.3169959702	4.3761209819					
H	1.0	18.8139103657	9.4796958879	12.8421485821					
H	1.0	19.3709097401	10.1104155740	14.4059427678					
H	1.0	18.9952982632	11.2214957537	13.0752037150					
H	1.0	13.0814533686	16.6514522556	12.5488349067					
H	1.0	11.5346099411	15.8374979532	12.9326762382					
H	1.0	4.1726902582	6.3726746761	14.1931569954					
H	1.0	3.9182923480	8.0441627814	13.7294539464					
H	1.0	6.2935897256	12.5761656299	4.1362706861					
H	1.0	7.4622219899	11.8889005955	5.2516653160					
H	1.0	10.6346259028	17.0531762721	11.0979102322					
H	1.0	12.2427873846	17.3378860402	10.3758049547					
H	1.0	9.6230642727	12.5405849500	5.2960152567					
H	1.0	11.0829750792	13.3261586381	4.6168371735					
H	1.0	4.8695746194	4.5683761300	12.2574308353					
H	1.0	6.5465838462	4.0852637281	11.8582195811					
H	1.0	5.7763759130	5.4295220612	11.0062331225					
H	1.0	8.5129771872	1.4187580711	12.5285974642					
H	1.0	10.1130117886	2.1430214889	12.8694631311					
H	1.0	10.1059376458	15.5519964787	4.9454207087					
H	1.0	8.6139091277	14.6405644620	4.5464650650					
H	1.0	10.8974567254	0.8897103320	11.0118295322					
H	1.0	9.2569463966	0.6789198509	10.3395304271					
H	1.0	6.3631210919	5.4408571586	14.0239122976					
H	1.0	7.4913333045	6.0689162462	12.8394262863					
H	1.0	4.1724793389	10.2000240254	2.0524903300					
H	1.0	5.5137076869	9.3005585416	2.7919066072					
H	1.0	5.7335592945	10.9900395161	2.3255621585					
H	1.0	15.9623021156	6.9659690975	2.4685310497					
H	1.0	17.3309277704	7.9860357553	1.9881336060					
H	1.0	15.9525610724	8.6896901668	2.8572754412					
H	1.0	4.3778289728	7.8798694553	16.1993660975					
H	1.0	5.6965207321	8.7623061759	15.4009270489					
H	1.0	5.9202553741	7.0737604637	15.8674828143					
H	1.0	4.0613483861	11.6963828149	4.0745968977					
H	1.0	3.8090428085	10.0240766122	4.5363794718					

RhdCM06 (B3LYP/6-31G**/SBKJC-ECP)

Es sind die Elementsymbole, die Kernladungszahlen sowie die x-, y- und z-Koordinaten (in Ångström) angegeben.

RH	45.0	8.9336653581	9.0269365548	9.0410270305	C	6.0	13.8848928056	6.4002778485	9.8598767197
RH	45.0	12.8729879627	9.0087304846	8.9883596351	C	6.0	11.8833592057	14.1804727045	10.8173100270
CL	17.0	10.9247818992	8.9810680833	10.7375386207	C	6.0	16.1565943259	8.0613181259	12.3893927564
CL	17.0	10.8819817178	9.0613987123	7.2807873240	C	6.0	14.5875926753	7.3837243975	10.6583298504
N	7.0	8.7866298613	11.1063337390	9.0977031296	C	6.0	8.3137699451	13.8315246188	9.2246174341
N	7.0	12.9910633345	6.9212277312	8.9661329249	C	6.0	16.1831441028	9.8679192590	5.5902938349
N	7.0	8.7351848189	6.9473806232	8.9920799699	C	6.0	6.9072518419	9.9001355846	6.9263014591
N	7.0	13.0469515359	11.0960533252	9.0082712113	C	6.0	14.6325864604	10.5890004512	7.3207758975
O	8.0	12.7913698149	14.7780067827	11.7330985456	C	6.0	16.1588691517	11.8421892087	12.6745192409
N	7.0	16.4618563339	10.4301864203	12.9034378419	C	6.0	14.8910315730	12.3261343970	13.3897817564
O	8.0	11.2617568646	15.2817551867	10.1457632346	C	6.0	9.7800835565	14.1978149673	7.1916959476
C	6.0	14.2908080813	9.2350651333	7.5821915536	C	6.0	7.1454208326	7.5240458092	7.3324708618
O	8.0	10.9742760494	13.6504758012	6.6421367172	C	6.0	14.2174328254	12.9769729155	8.0916335766
C	6.0	12.6102904342	13.2982554900	9.8492738312	N	7.0	5.4103128614	10.7151872190	5.1815716324
O	8.0	10.2615450803	2.6520774672	10.2098395647	C	6.0	9.1694148090	13.3125227013	8.2461676365
C	6.0	7.5061993014	8.8651170737	7.6353463421	C	6.0	17.4760952490	7.7661332578	4.1024328853
C	6.0	7.5745258738	9.2198095695	10.5106229163	C	6.0	18.8043866780	9.9266632174	13.6425260742
C	6.0	15.8553383114	9.4297748539	12.1617018053	C	6.0	12.0893432091	15.9000353355	12.2529836987
O	8.0	8.8128727826	3.3760507754	11.7923440181	C	6.0	4.5149647827	7.6400732229	14.0563072535
N	7.0	5.5563902559	7.4147920438	13.0608023040	C	6.0	5.8916863656	12.0883994539	5.3264043944
C	6.0	9.3905985745	11.9403248892	8.2377822899	C	6.0	11.2654059815	16.3942525579	11.0438641787
C	6.0	13.5456470361	13.8261179992	8.9484606355	C	6.0	10.8181304367	13.5419417584	5.2243554399
C	6.0	7.7904182765	6.4915792739	8.1158479220	C	6.0	5.2893224956	5.2113166506	11.8708300304
C	6.0	14.9111555410	8.2294156399	6.8493601483	C	6.0	9.4195330297	2.2199102107	12.3568050812
C	6.0	13.9675742046	11.5909866272	8.1279444564	C	6.0	9.6517917505	14.4854836850	4.9388045730
C	6.0	7.9097399946	11.5872295540	10.0314361236	C	6.0	10.1589670755	1.5862379793	11.1583584582
C	6.0	6.3750744996	10.8315416962	11.8887288111	C	6.0	6.0342914512	6.0395400199	12.9249893088
N	7.0	16.5082880250	7.4812777682	5.1566067081	C	6.0	4.7914017755	10.1947599874	2.8031589817
C	6.0	6.9842333104	8.1981200757	11.2455072860	C	6.0	16.8671911182	8.1240728713	2.7383162218
O	8.0	8.8543005276	14.3389225407	6.1109311599	C	6.0	5.0458783668	7.9491496354	15.4631633643
C	6.0	5.9689791164	9.6646221036	5.8903987447	C	6.0	4.3236519504	10.5098578453	4.2306980293
C	6.0	14.2835308813	8.7469618743	10.3974371085	C	6.0	5.1866191143	12.8921806752	6.4258567811
C	6.0	9.3621912921	6.0919318354	9.8145442678	C	6.0	16.1243726886	6.0870172000	5.3738878219
C	6.0	9.0856199907	4.7311555898	9.8323251335	C	6.0	14.8270754090	5.6558984328	4.6733332555
C	6.0	5.6240691063	8.3169290752	5.6071662637	C	6.0	12.4480711182	4.7314063542	8.1548986240
C	6.0	5.8013497759	9.8083524581	12.6236748986	C	6.0	11.7508637853	3.0692398979	5.0866651689
C	6.0	8.1310851921	4.2396648936	8.9299651687	C	6.0	10.8315791090	4.2907191262	5.1039111743
C	6.0	7.2668339051	10.5684968901	10.8362186450	O	8.0	10.6679833593	4.5519141981	6.4994846983
C	6.0	6.1029324969	8.4539042490	12.3257694274	O	8.0	12.5581960682	3.2843420480	6.2407267082
C	6.0	15.8760937309	8.5058716525	5.8473504736	C	6.0	11.6747191574	3.8424230926	7.2138468779
C	6.0	12.3907546427	11.9265098550	9.8352301768	H	1.0	5.9230769049	6.2624531560	6.0633961143
C	6.0	15.5739949126	10.8746116362	6.3189618491	H	1.0	4.9256225482	8.0776667483	4.8153174149
C	6.0	7.6883922795	12.9746071364	10.1150747193	H	1.0	7.1587565909	10.9195611911	7.1783834679
C	6.0	9.7527177591	3.8367893266	10.8305798831	H	1.0	6.1310524490	11.8562409191	12.1584087627
C	6.0	6.2026922303	7.2812900923	6.3199975321	H	1.0	5.1432335557	10.0621696467	13.4450992810
C	6.0	12.3032927295	6.1140754968	8.1400622919	H	1.0	7.1975309550	7.1734209084	10.9797800959
C	6.0	13.3355620007	4.1753078236	9.0859961640	H	1.0	15.8370750489	11.9042490379	6.0896716676
C	6.0	17.3341267938	10.1262690607	14.0332018647	H	1.0	16.8930549629	10.1418404051	4.8207864169
C	6.0	14.0537091361	5.0041495285	9.9296894617	H	1.0	14.6407899800	7.2042131173	7.0525481757
C	6.0	15.5275014659	7.0723016208	11.6538566065	H	1.0	15.7826643809	6.0366232760	11.8645634962
C	6.0	7.4945337053	5.1144006920	8.0715808383	H	1.0	16.8878270228	7.7706689209	13.1326822623
C	6.0	14.9149854370	9.7346332879	11.1443259030	H	1.0	14.6615645220	10.7671549295	10.9545211839

10 Anlagen

H	1.0	10.0729702462	11.4792814149	7.5340236011	H	1.0	5.3206438446	12.4218413688	7.4035960774
H	1.0	7.0095366695	13.3632148926	10.8651904356	H	1.0	16.0414626360	5.9051455316	6.4505930144
H	1.0	8.1359673380	14.9020695612	9.2776371694	H	1.0	16.9548292785	5.4634733090	5.0273454645
H	1.0	10.0920798360	6.5416873423	10.4805033198	H	1.0	14.0146068763	6.3498162397	4.9050282200
H	1.0	7.9018817969	3.1792271992	8.9162273498	H	1.0	14.5217533747	4.6618907488	5.0154368829
H	1.0	6.7479654768	4.7520725977	7.3747323786	H	1.0	14.9530729961	5.6329606585	3.5861012871
H	1.0	14.7516176323	4.5852635712	10.6451078474	H	1.0	11.6114352786	6.6040541769	7.4661264607
H	1.0	11.6784540350	11.4482867330	10.5004644475	H	1.0	13.4601983297	3.0974359718	9.1392554025
H	1.0	13.7301461841	14.8950630573	8.9320651963	H	1.0	11.1896819302	3.0308404711	7.7792610942
H	1.0	14.9474441652	13.3688827316	7.3933127763	H	1.0	11.2953024923	5.1530854459	4.6089928990
H	1.0	10.5769572435	4.3631546560	11.3413487920	H	1.0	12.4043217119	3.0116516161	4.2134678656
H	1.0	16.9575015495	9.2444037655	14.5620882972	H	1.0	11.1763700523	2.1342586267	5.1761147701
H	1.0	17.2551871256	10.9552394007	14.7451011019	H	1.0	9.8498397181	4.1058070513	4.6574033506
H	1.0	11.1172060744	13.6113612249	11.3709144087					
H	1.0	16.0833233970	12.0261091791	11.5989910429					
H	1.0	17.0240002481	12.4222004995	13.0149383052					
H	1.0	14.0307202799	11.7143339251	13.1060473818					
H	1.0	14.6643467993	13.3633019796	13.1250499984					
H	1.0	15.0067629988	12.2593677501	14.4771054477					
H	1.0	10.0178607237	15.1864928162	7.6143265098					
H	1.0	18.1105574699	6.8801300879	3.9945784325					
H	1.0	18.1409929841	8.5709596470	4.4357019643					
H	1.0	18.9153265246	9.0952958438	12.9408454407					
H	1.0	19.4146868036	9.7151546907	14.5277819773					
H	1.0	19.2034414447	10.8252054119	13.1610027348					
H	1.0	12.8184190693	16.6259265920	12.6197510865					
H	1.0	11.4340204334	15.5990841195	13.0836786569					
H	1.0	3.8904375606	6.7395864126	14.0918723946					
H	1.0	3.8571181105	8.4446040903	13.7130539153					
H	1.0	5.7485408608	12.5890248661	4.3612750364					
H	1.0	6.9700934612	12.0839217444	5.5048280995					
H	1.0	10.2418372910	16.6681524509	11.3281538148					
H	1.0	11.7307875451	17.2480585463	10.5389671337					
H	1.0	10.5818484053	12.5073803949	4.9456262394					
H	1.0	11.7535959282	13.8404190076	4.7420171970					
H	1.0	4.2243580632	5.1276677901	12.1131351592					
H	1.0	5.7138871835	4.2032101801	11.8206880466					
H	1.0	5.3746492368	5.6656797619	10.8802200925					
H	1.0	8.6358929784	1.5870298523	12.7790387016					
H	1.0	10.1237938680	2.4992731783	13.1544199311					
H	1.0	9.9960424614	15.5248325859	4.8226254640					
H	1.0	9.0475627413	14.2051050228	4.0731327455					
H	1.0	11.1538764207	1.2171202874	11.4353036334					
H	1.0	9.5931091119	0.7661524680	10.7025151037					
H	1.0	5.9322844208	5.5576811832	13.9046588878					
H	1.0	7.1054129100	6.0461323484	12.7066360210					
H	1.0	3.9322666872	10.0689147560	2.1347622697					
H	1.0	5.3862884343	9.2776774521	2.7769813560					
H	1.0	5.4111445163	11.0058420422	2.4072466149					
H	1.0	16.2836570712	7.2906090616	2.3364902339					
H	1.0	17.6584189685	8.3625480496	2.0184215478					
H	1.0	16.2040767503	8.9898188791	2.8176074177					
H	1.0	4.2167847197	8.0889620023	16.1658486760					
H	1.0	5.6557372165	8.8566839822	15.4639585783					
H	1.0	5.6686058899	7.1290278747	15.8349400639					
H	1.0	3.7141712902	11.4210325535	4.2219923692					
H	1.0	3.6659794215	9.7162011706	4.5988657824					
H	1.0	4.1112501974	12.9695441933	6.2324246874					
H	1.0	5.6031985395	13.9036116258	6.4734692815					

IrdCM06 (B3LYP/3-21G*/SBKJC-ECP)

Es sind die Elementsymbole, die Kernladungszahlen sowie die x-, y- und z-Koordinaten (in Ångström) angegeben.

IR	77.0	7.3531735325	9.4193775395	10.9171534742	C	6.0	9.5081608726	9.1107430652	4.9913413043
IR	77.0	7.3529082098	8.6812462266	7.1058068073	C	6.0	8.3306081857	5.9708034135	6.5807894484
CL	17.0	9.0693269687	9.0608467431	9.0102760814	C	6.0	8.9203853410	14.0062991379	6.9254558288
CL	17.0	5.6351328466	9.0712235672	9.0082018152	C	6.0	10.8351937443	7.2952377703	4.0689012352
N	7.0	7.4232308280	11.4697545348	10.6822680352	C	6.0	9.1030767916	6.8249701218	5.7099512803
N	7.0	7.4394260720	6.6433817164	7.3991244298	C	6.0	7.4444467745	14.2494562248	10.7341234502
N	7.0	7.2903765388	7.4469851079	11.5383310155	C	6.0	3.9103800847	8.6116797286	3.7307343677
N	7.0	7.2524514436	10.6595522991	6.5090245494	C	6.0	5.1477178843	10.6773444955	12.6027556056
O	8.0	9.8487201034	14.3686089712	5.8499547208	C	6.0	5.5839530383	9.7644124055	5.0682640140
N	7.0	11.2866998294	9.6117985669	3.4044943063	C	6.0	10.9939045279	11.0608423469	3.5068624173
O	8.0	8.1512859255	15.2458040502	7.1561807308	C	6.0	11.6073891577	11.7019353326	4.7807545455
C	6.0	5.9324939391	8.5316718159	5.6921369005	C	6.0	5.7034145731	14.3119889002	8.9036912559
O	8.0	4.8932092598	13.4053364054	8.0942553230	C	6.0	5.6536235006	8.3394746380	13.0173701027
C	6.0	8.0023641494	12.9353050301	6.4501645271	C	6.0	6.2425948729	12.2185601841	4.9740896936
O	8.0	8.3402929074	2.8780449281	11.0240856913	N	7.0	3.3518655728	11.7922319520	13.8011946825
C	6.0	5.9098137906	9.5497938660	12.3110404615	C	6.0	6.6031843670	13.5624769232	9.8464286068
C	6.0	8.7999325463	9.8593704078	12.2495297259	C	6.0	2.5082229461	6.1685525875	3.0009134149
C	6.0	10.5587829835	8.6911579174	4.1353108683	C	6.0	12.0077567590	8.7922311651	1.1408425855
O	8.0	10.0488031198	3.8711426455	12.2444060602	C	6.0	10.2953975632	15.7284733973	6.1905082868
N	7.0	11.4133343469	8.4265007395	14.4669707522	C	6.0	12.3996358802	8.8063737733	15.4946856192
C	6.0	6.6285872287	12.1773846512	9.8403127861	C	6.0	3.3289642348	12.8859470174	12.8034380889
C	6.0	7.0689408444	13.2225867332	5.4419318426	C	6.0	9.0140667125	16.3876027788	6.7884756900
C	6.0	6.4401557154	7.2032065558	12.6036225149	C	6.0	3.5576161946	13.3647427022	8.7260450348
C	6.0	5.2712158592	7.3674313540	5.3131656405	C	6.0	10.3823090362	6.1223360362	14.7744292520
C	6.0	6.3374082434	10.9155841777	5.5015868585	C	6.0	10.5183845436	2.5077776026	11.9567380900
C	6.0	8.2629910212	12.1246766683	11.5658038879	C	6.0	3.4052018018	14.8048070063	9.2425640490
C	6.0	10.0403468674	11.6760388065	13.3104228986	C	6.0	9.2297998482	1.7833978284	11.4643790849
N	7.0	3.6239148175	6.1837935151	3.9656784219	C	6.0	11.4145873296	7.0101799039	14.0331817421
C	6.0	9.5748438532	8.9491549412	12.9620901682	C	6.0	0.9992238596	11.3309715322	14.5833394726
O	8.0	4.7643140406	15.1281456117	9.7207943070	C	6.0	1.1502724698	6.5901481797	3.6231459986
C	6.0	4.1282798289	10.6650432511	13.5860067263	C	6.0	13.7782966258	9.1849157466	14.8921265378
C	6.0	8.7902808473	8.2145540079	5.7761892940	C	6.0	2.4050435035	11.8911156662	14.9265067961
C	6.0	8.1100828270	6.4670742162	11.0830525053	C	6.0	4.4117049948	13.9780609176	13.0172563471
C	6.0	8.1301739740	5.2060628103	11.6582796917	C	6.0	3.9646720089	4.9178082753	4.6567531825
C	6.0	3.9327140880	9.4619010055	14.3211547165	C	6.0	3.3415350460	4.8012216057	6.0770484414
C	6.0	10.8055783105	10.7606448168	14.0160926414	C	6.0	6.6855559219	4.5779173376	8.3548916312
C	6.0	7.2618458896	4.9302509373	12.7255455958	C	6.0	3.5523203460	3.2446489215	9.4326694621
C	6.0	9.0512646544	11.2534379431	12.4051586463	C	6.0	3.6640481825	4.6923263142	9.9412359334
C	6.0	10.6145341361	9.3622279882	13.8332566560	O	8.0	5.1101773059	4.8327037332	10.2114241898
C	6.0	4.2514631243	7.3641201198	4.3289222023	O	8.0	4.7822901987	3.1025313329	8.6280161977
C	6.0	8.0600083523	11.6492190211	6.9659861380	C	6.0	5.8168268785	3.8703406593	9.3551236242
C	6.0	4.5693179168	9.7752337876	4.0939506985	H	1.0	4.4765199189	7.4243554061	14.5899152630
C	6.0	8.2753039573	13.5328089370	11.5815733047	H	1.0	3.1753922987	9.4071532490	15.0869082189
C	6.0	9.0713973514	4.1530003555	11.1907617193	H	1.0	5.3492350418	11.5915564202	12.0745305528
C	6.0	4.6774731408	8.3292707071	14.0305215443	H	1.0	10.2391798438	12.7307542862	13.4531183228
C	6.0	6.6459772779	5.9602921222	8.2593579512	H	1.0	11.5757574862	11.1250570379	14.6767446011
C	6.0	7.5802678212	3.8715089651	7.5372729739	H	1.0	9.3772339037	7.8980498864	12.8527533203
C	6.0	12.4363444158	9.2145701684	2.5696854418	H	1.0	4.2794428838	10.7012579211	3.6137540454
C	6.0	8.3978548893	4.5663241202	6.6567385900	H	1.0	3.1318329087	8.6667060590	2.9874000616
C	6.0	10.1213500073	6.3936122603	4.8419234121	H	1.0	5.5389903912	6.4456623651	5.7959390698
C	6.0	6.4231493839	5.9236781093	13.1927756331	H	1.0	10.3702015075	5.3423877989	4.7677202062

10 Anlagen

H	1.0	11.6036413289	6.9214494201	3.4118398397	H	1.0	2.8222211917	11.3681052953	15.7875826273
H	1.0	9.2722770030	10.1573121754	5.0603857568	H	1.0	4.1619482936	14.6137332758	13.8688082859
H	1.0	6.0095557477	11.6109537004	9.1643904149	H	1.0	4.5022275226	14.5861986408	12.1131746021
H	1.0	8.9231740054	14.0441845020	12.2767355262	H	1.0	5.3802848091	13.5170828890	13.2078790063
H	1.0	7.4272817816	15.3297427442	10.7633024721	H	1.0	5.0505849497	4.8332299466	4.7206639901
H	1.0	8.7468047498	6.7412430589	10.2542079909	H	1.0	3.6175887844	4.0989192299	4.0255388435
H	1.0	7.2619667762	3.9424408596	13.1594191268	H	1.0	3.4393739376	5.7568298371	6.5938714993
H	1.0	5.7549752008	5.7352271720	14.0185411222	H	1.0	3.8603198561	4.0471745004	6.6739507440
H	1.0	9.0867699708	4.0382084783	6.0155038713	H	1.0	2.2794619383	4.5561170685	6.0118459277
H	1.0	8.7438513150	11.3645878610	7.7527475267	H	1.0	5.9903618553	6.5414242226	8.8859091165
H	1.0	7.0061858125	14.2291758701	5.0588688967	H	1.0	7.6275935614	2.7929697762	7.5949014958
H	1.0	5.5225619916	12.4185019796	4.1960590051	H	1.0	6.4111447474	3.2229007596	10.0006745357
H	1.0	9.5738939341	4.4132079298	10.2554905536	H	1.0	3.3460044918	5.4004553150	9.1760164089
H	1.0	12.9819355531	8.4055431432	3.0578887338	H	1.0	2.7083349056	3.0754817046	8.7690745039
H	1.0	13.1163471220	10.0664457440	2.5156308064	H	1.0	3.5450897718	2.5354916456	10.2641862040
H	1.0	9.4652175771	13.7309067609	7.8322546701	H	1.0	3.1350740126	4.8721599813	10.8742372099
H	1.0	9.9141887724	11.2111084099	3.4902557035					
H	1.0	11.3926030977	11.5404639108	2.6114642857					
H	1.0	11.3770352065	11.0827654868	5.6485030129					
H	1.0	11.1889582582	12.6948583456	4.9559281681					
H	1.0	12.6935993116	11.7685162954	4.6905699689					
H	1.0	6.2796673930	14.9360567877	8.2220362534					
H	1.0	2.4320892226	5.1543641022	2.6062967439					
H	1.0	2.7506786899	6.8197607734	2.1586848677					
H	1.0	11.3168950899	7.9501760194	1.1864897632					
H	1.0	12.8788319541	8.5037649326	0.5477949750					
H	1.0	11.5031031267	9.6196734924	0.6398723429					
H	1.0	10.6425852834	16.2004282140	5.2751162254					
H	1.0	11.0973902942	15.7004646624	6.9318385412					
H	1.0	12.5142770615	7.9596443935	16.1747324047					
H	1.0	12.0019749514	9.6337770118	16.0832992800					
H	1.0	2.3354663323	13.3402353630	12.8339789620					
H	1.0	3.4463724896	12.4413188734	11.8138825798					
H	1.0	9.2458266380	16.9904557761	7.6665127989					
H	1.0	8.4823809851	16.9886659901	6.0524234427					
H	1.0	3.5398414251	12.6490486401	9.5491209863					
H	1.0	2.8427265260	13.0853576510	7.9567029448					
H	1.0	10.6699370590	5.9738517100	15.8172295089					
H	1.0	10.3136981554	5.1598735395	14.2639534617					
H	1.0	9.3980822159	6.5902036884	14.7534387810					
H	1.0	10.9274298706	2.0972328223	12.8760989913					
H	1.0	11.2790928549	2.5170731658	11.1722723691					
H	1.0	3.1065100942	15.4770498874	8.4351989402					
H	1.0	2.7267836709	14.8942855943	10.0879582191					
H	1.0	9.4390170005	1.1069288438	10.6358087116					
H	1.0	8.7354600369	1.2439388960	12.2713517935					
H	1.0	12.4210941157	6.6164162302	14.1929702040					
H	1.0	11.2266812310	6.9714564899	12.9598489119					
H	1.0	0.3295677085	11.4268535360	15.4411095849					
H	1.0	1.0662690569	10.2797312367	14.3029331416					
H	1.0	0.5652457632	11.8794602590	13.7455320354					
H	1.0	0.8619208564	5.8948773963	4.4120164572					
H	1.0	0.3686810168	6.5959677476	2.8596338855					
H	1.0	1.2258145159	7.5874294828	4.0567794573					
H	1.0	14.4809006809	9.4558115884	15.6836598469					
H	1.0	13.6752453502	10.0263754419	14.2069348766					
H	1.0	14.1932729339	8.3427576144	14.3359410819					
H	1.0	2.3244534896	12.9443933467	15.2035422112					

syn-cis-IrdCM06 (B3LYP/3-21G*/SBKJC-ECP)

Es sind die Elementsymbole, die Kernladungszahlen sowie die x-, y- und z-Koordinaten (in Ångström) angegeben.

IR	77.0	8.9408381843	6.5006313666	9.0953046179	O	8.0	11.1948118809	15.2448996170	7.3065319379
IR	77.0	11.8645124805	8.8516181737	9.0314633091	C	6.0	11.9736320779	9.0696421322	11.0495608964
CL	17.0	11.5437720274	6.4118271927	9.0717382354	C	6.0	11.8491322868	13.0742624534	8.1857163330
CL	17.0	9.2565249373	8.9366681691	8.9627163722	C	6.0	11.9805261985	13.6426462027	9.4591843297
N	7.0	12.0301192871	8.8235277307	6.8804523663	C	6.0	12.0197522220	8.0621803054	12.0119070946
N	7.0	8.7843532561	6.3091466274	6.9308509612	C	6.0	12.0699696621	11.4130879194	10.4197355336
N	7.0	17.0995402986	8.4023458685	10.6637295917	N	7.0	12.2108405533	7.3187021938	14.3279917553
O	8.0	10.6886531844	6.1355043276	2.6676820899	C	6.0	12.2003484102	8.3376555111	13.3917516542
C	6.0	6.9402593081	6.6960280593	8.8575049062	C	6.0	11.8464520292	11.6944196824	8.0687021725
C	6.0	16.1972549955	8.5297480495	9.6183545587	C	6.0	12.3149594554	10.7167835813	12.8363295171
O	8.0	10.1462776990	3.9441197324	3.1841416163	C	6.0	11.7006790636	13.9196152170	6.9442479738
C	6.0	7.4826435412	6.3909255142	6.4847731786	C	6.0	12.3640743549	9.7014936143	13.7788308188
C	6.0	4.6185961941	7.0552963257	9.6011427969	C	6.0	12.1195293621	10.4284696118	11.4732944749
C	6.0	13.8726351364	8.7109582648	8.8261507258	C	6.0	12.0940704064	12.8138230379	10.5661209157
C	6.0	9.7741622311	5.9583644355	6.0707349873	C	6.0	12.4779057641	7.5888617114	15.7530725257
C	6.0	9.5208930917	5.6619711008	4.7390397187	C	6.0	9.4258122551	13.7737307528	6.6134034541
C	6.0	4.2021229348	7.0299901434	8.2408466953	C	6.0	9.7312749995	15.2268142758	7.0607267131
C	6.0	8.2072384322	5.7841684767	4.2569422037	C	6.0	13.9853366060	7.7778027100	16.0731416859
C	6.0	10.5819916141	5.1992521673	3.8052077923	C	6.0	12.0181040994	5.9070816282	13.9179673849
C	6.0	5.1220017493	6.8299823852	7.2277433523	C	6.0	13.3079201938	5.2429677372	13.3692938410
C	6.0	11.0043930281	8.9047159270	5.9968106684	N	7.0	8.8568653894	4.4888046239	9.3827770582
C	6.0	12.5355226893	9.0703156763	4.1604969622	C	6.0	8.7562682728	6.4495460532	11.1199472677
C	6.0	18.5548208743	8.3802330301	10.4190153030	N	7.0	8.4258969657	8.4684215743	14.2351528329
C	6.0	13.5892171978	8.9623537610	5.0550332671	C	6.0	9.1185316657	3.5851199747	8.4104945343
C	6.0	15.7197159538	8.6663539064	7.2303337873	C	6.0	8.5921887834	4.0667122727	10.6729398323
C	6.0	7.1977998625	6.1535278640	5.1220672680	C	6.0	8.2389622988	4.9690364490	13.0069229084
C	6.0	14.8021461362	8.6138941175	9.8603071430	C	6.0	8.7129916168	7.5319268154	11.9982172376
C	6.0	13.3335413383	8.8331179071	6.4351439270	C	6.0	8.1950036860	6.0578403861	13.8646336910
C	6.0	16.6345703988	8.5704678125	8.2658358170	C	6.0	8.5148378954	5.1372579554	11.6387508010
C	6.0	14.3377723658	8.7362695912	7.4770730400	C	6.0	8.4440057304	7.3769130415	13.3826133029
C	6.0	6.0007945823	6.8874114326	9.8699746421	C	6.0	8.4786662078	2.6839570624	10.9182423556
C	6.0	16.6387349331	8.3804691561	12.0691441909	C	6.0	8.6994933383	1.7635118203	9.9019605918
C	6.0	16.3223265729	9.7856511516	12.6456666173	C	6.0	9.0624409180	2.2200002411	8.6266568862
C	6.0	6.4912035457	6.6538418562	7.5023273888	C	6.0	8.1237866589	8.3136344319	15.6701503133
N	7.0	3.7070610469	7.2377052401	10.6256514439	C	6.0	7.3757790211	10.4513425790	13.0570504806
C	6.0	19.1640951360	9.7879834390	10.1807761590	C	6.0	8.6380963925	9.8420418348	13.7206171013
C	6.0	4.1363189097	7.3561200660	12.0360992946	C	6.0	6.6051902704	8.2072909010	15.9777940443
C	6.0	10.9155886630	3.8613688820	1.9331610914	O	8.0	9.8485518942	2.0550954277	6.3198064239
C	6.0	10.9869979340	5.3451827445	1.4561645673	O	8.0	8.2861458527	0.4717740550	7.1128841546
C	6.0	1.7736280495	8.7386676766	10.0494424404	C	6.0	9.4464581422	1.2941097131	7.4957922848
C	6.0	2.2540367372	7.3010073082	10.3756618087	C	6.0	8.6482915383	2.1060935801	5.4460650598
C	6.0	4.3063118998	5.9770634844	12.7226055258	C	6.0	8.0478617043	0.7107532296	5.6717929645
C	6.0	11.2163886536	9.0275415457	4.6327332198	H	1.0	4.7642439521	6.8251932199	6.2065013670
C	6.0	9.6317815612	11.3413526112	3.5362687415	H	1.0	3.1673169085	7.1837841419	7.9815003105
C	6.0	8.4210453573	10.6828005324	4.2480677858	H	1.0	6.3478143849	6.9050381781	10.8875185219
O	8.0	8.8039499292	9.2584507045	4.3938457470	H	1.0	16.0954202321	8.6828990323	6.2153891989
O	8.0	10.1994905976	10.2150812923	2.7623070431	H	1.0	17.6842881123	8.5248688716	8.0266910369
C	6.0	10.0641699719	9.0773355744	3.6616954651	H	1.0	14.4341428596	8.6011318198	10.8707593556
N	7.0	11.9529697193	10.8792537102	9.1449166073	H	1.0	10.7672837734	5.9108920711	6.4959641740
O	8.0	10.7164659109	13.3309659250	6.0357110339	H	1.0	8.0075225050	5.5675958260	3.2189489671

10 Anlagen

H	1.0	6.1815864918	6.2357534929	4.7708753955	H	1.0	6.0922011746	9.1217872409	15.6790349853
H	1.0	14.6092635877	8.9967154058	4.7049386037	H	1.0	9.4059733326	3.9567670768	7.4456109690
H	1.0	11.5572448712	5.0789878770	4.2837376250	H	1.0	10.2875869724	0.6526433485	7.7648266958
H	1.0	18.7686934871	7.7329599125	9.5658504299	H	1.0	7.9599617615	2.8785880419	5.7938010672
H	1.0	19.0250804476	7.9213253394	11.2897801028	H	1.0	9.0092959979	2.3414989760	4.4490646096
H	1.0	18.6721682158	10.2780559664	9.3405687771	H	1.0	8.5614880752	-0.0393786757	5.0665295292
H	1.0	20.2320192067	9.7064867966	9.9645792168	H	1.0	6.9738941476	0.6684422547	5.5030169256
H	1.0	19.0345975999	10.4129515679	11.0646177657	H	1.0	15.7559246646	7.7437102599	12.1477611160
H	1.0	3.3780786857	7.9413473546	12.5604864648	H	1.0	17.4276189003	7.9111506613	12.6592453070
H	1.0	5.0678484914	7.9193260185	12.0879246551	H	1.0	15.5417521077	10.2733092278	12.0627652927
H	1.0	10.3723652809	3.2101939730	1.2531517383	H	1.0	17.2141373466	10.4138608723	12.6368523970
H	1.0	11.9160996352	3.4653168161	2.1205934130	H	1.0	15.9687989970	9.6922959865	13.6750738147
H	1.0	11.9753590354	5.5944323867	1.0699321590	H	1.0	7.0574496645	9.8424275505	12.2107029286
H	1.0	10.2271988117	5.5710996785	0.7095618421	H	1.0	7.5973133585	11.4560285357	12.6898535602
H	1.0	0.6957538157	8.7524147390	9.8720093349	H	1.0	6.5547864745	10.5151376917	13.7729702229
H	1.0	2.2831056382	9.1158603452	9.1625941065	H	1.0	9.4704403656	9.8402871483	13.0176352012
H	1.0	1.9971308036	9.4086255993	10.8812194156	H	1.0	8.9420192105	10.4582443290	14.5678068760
H	1.0	1.7466189776	6.9364952591	11.2710109080					
H	1.0	1.9933256836	6.6185441436	9.5658852790					
H	1.0	3.3703410810	5.4164135139	12.6858454076					
H	1.0	4.5942637505	6.1105791700	13.7677171702					
H	1.0	5.0837751462	5.3983392394	12.2251101059					
H	1.0	10.0050742332	8.8773493132	6.3990938681					
H	1.0	12.7128999721	9.2038705999	3.1029898602					
H	1.0	10.0201061929	8.1680125459	3.0649598533					
H	1.0	8.2413107251	11.1056567334	5.2350284644					
H	1.0	10.3399026802	11.7372451621	4.2655473921					
H	1.0	9.3482622555	12.1107530420	2.8218670180					
H	1.0	7.5174349007	10.7411281971	3.6404448898					
H	1.0	12.4442867911	11.7385679105	13.1714660012					
H	1.0	12.5278516527	9.9612569659	14.8118688183					
H	1.0	11.90332910865	7.0459068348	11.6765833659					
H	1.0	11.7238822633	11.2233857248	7.1095594122					
H	1.0	11.9640076654	14.7181653632	9.5478691560					
H	1.0	12.1794398207	13.2336059465	11.5567003141					
H	1.0	12.6249101315	14.0377642744	6.3812884336					
H	1.0	12.0883286961	6.7448246516	16.3234811076					
H	1.0	11.9168176209	8.4715527031	16.0682693941					
H	1.0	9.1607564321	13.1479306411	7.4653840045					
H	1.0	8.6752758010	13.7060173363	5.8309416421					
H	1.0	9.5078378166	15.9445081347	6.2721049061					
H	1.0	9.2016939154	15.4919358411	7.9742449479					
H	1.0	14.5376792823	6.8660230060	15.8447741078					
H	1.0	14.1228842104	8.0144718958	17.1309693339					
H	1.0	14.4017715780	8.5893082013	15.4756646844					
H	1.0	11.2221747081	5.8561678493	13.1754587058					
H	1.0	11.6679197252	5.3620025089	14.7956153562					
H	1.0	13.6778044773	5.7868800178	12.5000500735					
H	1.0	13.0957988403	4.2158677567	13.0642418448					
H	1.0	14.0894326470	5.2255685257	14.1306033922					
H	1.0	8.0446021541	3.9840498077	13.4132405373					
H	1.0	7.9659629925	5.8882574245	14.9040785287					
H	1.0	8.9016306212	8.5106997966	11.5925477422					
H	1.0	8.2360864000	2.3479538167	11.9147303258					
H	1.0	8.6097463396	0.7035218633	10.0945556255					
H	1.0	8.5385632262	9.1802918839	16.1867991976					
H	1.0	8.6436831797	7.4343973756	16.0566213966					
H	1.0	6.4439736262	8.0503363881	17.0470625800					
H	1.0	6.1646871213	7.3733287742	15.4308262245					

anti-cis-IrdCM06 (B3LYP/3-21G*/SBKJC-ECP)

Es sind die Elementsymbole, die Kernladungszahlen sowie die x-, y- und z-Koordinaten (in Ångström) angegeben.

IR	77.0	8.6641882411	11.4428136164	8.9945310727	C	6.0	8.4675730588	11.5605292554	6.9726765615
IR	77.0	11.4408339900	8.9730995649	9.0384797037	C	6.0	8.7649210757	15.7017061479	9.6241064952
CL	17.0	8.9817438378	9.0028630697	9.0022126631	C	6.0	8.6425362194	16.2053399210	8.3231059275
CL	17.0	11.2582187663	11.5659089655	9.0348773224	C	6.0	8.3238124576	10.5093454052	6.0639634556
N	7.0	11.5256998830	8.9508626825	6.8779007148	C	6.0	8.4697490886	13.9335697229	7.4866588305
N	7.0	8.6053603959	11.4952640117	11.1537254489	N	7.0	7.9742077559	9.6646011169	3.7974571426
N	7.0	3.3529548494	10.9675648668	7.6279369360	C	6.0	8.1003682685	10.7254143947	4.6793705253
O	8.0	12.4805518148	12.2109050965	4.3921679557	C	6.0	8.7211235078	14.3307939646	9.8171997607
C	6.0	11.5333427073	6.9781023443	8.7046699454	C	6.0	8.1592897130	13.1310609416	5.1136005380
C	6.0	4.3066691264	11.0928744172	8.6267603143	C	6.0	8.9764975429	16.6132541040	10.8087380145
N	7.0	11.6252880182	3.6274844312	10.3294254294	C	6.0	8.0235801094	12.0757466349	4.2242525119
C	6.0	11.5439306628	10.0339471946	6.0651534655	C	6.0	8.3697313339	12.9001598668	6.4837734022
C	6.0	11.6275186265	7.6800717532	6.3499908374	C	6.0	8.4900066941	15.3233404900	7.2638146989
C	6.0	11.7030738668	5.2445432407	6.9942564973	C	6.0	7.6785703419	9.8855974638	2.3673808642
C	6.0	11.5359523626	5.9778284191	9.6757959543	C	6.0	11.2501376159	16.3665306981	11.0814585193
O	8.0	12.2489496113	10.8471605043	2.5094712721	C	6.0	11.0046962053	17.7962029649	10.5290533614
C	6.0	6.6685941413	11.2893126483	9.2998670556	C	6.0	6.1813529174	10.1820852087	2.0842070663
C	6.0	11.7024615320	4.2592600979	7.9676969201	C	6.0	8.0249969144	8.2643457526	4.2783021422
C	6.0	11.6219657357	6.6076858032	7.3281425378	C	6.0	6.6989966859	7.7755874874	4.9168311303
C	6.0	11.6200258195	4.6011350294	9.3450774481	N	7.0	13.4539437974	9.1238299956	9.2760957297
C	6.0	11.7487007230	7.5224885112	4.9562249353	O	8.0	17.7616396108	10.5958107438	7.7783900433
C	6.0	9.6682216500	11.6369851884	11.9811878494	C	6.0	11.5539366471	8.7610785592	11.0592862777
C	6.0	8.2309241009	11.6773974273	13.9000357262	O	8.0	15.8896335725	10.8359958959	6.3909735537
C	6.0	1.9116290410	10.9376159634	7.9446318609	C	6.0	13.9178661927	9.0412145567	10.5795272580
C	6.0	7.1368698930	11.5209342345	13.0580043298	C	6.0	10.7363952139	8.2735993616	13.3360986716
C	6.0	4.9068723333	11.2237811374	10.9874472497	C	6.0	14.3104183580	9.3838856472	8.2598657748
C	6.0	5.6872449672	11.1860154693	8.3148313480	C	6.0	15.6652653390	9.5783705619	8.4718894344
C	6.0	7.3256598165	11.4348959285	11.6654288682	C	6.0	12.0812273898	8.3394881700	13.8089300237
C	6.0	3.9404392537	11.1230771362	10.0001171698	C	6.0	16.1647958573	9.4868754299	9.7770056232
C	6.0	6.2739291902	11.3093630814	10.6721101342	C	6.0	16.5597856684	9.9099449302	7.3024409792
C	6.0	11.7778613050	8.6385888265	4.1295346787	C	6.0	13.1260270428	8.6027961165	12.9358220607
C	6.0	3.7407571251	10.9750849240	6.2004921677	C	6.0	15.2938113913	9.2143677406	10.8214980812
C	6.0	4.0316003791	12.3918488905	5.6386000929	C	6.0	10.5137763042	8.4913498170	11.9516638062
C	6.0	11.6703782430	11.1506783121	3.8191891206	C	6.0	12.8898887281	8.8056986748	11.5654943663
C	6.0	11.6802299440	9.9165469712	4.6877985719	N	7.0	9.6853746199	8.0176391941	14.2016816604
C	6.0	1.3074004032	12.3417759322	8.2143494479	C	6.0	8.2965397340	7.9000423600	13.6992455719
C	6.0	11.8484793415	2.2030149871	10.0166087223	C	6.0	16.0652191053	12.1463908543	7.0621747644
C	6.0	13.8663381704	11.8799624813	3.9885307635	C	6.0	17.5088228151	12.0515417998	7.6247446311
C	6.0	12.7217798222	4.3630039677	12.4781111990	C	6.0	10.3736750064	6.2946974748	15.9276195074
C	6.0	13.6990100418	11.1326053829	2.6249398157	C	6.0	9.9192594422	7.7498761444	15.6350636254
C	6.0	11.4117634676	3.9625560673	11.7530575966	C	6.0	7.9923235434	6.5367757490	13.0255477154
C	6.0	10.5338148582	1.4576344434	9.6698258628	H	1.0	11.7599808413	4.9382165006	5.9576619667
C	6.0	9.5179599557	11.7413454093	13.3579388904	H	1.0	11.7472377568	3.2269614705	7.6605428081
C	6.0	10.5117175276	13.8635755116	15.4852770659	H	1.0	11.4829936900	6.2752216222	10.7083237311
C	6.0	11.1999446755	14.1342196284	14.1099941652	H	1.0	4.5818705059	11.2387357706	12.0198267723
O	8.0	11.6990736125	12.8035528525	13.6951118390	H	1.0	2.9051402521	11.0690946212	10.2943220597
O	8.0	10.3414744458	12.3925600777	15.5551032140	H	1.0	6.0037520614	11.1770045879	7.2869096371
C	6.0	10.7334846971	11.8688800504	14.2439156047	H	1.0	11.4546039381	10.9948129493	6.5467509431
N	7.0	8.5805107062	13.4635848624	8.7861008375	H	1.0	11.8341669639	6.5313807949	4.5381481755
O	8.0	9.9567347346	16.0389460536	11.7283986315	H	1.0	11.8855768677	8.5579288870	3.0582236783
O	8.0	9.5322368421	17.8889995657	10.3563041093	H	1.0	6.1374103939	11.4809203642	13.4626811688

10 Anlagen

H	1.0	1.7441862721	10.2880542148	8.8061831361	H	1.0	10.5777329581	6.1692427774	16.9935744916
H	1.0	1.4011769295	10.4768904957	7.0977648292	H	1.0	11.2789959071	6.0582819061	15.3677065375
H	1.0	10.6658818437	11.5460407872	3.6770413564	H	1.0	9.5962970301	5.5874506921	15.6373854677
H	1.0	1.8353365561	12.8329560427	9.0317752814	H	1.0	8.9854578872	7.9526192233	16.1605972047
H	1.0	0.2511086910	12.2546353298	8.4797673473	H	1.0	10.6575518289	8.4559104436	16.0203433628
H	1.0	1.3925031061	12.9690656359	7.3267023519	H	1.0	8.0947619444	8.7137748030	13.0024364417
H	1.0	12.3156937711	1.7400668132	10.8882460394	H	1.0	7.6336676616	8.0427403731	14.5537344988
H	1.0	12.5615521528	2.1195848359	9.1956229564	H	1.0	8.6588186357	6.3718959110	12.1790349994
H	1.0	14.3592825384	11.2542383547	4.7318712568	H	1.0	6.9641004963	6.5257698760	12.6576828337
H	1.0	14.3948635546	12.8255134655	3.8822068965	H	1.0	8.1179359558	5.7187015442	13.7361509562
H	1.0	13.4523362002	3.5540485873	12.4187614550	H	1.0	4.6162695743	10.3383775089	6.0623333280
H	1.0	12.5188462970	4.5733317647	13.5306984707	H	1.0	2.9212320279	10.5200143654	5.6420433999
H	1.0	13.1514071225	5.2565015646	12.0259911264	H	1.0	4.8364502021	12.8680606772	6.1976241682
H	1.0	13.9774063192	11.7516033550	1.7736659795	H	1.0	3.1416053899	13.0194194055	5.7004705561
H	1.0	14.2717691455	10.2053513627	2.6167429598	H	1.0	4.3389562363	12.3200598872	4.5927994507
H	1.0	10.9758644821	3.0846809532	12.2348239610					
H	1.0	10.6788853211	4.7656832285	11.8303962646					
H	1.0	10.7364204761	0.4077407822	9.4457685363					
H	1.0	10.0533564238	1.9169388279	8.8058639906					
H	1.0	9.8393360931	1.5045484467	10.5101176909					
H	1.0	10.6386058649	11.6754230895	11.5123822444					
H	1.0	8.1252600714	11.7649987405	14.9708689562					
H	1.0	11.2430148972	10.9165178176	14.3818625734					
H	1.0	10.5012865160	14.5422112305	13.3803382771					
H	1.0	9.5436218745	14.3604877190	15.5444226992					
H	1.0	11.1370322337	14.1625576529	16.3253001323					
H	1.0	12.0704609762	14.7811972378	14.1997895504					
H	1.0	8.0837727800	14.1403292927	4.7289092314					
H	1.0	7.8416460694	12.2940673240	3.1847755943					
H	1.0	8.3836626506	9.5042810810	6.4462438578					
H	1.0	8.8377679841	13.9057566509	10.7985081451					
H	1.0	8.6992829211	17.2731174789	8.1771409735					
H	1.0	8.4132018409	15.6912745789	6.2523524266					
H	1.0	8.0718470214	16.8090510123	11.3816368093					
H	1.0	7.9797707713	8.9856598440	1.8302965562					
H	1.0	8.2987615572	10.7008118941	1.9892693178					
H	1.0	11.4549467602	15.6612786212	10.2769770736					
H	1.0	12.0193686087	16.3156509698	11.8462982727					
H	1.0	11.3106156692	18.5623793426	11.2403529346					
H	1.0	11.4989145816	17.9506578927	9.5712963791					
H	1.0	5.5648891711	9.3294107416	2.3697624309					
H	1.0	6.0295828486	10.3814437083	1.0208260545					
H	1.0	5.8505587049	11.0510271346	2.6538036114					
H	1.0	8.8431189827	8.1581993635	4.9907201218					
H	1.0	8.2705146870	7.6390958317	3.4186462848					
H	1.0	6.4315954009	8.3983907138	5.7706157092					
H	1.0	6.8132754488	6.7475404851	5.2673552288					
H	1.0	5.8849634696	7.8076510678	4.1912733365					
H	1.0	14.1328392185	8.6337252565	13.3328649774					
H	1.0	12.3055767650	8.1650704465	14.8484406089					
H	1.0	9.5132812578	8.4487674523	11.5555343580					
H	1.0	13.8846691386	9.4721220916	7.2761173309					
H	1.0	17.2177637322	9.6599425046	9.9382809248					
H	1.0	15.6570289465	9.1581929516	11.8360206206					
H	1.0	16.8604665510	9.0423478584	6.7177468863					
H	1.0	15.3347576937	12.2571288143	7.8627252223					
H	1.0	15.9351492527	12.9182226058	6.3093982725					
H	1.0	18.2417988859	12.4499696984	6.9243480256					
H	1.0	17.6008317415	12.5459656247	8.5903689835					

IrdCM06 (B3LYP/6-31G**/SBKJC-ECP)

Es sind die Elementsymbole, die Kernladungszahlen sowie die x-, y- und z-Koordinaten (in Ångström) angegeben.

IR	77.0	8.9680874118	8.9689648132	9.0189292771	C	6.0	14.9658872778	8.2844773935	6.8556344765
IR	77.0	12.9401197505	9.0311424831	9.0310612326	C	6.0	13.8867696780	11.6319902764	8.0521456501
CL	17.0	10.9586843609	8.9970360956	7.3200450720	C	6.0	11.9998080849	3.8048610251	7.3483815971
CL	17.0	10.9501223414	8.9952765669	10.7402908601	C	6.0	16.1499178122	9.9439327372	5.5365304975
N	7.0	8.8547247752	6.8891581722	8.9927283653	C	6.0	14.5921867293	10.6415877949	7.2682786757
N	7.0	13.0227640796	11.1171708584	8.9840832198	C	6.0	8.4315787764	4.1501289563	8.9096602143
N	7.0	8.7526456372	11.0451478702	9.0395273375	C	6.0	16.2847345966	8.2892065247	12.4381393283
N	7.0	13.1329159148	6.9484351307	9.0766925546	C	6.0	6.9668639948	8.1245759098	11.1789703919
O	8.0	12.9141868741	3.1983180601	6.4450470716	C	6.0	14.7219136764	7.5084737328	10.7464034022
N	7.0	16.5056080693	7.5670218516	5.0999245220	C	6.0	16.2433586815	6.1566828301	5.3820086536
O	8.0	11.3933859892	2.7114859637	8.0462573966	C	6.0	14.9817710724	5.6147589701	4.6980131331
C	6.0	14.3625842013	8.8522224370	10.4429957750	C	6.0	9.8840747230	3.8481578313	10.9614673903
O	8.0	11.0594447895	4.4324999776	11.5145044644	C	6.0	7.1884819955	10.4946239064	10.7343669065
C	6.0	12.7168809696	4.7182424361	8.2946555364	C	6.0	14.3189254878	5.0992386978	10.0430443630
O	8.0	10.2117782695	15.3337053494	7.7039927017	N	7.0	5.4807692872	7.3293265789	12.9407802084
C	6.0	7.5613040508	9.1504298985	10.4460782118	C	6.0	9.2677254470	4.7035392867	9.8869503516
C	6.0	7.6164628017	8.7237231314	7.5472447223	C	6.0	17.5860738650	10.4428296138	13.8408158025
C	6.0	15.8840785750	8.5766415745	5.8165942842	C	6.0	18.8265518195	8.1057170495	4.3179143764
O	8.0	8.7551765993	14.5484124154	6.1586373159	C	6.0	12.2268063782	2.0547823943	5.9531987224
N	7.0	5.5431303047	10.4476503599	4.9791191095	C	6.0	4.5077202412	10.1845842885	3.9865610921
C	6.0	9.4639202237	6.0779450910	9.8747574932	C	6.0	5.9622774704	5.9549967628	12.8089460339
C	6.0	13.6557135858	4.2211564850	9.2102019742	C	6.0	11.4131777517	1.5773670128	7.1757957339
C	6.0	7.8156247387	11.5141432496	9.9235280927	C	6.0	10.9182129511	4.4877779096	12.9369541190
C	6.0	14.9884409966	9.8819335795	11.1441809951	C	6.0	5.2170045350	12.6524071010	6.1513690464
C	6.0	14.0608255526	6.4820206774	9.9711595250	C	6.0	9.3380525245	15.6979515872	5.5569229630
C	6.0	7.9919276477	6.3730231394	8.0587684203	C	6.0	9.7507109003	3.5381404540	13.2047603582
C	6.0	6.4449745705	7.0660966550	6.1885985732	C	6.0	10.0833630718	16.3727253095	6.7292002824
N	7.0	16.5980256556	10.6897637769	12.7960194116	C	6.0	5.9822723615	11.8368974582	5.1017605921
C	6.0	6.9958046587	9.7210090380	6.7972592325	C	6.0	4.8604590384	7.8768969923	15.3125654901
O	8.0	8.9531333275	3.7040784024	12.0357865417	C	6.0	17.0036586274	10.1255492944	15.2263985228
C	6.0	6.0328073343	8.3711321737	12.2137605367	C	6.0	5.0469834168	9.8739002324	2.5832294587
C	6.0	14.3174209147	9.2804439435	7.5834829235	C	6.0	4.3934609925	7.5433952035	13.8889960894
C	6.0	9.3587412114	11.8926761241	8.1894403746	C	6.0	5.2570392270	5.1404314285	11.7174151863
C	6.0	9.0698507882	13.2489919253	8.1491820615	C	6.0	16.2033225093	12.0747785188	12.5428213206
C	6.0	5.6822737459	9.7219982895	12.4806754302	C	6.0	14.9141726483	12.5192347810	13.2498473159
C	6.0	5.8463743257	8.0660673285	5.4427909279	C	6.0	12.4653228016	13.3209089437	9.7519432127
C	6.0	8.1258274407	13.7525315145	9.0566339113	C	6.0	11.8008511912	15.0676001686	12.7856340215
C	6.0	7.3324988875	7.3634488622	7.2353358851	C	6.0	10.8745641841	13.8502089215	12.8230296865
C	6.0	6.1174457802	9.4315497144	5.7252246944	O	8.0	10.7233284773	13.5117164318	11.4423945535
C	6.0	15.9647804930	9.6416597424	12.1422628595	O	8.0	12.6013457112	14.8041147473	11.6371358216
C	6.0	12.4848297829	6.0864573032	8.2714594259	C	6.0	11.7049611254	14.2199656136	10.6928102187
C	6.0	15.6750186590	7.2580968832	11.7463737155	H	1.0	5.9665603341	11.7700551304	11.9905007144
C	6.0	7.7991743986	4.9803246321	8.0001552258	H	1.0	4.9874410801	9.9689409992	13.2732874612
C	6.0	9.7127818229	14.1264204341	7.1205008885	H	1.0	7.2216988928	7.1027053376	10.9395576716
C	6.0	6.2510054669	10.7489037543	11.7487761021	H	1.0	6.2228287794	6.0327938586	5.9331469056
C	6.0	12.3450995443	11.9385026601	9.8086443829	H	1.0	5.1926908200	7.7875632387	4.6259612401
C	6.0	13.3156524371	13.8683409214	8.7810954773	H	1.0	7.1869220100	10.7535196016	7.0504686233
C	6.0	17.3582934577	7.8534023906	3.9508293990	H	1.0	15.9480514172	6.2374299367	12.0024737297
C	6.0	14.0249971604	13.0285672368	7.9417748166	H	1.0	17.0043153437	8.0432914967	13.2079969029
C	6.0	15.5091535704	10.9417739800	6.2484332433	H	1.0	14.7094647594	10.8989999541	10.9125363379
C	6.0	7.5117847680	12.8898229831	9.9422973433	H	1.0	15.7377877285	11.9754178946	6.0005341461

10 Anlagen

H	1.0	16.8631678676	10.2254960131	4.7726892741	H	1.0	4.1819079145	5.0639180372	11.9124589374
H	1.0	14.7388624966	7.2532653529	7.0838868547	H	1.0	5.6742104113	4.1288407105	11.6785389108
H	1.0	10.1319562882	6.5595806581	10.5774683063	H	1.0	5.3897963339	5.6021426099	10.7354231062
H	1.0	7.1332501558	4.5670208820	7.2516906467	H	1.0	16.1029682084	12.2237133805	11.4625441397
H	1.0	8.2749894061	3.0757501197	8.8738377020	H	1.0	17.0351665801	12.7129987125	12.8579302548
H	1.0	10.0832866520	11.4391116044	7.5213000318	H	1.0	14.1028686358	11.8139741688	13.0506314792
H	1.0	7.8884579446	14.8111314915	9.0524433834	H	1.0	14.5974949060	13.5009573041	12.8835354661
H	1.0	6.7728767450	13.2593928936	10.6434827432	H	1.0	15.0561856632	12.5746829832	14.3339596872
H	1.0	14.6966648834	13.4389266981	7.1969361951	H	1.0	11.6792747589	11.4592908874	10.5146654800
H	1.0	11.7678761660	6.5368391028	7.5930604591	H	1.0	13.4181197871	14.9462861781	8.6949509983
H	1.0	13.8486834474	3.1546825062	9.2556324414	H	1.0	11.2007619804	15.0176066046	10.1237808565
H	1.0	15.0523012062	4.7332088937	10.7517968703	H	1.0	11.3274602827	13.0122381376	13.3670219104
H	1.0	10.5385395855	13.5986657567	6.6134769123	H	1.0	12.4583927065	15.1571855173	13.6529430746
H	1.0	16.9531063881	8.7054097010	3.3948157765	H	1.0	11.2303655171	16.0011299072	12.6616704438
H	1.0	17.2945333106	6.9975570251	3.2698627193	H	1.0	9.8907229693	14.0654509185	13.2515971365
H	1.0	11.2254228591	4.3506674096	6.7828369876					
H	1.0	16.1829809241	6.0097585453	6.4641375109					
H	1.0	17.1203460259	5.5878106341	5.0531982888					
H	1.0	14.1096591544	6.2165620335	4.9666714441					
H	1.0	14.7825302933	4.5834666885	5.0044310336					
H	1.0	15.0861010417	5.6423133708	3.6078166325					
H	1.0	10.1457119047	2.8571945902	10.5577001765					
H	1.0	18.2178858129	11.3346685170	13.9091341716					
H	1.0	18.2487799395	9.6308150173	13.5213068583					
H	1.0	18.9217226699	8.9636551583	4.9892488520					
H	1.0	19.4217567700	8.3027290760	3.4191111418					
H	1.0	19.2549588333	7.2355198639	4.8255636130					
H	1.0	12.9651386645	1.3309104756	5.6012931148					
H	1.0	11.5652260170	2.3270900016	5.1175573984					
H	1.0	3.8603531399	11.0682978134	3.9412640591					
H	1.0	3.8704855451	9.3673146661	4.3384076236					
H	1.0	5.8196023029	5.4636707333	13.7789123912					
H	1.0	7.0406881416	5.9583232841	12.6299764844					
H	1.0	10.3935342913	1.2803412205	6.9008767984					
H	1.0	11.8932387458	0.7436901057	7.7002490614					
H	1.0	10.6897601987	5.5130253688	13.2533587197					
H	1.0	11.8561351161	4.1688738743	13.4018703738					
H	1.0	4.1488550574	12.7004268967	5.9135317833					
H	1.0	5.6095627640	13.6739769632	6.1891258591					
H	1.0	5.3211054789	12.2110515920	7.1460245817					
H	1.0	8.5401483315	16.3086734268	5.1288529224					
H	1.0	10.0361607884	15.4080277336	4.7576489960					
H	1.0	10.0952744512	2.4969182697	13.3022876526					
H	1.0	9.1469469507	3.8023833240	14.0756995117					
H	1.0	11.0697851393	16.7474055879	6.4302530073					
H	1.0	9.5120868446	17.1970368261	7.1704285137					
H	1.0	5.8635593584	12.3073201687	4.1184232495					
H	1.0	7.0538427434	11.8628348591	5.3168317758					
H	1.0	4.0011715505	8.0081200738	15.9797710329					
H	1.0	5.4525795987	8.7960289135	15.3275507883					
H	1.0	5.4827964236	7.0724653897	15.7178875801					
H	1.0	16.4238011057	10.9688874927	15.6126831576					
H	1.0	17.8088756306	9.9127176091	15.9387894294					
H	1.0	16.3430425345	9.2552258404	15.1860184150					
H	1.0	4.2222520602	9.7030622688	1.8822573862					
H	1.0	5.6815480326	8.9835168156	2.5933304412					
H	1.0	5.6471102684	10.7063863378	2.2018000214					
H	1.0	3.7862480281	6.6308527844	13.9088518768					
H	1.0	3.7337252307	8.3307961519	13.5113411616					

syn-cis-IrdCM06 (B3LYP/6-31G**/SBKJC-ECP)

Es sind die Elementsymbole, die Kernladungszahlen sowie die x-, y- und z-Koordinaten (in Ångström) angegeben.

IR	77.0	12.8778832899	8.9333205047	8.9479356018	C	6.0	8.8277874884	6.9573025641	9.0160141668
IR	77.0	9.0310456985	8.9755798241	8.9344645874	C	6.0	6.2933319851	9.4725939787	5.6000776786
CL	17.0	10.8323038202	9.0528040377	10.6236069934	C	6.0	5.8709614015	8.1566458281	5.3701677037
CL	17.0	11.0742774947	8.9800492853	7.2603178343	C	6.0	9.4244505069	6.0674700493	9.9091908881
N	7.0	8.9147164834	11.1894781848	8.8795276275	C	6.0	7.2738710190	7.4056450324	7.2011676086
N	7.0	13.0555885748	11.1403415718	8.9375545175	N	7.0	9.7704787327	3.8182381035	10.7970911566
N	7.0	5.2452949582	7.6872109170	12.7170553058	C	6.0	9.1366345898	4.6802023633	9.9153442888
O	8.0	11.4627766692	15.4049517732	10.0820828096	C	6.0	7.1817805094	9.6933202039	6.6454580198
C	6.0	14.3182022950	9.1932537447	7.5568842058	C	6.0	7.5765381562	5.0649503162	8.0844818591
C	6.0	5.8954721516	8.6742616506	11.9876479629	C	6.0	5.7955240115	10.6491904930	4.7734145225
O	8.0	12.9735380845	14.8299189491	11.6605053603	C	6.0	8.1767334485	4.1983029681	8.9806687355
C	6.0	14.0051228437	11.5859105037	8.0642821499	C	6.0	7.8835680139	6.4365069106	8.0817932161
C	6.0	15.9507450745	8.4629746911	5.8586574991	C	6.0	6.3607026867	7.1358358692	6.1657333625
C	6.0	7.5787807426	9.3147382124	10.2993689759	C	6.0	9.4377316084	2.3986721993	10.8360253099
C	6.0	12.4357824263	12.0057139497	9.7555192107	C	6.0	7.3773989871	11.0383794045	3.2114813542
C	6.0	12.7168639847	13.3657039472	9.7709562130	C	6.0	6.1182841649	10.5577294377	2.4841658052
C	6.0	16.2630517774	9.8227868876	5.5991831488	C	6.0	8.1625745481	2.0493665528	11.6185071836
C	6.0	13.6728189683	13.8470213750	8.8626783261	C	6.0	10.7573733630	4.3138524786	11.7591509953
C	6.0	12.0355088667	14.2755694236	10.7445103870	C	6.0	10.1646331759	4.9127493147	13.0417428107
C	6.0	15.6307099658	10.8289060827	6.3052522532	N	7.0	14.2557115594	8.6977005317	10.4588791168
C	6.0	9.5891687500	12.0197294096	8.0627509566	C	6.0	13.0337102685	6.9085018458	8.9540960905
C	6.0	8.4480021776	13.9213839570	8.9451602262	N	7.0	11.9927600353	3.7148177144	7.3304717076
C	6.0	4.1730852496	8.0236806176	13.6484256730	C	6.0	14.7817864531	9.7050754596	11.1712294688
C	6.0	7.7543062664	13.0748275298	9.7906243530	C	6.0	14.6034871485	7.3966541980	10.7468440659
C	6.0	6.2910867559	11.0174398076	11.4798179595	C	6.0	14.2294630129	5.0274150670	9.9759643061
C	6.0	14.3059799335	12.9641867388	8.0108390810	C	6.0	12.4099992436	5.9941272658	8.1049339236
C	6.0	6.8781658797	8.3478896999	11.0212542294	C	6.0	13.6031468011	4.1363145422	9.1225852642
C	6.0	7.9827054427	11.6844446042	9.7431869533	C	6.0	13.9622565954	6.4056424747	9.9134261807
C	6.0	5.6097510179	10.0483659943	12.1940173790	C	6.0	12.6559480274	4.6003702908	8.1670859806
C	6.0	7.2727146383	10.6884762240	10.5304540315	C	6.0	15.5114118529	7.1496367269	11.7909296319
C	6.0	14.9745387946	8.1881838999	6.8471768800	C	6.0	16.0468812421	8.1977848625	12.5218911185
C	6.0	5.5344153407	6.2716212753	12.4946088986	C	6.0	15.6796057841	9.5100210330	12.2137461606
C	6.0	4.8233268796	5.6414102359	11.2884590704	C	6.0	12.2985995359	2.2888201858	7.3465153497
C	6.0	14.6630498259	10.5522309270	7.2864064412	C	6.0	11.5794790993	4.7074036645	5.0423747668
N	7.0	16.5798989932	7.4403986854	5.1676220959	C	6.0	10.9992783022	4.1888542381	6.3652996638
C	6.0	2.8112398887	8.3101656775	12.9981325062	C	6.0	13.5694884978	1.8877222665	6.5822618628
C	6.0	16.1759467114	6.0444581112	5.3177164965	O	8.0	15.1241055858	11.3957120175	13.6074616948
C	6.0	12.3204287804	15.9783302162	12.1907497221	O	8.0	16.7921175213	11.6312995352	12.0865759915
C	6.0	11.4967901914	16.5060770604	10.9941894613	C	6.0	16.1944754760	10.7017230365	12.9712524073
C	6.0	17.2599963648	7.9980033377	2.8158199290	C	6.0	15.4017126209	12.8007007981	13.5405607641
C	6.0	17.6909081659	7.6954378253	4.2573433824	C	6.0	16.7321205012	12.8803190466	12.7680081903
C	6.0	16.8801024097	5.3100587099	6.4658618275	H	1.0	15.8928059607	11.8571065105	6.0711511019
C	6.0	9.3836556574	13.3941457048	8.0428978636	H	1.0	16.9817301089	10.0938597739	4.8363346803
C	6.0	8.9889584071	14.4071486910	5.1781534359	H	1.0	14.7240159479	7.1625931862	7.0747388437
C	6.0	10.3345872529	13.7358700010	4.8845578488	H	1.0	6.0432863102	12.0578270781	11.6728898119
O	8.0	10.9312248620	13.5887439173	6.1771878718	H	1.0	4.8603803563	10.3622646738	12.9088213147
O	8.0	9.2761847095	15.1524706797	6.3631282708	H	1.0	7.1099126833	7.3114059017	10.8293685496
C	6.0	10.1503687447	14.3215430859	7.1141295600	H	1.0	11.6953645300	11.5682932591	10.4191546660
N	7.0	7.6619130522	8.7062876410	7.4225772704	H	1.0	13.9064966168	14.9064659466	8.8395656905
O	8.0	6.8416857843	11.5474456071	4.4355781656					
O	8.0	5.2259383877	10.2015589931	3.5470849525					

10 Anlagen

H	1.0	15.0523602593	13.3243738183	7.3133464555	H	1.0	14.4469106609	2.4066190993	6.9781718994
H	1.0	7.0189213384	13.4764769268	10.4777178191	H	1.0	13.4833262506	2.1340741674	5.5199373867
H	1.0	11.2486563915	13.7386954316	11.3014443487	H	1.0	14.4742390217	10.7028653511	10.8958655096
H	1.0	4.4803640294	8.8815549772	14.2579822683	H	1.0	16.9291066728	10.3845459660	13.7353099004
H	1.0	4.0719472922	7.1848202014	14.3445155285	H	1.0	14.5827241716	13.2993232519	13.0127911434
H	1.0	2.8835422363	9.1280184338	12.2761335388	H	1.0	15.4856490828	13.2183904676	14.5514173879
H	1.0	2.0766296120	8.5911353962	13.7613704984	H	1.0	17.5885274618	12.9901936789	13.4506604169
H	1.0	2.4327765777	7.4295854678	12.4709564359	H	1.0	16.7630428263	13.6787999460	12.0237828261
H	1.0	16.3924985464	5.5370990995	4.3702560394	H	1.0	6.6166312821	6.1409704461	12.3933946100
H	1.0	15.0910568735	5.9928844108	5.4458810138	H	1.0	5.2484402387	5.7361856153	13.4063030000
H	1.0	13.0816160026	16.6764530207	12.5461302652	H	1.0	5.0782354031	6.1643075476	10.3634055462
H	1.0	11.6677140589	15.7011284799	13.0311924311	H	1.0	3.7359672534	5.6684547906	11.4099902163
H	1.0	10.4816768562	16.7965857904	11.2908240498	H	1.0	5.1280358179	4.5949929107	11.1767190017
H	1.0	11.9746928469	17.3550442069	10.4940299276	H	1.0	12.2557221165	5.5496173330	5.2112812513
H	1.0	18.1354645808	8.1632880984	2.1778765087	H	1.0	10.7715602919	5.0529146155	4.3878367572
H	1.0	16.6286831636	8.8897901553	2.7731317671	H	1.0	12.1319559123	3.9240344310	4.5133889223
H	1.0	16.6883141682	7.1638343300	2.3962821044	H	1.0	10.3867651600	4.9620700183	6.8360365764
H	1.0	18.3367788401	6.8098516155	4.2667884685	H	1.0	10.3217313445	3.3528629066	6.1626062436
H	1.0	18.3029692842	8.5130886078	4.6508537017					
H	1.0	17.9675876443	5.3330767892	6.3368363527					
H	1.0	16.5642365986	4.2615674064	6.4978957546					
H	1.0	16.6410925736	5.7658997175	7.4299112238					
H	1.0	10.3161190250	11.5540432047	7.4078563223					
H	1.0	8.2617076585	14.9910875112	8.9627338071					
H	1.0	10.8009762265	14.9834221013	7.6954575730					
H	1.0	10.2321993690	12.7515098123	4.4168629488					
H	1.0	8.1987399514	13.6650600689	5.3515025421					
H	1.0	8.6656597169	15.1091500411	4.4060675190					
H	1.0	10.9768184931	14.3669382708	4.2564275898					
H	1.0	6.8462641597	4.6593775181	7.3879999247					
H	1.0	7.8983956083	3.1527754731	8.9564368220					
H	1.0	10.1320262082	6.4723038964	10.6178527132					
H	1.0	7.5434734882	10.6879852673	6.8670743792					
H	1.0	5.1754498520	7.9529729147	4.5634443718					
H	1.0	6.0529416445	6.1118974187	5.9885286128					
H	1.0	5.0445698042	11.2324829596	5.3202584054					
H	1.0	10.2887853377	1.8769985982	11.2853847999					
H	1.0	9.3590781381	2.0166065953	9.8112451084					
H	1.0	8.0758505089	10.2133334119	3.4034280047					
H	1.0	7.9014971424	11.8503821784	2.7036484302					
H	1.0	5.6663814725	11.3559410658	1.8822565712					
H	1.0	6.2973448202	9.6860903268	1.8468917664					
H	1.0	8.2574893170	2.3313442670	12.6710815780					
H	1.0	7.9690787594	0.9715816908	11.5713231379					
H	1.0	7.2927302463	2.5698952644	11.2081317531					
H	1.0	11.4000035224	5.0468579010	11.2648142983					
H	1.0	11.4075800778	3.4712220637	12.0162416915					
H	1.0	9.5125690864	5.7606905736	12.8165450543					
H	1.0	10.9678225272	5.2727267117	13.6940127036					
H	1.0	9.5829407912	4.1706860219	13.5981426558					
H	1.0	14.9481042730	4.6348356829	10.6916163287					
H	1.0	13.8499873749	3.0853433734	9.1980128489					
H	1.0	11.7121180986	6.3838543298	7.3782817355					
H	1.0	15.7829294611	6.1267684563	12.0233054954					
H	1.0	16.7451487028	8.0018543423	13.3314383354					
H	1.0	11.4394187302	1.7667960594	6.9135643462					
H	1.0	12.3673638261	1.9430589234	8.3850052765					
H	1.0	13.7428672442	0.8089721758	6.6686836337					

anti-cis-IrdCM06 (B3LYP/6-31G**/SBKJC-ECP)

Es sind die Elementsymbole, die Kernladungszahlen sowie die x-, y- und z-Koordinaten (in Ångström) angegeben.

IR	77.0	8.9543474610	9.0227165351	8.9825516225	C	6.0	8.7192628502	8.9651577643	6.9666509573
IR	77.0	12.7619110467	9.0151601706	9.0159397588	C	6.0	6.0938359568	12.2214723648	9.5952331974
CL	17.0	10.8549330449	7.4316151799	8.9928577852	C	6.0	5.6763685885	12.4951429066	8.2860306895
CL	17.0	10.8610271724	10.8215690398	9.0092006233	C	6.0	9.3086931811	8.0895837780	6.0515166366
N	7.0	12.8291476224	9.0452335415	6.8041644686	C	6.0	7.1297194184	10.7325180690	7.4736055579
N	7.0	8.8846873437	9.0298150385	11.1948031834	N	7.0	9.6152179571	7.2311687103	3.7818749828
N	7.0	5.2781816869	5.1235900190	7.6995807586	C	6.0	8.9992611172	8.1032270959	4.6683252578
O	8.0	11.6002524430	12.1661238738	4.2097557007	C	6.0	7.0103157491	11.1943826547	9.7809479864
C	6.0	14.1415822927	7.5761584633	8.6588849518	C	6.0	7.4447269075	9.9273847937	5.1069710826
C	6.0	5.9287124233	5.8522607412	8.6874499198	C	6.0	5.5574153946	12.9874906635	10.7970839576
N	7.0	16.4616125667	5.1234321630	10.2475686485	C	6.0	8.0423296501	9.0543265959	4.2137228009
C	6.0	12.1549776530	9.8678971812	5.9870596670	C	6.0	7.7579570852	9.8964447855	6.4751495317
C	6.0	13.7170523634	8.1413149277	6.2924355417	C	6.0	6.1927086678	11.7541533223	7.2376374504
C	6.0	15.3535833381	6.3442058383	6.9356180170	C	6.0	9.3103857096	7.2643108848	2.3540752484
C	6.0	14.8358573330	6.8333912575	9.6148212531	C	6.0	7.1986014813	14.4259657753	11.3511646016
O	8.0	11.9909866711	10.8314972247	2.3992129669	C	6.0	6.0250508058	15.2503242710	10.8052093083
C	6.0	7.5691994058	7.5852631079	9.3238712216	C	6.0	8.0405156995	6.5058922313	1.9397606948
C	6.0	16.0257920145	5.6071901256	7.8941184957	C	6.0	10.5190047601	6.1827245998	4.2586125302
C	6.0	14.4165877127	7.3324224124	7.2801046765	C	6.0	9.8288929294	4.9543045422	4.8670086366
C	6.0	15.7863724396	5.8408484068	9.2720830353	N	7.0	14.2039201312	10.4576265978	9.2447650393
C	6.0	13.9073655502	8.0772390670	4.9002046873	O	8.0	16.6727695711	14.2537971117	7.6354180700
C	6.0	9.5590805680	9.8430015685	12.0211429009	C	6.0	12.9974658320	8.9389717401	11.0312832566
C	6.0	8.4966106665	8.8935816833	13.9362751290	O	8.0	15.1750324581	13.2261748554	6.2597037543
C	6.0	4.2828566047	4.1127693620	8.0418421748	C	6.0	14.5930035608	10.7052904842	10.5388015866
C	6.0	7.8040252675	8.0425099584	13.0874042457	C	6.0	12.7117604161	8.0621815878	13.3233133234
C	6.0	6.3583680938	6.3321872433	11.0307674351	C	6.0	14.7145926015	11.1855294135	8.2353972298
C	6.0	6.8730985437	6.8556485862	8.3590306476	C	6.0	15.6345813149	12.2079048635	8.4297558928
C	6.0	7.9959281812	8.1211865072	11.6963274653	C	6.0	13.6714559303	9.0065902123	13.7855009470
C	6.0	5.6824049685	5.6102634207	10.0630531566	C	6.0	16.0525292033	12.4695351911	9.7412092865
C	6.0	7.2973205475	7.3225376061	10.6991597829	C	6.0	16.1734787073	12.9820608955	7.2342727616
C	6.0	13.2140793376	8.9371606897	4.0610584181	C	6.0	14.2735731728	9.8833985443	12.8989704182
C	6.0	5.4809299174	5.4266711132	6.2838436146	C	6.0	15.5333593839	11.7217157880	10.7833802982
C	6.0	4.7066053358	6.6446701739	5.7597461162	C	6.0	12.4041040416	8.0589199017	11.9396704978
C	6.0	11.5142995897	10.8299564859	3.7455300750	C	6.0	13.9615842007	9.8632678898	11.5303420330
C	6.0	12.3213267785	9.8666061389	4.6031403245	N	7.0	12.0914170420	7.1865502631	14.2035161943
C	6.0	2.8838260957	4.6573779458	8.3676211334	C	6.0	11.1799796304	6.1481792621	13.7197560892
C	6.0	17.5548602822	4.2160169860	9.9172133698	C	6.0	14.5373670570	14.4312641109	6.6935384081
C	6.0	12.7535092609	12.7066555346	3.5655567400	C	6.0	15.7145142934	15.2466780759	7.2450074883
C	6.0	16.8942209747	6.3895784853	12.3746701553	C	6.0	13.6667701812	6.4400941003	16.0365926047
C	6.0	12.6791525656	12.0670984910	2.1739463822	C	6.0	12.3985288914	7.2060105984	15.6310621878
C	6.0	16.1400582925	5.2570090364	11.6657835061	C	6.0	11.8605186027	4.9178613975	13.1045274822
C	6.0	17.1044506728	2.7814454670	9.6096857258	H	1.0	15.5647272817	6.1311895604	5.8909840099
C	6.0	9.3910185648	9.8274926272	13.4048427657	H	1.0	16.7202216445	4.8421730276	7.5707851858
C	6.0	9.0376192495	12.0076948463	15.8551848959	H	1.0	14.6408763065	7.0421288222	10.6563542181
C	6.0	8.9678031953	12.6607564753	14.4697529788	H	1.0	6.1382207194	6.1139846951	12.0724623937
O	8.0	10.1192081772	12.1208306391	13.8217176281	H	1.0	4.9627398901	4.8667414881	10.3799059729
O	8.0	9.7186924314	10.7703114920	15.6184995632	H	1.0	7.0765449552	7.0728087564	7.3214476344
C	6.0	10.1990408410	10.7801076203	14.2735352220	H	1.0	11.4700706210	10.5527266660	6.4751665507
N	7.0	7.5180310232	10.4727501074	8.7655696854	H	1.0	14.6098134360	7.3646391582	4.4840815700
O	8.0	6.5561833007	13.2195662430	11.7742396843	H	1.0	13.3571742978	8.9041036267	2.9863057864
O	8.0	5.0630070340	14.2643870162	10.4065943235	H	1.0	7.1011018688	7.3255605407	13.4952104461

10 Anlagen

H	1.0	4.6534602207	3.5159486337	8.8829246229	H	1.0	15.4378503357	15.8586828290	8.1096791238
H	1.0	4.2139142688	3.4227190082	7.1944184252	H	1.0	13.8411144608	6.5360709134	17.1142577781
H	1.0	10.4524916004	10.5594024418	3.7507020140	H	1.0	14.5458787951	6.8264062931	15.5131584046
H	1.0	2.9222182572	5.3733013275	9.1931353463	H	1.0	13.5764281307	5.3752745615	15.8024260143
H	1.0	2.2138005025	3.8389631039	8.6545984968	H	1.0	11.5373342032	6.7797699857	16.1556081364
H	1.0	2.4465400263	5.1650569651	7.5029269088	H	1.0	12.4665390523	8.2457085790	15.9693627897
H	1.0	18.2463028509	4.2067077752	10.7677329893	H	1.0	10.4846769957	6.5857434676	12.9974391878
H	1.0	18.1244333055	4.6241772744	9.0761731182	H	1.0	10.5689058294	5.8363570125	14.5726463380
H	1.0	13.6721158856	12.4304676109	4.0996075819	H	1.0	12.4717476788	5.1945666967	12.2416724057
H	1.0	12.6558189408	13.7947935071	3.5527300375	H	1.0	11.1036618715	4.2037584358	12.7623584194
H	1.0	17.9775156727	6.2502327807	12.2921308515	H	1.0	12.5020243149	4.4113536383	13.8323393633
H	1.0	16.6351784482	6.4130358927	13.4388494465	H	1.0	6.5510533833	5.5635735462	6.0957647665
H	1.0	16.6417781922	7.3611457373	11.9426495548	H	1.0	5.1857550910	4.5368259444	5.7181769418
H	1.0	12.0994433834	12.6821598270	1.4739395621	H	1.0	4.9702185297	7.5477989316	6.3155387811
H	1.0	13.6651319583	11.8681546314	1.7407108515	H	1.0	3.6259314830	6.4940456553	5.8435294840
H	1.0	16.3770241478	4.3010402362	12.1474394881	H	1.0	4.9468363574	6.8175936838	4.7049516367
H	1.0	15.0610597153	5.3920335890	11.7817894731					
H	1.0	17.9679370646	2.1451145497	9.3855679584					
H	1.0	16.4263305600	2.7573136587	8.7522403754					
H	1.0	16.5765279682	2.3467141734	10.4646329073					
H	1.0	10.2456512594	10.5318183089	11.5409924708					
H	1.0	8.3520784265	8.8497192210	15.0104470238					
H	1.0	11.2598969792	10.5057188012	14.2683388119					
H	1.0	8.0484771975	12.3942611007	13.9320269947					
H	1.0	8.0503381176	11.8101417594	16.2860291426					
H	1.0	9.6204570705	12.6128663069	16.5612114606					
H	1.0	9.0707901478	13.7482285343	14.4930435279					
H	1.0	6.7089275551	10.6297250288	4.7227762696					
H	1.0	7.7509129719	9.0976920334	3.1725204272					
H	1.0	10.0244467668	7.3751334703	6.4329401569					
H	1.0	7.3740416134	10.9467765892	10.7682691696					
H	1.0	4.9654480325	13.2948014284	8.1083995737					
H	1.0	5.8893553092	11.9660385121	6.2190733789					
H	1.0	4.7475469870	12.4378016000	11.2917915680					
H	1.0	10.1711262631	6.8402248489	1.8270085735					
H	1.0	9.2462214712	8.3072705258	2.0252968605					
H	1.0	7.9461869461	14.2176200452	10.5755965124					
H	1.0	7.6900100514	14.8719379143	12.2176571460					
H	1.0	5.5793908117	15.8911187142	11.5755593789					
H	1.0	6.3048395292	15.8678139061	9.9454478932					
H	1.0	8.1274706369	5.4387038701	2.1641893690					
H	1.0	7.8680246862	6.6122870454	0.8627776664					
H	1.0	7.1616842641	6.8896191200	2.4654990955					
H	1.0	11.2186881022	6.6105228957	4.9826878718					
H	1.0	11.1265848425	5.8712066704	3.4031463438					
H	1.0	9.2184106906	5.2303064912	5.7306039788					
H	1.0	10.5803053567	4.2329601010	5.2059821133					
H	1.0	9.1846061344	4.4562325537	4.1358243855					
H	1.0	15.0111886410	10.5805967817	13.2890247603					
H	1.0	13.9620204153	9.0417470072	14.8272397110					
H	1.0	11.6863418966	7.3495558446	11.5524387829					
H	1.0	14.3503312258	10.9471592449	7.2460194698					
H	1.0	16.7660505462	13.2653591772	9.9255326448					
H	1.0	15.8371844316	11.9242448771	11.8036997335					
H	1.0	16.9810253128	12.4335843468	6.7344777166					
H	1.0	13.7899673446	14.2190931485	7.4682571437					
H	1.0	14.0465459234	14.8861995769	5.8313967163					
H	1.0	16.1622014107	15.8915567612	6.4792375797					

fac-IrCM06 (B3LYP/3-21G*/SBKJC-ECP)

Es sind die Elementsymbole, die Kernladungszahlen sowie die x-, y- und z-Koordinaten (in Ångström) angegeben.

IR	77.0	6.3287907776	2.3366152618	0.3656138465	C	6.0	4.9853061931	7.0480451539	0.5355529972
N	7.0	8.4314117365	2.7023007056	0.3482302628	C	6.0	-0.1189475954	-0.0319021601	0.0653280152
O	8.0	10.7066028474	4.9711265572	3.1830473250	C	6.0	4.0566833668	6.0214008161	0.4261135503
O	8.0	12.6263968892	3.9280069478	2.3556005784	C	6.0	2.2304149084	3.5578641410	0.1604021832
C	6.0	6.6997903137	2.3165747053	-1.6380619145	C	6.0	3.5162258193	1.0836324841	0.1411056894
C	6.0	10.5076867292	3.3327051886	1.3694894051	C	6.0	4.4818942822	4.6801744220	0.3261398566
C	6.0	11.1002763300	3.4496361219	0.1031953383	C	6.0	1.4740013459	2.4005878232	0.0789784649
C	6.0	5.7733244586	2.1009424378	-2.6621009264	C	6.0	3.6345115296	3.5092808213	0.2334005869
C	6.0	8.9885951604	2.8035785718	-0.9130942584	C	6.0	2.0034723426	-1.3687164602	-0.0806133922
N	7.0	5.1885095206	1.8887056735	-5.0223223104	C	6.0	2.4111449168	-1.9300420664	1.3059292444
C	6.0	6.1343905447	2.0971238832	-4.0318108216	C	6.0	-0.7610210170	0.1382493686	-1.3361641919
C	6.0	9.1800743735	2.9399224267	1.4466057181	C	6.0	6.3550013029	6.7462699928	0.5221301170
C	6.0	8.4381778651	2.5408866880	-3.3579350559	C	6.0	8.9914111433	8.5169794062	2.2368202432
C	6.0	11.2338630336	3.6789812263	2.6245475052	C	6.0	9.7034857622	7.5078279843	1.3103912858
C	6.0	7.5052486738	2.3139611921	-4.3553574007	O	8.0	8.7121415842	7.2686808133	0.2326454926
C	6.0	8.0676223242	2.5526165383	-2.0001229943	O	8.0	7.5739738426	8.1289671067	2.1019947544
C	6.0	10.3477094277	3.1681914231	-1.0275094871	C	6.0	7.4171613311	7.7918893410	0.6732462968
C	6.0	5.5261552692	1.9756865699	-6.4555580757	H	1.0	9.4692440591	2.7005728888	-3.6478309549
C	6.0	11.8652998717	5.6662360951	3.7934647467	H	1.0	7.8361835052	2.2938425128	-5.3811603051
C	6.0	13.0870523212	4.7460215512	3.4865787634	H	1.0	4.7451800309	1.9486826427	-2.3787267514
C	6.0	6.0518269701	0.6298500370	-7.0196146892	H	1.0	8.6803862098	2.8267534213	2.3960815683
C	6.0	3.7784866524	1.5926831626	-4.6893849913	H	1.0	12.1339089051	3.7519467986	0.0398682474
C	6.0	2.9490291056	2.8727127061	-4.4124045830	H	1.0	10.7908171617	3.2531463615	-2.0076876712
N	7.0	6.2577111816	2.1972392130	2.4971548330	H	1.0	11.1119711899	2.9221638917	3.4047213822
O	8.0	5.8622864847	5.5183439044	4.7588995248	H	1.0	4.6244119701	2.2741445077	-6.9936500412
O	8.0	7.4685952866	4.6402297441	6.2475217256	H	1.0	6.2617599205	2.7660040778	-6.6101840807
C	6.0	6.6104700183	0.3321707452	0.6228615302	H	1.0	11.9662653822	6.6398194887	3.3161163318
C	6.0	6.2900917959	3.1397217144	4.7065014111	H	1.0	11.7121746820	5.7867073832	4.8654958303
C	6.0	6.6048603029	1.8782283913	5.2346806957	H	1.0	13.3186336486	4.1133068321	4.3463743979
C	6.0	6.7535511079	-0.6334767049	-0.3776758132	H	1.0	13.9726751799	5.2863255908	3.1630894346
C	6.0	6.5409046269	0.9421233680	2.9948619431	H	1.0	5.2936386491	-0.1471023826	-6.9085519731
N	7.0	7.0973885288	-2.9381152208	-1.1091934276	H	1.0	6.2981428389	0.7261008023	-8.0796271066
C	6.0	6.9545631243	-2.0064622763	-0.0919786040	H	1.0	6.9439144962	0.3167455982	-6.4766325899
C	6.0	6.1079229900	3.2494846119	3.3371032839	H	1.0	3.7413085848	0.9281081275	-3.8255598019
C	6.0	6.8741861328	-1.4545651821	2.2839709453	H	1.0	3.3495636455	1.0481248865	-5.5330736986
C	6.0	6.1919646485	4.3603990146	5.5885349261	H	1.0	6.9108341166	-1.7951963875	3.3113491926
C	6.0	7.0051229046	-2.3965856263	1.2763230621	H	1.0	7.1324220008	-3.4322991852	1.5468558850
C	6.0	6.6794428218	-0.0933639135	1.9893855867	H	1.0	6.7246592632	-0.2979391655	-1.4010902774
C	6.0	6.7106875723	0.7846537510	4.3867994975	H	1.0	5.8523466289	4.2032967170	2.9099506197
C	6.0	7.4108051005	-4.3523529556	-0.8327763890	H	1.0	6.7759114240	1.7660493713	6.2965970251
C	6.0	6.9914803206	6.4769766249	4.8511348179	H	1.0	6.9528685698	-0.1895470215	4.7829511581
C	6.0	8.1582553161	5.6075515953	5.3637898613	H	1.0	5.4556628761	4.2385436025	6.3847244255
C	6.0	6.1385945395	-5.1998744728	-0.5699538330	H	1.0	7.9466342884	-4.7511189054	-1.6964508152
C	6.0	6.9669044804	-2.5515353797	-2.5297034060	H	1.0	8.0916461935	-4.4156385579	0.0171568054
C	6.0	8.2843289068	-1.9834149264	-3.1175901486	H	1.0	7.1464392383	6.9100451588	3.8634067022
N	7.0	5.8372331293	4.4109832493	0.3307516073	H	1.0	6.7446213109	7.2517898576	5.5800200231
N	7.0	1.3548268680	-0.0435478307	0.0097543847	H	1.0	8.8543289912	6.1606582472	5.9923783965
C	6.0	2.1019388716	1.1222069851	0.0745521888	H	1.0	8.6990874611	5.1164006788	4.5528767496
C	6.0	4.2993277855	2.2385819287	0.2191686445	H	1.0	6.1651840949	-1.8196679088	-2.6340296633
C	6.0	6.7340574230	5.4178535982	0.4009971497	H	1.0	6.6652556409	-3.4412001766	-3.0864842895

10 Anlagen

H	1.0	8.5826450219	-1.0843452978	-2.5792002562
H	1.0	8.1484647228	-1.7268551866	-4.1706785982
H	1.0	9.0847650413	-2.7213566554	-3.0375933218
H	1.0	3.3607079621	3.4149104022	-3.5616160074
H	1.0	1.9132266353	2.6094472257	-4.1870376953
H	1.0	2.9613274432	3.5292656657	-5.2843386125
H	1.0	5.4833757892	-5.1769661833	-1.4423092864
H	1.0	6.4042683812	-6.2391037478	-0.3624000155
H	1.0	5.5875053254	-4.7996262780	0.2813334017
H	1.0	1.7124968359	4.5089020836	0.1577144996
H	1.0	0.4016331170	2.4848949719	0.0064139476
H	1.0	4.0258321748	0.1344888589	0.1573495559
H	1.0	3.0007172732	6.2425788460	0.4344589262
H	1.0	2.8780455326	-1.3003302916	-0.7283472973
H	1.0	1.2973548856	-2.0479244601	-0.5630876674
H	1.0	7.7787180566	5.1666270927	0.3462680559
H	1.0	4.6528100989	8.0727235245	0.6328677439
H	1.0	7.1909744387	8.7033602263	0.1119432671
H	1.0	9.9235170004	6.5720340026	1.8254979619
H	1.0	9.2581949317	8.4160974422	3.2858502621
H	1.0	9.1427117321	9.5451356697	1.8979845041
H	1.0	10.6030390712	7.9239404519	0.8577059822
H	1.0	2.8668368790	-2.9165385462	1.1950481878
H	1.0	1.5352540830	-2.0199157759	1.9511356730
H	1.0	3.1319414247	-1.2686460200	1.7860003576
H	1.0	-0.4519469814	0.7619145375	0.7350369494
H	1.0	-0.4443176006	-0.9756365898	0.5078024042
H	1.0	-0.4316801801	1.0728246191	-1.7906532282
H	1.0	-1.8510079243	0.1452715098	-1.2622896726
H	1.0	-0.4628398732	-0.6832784665	-1.9896403478

mer-IrCM06 (B3LYP/3-21G*/SBKJC-ECP)

Es sind die Elementsymbole, die Kernladungszahlen sowie die x-, y- und z-Koordinaten (in Ångström) angegeben.

IR	77.0	6.4257731558	2.6848788210	-0.0441643883	C	6.0	11.1921133373	3.4445014602	-1.0843195874
N	7.0	5.9437739577	4.6937892590	-0.1040604088	C	6.0	8.8871171913	2.9962641365	-1.7260950597
O	7.0	6.6285537241	0.6666500422	0.2649196300	C	6.0	8.0546574999	2.6261393684	-4.1002814758
N	8.0	4.7677340311	-2.2827630748	-2.0516621819	C	6.0	13.2242792782	3.7532086908	0.9746424700
N	7.0	1.3605849313	0.3375199325	-0.2485700717	C	6.0	3.9379563981	-0.4809707246	-4.7586163668
O	8.0	6.0461621742	-3.9774599961	-0.9957996123	C	6.0	5.1116521002	-0.4446182997	-5.7820084815
C	6.0	6.6139963026	2.6677270543	1.9707521302	C	6.0	13.6469446994	5.2088748012	0.6465772848
C	6.0	6.4328395425	-1.6277430400	-0.4147756601	C	6.0	11.4069530772	3.7258191124	2.7091286696
C	6.0	2.1253195985	1.4925538911	-0.2221116276	C	6.0	11.2958690880	2.3320090676	3.3781519876
C	6.0	6.6761517482	-2.0468116217	0.9005647728	C	6.0	7.2981697695	10.2393793379	1.2836843364
C	6.0	6.6215939862	3.7689332823	2.8332153071	C	6.0	7.2101958754	9.2455529369	2.4515340336
C	6.0	6.8122253942	0.2789675130	1.5855924464	O	8.0	7.8431643474	8.0401987411	1.8878210074
N	7.0	6.9157134100	4.7649441656	5.0402578645	O	8.0	7.0109265370	9.3775028272	0.1215578029
C	6.0	4.3367564639	2.5778274743	-0.0599333670	C	6.0	7.5344963730	8.0503612831	0.4295039754
C	6.0	6.9013386142	3.6520087140	4.2149504304	C	6.0	-0.1133387876	0.3790007042	-0.3034086038
C	6.0	6.4512477833	-0.2710083908	-0.6973174295	C	6.0	-0.6477737245	0.4564038832	-1.7568870594
C	6.0	7.1458100602	1.2423126929	3.8960705256	H	1.0	7.3592623656	0.2708200968	4.3245987510
C	6.0	6.8569965183	5.6881324334	0.0236086966	H	1.0	7.4165220076	2.2097235904	5.7689738393
C	6.0	5.1346244551	7.3574858495	-0.0078413771	H	1.0	6.4097601260	4.7429501599	2.4259344848
C	6.0	4.1956067160	6.3483853298	-0.1472507842	H	1.0	1.8105852647	4.8829526059	-0.4439837711
C	6.0	2.3068174432	3.9268872618	-0.3306271744	H	1.0	0.4648591037	2.8781760718	-0.4920691499
C	6.0	3.5324326351	1.4369161879	-0.0690149032	H	1.0	4.0054827827	0.4752746393	0.0489788910
C	6.0	4.5904478712	4.9956303598	-0.1607271347	H	1.0	3.1458478502	6.5870443071	-0.2212811873
C	6.0	6.1197158310	-2.6118075461	-1.5047521436	H	1.0	6.2998975049	0.0995414521	-1.6975435124
C	6.0	1.5293288077	2.7797181174	-0.3529783154	H	1.0	6.6966466280	-3.1051592389	1.1093889331
C	6.0	3.7050589802	3.8514286171	-0.1914430050	H	1.0	7.0357464810	-1.3972462911	2.9126500916
C	6.0	7.1741130697	2.3487487761	4.7280057909	H	1.0	6.8486164553	-2.6072149191	-2.3161383663
C	6.0	6.8700438808	1.3724159122	2.5225510272	H	1.0	2.9082448022	-1.0215987359	-0.7683491476
C	6.0	1.9793650983	-1.0035362521	-0.1951851080	H	1.0	1.2877400562	-1.6966082798	-0.6818305373
C	6.0	2.2396176026	-1.4676605731	1.2622324536	H	1.0	6.6251916565	5.4903944920	6.9748379157
C	6.0	6.8701568753	-1.0950143648	1.8899258772	H	1.0	6.6497999335	3.7423939888	6.8678588310
C	6.0	7.1290380710	4.6488112708	6.4958022497	H	1.0	2.9596321906	-3.3103935979	-1.9667688720
C	6.0	4.0117419053	-3.5551228494	-2.0845598227	H	1.0	4.1881895820	-4.0910666392	-3.0190987887
C	6.0	4.6102813273	-4.3148095008	-0.8931293723	H	1.0	4.5246697621	-5.3960310122	-0.9653805062
C	6.0	8.6337646691	4.6577725218	6.8699915897	H	1.0	4.1908236602	-3.9491408982	0.0453477252
C	6.0	6.6464552801	6.1246893890	4.5205730533	H	1.0	9.0980462223	5.5864654853	6.5344726677
C	6.0	5.1255337381	6.4102553025	4.4098212230	H	1.0	8.7631523691	4.5733377049	7.9515832862
C	6.0	6.4913844988	7.0232695286	0.1066199804	H	1.0	9.1472418005	3.8257832390	6.3870948215
N	7.0	6.5751319788	2.5597251670	-2.2025599116	H	1.0	7.1329360012	6.2834280106	3.5570131396
O	8.0	3.5905688983	0.9478148836	-4.5308137312	H	1.0	7.1026057743	6.8306975503	5.2181173473
O	8.0	5.0110306889	0.8991061379	-6.3922841166	H	1.0	7.8865640348	5.3681727969	0.0785364717
C	6.0	8.4898613010	2.9937227375	-0.3527901043	H	1.0	4.8584194055	8.3999696240	0.0081445384
C	6.0	5.7212675802	2.1177127077	-4.4054258869	H	1.0	10.5525477573	3.2459896224	-3.0971214347
C	6.0	6.9999913191	2.3133766148	-4.9434611422	H	1.0	12.2089993385	3.6369757358	-1.3871039289
C	6.0	9.4740542527	3.2135083030	0.6158289536	H	1.0	9.1714217157	3.1947560423	1.6505635365
C	6.0	7.8485934767	2.7397111356	-2.7088074014	H	1.0	4.5819528685	2.0986510831	-2.5842029239
N	7.0	11.7862099825	3.6415274914	1.2821507778	H	1.0	7.1439702629	2.1792905301	-6.0056162022
C	6.0	10.8373401609	3.4366155182	0.2937383821	H	1.0	9.0480419156	2.7590715008	-4.4995025631
C	6.0	5.5473607362	2.2603153293	-3.0369838702	H	1.0	4.0429686723	2.5919213290	-5.7220157470
C	6.0	10.2348110135	3.2255420777	-2.0620859851	H	1.0	13.7806614750	3.3945903450	1.8430834616
C	6.0	4.5581790064	1.7357872098	-5.2888080339	H	1.0	13.4720555329	3.0894681673	0.1452788985

10 Anlagen

H	1.0	4.2314744404	-0.9582708804	-3.8242661332
H	1.0	3.0567825232	-0.9660316567	-5.1784541773
H	1.0	5.0158978414	-1.1729215270	-6.5832324682
H	1.0	6.0692812313	-0.5575246951	-5.2722503358
H	1.0	10.4633146770	4.2633045898	2.8036225372
H	1.0	12.1687335812	4.3216077312	3.2163820495
H	1.0	10.5238926105	1.7385987648	2.8892032423
H	1.0	11.0327128614	2.4393053116	4.4329312535
H	1.0	12.2461318784	1.7996931212	3.3060909670
H	1.0	4.6572368904	5.7070313688	3.7213307132
H	1.0	4.9544068945	7.4241782741	4.0402115941
H	1.0	4.6459977017	6.3110134126	5.3854241475
H	1.0	13.4362039635	5.8627401311	1.4944425171
H	1.0	14.7158163958	5.2590387192	0.4260615879
H	1.0	13.0907318297	5.5782043083	-0.2152362671
H	1.0	2.6747032659	-2.4706571480	1.2731329384
H	1.0	1.3065954326	-1.4896545170	1.8279402822
H	1.0	2.9295384189	-0.7853567836	1.7583295723
H	1.0	8.4834985432	7.8630684414	-0.0747593648
H	1.0	6.1693801829	9.0578229990	2.7223155965
H	1.0	6.5429205111	11.0213554502	1.3054653616
H	1.0	8.2990447679	10.6697387864	1.2117302267
H	1.0	7.7852803827	9.5421137757	3.3259619612
H	1.0	-0.4752475677	1.2259966493	0.2805861549
H	1.0	-0.4918224078	-0.5227042266	0.1826966105
H	1.0	-0.2629645112	1.3466920126	-2.2540910578
H	1.0	-1.7398294481	0.4890362817	-1.7636245757
H	1.0	-0.3226298601	-0.4160073822	-2.3259929516

fac-IrCMCN (B3LYP/3-21G*/SBKJC-ECP)

Es sind die Elementsymbole, die Kernladungszahlen sowie die x-, y- und z-Koordinaten (in Ångström) angegeben.

IR	77.0	11.0541150418	11.4820291248	8.9797493777	C	6.0	15.2526686995	11.5059398597	4.8868579803
N	7.0	10.1249857386	10.1042144691	10.3395929556	C	6.0	16.0602971888	16.0058935756	5.4407533548
C	6.0	11.8089923681	12.1391892466	10.7510198817	C	6.0	7.4808542844	13.9759150134	9.9388278027
C	6.0	8.7863923481	8.1701056882	10.9263120514	C	6.0	4.2326159711	14.0880356638	11.9238599851
C	6.0	9.1254349003	8.3777044006	12.2923364759	C	6.0	5.1069158024	15.8818767520	10.5652592925
C	6.0	12.6671756327	13.2205148378	10.9459263896	N	7.0	4.9804346713	16.9686883345	10.1575883409
C	6.0	10.4763996395	10.3049206151	11.6688171305	N	7.0	3.3868471771	13.7062433334	12.6314400689
N	7.0	13.9369092115	14.7116952504	12.3981658023	C	6.0	5.2644694666	14.5590932489	11.0605916729
C	6.0	13.1055329791	13.6279657568	12.2333893825	C	6.0	6.3231852583	13.7416559948	10.7654617266
C	6.0	9.3285244199	9.0799762017	9.9977888197	C	6.0	5.8017147700	11.1754085967	3.1210678295
C	6.0	11.8028659724	11.7976571422	13.1904063184	C	6.0	7.4418367585	9.4693523470	2.6435598781
C	6.0	12.6502772924	12.8718149602	13.3587309843	N	7.0	7.8166865315	8.6280627140	1.9258810184
C	6.0	11.3589468060	11.4087427221	11.9056838071	N	7.0	4.8306774258	11.7326734144	2.7919705218
C	6.0	9.9528841824	9.4230843339	12.6441757024	C	6.0	6.9887488518	10.4936492753	3.5185644003
C	6.0	14.3122930916	15.2238079607	13.7352707977	C	6.0	7.6152971246	10.8520317597	4.6826892297
C	6.0	15.5759194378	14.5260692038	14.2976914453	C	6.0	6.5334535849	5.1691905100	10.2761830341
C	6.0	14.4729946741	15.4620415819	11.2380906752	C	6.0	7.3399399150	5.8728658628	12.4401762986
C	6.0	13.4864977917	16.5409669332	10.7257163951	N	7.0	7.3720788545	5.6909172759	13.5930792124
N	7.0	10.3184561847	10.5647706440	7.1815841228	N	7.0	5.9030026283	4.4077827078	9.6560673788
C	6.0	12.5105279542	10.1034310236	8.6409512786	C	6.0	7.3037605513	6.0962832950	11.0370936583
C	6.0	8.8134232547	10.3342952515	5.2950193067	C	6.0	7.9524340380	7.1194555893	10.3980293032
C	6.0	9.6340521678	9.2841724511	4.7971054346	H	1.0	11.4824167173	11.2548118970	14.0700123563
C	6.0	13.6363259205	9.8659662826	9.4281172476	H	1.0	12.9728668784	13.1281241418	14.3543703542
C	6.0	11.1384547352	9.5552793939	6.6921002091	H	1.0	12.9865969354	13.7694782222	10.0761299640
N	7.0	15.6653741335	8.6156153485	9.9399250368	H	1.0	9.1206067023	8.9786526008	8.9421144496
C	6.0	14.5747653057	8.8428197204	9.1324131830	H	1.0	8.7457164296	7.7210561756	13.0578835334
C	6.0	9.2209381003	10.9329060109	6.5031589854	H	1.0	10.2127980954	9.5703234040	13.6807830954
C	6.0	13.2423320183	8.2696556449	7.1682338047	H	1.0	14.4926007761	16.2955462755	13.6376014350
C	6.0	14.3465599871	8.0507504007	7.9636292211	H	1.0	13.4717255561	15.1067205338	14.4190078927
C	6.0	12.3035255076	9.2800255438	7.4796402537	H	1.0	16.4229163200	14.6779962815	13.6269147868
C	6.0	10.7681661584	8.9117834846	5.4871551506	H	1.0	15.8319337249	14.9351967902	15.2771721562
C	6.0	16.5852333544	7.4762082885	9.7243600875	H	1.0	15.4067058590	13.4536722809	14.3978983797
C	6.0	17.7437383372	7.8302618937	8.7585877155	H	1.0	14.7207412829	14.7631585839	10.4393047197
C	6.0	15.9583490325	9.4780798613	11.1088295419	H	1.0	15.4053478870	15.9308919746	11.5574711097
C	6.0	15.1796534725	9.0430354203	12.3755316660	H	1.0	13.1084835671	7.6465577399	6.2937755018
N	7.0	9.5417977895	13.0015107005	9.1139797436	H	1.0	15.0443262920	7.2782788418	7.6853295283
N	7.0	14.7842093844	13.8510704752	5.6812658709	H	1.0	13.7744530299	10.4790150935	10.3026609521
C	6.0	13.5893525851	13.9477291981	6.3564417079	H	1.0	8.6501470509	11.7409975725	6.9378027850
C	6.0	11.8926034009	12.9463970148	7.8433506366	H	1.0	9.3810639944	8.7786250854	3.8796307159
C	6.0	8.4155430474	12.9269180216	9.8395715016	H	1.0	11.3904195716	8.1202742486	5.0995965670
C	6.0	7.7806533522	15.1650266843	9.2176144789	H	1.0	16.9879177949	7.1904659040	10.6975030633
C	6.0	15.2442542983	14.8933009190	4.7363795207	H	1.0	16.0222601577	6.6204506256	9.3521792082
C	6.0	8.9429408329	15.2476941721	8.4805063908	H	1.0	15.7295247693	10.5140373723	10.8591087745
C	6.0	11.5772456395	15.2095993663	6.9242490525	H	1.0	17.0323806431	9.4201165846	11.2935035357
C	6.0	13.1104247534	12.8858330674	7.1675858549	H	1.0	14.1055134072	9.1224130357	12.2098606028
C	6.0	9.8531763684	14.1655785784	8.4219452832	H	1.0	15.4489177361	9.6822694700	13.2188006989
C	6.0	12.7835740975	15.1256397125	6.2626092652	H	1.0	15.4177169259	8.0095699805	12.6324510343
C	6.0	11.0991100908	14.1394267383	7.7149370800					
C	6.0	15.6634039382	12.6669239212	5.8269110124					

10 Anlagen

H	1.0	12.5601317864	16.0796105642	10.3843595386
H	1.0	13.9299429241	17.0885250677	9.8916248153
H	1.0	13.2508128698	17.2495433608	11.5213227071
H	1.0	18.3249652023	8.6651581415	9.1531279934
H	1.0	18.4092465375	6.9736416553	8.6336012350
H	1.0	17.3525508207	8.1167883825	7.7820802542
H	1.0	10.9997681338	16.1191981326	6.8238403964
H	1.0	13.1164529128	15.9679489335	5.6788152144
H	1.0	13.6894947090	11.9826012066	7.2590713208
H	1.0	9.1681300456	16.1553768956	7.9426817000
H	1.0	15.6544197676	12.3361941060	6.8654824480
H	1.0	16.6810895988	12.9886997194	5.5993130597
H	1.0	8.2572737768	11.9965526632	10.3661331275
H	1.0	7.1095468879	16.0077894993	9.2457159269
H	1.0	15.9415020620	10.6669767268	5.0045154337
H	1.0	15.2761952368	11.8325197754	3.8460030267
H	1.0	14.2453891641	11.1627922270	5.1216530138
H	1.0	6.2875667247	12.7634633872	11.2310623655
H	1.0	7.1372378371	11.6572742280	5.2285598094
H	1.0	7.8211649717	7.1409881551	9.3222936704
H	1.0	14.3854680401	15.3169790646	4.2160256689
H	1.0	15.8607635624	14.4031176564	3.9812276617
H	1.0	15.4534830502	16.5021570525	6.1984613949
H	1.0	16.3947034146	16.7495919721	4.7145292741
H	1.0	16.9381675501	15.5804728979	5.9295077013

mer-IrCMCN (B3LYP/3-21G*/SBKJC-ECP)

Es sind die Elementsymbole, die Kernladungszahlen sowie die x-, y- und z-Koordinaten (in Ångström) angegeben.

IR	77.0	10.8322103296	11.4531885020	8.9695398129	C	6.0	15.9737904961	9.6355165149	10.9152527279
N	7.0	11.5920543771	12.9515340452	7.7606475660	C	6.0	15.2828871817	9.1674973416	12.2202461875
N	7.0	10.0196854705	10.1364003384	10.3268511335	C	6.0	16.6946984771	14.1164908477	4.6280323887
N	7.0	5.8902466785	13.6545020902	10.3970291396	C	6.0	15.0337805953	15.8696987104	4.6410401753
C	6.0	11.5911304943	12.2211662954	10.6779596858	N	7.0	14.7235837791	16.9448581442	4.3073455657
C	6.0	8.6878205891	8.2141059133	10.9661122340	N	7.0	17.7490839768	13.7544091315	4.2828189087
C	6.0	7.0697748932	13.7634589573	9.7011736595	C	6.0	15.4086425059	14.5618700625	5.0514476887
C	6.0	9.0106920372	8.4641065945	12.3293915688	C	6.0	14.6275384438	13.7356149260	5.8160964819
C	6.0	12.4157085241	13.3379291479	10.8150156205	C	6.0	5.3704774546	10.6595834723	3.3690942197
C	6.0	10.3479816061	10.3854189517	11.6592760294	C	6.0	7.0761781253	9.0284185118	2.8533538272
N	7.0	13.6743441034	14.9094864155	12.1898434290	N	7.0	7.4576268095	8.1810964525	2.1463800887
C	6.0	9.2653570692	12.8362550864	9.0509040477	N	7.0	4.3506549096	11.1503218431	3.0845922202
C	6.0	12.8759296839	13.7942648890	12.0764591903	C	6.0	6.6160778584	10.0596349784	3.7162675679
C	6.0	9.2342925821	9.0924703745	10.0117296727	C	6.0	7.2856978472	10.4949737686	4.8288436837
C	6.0	11.6630040519	11.9499441549	13.1247904134	C	6.0	6.4134513046	5.2138383126	10.3923014017
C	6.0	12.7966049210	12.9020859569	7.1645683028	C	6.0	7.1568582575	6.0156071765	12.5438653220
C	6.0	12.4900870018	15.0900876408	6.1982230199	N	7.0	7.1423560128	5.8940937522	13.7051618929
C	6.0	4.8855810683	14.7434267825	10.4289497612	N	7.0	5.7882026261	4.4327833338	9.7914827644
C	6.0	11.2511605100	15.1379438109	6.7993312756	C	6.0	7.1746735742	6.1659764248	11.1308911206
C	6.0	8.5404594451	15.0401932700	8.2214050914	C	6.0	7.8590600526	7.1477048979	10.4632613224
C	6.0	8.0575539081	12.7398675180	9.7382231152	H	1.0	11.3868046710	11.4193462823	14.0267621133
C	6.0	10.7747799043	14.0704157803	7.5971885343	H	1.0	12.8255690430	13.3485079023	14.2136552079
C	6.0	7.3502765699	14.9205435445	8.9067610205	H	1.0	12.6847587680	13.8845312019	9.9271878543
C	6.0	9.5155866716	14.0177145246	8.2758907285	H	1.0	8.7049129377	15.9333936944	7.6325843431
C	6.0	12.4794066026	13.0540320428	13.2367270110	H	1.0	6.6236010799	15.7118971699	8.8256257064
C	6.0	11.1993012539	11.5114895090	11.8636832318	H	1.0	7.8851134940	11.8646838154	10.3448907996
C	6.0	5.5551450568	12.4378015754	11.1738829329	H	1.0	10.6264276527	16.0069836198	6.6652140164
C	6.0	6.1628996948	12.4650941711	12.5986068418	H	1.0	9.0372581697	8.9546580426	8.9597611282
C	6.0	9.8251217682	9.5267952792	12.6537325929	H	1.0	8.6279742012	7.8284639044	13.1106988808
C	6.0	14.0765187842	15.4656323808	13.5014037532	H	1.0	10.0740768305	9.7143091163	13.6867020646
C	6.0	3.8991712508	14.6654402377	9.2376660986	H	1.0	4.3401242674	14.6563492538	11.3697885147
C	6.0	15.3819492233	14.8247410350	14.0346426013	H	1.0	5.8936120432	11.5562345856	10.6296058609
C	6.0	14.1470713564	15.6498362419	10.9969725971	H	1.0	4.4675010180	12.3786000333	11.2332825843
C	6.0	13.1080026918	16.6838918812	10.4953277244	H	1.0	14.2161731114	16.5402153104	13.3729832126
C	6.0	13.3135853667	13.9433047467	6.3710058739	H	1.0	13.2641674901	15.3368694914	14.2163312688
N	7.0	10.1121844585	10.4329636371	7.2020228441	H	1.0	16.2001492368	14.9906607757	13.3322235374
C	6.0	12.3876370427	10.0828869452	8.5986877005	H	1.0	15.6562565131	15.2643275785	14.9957933031
C	6.0	8.5414781041	10.0647708828	5.3915447830	H	1.0	15.2536912681	13.7497207384	14.1630054652
C	6.0	9.3973593441	9.0477754452	4.8848486448	H	1.0	14.3942439350	14.9411038098	10.2065977195
C	6.0	13.5557725646	9.9033174989	9.3377519960	H	1.0	15.0732602604	16.1564638350	11.2729704103
C	6.0	10.9624051404	9.4495688078	6.7091237254	H	1.0	13.3630196907	11.9988949969	7.3363442747
N	7.0	15.6664991298	8.7513891447	9.7662046408	H	1.0	12.8231134144	15.9220940225	5.5995264012
C	6.0	14.5305947924	8.9194630479	9.0112394864	H	1.0	12.9988196270	7.6262681131	6.2507242838
C	6.0	8.9665406917	10.7211814997	6.5624879579	H	1.0	15.0039394410	7.3629896928	7.5585130398
C	6.0	13.1381905549	8.2652144109	7.1128547090	H	1.0	13.7031965277	10.5285253876	10.2040228976
C	6.0	14.2847459335	8.1058584148	7.8615611994	H	1.0	8.3714750864	11.5057962736	7.0080307795
C	6.0	12.1712667252	9.2392613424	7.4553238183	H	1.0	9.1351700206	8.5034917280	3.9921719890
C	6.0	10.5770408689	8.7554544044	5.5359241200	H	1.0	11.2234020747	7.9866366389	5.1426330251
C	6.0	16.6376967973	7.6642835231	9.5028456835	H	1.0	17.1128707525	7.4133376430	10.4524472934
C	6.0	17.7132353976	8.0757088505	8.4668273779	H	1.0	16.1040761634	6.7734497832	9.1718017135

10 Anlagen

H	1.0	15.6798508778	10.6567951043	10.6740004712
H	1.0	17.0571971787	9.6341791625	11.0448812566
H	1.0	14.1991408499	9.1878919691	12.1067202118
H	1.0	15.5591522496	9.8245866572	13.0473634258
H	1.0	15.5878290008	8.1495954043	12.4683064090
H	1.0	12.1770920604	16.1880615838	10.2201926327
H	1.0	13.4957453741	17.2136421471	9.6228646292
H	1.0	12.8920280555	17.4141258346	11.2767452229
H	1.0	18.2682448078	8.9460344888	8.8200959245
H	1.0	18.4183310873	7.2575459234	8.3066958298
H	1.0	17.2492650928	8.3305890514	7.5137760226
H	1.0	5.8809384759	11.5628553864	13.1451086448
H	1.0	5.7973475232	13.3328454345	13.1498598031
H	1.0	7.2504740616	12.5208994755	12.5496042845
H	1.0	15.0686919269	12.7725520657	6.0456564349
H	1.0	6.7949498634	11.2923720743	5.3749955023
H	1.0	7.7597166205	7.1185434189	9.3843100183
H	1.0	4.4340472879	14.7486265893	8.2914165815
H	1.0	3.1660280417	15.4722104519	9.2989966106
H	1.0	3.3668145152	13.7132478941	9.2470676118
H	1.0	5.3942978620	15.7070362728	10.4475272092

fac-FeCMCN⁻ (low-spin), (B3LYP/3-21G*/SBKJC-ECP)

Es sind die Elementsymbole, die Kernladungszahlen sowie die x-, y- und z-Koordinaten (in Ångström) angegeben.

FE	26.0	3.5033713449	-2.5275912351	0.0586042026	C	6.0	4.7138891304	-0.7742099026	6.4962342064
C	6.0	2.2120765151	-1.0889757537	0.0720424090	C	6.0	4.6668951994	-0.9759575096	5.1334515018
N	7.0	4.9393177152	-3.9415446517	-0.0814138077	C	6.0	8.1642360081	-7.7496219455	3.4413140916
C	6.0	3.5905460298	-2.6134975438	-1.8711639393	C	6.0	8.4809835470	-8.0093689212	1.0687836206
C	6.0	6.4509226533	-5.6584100189	0.7631543020	N	7.0	9.0115191173	-8.5883133475	0.2029263871
C	6.0	7.0134563379	0.0466306484	-0.1460357826	N	7.0	8.4343085553	-8.1156586180	4.5174145662
C	6.0	6.8040674379	-5.9959259316	-0.5747357832	C	6.0	7.8400088419	-7.3123903739	2.1258979906
C	6.0	2.8494889450	-1.8984830103	-2.8287222036	C	6.0	6.9471834963	-6.2762330044	1.9551211548
C	6.0	5.2729151943	-4.2882262328	-1.3934333867	N	7.0	-1.4086715093	-0.1281319264	0.1225950765
N	7.0	2.2789877585	-1.3075854361	-5.1285487624	C	6.0	-2.2940922717	1.0408516351	0.2704753949
N	7.0	4.8153384476	-0.9910848221	0.0452382755	C	6.0	-2.6248026816	1.7053315298	-1.0918835263
C	6.0	3.0297215022	-2.0422413677	-4.2211337054	C	6.0	-2.0685426007	-1.4470039122	0.0235949181
C	6.0	5.5101949488	-4.6123191764	0.9282843613	C	6.0	-2.1866612258	-2.1574248104	1.3964703744
C	6.0	4.7576851744	-3.7056059402	-3.7777059725	C	6.0	10.8023036813	0.0925147426	-0.4967001545
C	6.0	0.8072828108	-1.1526299663	0.0761131121	C	6.0	9.3940941523	2.0444603848	-0.4323960372
C	6.0	0.5975734191	1.2764071479	0.1352898673	N	7.0	9.3237818983	3.2106404269	-0.4700950031
C	6.0	1.9711639626	1.3869297412	0.1242714281	N	7.0	11.8837864154	-0.3399385830	-0.5879581808
C	6.0	5.0297298045	1.4275558992	-0.0317186374	C	6.0	9.4880950844	0.6290006912	-0.3890193891
C	6.0	6.1492733485	-1.0717860336	-0.0518972322	C	6.0	8.4139837255	-0.2254241278	-0.2610426690
C	6.0	2.7914279400	0.2340228028	0.0914307563	H	1.0	5.4902569084	-4.4064856848	-4.1594298566
C	6.0	6.4007167517	1.3323375725	-0.1247530664	H	1.0	4.1755473983	-3.1292710353	-5.7357062788
C	6.0	4.2154257663	0.2711013863	0.0430222644	H	1.0	2.1176466060	-1.1975554722	-2.4618519984
C	6.0	4.0140716393	-2.9768327113	-4.6804787596	H	1.0	4.5602157986	2.3995698831	-0.0255633300
C	6.0	4.5666770367	-3.5459682872	-2.3843795437	H	1.0	6.9982591766	2.2269528719	-0.1873837729
C	6.0	6.2196069913	-5.3167341624	-1.6210317273	H	1.0	6.5630115657	-2.0695042494	-0.0629748198
C	6.0	2.5347044823	-1.3501013080	-6.5793946455	H	1.0	2.4092325857	2.3775667125	0.1382651254
C	6.0	1.7544725390	-2.4919786173	-7.2823332580	H	1.0	5.2094055865	-4.3167039050	1.9227483226
C	6.0	1.2082914253	-0.3952227273	-4.6744225578	H	1.0	7.5169699465	-6.7790255022	-0.7745273085
C	6.0	1.7481296382	0.9992779876	-4.2658302896	H	1.0	6.4772563628	-5.5753482517	-2.6368921379
C	6.0	-0.0254757482	-0.0138103131	0.1123557724	H	1.0	2.2362130651	-0.3877175543	-7.0005879882
N	7.0	3.4145400325	-2.6208949070	2.0748554896	H	1.0	3.6047527423	-1.4547658217	-6.7607404449
C	6.0	2.1594230076	-3.9104283754	0.1918341935	H	1.0	0.6812346915	-2.3617514419	-7.1332955394
C	6.0	3.8992275006	-1.8974390495	4.3522198241	H	1.0	1.9594053331	-2.4962213331	-8.3557786455
C	6.0	2.9784015241	-2.8645457639	4.8478939242	H	1.0	2.0424053199	-3.4563010796	-6.8632258255
C	6.0	1.4769582198	-4.5893754887	-0.8332354645	H	1.0	0.6787747730	-0.8500267587	-3.8372565917
C	6.0	2.4959204054	-3.5543622901	2.5628122221	H	1.0	0.4933960465	-0.2923088785	-5.4941232493
N	7.0	-0.1272619155	-6.2426976158	-1.6430552214	H	1.0	0.3584764671	-2.1322747417	0.0637860613
C	6.0	0.5194975011	-5.5988623620	-0.5972353558	H	1.0	0.0003534914	2.1741142405	0.1493400086
C	6.0	4.0658236896	-1.8393463118	2.9467134346	H	1.0	0.6163102674	-5.5833004159	2.8142668681
C	6.0	0.8657478623	-5.3005667928	1.7987380507	H	1.0	-0.5081667801	-6.7012101214	0.9888779683
C	6.0	0.2250508347	-5.9438890887	0.7619364009	H	1.0	1.7178432720	-4.3189041080	-1.8482653693
C	6.0	1.8233842383	-4.2899352474	1.5439654085	H	1.0	4.7527355223	-1.1240278458	2.5185150899
C	6.0	2.2983114252	-3.6692778398	3.9606210725	H	1.0	2.8057320625	-2.9667434041	5.9066929633
C	6.0	-1.0523056353	-7.3686573412	-1.4224594293	H	1.0	1.5928556150	-4.3973131554	4.3316820468
C	6.0	-2.5055257828	-6.8944347759	-1.1569635329	H	1.0	-1.0290818892	-8.0006269266	-2.3127791823
C	6.0	0.1139396307	-5.8520281029	-3.0482668685	H	1.0	-0.6964890133	-7.9806524403	-0.5929448059
C	6.0	1.3722581665	-6.5321123417	-3.6456687801	H	1.0	0.2116858573	-4.7680529324	-3.1097906253
C	6.0	5.5719664211	0.2296630825	7.0277491659	H	1.0	-0.7709509969	-6.1324468782	-3.6242996256
C	6.0	3.9503039126	-1.4998998738	7.4473174497	H	1.0	2.2577860479	-6.2423504554	-3.0812977928
N	7.0	3.3234160239	-2.0928027156	8.2358574049	H	1.0	1.5093401009	-6.2275899640	-4.6858154184
N	7.0	6.2722611533	1.0527493145	7.4716522634	H	1.0	1.2719058280	-7.6186136761	-3.6083739040

10 Anlagen

H	1.0	2.4487011439	0.9022848718	-3.4372862164
H	1.0	0.9258364099	1.6456165328	-3.9503651358
H	1.0	2.2615377645	1.4701256433	-5.1064555766
H	1.0	-2.8751760004	-6.3193786500	-2.0076588815
H	1.0	-3.1680657438	-7.7491890560	-0.9996112118
H	1.0	-2.5361893723	-6.2557307095	-0.2739769894
H	1.0	5.3157677883	-0.3238797359	4.5592115815
H	1.0	6.5517191693	-5.8659973180	2.8777671009
H	1.0	-3.2161629763	0.7043939141	0.7493599751
H	1.0	-1.8364382792	1.7656530629	0.9444200777
H	1.0	-1.5157971441	-2.0755110987	-0.6747287791
H	1.0	-3.0630400225	-1.2870747949	-0.3993284905
H	1.0	-1.1962025999	-2.3350995845	1.8137428109
H	1.0	-2.6919467902	-3.1192658830	1.2823272890
H	1.0	-2.7569698581	-1.5423417600	2.0952962868
H	1.0	-3.1242394314	0.9905352880	-1.7481254127
H	1.0	-3.2811862356	2.5678399249	-0.9521532087
H	1.0	-1.7074477526	2.0339249750	-1.5806469949
H	1.0	8.6747635746	-1.2780077707	-0.2525168329

mer-FeCMCN⁻ (low-spin), (B3LYP/3-21G^{*}/SBKJC-ECP)

Es sind die Elementsymbole, die Kernladungszahlen sowie die x-, y- und z-Koordinaten (in Ångström) angegeben.

FE	26.0	9.4988961002	8.8857629269	9.0762567155	C	6.0	5.7364747432	11.3254582217	5.2675781055
N	7.0	10.9686048918	8.0592630178	8.0227304373	C	6.0	14.2275170162	9.1369750262	2.9773263754
N	7.0	7.9591947014	9.5197942146	10.1354616394	C	6.0	14.6895238208	7.0449215009	4.0778267720
N	7.0	8.5500397394	5.2320219878	13.0823457252	N	7.0	15.2975356930	6.0463851968	4.0840497349
C	6.0	8.1380782836	8.0371363798	8.0273632388	N	7.0	14.4544504541	9.8539651665	2.0829147797
C	6.0	6.8536959150	10.7220663063	11.9474311531	C	6.0	13.9535942208	8.2577855279	4.0624768089
C	6.0	9.2667989700	5.6109558191	11.9590756777	C	6.0	13.0125843156	8.6169985356	5.0054143298
C	6.0	5.5889742835	10.2653805345	11.4753724887	C	6.0	14.6570603873	9.1582510074	14.8794006195
C	6.0	8.2589772268	7.2398089390	6.8714367689	C	6.0	14.8057105662	11.2948558257	13.7750495070
C	6.0	6.7146305619	9.0772528094	9.6716327627	N	7.0	15.3164287953	12.3446957252	13.7206922493
N	7.0	7.3205476674	5.8862489840	5.0661469955	N	7.0	15.0443061398	8.4564315198	15.7292466562
C	6.0	9.7104620185	7.2501955906	10.1476615444	C	6.0	14.1896311897	10.0180840611	13.8453072981
C	6.0	7.1574542871	6.6730529142	6.1990960245	C	6.0	13.1991943447	9.5784529595	12.9949428502
C	6.0	7.9964088895	10.3058007877	11.2189785504	C	6.0	6.6939312198	12.9274119250	15.0437271220
C	6.0	5.6788680673	7.7070369989	7.8423029195	C	6.0	4.7922906051	11.9259722041	13.9610461610
C	6.0	11.5272356794	8.5701431235	6.9180850556	N	7.0	3.6326939140	11.7768832255	13.9456687008
C	6.0	13.0011860628	6.6678306480	6.6496894633	N	7.0	7.0922091097	13.5991052301	15.9131132575
C	6.0	8.7248741990	3.9137979962	13.7218423634	C	6.0	6.1985689487	12.1109877296	13.9886663692
C	6.0	12.4356810550	6.1351735445	7.7868332387	C	6.0	7.0823530803	11.5607611292	13.0818662757
C	6.0	11.0033619771	5.1350388275	10.3094548599	H	1.0	4.6733397795	7.8860938743	8.2036274693
C	6.0	9.0154821399	6.8341328709	11.2955415539	H	1.0	4.9735360225	6.5373474969	6.2173871165
C	6.0	11.4074654054	6.8155009931	8.4858065133	H	1.0	9.2499567658	7.0343936299	6.5007826740
C	6.0	10.2978758491	4.7652312072	11.4349295887	H	1.0	11.7761328765	4.4694985983	9.9439208688
C	6.0	10.7312024346	6.3595694926	9.6556356433	H	1.0	10.5417508261	3.8356248011	11.9234335287
C	6.0	5.8443959466	6.9334009209	6.7147107671	H	1.0	8.2300740573	7.4728045476	11.6682369801
C	6.0	6.7957824054	8.2641137624	8.5087993190	H	1.0	12.7731514689	5.1784065235	8.1557970421
C	6.0	7.5271897196	6.1187587260	13.6771001367	H	1.0	8.9757366475	10.6300650360	11.5365805794
C	6.0	6.1501675925	5.9847260059	12.9780599719	H	1.0	4.6791785105	10.5447707981	11.9807167578
C	6.0	5.5372116215	9.4633219682	10.3579763158	H	1.0	4.5831338800	9.1156883897	9.9912183221
C	6.0	6.1947151386	5.1791864009	4.4300231998	H	1.0	7.7784140994	3.6467449686	14.1965696964
C	6.0	9.8585638627	3.9156884638	14.7797430196	H	1.0	7.8733927321	7.1512767443	13.6317896044
C	6.0	5.4734455715	6.0513787757	3.3689021531	H	1.0	7.4366121218	5.8560784821	14.7330415063
C	6.0	8.6539044340	5.6666328080	4.4689712612	H	1.0	6.5903032468	4.2777969452	3.9568181231
C	6.0	9.4251896881	4.5057896352	5.1484078315	H	1.0	5.4894694658	4.8506816474	5.1940086593
C	6.0	12.5473140302	7.9301445528	6.1702587120	H	1.0	6.1720739806	6.3430023678	2.5828868473
N	7.0	10.8743412587	9.9412647926	10.1539337033	H	1.0	4.6467322744	5.5007704383	2.9130739906
C	6.0	9.4811426719	10.5753085256	8.0296637041	H	1.0	5.0827672888	6.9581090148	3.8312090979
C	6.0	12.5595011391	10.2272118040	11.8900336281	H	1.0	9.2319248810	6.5886365656	4.5307102589
C	6.0	12.8223177748	11.5408436106	11.4077591994	H	1.0	8.5099499619	5.4469011063	3.4087337997
C	6.0	8.7165190652	10.9125704531	6.9024535359	H	1.0	11.1415865190	9.5284462822	6.6021230838
C	6.0	11.1375270745	11.2256576832	9.6773668432	H	1.0	13.7796047015	6.1299701786	6.1333279397
N	7.0	7.9761662760	12.4738186802	5.1749682038	H	1.0	11.0895635150	13.6394603802	8.3016267518
C	6.0	8.7610398605	12.1818044541	6.2777634174	H	1.0	9.7360555006	14.1364918348	6.3635206044
C	6.0	11.5643441261	9.4855160719	11.2079439387	H	1.0	8.0504471852	10.1591561664	6.5128997230
C	6.0	10.4262578388	12.8716614615	7.9221600868	H	1.0	11.3103915471	8.4856075802	11.5299609177
C	6.0	9.6511183138	13.1631305725	6.8196484183	H	1.0	13.5670403615	12.1614211737	11.8791424424
C	6.0	10.3587545982	11.6000844691	8.5389291492	H	1.0	12.3188900150	13.0117875846	9.9521438655
C	6.0	12.1186253142	12.0185125194	10.3239050461	H	1.0	6.9300607130	13.9495233871	4.1356307125
C	6.0	7.9188454715	13.8234083219	4.5817176081	H	1.0	8.0075090009	14.5728526877	5.3686164055
C	6.0	9.0117809619	14.0388639724	3.5028886951	H	1.0	7.6218424744	10.4867221895	4.5666801646
C	6.0	7.1084176210	11.4479117379	4.5566507608	H	1.0	6.9636002891	11.7275649110	3.5107954108

10 Anlagen

H	1.0	5.8765218529	11.0263761190	6.3057915168
H	1.0	5.1193380230	10.5737425141	4.7702675938
H	1.0	5.2097515949	12.2814449984	5.2455719036
H	1.0	9.5735790554	4.7216979091	6.2059833286
H	1.0	10.4016713268	4.3718662642	4.6776496424
H	1.0	8.8637600593	3.5735994141	5.0593226658
H	1.0	8.8993176958	13.3074006005	2.7010474546
H	1.0	8.9367530269	15.0408202462	3.0734054543
H	1.0	10.0029523234	13.9151512785	3.9394849497
H	1.0	5.4208616762	6.6483949920	13.4477031952
H	1.0	5.7864185773	4.9579363308	13.0507487121
H	1.0	6.2357499526	6.2490149166	11.9244222370
H	1.0	12.5438387327	9.5791967377	4.8309839107
H	1.0	12.8461372173	8.5725565746	13.1933149435
H	1.0	8.1226947317	11.8077572914	13.2627934264
H	1.0	10.8073452689	4.1873020529	14.3168315714
H	1.0	9.9585485533	2.9288285201	15.2382147622
H	1.0	9.6425319785	4.6426820102	15.5642074179
H	1.0	8.9183302758	3.1597330960	12.9581158302

fac-FeCMCN⁻ (high-spin), (B3LYP/3-21G*/SBKJC-ECP)

Es sind die Elementsymbole, die Kernladungszahlen sowie die x-, y- und z-Koordinaten (in Ångström) angegeben.

FE	26.0	3.5747144688	-2.8648389196	-0.1021265691	C	6.0	4.6340814513	-1.5103182497	6.5000490664
C	6.0	2.4978995741	-1.1957817868	0.0079050561	C	6.0	4.6264485170	-1.6288461023	5.1193965585
N	7.0	5.2109176771	-4.1272602410	-0.3368829001	C	6.0	8.6552968430	-8.1066351039	2.7818607976
C	6.0	3.8039260797	-2.6417266062	-2.0632930689	C	6.0	9.0887980180	-7.9494872996	0.4233302412
C	6.0	6.8444605367	-5.7825993364	0.3729844283	N	7.0	9.7058685241	-8.3271070900	-0.4974283692
C	6.0	7.4172907240	-0.0897435540	-0.0973158346	N	7.0	8.9141437443	-8.6146141452	3.8033718059
C	6.0	7.2959961134	-5.8642275963	-0.9809637828	C	6.0	8.3432538756	-7.4962050489	1.5379938082
C	6.0	3.0287222505	-1.8879628317	-2.9381378135	C	6.0	7.3480369211	-6.5272968466	1.4843122811
C	6.0	5.6296786655	-4.2245839301	-1.6511766823	N	7.0	-1.0757044563	-0.1262449543	0.1177650431
N	7.0	2.5060218146	-1.0555425037	-5.1790020319	C	6.0	-1.9121519105	1.0742260726	0.2977163952
N	7.0	5.2370968713	-1.1298943853	0.1957997602	C	6.0	-2.1962441557	1.7992022204	-1.0439294330
C	6.0	3.2824145165	-1.8383067371	-4.3351122646	C	6.0	-1.7860255728	-1.4149043430	-0.0228720066
C	6.0	5.7871572488	-4.8704327720	0.6164662025	C	6.0	-1.9209552407	-2.1710379331	1.3235281831
C	6.0	5.1432047348	-3.3792052887	-3.9742615456	C	6.0	11.2070181765	0.0521234215	-0.4430733152
C	6.0	1.1041521626	-1.2312699382	0.0132496084	C	6.0	9.7303657564	1.9440881885	-0.5843590427
C	6.0	0.9911339721	1.1859889541	0.1932021319	N	7.0	9.6162442404	3.0976217951	-0.7426200652
C	6.0	2.3758778046	1.2370062609	0.1894005297	N	7.0	12.3051809823	-0.3461380798	-0.4865041500
C	6.0	5.3908773438	1.2481436617	-0.1280897401	C	6.0	9.8744879974	0.5465772295	-0.3944223282
C	6.0	6.5692310669	-1.2056557696	0.1102531932	C	6.0	8.8276232938	-0.3314968345	-0.1796404129
C	6.0	3.1558304790	0.0646949069	0.0979085808	H	1.0	5.9524782631	-3.9589404294	-4.3993077556
C	6.0	6.7665306161	1.1725600415	-0.2070574317	H	1.0	4.5937162118	-2.6217575982	-5.8837245015
C	6.0	4.6067564009	0.0854351841	0.0626670287	H	1.0	2.2263018182	-1.3006875975	-2.5236288058
C	6.0	4.3660094723	-2.6108017472	-4.8294495342	H	1.0	4.9057542480	2.2058561981	-0.2368756262
C	6.0	4.8827064352	-3.4175528891	-2.5917758317	H	1.0	7.3405632743	2.0712430633	-0.3640561995
C	6.0	6.6938913095	-5.1005221552	-1.9600202465	H	1.0	6.9972474014	-2.1943572171	0.2091310073
C	6.0	2.8516327959	-0.8626250168	-6.5984279256	H	1.0	2.8496202024	2.2063711717	0.2756472409
C	6.0	2.2285647364	-1.9504130960	-7.5122542391	H	1.0	5.3932384415	-4.7518176189	1.6157199463
C	6.0	1.3237896339	-0.3228018926	-4.6809832363	H	1.0	8.1042426138	-6.5268601506	-1.2442876607
C	6.0	1.6846925553	1.0554317949	-4.0685495676	H	1.0	7.0380481878	-5.1761730268	-2.9803772305
C	6.0	0.3093766738	-0.0592253045	0.1080694998	H	1.0	2.4902714006	0.1225767569	-6.9011971975
N	7.0	3.4032092864	-3.1019394979	1.9598455870	H	1.0	3.9366502091	-0.8489524534	-6.7104246826
C	6.0	2.1561665494	-4.4284230264	-0.0402759724	H	1.0	1.1405414364	-1.9347152226	-7.4286444709
C	6.0	3.8704038189	-2.4994336281	4.2698640407	H	1.0	2.4998065386	-1.7777788987	-8.5566125312
C	6.0	2.9333577344	-3.4894778076	4.6867951565	H	1.0	2.5786884062	-2.9391554086	-7.2154031449
C	6.0	1.5192625205	-5.0894868928	-1.0865592277	H	1.0	0.8032131830	-0.9345034910	-3.9437333099
C	6.0	2.4783798877	-4.0507934620	2.3599307222	H	1.0	0.6423384685	-0.1867909334	-5.5239535635
N	7.0	-0.0649796529	-6.7610425584	-1.9340285642	H	1.0	0.6248641214	-2.1963213142	-0.0447590315
C	6.0	0.5372350006	-6.0969829868	-0.8749846116	H	1.0	0.4397445918	2.1100271493	0.2624465579
C	6.0	4.0578826487	-2.3705820175	2.8725431425	H	1.0	0.5103710517	-6.0121196106	2.5355908078
C	6.0	0.8136773041	-5.7496915288	1.5297858459	H	1.0	-0.5628271722	-7.1343089227	0.6905441391
C	6.0	0.1953961997	-6.3990583781	0.4718853595	H	1.0	1.8036984174	-4.8320067010	-2.0962905235
C	6.0	1.7970075521	-4.7666519578	1.2978114646	H	1.0	4.7533259559	-1.6451043929	2.4772537791
C	6.0	2.2621379241	-4.2403758424	3.7443735756	H	1.0	2.7428406915	-3.6549756117	5.7346530967
C	6.0	-0.9918899482	-7.8878197190	-1.7229656027	H	1.0	1.5547323288	-4.9883333836	4.0677909086
C	6.0	-2.4575241707	-7.4173381808	-1.5307382855	H	1.0	-0.9280346349	-8.5428435899	-2.5944371764
C	6.0	0.2405630615	-6.4124836041	-3.3369239121	H	1.0	-0.6655778893	-8.4744758659	-0.8631386701
C	6.0	1.5097998365	-7.1309011619	-3.8618791296	H	1.0	0.3563322877	-5.3321905406	-3.4249406651
C	6.0	5.4807656932	-0.5480779224	7.1145211628	H	1.0	-0.6237433905	-6.6937501338	-3.9427988820
C	6.0	3.8376341176	-2.2829447685	7.3808428033	H	1.0	2.3757178555	-6.8486109484	-3.2636894444
N	7.0	3.1796458789	-2.9185388548	8.1107513383	H	1.0	1.6987344859	-6.8583572312	-4.9026905667
N	7.0	6.1728300320	0.2437382164	7.6257512919	H	1.0	1.3856216677	-8.2137314955	-3.8017750929

10 Anlagen

H	1.0	2.3407131256	0.9302811509	-3.2077688392
H	1.0	0.7791178418	1.5705693290	-3.7393036362
H	1.0	2.1917271878	1.6786599522	-4.8077341653
H	1.0	-2.7941267105	-6.8661972013	-2.4104693894
H	1.0	-3.1203356532	-8.2730827744	-1.3810637618
H	1.0	-2.5318586659	-6.7577630731	-0.6659743378
H	1.0	5.2944734800	-0.9500465246	4.6023838088
H	1.0	6.8758769558	-6.3103668957	2.4352313555
H	1.0	-2.8530988677	0.7613122229	0.7547243426
H	1.0	-1.4311885541	1.7539175254	1.0021389004
H	1.0	-1.2677449365	-2.0383827680	-0.7519984980
H	1.0	-2.7766974972	-1.2006507006	-0.4295761699
H	1.0	-0.9363317180	-2.4088482304	1.7249455209
H	1.0	-2.4702134260	-3.1041529882	1.1797475597
H	1.0	-2.4555195895	-1.5575631408	2.0511352266
H	1.0	-2.7278740443	1.1336635006	-1.7261926221
H	1.0	-2.8072276522	2.6901100248	-0.8797839901
H	1.0	-1.2593456757	2.0953140678	-1.5164264461
H	1.0	9.1218337133	-1.3679598514	-0.0610236229

mer-FeCMCN⁻ (high-spin), (B3LYP/3-21G^{*}/SBKJC-ECP)

Es sind die Elementsymbole, die Kernladungszahlen sowie die x-, y- und z-Koordinaten (in Ångström) angegeben.

FE	26.0	9.6054703094	8.9055177345	9.0625649790	C	6.0	5.8268897179	11.2969818838	5.1548250629
N	7.0	11.2512275870	7.9952133832	7.8914669002	C	6.0	14.4014831244	8.7581772526	2.7096500976
N	7.0	7.8370627960	9.6183600862	10.3580869060	C	6.0	14.6849600037	6.6404530529	3.8132535987
N	7.0	8.6857311654	5.1417641594	12.9782195738	N	7.0	15.1827256974	5.5806938715	3.8105133877
C	6.0	8.0462190085	8.0956993426	8.0907426106	N	7.0	14.6632869497	9.4441099312	1.7988724418
C	6.0	6.6596275641	10.7739589402	12.1450949248	C	6.0	14.0821950367	7.9214752527	3.8123720408
C	6.0	9.4083486903	5.5215075613	11.8595179734	C	6.0	13.2145810736	8.3875566115	4.7915674402
C	6.0	5.4315113550	10.3030052674	11.6003442407	C	6.0	14.5255915696	9.4897987539	15.1322180525
C	6.0	8.1638894753	7.3219193507	6.9403882908	C	6.0	14.6060496839	11.6054686053	13.9899394574
C	6.0	6.6510751728	9.1662053076	9.8264333080	N	7.0	15.0577377357	12.6838942619	13.9322281830
N	7.0	7.1860536253	5.9860379777	5.1380275837	N	7.0	14.9084952003	8.8239061708	16.0143103182
C	6.0	9.8519912406	7.1583714031	10.0600198691	C	6.0	14.0617116290	10.3001825252	14.0613476527
C	6.0	7.0399447599	6.7666972929	6.2729736824	C	6.0	13.1311671158	9.7820178476	13.1717103294
C	6.0	7.8325608682	10.3837093531	11.4505661611	C	6.0	6.2863659994	12.8936962111	15.2869415271
C	6.0	5.6266936389	7.8172161816	7.9656069415	C	6.0	4.4765670292	11.8674986983	14.0833046591
C	6.0	11.8035397993	8.4736829437	6.7742019973	N	7.0	3.3238612337	11.6829934472	14.0018121894
C	6.0	13.0781017452	6.4534383015	6.4548694911	N	7.0	6.6189267601	13.5527892531	16.1935682554
C	6.0	8.8690828131	3.8234598059	13.6144326809	C	6.0	5.8718790202	12.0929553799	14.1876691959
C	6.0	12.5056537157	5.9645209423	7.6140163039	C	6.0	6.8193415250	11.5911644271	13.3115037321
C	6.0	11.1432014546	5.0823407788	10.1964318883	H	1.0	4.6279062077	8.0015836317	8.3391183337
C	6.0	9.1529433497	6.7520653154	11.1932790843	H	1.0	4.8662515017	6.6729940891	6.3438530130
C	6.0	11.5685560193	6.7311018612	8.3434530788	H	1.0	9.1524810475	7.1206652986	6.5599433312
C	6.0	10.4386158593	4.6999333437	11.3280479965	H	1.0	11.9251640757	4.4250918741	9.8378915574
C	6.0	10.8704265541	6.2998055081	9.5413474976	H	1.0	10.6989305232	3.7708156158	11.8095573961
C	6.0	5.7582764403	7.0475058596	6.8203698254	H	1.0	8.3685092955	7.3940035589	11.5613410752
C	6.0	6.7520095491	8.3535577319	8.6256529633	H	1.0	12.7683807159	4.9757417353	7.9581956851
C	6.0	7.6624463236	6.0267527996	13.5746063348	H	1.0	8.8008579809	10.7102783592	11.8070932455
C	6.0	6.2846930886	5.8942936331	12.8765621611	H	1.0	4.4931263251	10.5561554701	12.0662256890
C	6.0	5.4386953108	9.5188766938	10.4632878766	H	1.0	4.5013797899	9.1715667620	10.0569888874
C	6.0	6.0382670655	5.3117180271	4.5044743008	H	1.0	7.9257678034	3.5503305621	14.0917718943
C	6.0	10.0071716269	3.8270864430	14.6676267189	H	1.0	8.0074420497	7.0601513935	13.5357654745
C	6.0	5.3206571346	6.2171447487	3.4693191548	H	1.0	7.5717753977	5.7610518823	14.6296143944
C	6.0	8.5136466803	5.7413022303	4.5335159474	H	1.0	6.4104558618	4.4116305107	4.0110539449
C	6.0	9.2697112495	4.5707290605	5.2123021432	H	1.0	5.3373317585	4.9842539604	5.2735641980
C	6.0	12.7309431281	7.7526610071	5.9786504629	H	1.0	6.0120646895	6.5016610283	2.6744766616
N	7.0	10.9419586236	10.0139509391	10.2111077887	H	1.0	4.4723790531	5.6935774399	3.0218024427
C	6.0	9.5198570908	10.6237301415	8.0147315156	H	1.0	4.9604569630	7.1270975665	3.9498622515
C	6.0	12.5146864654	10.3781314757	12.0262233952	H	1.0	9.1088381100	6.6532697424	4.5824542721
C	6.0	12.7334280782	11.6989047200	11.5270550773	H	1.0	8.3570539566	5.5192412922	3.4760174440
C	6.0	8.7726851735	10.9261368624	6.8786957095	H	1.0	11.4949147651	9.4700738479	6.4858115082
C	6.0	11.1462824015	11.2972900367	9.7247190762	H	1.0	13.7838644041	5.8450098325	5.9126314562
N	7.0	8.0614850229	12.4589693423	5.1104659665	H	1.0	11.0987767898	13.6732542016	8.2984929401
C	6.0	8.8257439431	12.1910547649	6.2344915750	H	1.0	9.7900603373	14.1425389335	6.3257610506
C	6.0	11.5940966905	9.5861596335	11.3003430491	H	1.0	8.1157833977	10.1639882428	6.4908631180
C	6.0	10.4495405875	12.8964204850	7.9149198767	H	1.0	11.3766341156	8.5728960716	11.6084719601
C	6.0	9.6954285490	13.1724537612	6.7870853233	H	1.0	13.4259757698	12.3595623937	12.0228424067
C	6.0	10.3840305046	11.6378676672	8.5479700282	H	1.0	12.2330356947	13.1343890432	10.0357710884
C	6.0	12.0600315330	12.1348412654	10.4042956569	H	1.0	7.0451343482	13.9139877224	4.0142862350
C	6.0	8.0200483305	13.7975553535	4.4923294402	H	1.0	8.0830492673	14.5601848787	5.2692997031
C	6.0	9.1451839595	13.9978473666	3.4440816945	H	1.0	7.7377533971	10.4599458806	4.5216239718
C	6.0	7.2191986637	11.4179699814	4.4840270325	H	1.0	7.1032416718	11.6796584136	3.4300537539

10 Anlagen

H	1.0	5.9349175179	11.0166550070	6.2021716130
H	1.0	5.2297742141	10.5332924935	4.6511417133
H	1.0	5.2952315508	12.2488197538	5.1007806382
H	1.0	9.4373555188	4.7877336263	6.2670333200
H	1.0	10.2375195982	4.4161506150	4.7307381886
H	1.0	8.6892825593	3.6492942415	5.1355697249
H	1.0	9.0564638579	13.2555375404	2.6492736752
H	1.0	9.0832659422	14.9937096298	2.9988289407
H	1.0	10.1230227562	13.8804073629	3.9112754138
H	1.0	5.5549965754	6.5542339380	13.3506771212
H	1.0	5.9230934373	4.8665602408	12.9449294521
H	1.0	6.3658066818	6.1630127503	11.8234520893
H	1.0	12.8397299792	9.3907037727	4.6252383800
H	1.0	12.8263143527	8.7625326457	13.3764029834
H	1.0	7.8429720726	11.8585422662	13.5468611641
H	1.0	10.9526810047	4.1090054030	14.2042683324
H	1.0	10.1160099428	2.8377387571	15.1184045017
H	1.0	9.7885766016	4.5465206955	15.4582260269
H	1.0	9.0636198436	3.0731283750	12.8466096181

fac-CoCMCN (low-spin), (B3LYP/3-21G*/SBKJC-ECP)

Es sind die Elementsymbole, die Kernladungszahlen sowie die x-, y- und z-Koordinaten (in Ångström) angegeben.

CO	27.0	3.5812337101	-2.4745458928	-0.1418814488	C	6.0	2.6615256001	-0.3770824402	-6.5068097655
C	6.0	4.8666742495	-1.0503684026	-0.0824636867	C	6.0	2.6400969028	-0.6354180275	-5.1616997088
N	7.0	2.1944796959	-3.9272429414	-0.1259872485	C	6.0	-0.7559243962	-7.7251268494	-3.8848192841
C	6.0	3.4301908379	-2.5938838671	1.7676441387	C	6.0	-1.1604582177	-8.0367333005	-1.5252076755
C	6.0	0.7849960599	-5.6524221404	-1.0858447148	N	7.0	-1.7039007573	-8.6356957811	-0.6829942093
C	6.0	0.0357883252	0.0090753894	0.1236180676	N	7.0	-0.9693670072	-8.0720656838	-4.9783698420
C	6.0	0.3855456688	-6.0307722623	0.2256259168	C	6.0	-0.4965361478	-7.3058911377	-2.5473832582
C	6.0	4.1005087227	-1.8638670447	2.7426222450	C	6.0	0.3556589514	-6.2573784838	-2.3218877776
C	6.0	1.8226817326	-4.3046584920	1.1548285121	N	7.0	8.4586341937	-0.0816219804	-0.1589752327
N	7.0	4.5073457420	-1.2667462600	5.0727013210	C	6.0	9.3407058313	1.1022992727	-0.2672529732
N	7.0	2.2420881857	-0.9791681506	-0.0755725237	C	6.0	9.6936261352	1.6988068061	1.1183080918
C	6.0	3.8417046874	-2.0199472021	4.1332790647	C	6.0	9.1338803858	-1.4010473689	-0.1455625528
C	6.0	1.6982697661	-4.5825010368	-1.1842176653	C	6.0	9.2195399179	-2.0323398320	-1.5574821096
C	6.0	2.1961325301	-3.7326032014	3.5739067837	C	6.0	-3.7636294500	0.0095320984	0.3867447178
C	6.0	6.2546854635	-1.1263037096	-0.1052667998	C	6.0	-2.3551232985	1.9694531402	0.4435349654
C	6.0	6.4515645985	1.3061780619	-0.0708380742	N	7.0	-2.2759001329	3.1309577476	0.5331999275
C	6.0	5.0761995522	1.4065272270	-0.0388459075	N	7.0	-4.8421272736	-0.4339370214	0.4309661523
C	6.0	2.0089936589	1.4162370172	0.1142679877	C	6.0	-2.4478924321	0.5553881366	0.3352050854
C	6.0	0.9085917900	-1.0908511796	-0.0061386218	C	6.0	-1.3740857488	-0.2833969029	0.1940910733
C	6.0	4.2639629609	0.2507940970	-0.0475448378	H	1.0	1.4648647805	-4.4570093287	3.9087829465
C	6.0	0.6370416705	1.2968152151	0.1782475372	H	1.0	2.6468182286	-3.1545910783	5.5645415802
C	6.0	2.8335584488	0.2722690327	-0.0045774714	H	1.0	4.8324956274	-1.1414334505	2.4242198569
C	6.0	2.8648464389	-2.9873506811	4.5225909408	H	1.0	2.4643976196	2.3930191189	0.1642867892
C	6.0	2.4575809303	-3.5565266483	2.1967556973	H	1.0	0.0299527554	2.1820571145	0.2748929657
C	6.0	0.8990478113	-5.3643487184	1.3178669842	H	1.0	0.5113525692	-2.0937970482	-0.0521332378
C	6.0	4.1766943166	-1.3299845863	6.5141320687	H	1.0	4.6317602915	2.3929704112	-0.0078517670
C	6.0	4.9650057890	-2.4429398003	7.2489668136	H	1.0	2.0393239117	-4.2506552411	-2.1535050715
C	6.0	5.5746604657	-0.3125204430	4.6892482689	H	1.0	-0.3115982643	-6.8389315902	0.3755545660
C	6.0	5.0094230378	1.0653906946	4.2630985333	H	1.0	0.6024773380	-5.6582613283	2.3126459694
C	6.0	7.0879464649	0.0273698605	-0.1129168936	H	1.0	4.4154170312	-0.3580701192	6.9490097679
N	7.0	3.7537951888	-2.4452682732	-2.1423733884	H	1.0	3.1032036678	-1.4743093451	6.6352306466
C	6.0	4.9158685046	-3.8483856338	-0.2524808876	H	1.0	6.0384324088	-2.2704736980	7.1571349178
C	6.0	3.3757170033	-1.6016579614	-4.3848966159	H	1.0	4.7056717298	-2.4556410607	8.3095680616
C	6.0	4.3191651604	-2.5441748899	-4.8792673142	H	1.0	4.7372339758	-3.4188318066	6.8196113697
C	6.0	5.5039137333	-4.5768429565	0.7753076015	H	1.0	6.1724452275	-0.7426674905	3.8858936350
C	6.0	4.6890965252	-3.3517290502	-2.6166910927	H	1.0	6.2306198056	-0.1958747175	5.5535272988
N	7.0	7.0027284161	-6.3272584163	1.5767430901	H	1.0	6.7099584134	-2.1013339734	-0.1341669981
C	6.0	6.4522616281	-5.6113109146	0.5389205807	H	1.0	7.0397098651	2.2089685807	-0.0544423383
C	6.0	3.1416964837	-1.6117640815	-2.9942957700	H	1.0	6.5533460027	-5.4005860262	-2.8650409279
C	6.0	6.2515284706	-5.1664537878	-1.8522946502	H	1.0	7.5432766324	-6.6428331488	-1.0452699784
C	6.0	6.8153326138	-5.8819516196	-0.8165374630	H	1.0	5.2144415551	-4.3515704748	1.7875428981
C	6.0	5.3031334295	-4.1502291701	-1.5999764568	H	1.0	2.4369206592	-0.9188249850	-2.5594021946
C	6.0	4.9577150681	-3.3981833376	-4.0053681859	H	1.0	4.5449216598	-2.5939386998	-5.9319593937
C	6.0	7.9181217441	-7.4681604481	1.3498935046	H	1.0	5.6794706705	-4.1069508887	-4.3806279175
C	6.0	9.3951631860	-7.0181034520	1.2245719721	H	1.0	7.8091194335	-8.1503312870	2.1944722573
C	6.0	6.6825724102	-6.0177488641	2.9904026576	H	1.0	7.6055032714	-8.0152992239	0.4605828516
C	6.0	5.3769643947	-6.7050400412	3.4620301843	H	1.0	6.6104544146	-4.9377776826	3.1177989919
C	6.0	1.8306492857	0.6522730857	-7.0376885828	H	1.0	7.5238808448	-6.3588974873	3.5959873183
C	6.0	3.4734025287	-1.0691512900	-7.4458321995	H	1.0	4.5297527209	-6.3556326932	2.8726113972
N	7.0	4.1422577876	-1.6388837994	-8.2148624314	H	1.0	5.1889194322	-6.4735614670	4.5124085378
N	7.0	1.1527134677	1.4952310381	-7.4753961576	H	1.0	5.4559354780	-7.7877846947	3.3524414991

10 Anlagen

H	1.0	4.3678417388	0.9590520078	3.3887806573
H	1.0	5.8265883591	1.7453108462	4.0136194152
H	1.0	4.4258252436	1.5048019144	5.0736080826
H	1.0	9.7125659107	-6.5044911173	2.1333823142
H	1.0	10.0443242192	-7.8824131965	1.0701348160
H	1.0	9.5153756808	-6.3336830694	0.3844813096
H	1.0	1.9652677042	-0.0101563511	-4.5884203439
H	1.0	0.7795481490	-5.8144100988	-3.2157825529
H	1.0	10.2517824436	0.7876399020	-0.7786194534
H	1.0	8.8674783699	1.8529379317	-0.9001553494
H	1.0	10.2028501175	0.9545233311	1.7323617399
H	1.0	10.3512701810	2.5629356982	1.0040574414
H	1.0	8.7888041073	2.0118827287	1.6396823593
H	1.0	8.6104899549	-2.0692395152	0.5380621452
H	1.0	10.1367725504	-1.2483181864	0.2566829534
H	1.0	8.2206980189	-2.2048342249	-1.9573156629
H	1.0	9.7450421780	-2.9883175993	-1.5102377456
H	1.0	9.7589787980	-1.3711914361	-2.2374984307
H	1.0	-1.6237688909	-1.3362972128	0.1303409969

mer-CoCMCN (low-spin), (B3LYP/3-21G*/SBKJC-ECP)

Es sind die Elementsymbole, die Kernladungszahlen sowie die x-, y- und z-Koordinaten (in Ångström) angegeben.

CO	27.0	9.5048432192	8.8918059222	9.0653656793	C	6.0	5.6159896043	11.3824686730	5.3860586918
N	7.0	10.9650214804	8.1104912301	8.0239202535	C	6.0	14.3398719835	9.3412162730	3.0955076200
N	7.0	8.0042614502	9.5602147858	10.1082784523	C	6.0	14.8072820103	7.2464363464	4.2028421302
N	7.0	8.4364761544	5.1919823788	12.9688044648	N	7.0	15.4278979847	6.2577976105	4.2349921963
C	6.0	8.1605528950	8.0154342571	8.0361252334	N	7.0	14.5782564749	10.0713434702	2.2168004636
C	6.0	6.9439910047	10.8264929999	11.8843413693	C	6.0	14.0477719249	8.4468168399	4.1660988291
C	6.0	9.1816231274	5.5890033996	11.8848693264	C	6.0	13.0741065935	8.7757869261	5.0725820014
C	6.0	5.6728676767	10.3858040265	11.4225323473	C	6.0	14.7752012129	9.0444423009	14.7612930866
C	6.0	8.3059926270	7.1909974905	6.9236761823	C	6.0	14.8989005882	11.1884866438	13.6550312601
C	6.0	6.7661349013	9.1292977679	9.6526613945	N	7.0	15.3993968222	12.2408864086	13.5822696635
N	7.0	7.3668228173	5.7768929642	5.1698884805	N	7.0	15.1757723383	8.3371664732	15.5986244923
C	6.0	9.6581084291	7.2401699410	10.1108474475	C	6.0	14.2862817911	9.9089367351	13.7388163271
C	6.0	7.1964338043	6.6032381163	6.2575830785	C	6.0	13.2820856057	9.4757152063	12.9141591078
C	6.0	8.0730183412	10.3727226996	11.1722147870	C	6.0	6.8264907876	13.1043301057	14.9342169648
C	6.0	5.7205653245	7.7120318582	7.8550860787	C	6.0	4.9113980570	12.0983340030	13.8640035040
C	6.0	11.5314835432	8.6582576870	6.9391299779	N	7.0	3.7528862790	11.9539456491	13.8382333105
C	6.0	13.0627068337	6.8074525224	6.7066666033	N	7.0	7.2357118327	13.7872307942	15.7875379296
C	6.0	8.6269471744	3.8752010333	13.6206865354	C	6.0	6.3216468297	12.2707353069	13.8942026132
C	6.0	12.4805160921	6.2400950632	7.8199334715	C	6.0	7.1931499840	11.6940900297	13.0074001457
C	6.0	10.9858264091	5.1707422171	10.2900775766	H	1.0	4.7152909707	7.9134234525	8.2022372083
C	6.0	8.9268649325	6.8212941844	11.2158370333	H	1.0	5.0163412802	6.4951083246	6.2668678614
C	6.0	11.4133692018	6.8823515954	8.4919271476	H	1.0	9.2970670477	6.9659411715	6.5689901847
C	6.0	10.2482989174	4.7768264057	11.3876267446	H	1.0	11.7850102667	4.5257712539	9.9476456120
C	6.0	10.7096211553	6.3926450756	9.6374313364	H	1.0	10.4962966879	3.8482386646	11.8746250666
C	6.0	5.8880572512	6.8986297879	6.7549151532	H	1.0	8.1157758047	7.4402856473	11.5640977424
C	6.0	6.8357891878	8.2779485586	8.5110074348	H	1.0	12.8367131243	5.2902084199	8.1872804991
C	6.0	7.3717364443	6.0509786115	13.5390024026	H	1.0	9.0608706134	10.6799209897	11.4761663544
C	6.0	6.0211827847	5.8794633669	12.8001727975	H	1.0	4.7688192245	10.6972107045	11.9194982491
C	6.0	5.5972511460	9.5550104706	10.3264354588	H	1.0	4.6354461911	9.2196869664	9.9705860829
C	6.0	6.2345630347	5.0677509041	4.5323731851	H	1.0	7.6706270438	3.5867514866	14.0596231579
C	6.0	9.7200422143	3.9154000537	14.7172568916	H	1.0	7.6929272440	7.0921403787	13.5127722320
C	6.0	5.5543819673	5.9182508652	3.4304299994	H	1.0	7.2604225919	5.7771967704	14.5891368381
C	6.0	8.7068096194	5.5065497133	4.5990526794	H	1.0	6.6266819856	4.1459666766	4.0996478083
C	6.0	9.4390503527	4.3567921976	5.3353288062	H	1.0	5.5123065596	4.7761968650	5.2946684582
C	6.0	12.5881430769	8.0575875462	6.2235482493	H	1.0	6.2733785832	6.1729005112	2.6503845513
N	7.0	10.8996709084	9.8959628616	10.1273189945	H	1.0	4.7318238592	5.3629651054	2.9750135486
C	6.0	9.4407344435	10.5713796844	8.0293393796	H	1.0	5.1630040685	6.8448922768	3.8510093902
C	6.0	12.6195732314	10.1401144045	11.8197111727	H	1.0	9.3024640810	6.4188776999	4.6259874550
C	6.0	12.8830499397	11.4512966297	11.3364149680	H	1.0	8.5673342568	5.2470337374	3.5484240878
C	6.0	8.6446788675	10.9042831500	6.9395849112	H	1.0	11.1224634732	9.6060966314	6.6238753336
C	6.0	11.1557622156	11.1714975167	9.6468202826	H	1.0	13.8728010520	6.2975548422	6.2109655368
N	7.0	7.8729058898	12.4915742445	5.2511763062	H	1.0	11.0872895271	13.5970186859	8.2863705022
C	6.0	8.6828788522	12.1869898991	6.3184168198	H	1.0	9.6826431885	14.1244254948	6.3976890749
C	6.0	11.6051764059	9.4149270920	11.1609179447	H	1.0	7.9592862336	10.1618460302	6.5638883190
C	6.0	10.4058126373	12.8391690411	7.9216945557	H	1.0	11.3466622071	8.4151810664	11.4785877467
C	6.0	9.5999602912	13.1476588202	6.8452953662	H	1.0	13.6454643188	12.0620164217	11.7922776098
C	6.0	10.3452299718	11.5653421685	8.5304492254	H	1.0	12.3662820824	12.9416876809	9.9039029893
C	6.0	12.1607325496	11.9486583056	10.2719294131	H	1.0	6.8259143176	13.9853508002	4.2378147819
C	6.0	7.8240352594	13.8474785689	4.6565046763	H	1.0	7.9422994119	14.5928793567	5.4427218693
C	6.0	8.8917070268	14.0413540726	3.5513222166	H	1.0	7.4707243861	10.5133343634	4.6315033779
C	6.0	6.9723068077	11.4822573314	4.6446398481	H	1.0	6.8097116516	11.7751492737	3.6061209518

10 Anlagen

H	1.0	5.7691687258	11.0704033472	6.4188862320
H	1.0	4.9720092915	10.6514405556	4.8929633143
H	1.0	5.1096196799	12.3489457422	5.3849406940
H	1.0	9.5849208471	4.6081820111	6.3857754111
H	1.0	10.4139063503	4.1771098147	4.8775051008
H	1.0	8.8546253246	3.4370867026	5.2784735793
H	1.0	8.7472283496	13.3125478699	2.7525000249
H	1.0	8.8173874561	15.0431209132	3.1234939597
H	1.0	9.8939087356	13.9073648462	3.9589335634
H	1.0	5.2590650879	6.5132766651	13.2580181594
H	1.0	5.6880394655	4.8419169885	12.8549131784
H	1.0	6.1230212557	6.1542458001	11.7502840907
H	1.0	12.5868530278	9.7275246419	4.8944594002
H	1.0	12.9276766095	8.4710300517	13.1138484871
H	1.0	8.2376170684	11.9278418161	13.1788640420
H	1.0	10.6802385267	4.2064678698	14.2908487253
H	1.0	9.8257707343	2.9335794133	15.1830714118
H	1.0	9.4563069787	4.6380831547	15.4907893868
H	1.0	8.8657835419	3.1271447471	12.8648452659

fac-NiCMCN⁻ (high-spin), (B3LYP/3-21G*/SBKJC-ECP)

Es sind die Elementsymbole, die Kernladungszahlen sowie die x-, y- und z-Koordinaten (in Ångström) angegeben.

Ni	28.0	3.6938113110	-3.1194166361	-0.5962050256	C	6.0	4.7224836021	-9.6250062423	0.9932033691
C	6.0	2.3593541422	-3.1800435784	0.7882123565	C	6.0	4.7455659064	-8.2378273185	0.8481469966
N	7.0	5.0542840085	-2.9788026940	-2.0496502904	C	6.0	8.0697491724	-6.3289799858	-6.1832265344
C	6.0	3.7744421230	-1.2021523912	-0.5519777494	C	6.0	8.3502554331	-3.9489656327	-6.3319029197
C	6.0	6.4694078139	-3.7888462343	-3.8503768092	N	7.0	8.8317556805	-3.0399310743	-6.8933037421
C	6.0	7.2060741882	-2.9680114631	1.9198275551	N	7.0	8.3185677726	-7.3843694051	-6.6239800690
C	6.0	6.8145296676	-2.4261042722	-4.1372639609	C	6.0	7.7680573698	-5.0464536850	-5.6571274088
C	6.0	3.0871452742	-0.3474405755	0.2911147604	C	6.0	6.9275321616	-4.9433241703	-4.5466775199
C	6.0	5.3687935112	-1.6638648119	-2.3410966568	N	7.0	-1.2612796184	-3.3436332129	1.6006718657
N	7.0	2.6135348228	1.9065830758	1.1110793341	C	6.0	-2.1674970712	-2.6795555448	5.1405281564
N	7.0	5.0098667817	-3.1286092819	0.8970647967	C	6.0	-2.5666610108	-2.3041685672	3.4818878074
C	6.0	3.2914677904	1.0601177240	0.2463140638	C	6.0	-1.8861862400	-3.2064573346	0.2693313173
C	6.0	5.5753478458	-3.9827829154	-2.7635848586	C	6.0	-1.9508458556	-4.5493412863	-0.5033177204
C	6.0	4.8969157129	0.6955263136	-1.5599058888	C	6.0	10.9816695410	-2.5490250596	2.0629830033
C	6.0	0.9840610802	-3.2006266894	0.6393406381	C	6.0	9.5338047857	-2.6894595704	3.9734133063
C	6.0	0.7187457806	-3.3824214153	3.0450731706	N	7.0	9.4293032527	-2.6795555448	5.1405281564
C	6.0	2.0998266330	-3.3579547959	3.1916188147	N	7.0	12.0708153882	-2.4216086348	1.6537907995
C	6.0	5.1987272943	-3.1638921843	3.2926160027	C	6.0	9.6632209215	-2.6986296854	2.5653829633
C	6.0	6.3378565709	-3.0143509530	0.7985793280	C	6.0	8.6008383498	-2.8271592582	1.6689657122
C	6.0	2.9531814759	-3.2565062978	2.0767980540	H	1.0	5.5929692429	1.1162715001	-2.2734333599
C	6.0	6.5715396767	-3.0559072484	3.2049143880	H	1.0	4.3880419391	2.6157998065	-0.8036527716
C	6.0	4.3937201537	-3.1947493748	2.1369132625	H	1.0	2.3992804953	-0.7650137034	1.0039908388
C	6.0	4.2110695757	1.5559415871	-0.7138625357	H	1.0	4.7280026939	-3.2222599054	4.2628934956
C	6.0	4.7029134359	-0.6978595720	-1.5021669765	H	1.0	7.1645566926	-3.0313628348	4.1039622137
C	6.0	6.2728320417	-1.4011223608	-3.3905716071	H	1.0	6.7426236936	-2.9494687600	-0.2004328288
C	6.0	2.9138135020	3.3489232550	1.1763598428	H	1.0	2.5161222777	-3.4189065177	4.1883745960
C	6.0	2.0834584540	4.1710870049	0.1566072582	H	1.0	5.2777635875	-4.9811718186	-2.4815376055
C	6.0	1.6197704980	1.3912748640	2.0765078131	H	1.0	7.4958246633	-2.1986667768	-4.9404080071
C	6.0	2.2718811750	0.8661296431	3.3814340399	H	1.0	6.5369038446	-0.3782564635	-3.6145112683
C	6.0	0.1176470277	-3.3101437749	1.7635548484	H	1.0	2.6943591744	3.6900126089	2.1899224714
N	7.0	3.5669603801	-5.1047571706	-0.7014798022	H	1.0	3.9808858328	3.5078116202	1.0146241776
C	6.0	2.3538884339	-3.1132004586	-1.9724515377	H	1.0	1.0170851055	4.0407928480	0.3480730409
C	6.0	4.0200321114	-7.3982040702	-0.0456110744	H	1.0	2.3239237492	5.2341187232	0.2329323634
C	6.0	3.0957775522	-7.8255948713	-1.0552836511	H	1.0	2.2911721054	3.8353443125	-0.8596589899
C	6.0	1.7720794926	-2.0190314017	-2.5861931005	H	1.0	1.0308285093	0.6028681874	1.6068017488
C	6.0	2.6568122219	-5.5141072768	-1.6558038451	H	1.0	0.9329395716	2.2084469849	2.3070504867
N	7.0	0.2553381108	-1.0707614282	-4.2547460960	H	1.0	0.5683057566	-3.1450263817	-0.3504096461
C	6.0	0.8194142536	-2.1755537202	-3.6331605365	H	1.0	0.1085855754	-3.4511215069	3.9315408368
C	6.0	4.2128073915	-5.9949724801	0.0604779103	H	1.0	0.7707237881	-5.5870686329	-3.7101402133
C	6.0	1.0603265206	-4.5952085537	-3.3894541517	H	1.0	-0.2546318673	-3.6747128180	-4.7828999277
C	6.0	0.4746966411	-3.4987004088	-4.0086902591	H	1.0	2.0602278357	-1.0326922565	-2.2696210670
C	6.0	2.0101601858	-4.4349816053	-2.3635906213	H	1.0	4.9011628374	-5.5954326524	0.7893048552
C	6.0	2.4399692644	-6.8967968190	-1.8347808268	H	1.0	2.9070909024	-8.8757786993	-1.2057709534
C	6.0	-0.6521755909	-1.2135030169	-5.4081656204	H	1.0	1.7440108217	-7.2275880500	-2.5911912299
C	6.0	-2.1272283935	-1.4204725070	-4.9755414330	H	1.0	-0.5696337966	-0.3077868065	-6.0119560909
C	6.0	0.5940227724	0.3066116445	-3.8400062310	H	1.0	-0.3203233340	-2.0415699105	-6.0364391252
C	6.0	1.9056428635	0.8183204683	-4.4891040850	H	1.0	0.6699300369	0.3532889536	-2.7530652383
C	6.0	5.5399326582	-10.2348807644	1.9798893950	H	1.0	-0.2395542349	0.9499293374	-4.1292129062
C	6.0	3.9187935876	-10.5020026423	0.2285162557	H	1.0	2.7443208867	0.1863554479	-4.1987550667
N	7.0	3.2515189280	-11.2289608844	-0.4032208960	H	1.0	2.1139171344	1.8405683290	-4.1656375549
N	7.0	6.2087193869	-10.7433009783	2.7946182090	H	1.0	1.8206922138	0.8051507294	-5.5771473240

10 Anlagen

H	1.0	2.9478165721	0.0399747939	3.1633774724
H	1.0	1.5031209081	0.5116759282	4.0715978735
H	1.0	2.8401171750	1.6606293551	3.8683717037
H	1.0	-2.4709718826	-0.5660891600	-4.3901797479
H	1.0	-2.7733049503	-1.5264052343	-5.8502221043
H	1.0	-2.2191477583	-2.3153900621	-4.3596597375
H	1.0	5.4134465716	-7.7235426556	1.5287947462
H	1.0	6.5636888441	-5.8902668025	-4.1663047507
H	1.0	-3.0621681779	-4.0909226731	2.3419032263
H	1.0	-1.6996407156	-4.3090453028	3.4216585923
H	1.0	-3.0743028685	-1.6184716465	2.8014060274
H	1.0	-3.2384746477	-2.5302815269	4.3133692186
H	1.0	-1.6801829917	-1.8036220539	3.8719730859
H	1.0	-1.3405778567	-2.4643915839	-0.3146322132
H	1.0	-2.8950853295	-2.8156086087	0.4185100125
H	1.0	-0.9478103286	-4.9419145535	-0.6668000999
H	1.0	-2.4278043284	-4.4036798319	-1.4751814896
H	1.0	-2.5250492185	-5.2859353126	0.0615960524
H	1.0	8.8855575641	-2.8028556580	0.6239361393

mer-NiCMCN⁻ (high-spin), (B3LYP/3-21G*/SBKJC-ECP)

Es sind die Elementsymbole, die Kernladungszahlen sowie die x-, y- und z-Koordinaten (in Ångström) angegeben.

Ni	28.0	9.5621200495	8.9157120958	9.0894799617	C	6.0	7.1397292118	11.3194335681	4.5089181071
N	7.0	11.1656685301	8.0625959326	7.9007338678	C	6.0	5.7518744567	11.1989430758	5.1888918690
N	7.0	7.9296891360	9.6307420367	10.3426097699	C	6.0	14.4770446724	9.0181874370	2.8583292444
N	7.0	8.5619160742	5.1740215430	12.9146279818	C	6.0	14.7768370109	6.8835361929	3.9257941449
C	6.0	8.1183482100	8.0802645410	8.1365459473	N	7.0	15.3027999512	5.8378438021	3.9180359331
C	6.0	6.8028434727	10.8151032142	12.1404751492	N	7.0	14.7537615402	9.7306312734	1.9729648313
C	6.0	9.2914087789	5.5549178583	11.8021746997	C	6.0	14.1400170371	8.1485486335	3.9304580021
C	6.0	5.5585504456	10.3450850643	11.6250311511	C	6.0	13.2263756518	8.5689008920	4.8858227567
C	6.0	8.2428180535	7.2979227799	6.9941134553	C	6.0	14.6031124772	9.3260953425	14.9994775621
C	6.0	6.7315797387	9.1825076187	9.8392111128	C	6.0	14.6687198580	11.4617727503	13.8935495789
N	7.0	7.2707857497	5.9599442247	5.1928453005	N	7.0	15.1253096762	12.5383851299	13.8438188847
C	6.0	9.7596416541	7.1998179840	10.0236293030	N	7.0	15.0037566170	8.6423146448	15.8596212014
C	6.0	7.1202103825	6.7479363089	6.3233076362	C	6.0	14.1181957065	10.1583813323	13.9548458563
C	6.0	7.9600407653	10.4058278798	11.4280442334	C	6.0	13.1645014606	9.6618760028	13.0784955634
C	6.0	5.6966760036	7.8179722613	7.9928102015	C	6.0	6.4983660719	12.9744600716	15.2612990263
C	6.0	11.7405277538	8.5765804117	6.8136042466	C	6.0	4.6600262813	11.9458721621	14.1057031575
C	6.0	13.0796264381	6.5952856953	6.5004591929	N	7.0	3.5045679528	11.7669303260	14.0477438469
C	6.0	8.7395526881	3.8545845458	13.5509795349	N	7.0	6.8533194169	13.6427008856	16.1530979150
C	6.0	12.4807720277	6.0691995100	7.6288097959	C	6.0	6.0575834436	12.1635188436	14.1809009043
C	6.0	11.0344207522	5.1148885763	10.1505168808	C	6.0	6.9875453607	11.6440827297	13.2916038781
C	6.0	9.0466484140	6.7910953281	11.1450730545	H	1.0	4.6976148403	8.0168413012	8.3585138615
C	6.0	11.5021751860	6.8010821995	8.3406535026	H	1.0	4.9436089186	6.6659527329	6.3731708290
C	6.0	10.3182503371	4.7258372911	11.2699172597	H	1.0	9.2324032541	7.0909156411	6.6236823464
C	6.0	10.7790378334	6.3442471029	9.5072622059	H	1.0	11.8125161590	4.4557568073	9.7871933721
C	6.0	5.8327574857	7.0390409712	6.8557382648	H	1.0	10.5636419479	3.7883843336	11.7426164434
C	6.0	6.8208793260	8.3518218370	8.6572965269	H	1.0	8.2624814160	7.4332858580	11.5103628637
C	6.0	7.5394970493	6.0622741349	13.5088303463	H	1.0	12.7564486754	5.0812884636	7.9653115160
C	6.0	6.1664724300	5.9413001651	12.7997353268	H	1.0	8.9386013754	10.7241353883	11.7604820209
C	6.0	5.5339714157	9.5495239087	10.4982013337	H	1.0	4.6330298217	10.6101798274	12.1097106307
C	6.0	6.1223968589	5.3002107806	4.5455774814	H	1.0	4.5870674047	9.2008068695	10.1153818956
C	6.0	9.8758544673	3.8544617391	14.6059171785	H	1.0	7.7942653878	3.5856718693	14.0265392386
C	6.0	5.4284316588	6.2156013661	3.5030183841	H	1.0	7.8910889743	7.0937226495	13.4776389585
C	6.0	8.6032775118	5.6936297000	4.6097812114	H	1.0	7.4400329202	5.7912449687	14.5615996773
C	6.0	9.3349801511	4.5216769966	5.3127424951	H	1.0	6.4892385796	4.3961639995	4.0554595166
C	6.0	12.7162883206	7.8955560646	6.0403382640	H	1.0	5.4080834025	4.9803634025	5.3054650780
N	7.0	10.9162451221	9.9499847330	10.1701621166	H	1.0	6.1332502834	6.4924820318	2.7173220467
C	6.0	9.4639449282	10.5774406031	8.0301170427	H	1.0	4.5790592948	5.7034896274	3.0443719873
C	6.0	12.5243505847	10.2810897235	11.9586849718	H	1.0	5.0740953309	7.1292760319	3.9809232758
C	6.0	12.7327907755	11.6105303698	11.4836156793	H	1.0	9.2087187463	6.5989617725	4.6577241860
C	6.0	8.7086457673	10.8583692699	6.8989331381	H	1.0	8.4596212482	5.4620073243	3.5525033170
C	6.0	11.1128622361	11.2389522507	9.7070007034	H	1.0	11.4109111434	9.5674010331	6.5306192112
N	7.0	7.9813035147	12.3707107478	5.1190483436	H	1.0	13.8191273998	6.0163627117	5.9710893078
C	6.0	8.7566430694	12.1175431588	6.2389482747	H	1.0	11.0549013449	13.6191666121	8.2629410031
C	6.0	11.5849205200	9.5028469971	11.2373457698	H	1.0	9.7222526620	14.0681950672	6.2980647811
C	6.0	10.3970937464	12.8409142429	7.8970026135	H	1.0	8.0522645778	10.0893072589	6.5248611411
C	6.0	9.6307875531	13.1039368812	6.7721910585	H	1.0	11.3682125658	8.4864948080	11.5344669722
C	6.0	10.3338753213	11.5903894769	8.5427553610	H	1.0	13.4334445770	12.2626222006	11.9794201501
C	6.0	12.0359651476	12.0675919598	10.3828830629	H	1.0	12.1968780249	13.0749820367	10.0302396592
C	6.0	7.9276608888	13.7034578062	4.4895312468	H	1.0	6.9472033860	13.8119485777	4.0210087074
C	6.0	9.0405734922	13.8993063808	3.4274364666	H	1.0	7.9960361018	14.4728235178	5.2594412772

10 Anlagen

H	1.0	7.6625536699	10.3640294189	4.5535462866
H	1.0	7.0163787175	11.5694505607	3.4529097569
H	1.0	5.8667813276	10.9268349727	6.2376273828
H	1.0	5.1549182776	10.4289588027	4.6945552931
H	1.0	5.2162946707	12.1483022304	5.1303371103
H	1.0	9.4790780739	4.7448288768	6.3696079561
H	1.0	10.3126025190	4.3569736347	4.8547000917
H	1.0	8.7492782995	3.6042564694	5.2283058557
H	1.0	8.9464274488	13.1497183683	2.6400976877
H	1.0	8.9693956429	14.8909113904	2.9741361787
H	1.0	10.0240665331	13.7903376762	3.8847007678
H	1.0	5.4390363577	6.6073752410	13.2686531083
H	1.0	5.7957694971	4.9165573410	12.8645727763
H	1.0	6.2581529663	6.2103763841	11.7476201457
H	1.0	12.8310658606	9.5655816226	4.7277560177
H	1.0	12.8592781725	8.6401924842	13.2715883779
H	1.0	8.0165122486	11.9080947898	13.5065563954
H	1.0	10.8233345373	4.1313809975	14.1435463439
H	1.0	9.9793434746	2.8651606854	15.0580128878
H	1.0	9.6591729802	4.5758508721	15.3952285957
H	1.0	8.9321962658	3.1033310707	12.7837303189

10.9 Liste der Publikationen:

- **Zeitschriftenbeiträge:**

S. Triller, T. Dittmann, M. Bendig, J. Schnelle, T. Friedmann, J. Heck, *Donor-Acceptor Substituted 2-Phenylpyridines by Means of Reductive C,C–Cross Coupling Reaction*, *ChemistrySelect*, **2016**, *1*, 3468-3470.

S. Triller, J. Grimm, T. Friedmann, M. Bendig, N. Van Steerteghem, K. Clays, J. Heck, *Deprotonated 2-Phenylpyridines as Educts for Low-Temperature Cyclometalation Reactions with Donor-Acceptor Substituted 2-Phenylpyridines*,
Manuskript in Vorbereitung

- **Vorträge und Poster**

Cyclometallated 2-phenylpyridines as chromophores for nonlinear optics

Vortrag im Rahmen des Norddeutschen Doktorandenkolloquiums, **07.09.2015**.

Cyclometallierte 2-Phenylpyridine für die nichtlineare Optik (NLO)

Posterbeitrag im Rahmen des Norddeutschen Doktorandenkolloquiums, **11.09.2014**.

Donor- und Akzeptor-funktionalisierte 2,2'-Bipyridin- und 2-Phenylpyridinkomplexe als Chromophore für die nichtlineare Optik

Posterbeitrag im Rahmen des Norddeutschen Doktorandenkolloquiums, in Zusammenarbeit mit Marie Christin Wolff, **15.09.2016**.

10.10 Sicherheitsdaten verwendeter Chemikalien ^[248]

Bezeichnung	GHS-Piktogramme, Signalwort	H und P - Sätze
Acetonitril	  , Gefahr	H225, H302+H312+H332, H319, P210, P305+P351+P338, P403+P235
Ammoniumacetat	-	-
Ammoniumchlorid	 , Achtung	H302-H319 P305+P351+P338
N,N-Diethylanilin	   , Gefahr	H301+H311+H331, H373, H411, P273, P280, P302+P352, P304+P340
N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)anilin	 , Achtung	H302, H315, H319, H335, P261-P305+P351+P338
N-Bromsuccinimid	 , Achtung	H302, H315, H319, P302+P352, P305+P351+P338
2-Aminopyridin	  , Gefahr	H301+H311+H331, H411 P273, P280, P302+P352, P304+P340
2-Chlorpyridin	  , Gefahr	H301+H331-H310-H315-H319-H410 P273-P280-P302+P352-P304+P340- P305+P351+P338-P309+P310
2-Chlorpropan	   , Gefahr	H225-H332-312-H302-H290 P210-P233-P301+312-P303+P361+P353- P304+P340-P403+P235
2-Chlor-5-methylpyridin	 , Achtung	H302+H312-H315-H412 P273-P280
6-Brompyridin-3-Carbonsäure	 , Achtung	H302-H315-H319-H335 P261-P305+P351+P338
Bipyridin	 , Gefahr	H301+H311 P280-P301+P310+P330-P302+P352+P312

Bromwasser- stoffsäure (47 %)	  , Gefahr	H314, H335, P280, P301+P330+P331, P304+P340, P305+P351+P338
Petrolether	  , Gefahr	H224, H304, P210, P240, P301+P310, P331, P403+P235
Ethylacetat	  , Gefahr	H225, H319, H336, EUH066, P210, P240, P305+P351+P338
2-Ethoxyethanol	   , Ge- fahr	H226-H302-H331-H360FD P201-P210-P280-P304+P340+P310- P308+P313-P370+P378
Kieselgel	-	P260
Natriumsulfat	-	-
Hydroxybenz- aldehyd-N-phenyl hydrazon	  , Gefahr	H302-H318 P280-P305+P351+P338
Calciumhydrid	 , Gefahr	H260 P223-P231+P232-P370+P378-P422
Lithiumchlorid	 , Achtung	H302-H315-H319 P302+P352-P305+P351+P338
Natriumnitrit	   , Ge- fahr	H272, H301, H400, P273
Diethylether	  , Gefahr	H224, H302, H336, EUH019, EUH066, P210, P240, P403+P235
Natriumhydroxid	 , Gefahr	H290, H314, P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338
Kaliumhydroxid	  , Gefahr	H290-H302-H314 P280-P301+P330+P331-P305+P351+P338- P308+P310
Dichlormethan	 , Achtung	H 351, P281, P308+P313

Trichlormethan	  , Achtung	H351, H302 H373, H315, P302+P352, P314
Benzol-d6	   , Gefahr	H225, H304, H315, H319, H340, H350, H372, P201, P210, P233, P302+P352, P305+P351+P338, P314, P403+P235
n-Butyllithium	     , Gefahr	H225, H250, H260, H304, H314, H336, H361f, H373, H411, EUH014, P210, P23, P273, P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338
N,N-Dimethyl- formamid	   , Ge- fahr	H360D, H226, H332, H312, H319, P201, P302+P352, P305+P351+P338, P308+P313
Iod	   , Achtung	H312+H332-H315-H319-H335-H372- H400 P273-P302+P352-P305+P351+P338-P314 .
Iodbenzol	 , Achtung	H302, P301+P312+P330
Brombenzol	   , Ach- tung	H226-H315-H411 P273
Magnesium	 , Gefahr	H260-H250 P222-P223-P231+P232-P370+P378-P422
Mangan	 , Achtung	H228 P210-P240-P241-P280-370+378
Malonsäuredinitril	  , Gefahr	H300-H311-H331-H319-H317-H410 P273-P280-P304+P340-P305+P351+P338- P311
Natriumchlorid	-	-
Natrium	  , Gefahr	H260-H314 EUH014 P223-P231+P232-P280-P305+P351+P338-

		P370+P378-P422
Nickel(II)-bromid	, Gefahr	H317-H334-H341-H350i-H360D-H372-H410 P201-P261-P273-P280-P308+P313-P501
Kalium	, Gefahr	H260-H314 EUH014 P223-P231+P232-P280-P305+P351+P338-P370+P378-P422
Natriumcarbonat	, Achtung	H319, P260, P305+P351+P338
Trimethylborat	, Gefahr	H225, H312, P210, P302+P352
2,2,6,6-Tetraethylpiperidin	, Gefahr	H226-H301-H315-H319-H335, P261-P301+P310-P305+P351+P338
Tetrahydrofuran	, Gefahr	H225, H319, H335, EUH019, P210, P233, P243, P305+P351+P338
1,2-Dimethoxyethan	, Gefahr	H225, H332, H360FD, EUH019, P201, P210, P308+P313
Tris(acetylacetonato)Eisen(III)	, Achtung	H302-H319 P305+P351+P338
Tris(acetylacetonato)iridium(III)	, Achtung	H302-H312-H315-H319-H332-H335-H351 P261-P280-P305+P351+P338
Trifluoressigsäure	, Gefahr	H290-H331-H314-H412, EUH071 P260-P273-P280-P303+P361+P353-P305+P351+P338-P312
Silbertrifluoracetat	, Achtung	H315, H319, H335, H400 P273, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338
Silberhexafluorophosphat	, Gefahr	H314 P280-305+351+338-310

10 Anlagen

Silbertrifluormethansulfonat	 ,  , Achtung	H314-315-319-335 P305+351+338
p-Toluol-sulfonsäure	 , Achtung	H319, H315, H335, P305+P351+P338, P302+P352
Ethylenglycol	 , Achtung	H302
Bis(2-methoxyethyl)ether	  , Gefahr	H226-360FD, EUH019 P201-210-308+313
(S)-(+)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin	  , Achtung	H226-H315-H319-H335 P261-P305+P351+P338
Natriumhydrogencarbonat	-	-
Iridium(III)-chlorid-Hydrat	 , Achtung	H319, P262, P305+P351+P338
Rhodium(III)-chlorid-Hydrat	  , Gefahr	H302-H318 P260-P280-P305+P351+P338-P313
Salzsäure (37 %)	  , Gefahr	H314, H335, H290, P280, P301+P330+P331, P305+P351+P338
Pyridin	  , Gefahr	H225-H332-H302-H312-H319-H315 P210-P280-P305+P351+P338
Toluol	   , Gefahr	H225, H304, H315, H336, H361d, H373, P210, P240, P301+P310, P331, P302+P352, P403+P235
Methanol	   , Gefahr	H225, H301+H311+H331, H370, P210, P280, P302+P352, P403+P235
Ethanol	 , Gefahr	H225, P210
n-Hexan	    , Gefahr	H225, H304, H361f, H373, H315, H336, H411,

		P210, P240, P273, P301+P310, P331, P302+P352, P403+P235
Pyrrolidin	 Gefahr	H225-H332-H302-H314 P210-P233-P280-P301+P330+P331- P305+P351+P338-P309+P310
Glycerin	-	-
Natriumthiosulfat	-	-

verwendete CMR-Stoffe ^[249]

Bezeichnung	CAS - Nummer	Einstufung nach GHS-Verordnung 1272/2008	Menge
n-Hexan	110-54-3	R _F (2)	200 mL
Dichlormethan	75-09-2	K (2)	> 10 L
Trichlormethan	67-66-3	K (1B), M (2), R _E (2)	5 L
Toluol	108-88-3	R _E (2)	1 L
1,2-Dimethoxyethan,	110-71-4	R _E (1B), R _F (1B)	54 mL
Benzol	71-43-2	K (1A), M (1B)	2 mL
N,N-Dimethylformamid	68-12-2	R _E (1B)	500 mL
Nickel(II)-bromid	13462-88-9	K (1A), M (2), R _F (1B)	10 g

Literaturverzeichnis

- [1] Cisco Systems, Inc., *Cisco Visual Networking Index: Global Mobile Data Traffic Forecast Update, 2014-2019*, Cisco Systems, Inc. San Jose, CA, 2015.
- [2] Y. Javed, A. Baig, M. Maqbool, *EURASIP Journal on Wireless Communications*, 2015, 2015, Article:9.
- [3] F. Sprenger, C. Engemann, *Internet der Dinge Über smarte Objekte, intelligente Umgebungen und die technische Durchdringung der Welt*, 1. Auflage, transcript Verlag Bielefeld, 2015.
- [4] I. Bertschek, C. S. Yoo, F. Rasel, F. Smuda, *Impulsstudie "Die Netzneutralitätsdebatte*

im internationalen Vergleich", Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, **Oktober 2013**.

- [5] A. G. Bell, *Nature*, **1880**, 22, 500-503.
- [6] M. J. Buckler, C. M. Miller, *The Bell system technical journal*, **1978**, 57, 1759-1769.
- [7] J. Hecht, *New Scientist*, **1986**, 109, 53-56.
- [8] R. Cailliau, *journal of universal computer science*, **1995**, 1, 221-231.
- [9] N. S. Bergano, *Journal of lightwave technology*, **2005**, 23, 4125-4139.
- [10] M. Werner, *Nachrichtentechnik*, 7. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag | Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, **2010**.
- [11] M. Wasfi, *International Journal of Communication Networks and Information Security*, **2009**, 1, 42-47.
- [12] H. Venghaus, N. Grote, *Fibre Optic Communication Key Devices*, 1 st. edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2012**.
- [13] M. C. Stowe, M. J. Thorpe, A. Pe'er, J. Ye, J. E. Stalnaker, V. Gerginov, S. A. Diddams, *Advances in atomic, molecular and optical physics*, **2008**, 55, 1-60.
- [14] E. Temprana, E. Myslivets, B.P.-P. Kuo, L. Liu, V. Ataie, N. Alic, S. Radic, *science*, **2015**, 348, 1443-1448.
- [15] D. J. Richardson, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **2016**, 374, 20140441.
- [16] D. Bimberg, *electronics letters*, **2014**, 50, 54.
- [17] D. Meschede, *Optik, Licht und Laser*, 2. Auflage, Springer Fachmedien Wiesbaden, **2005**.
- [18] J. C. Maxwell, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, **1865**, 155, 459-512.
- [19] M. Burrese, D. van Oosten, T. Kampfrath, H. Schoenmaker, R. Heideman, A. Leinse, L. Kuipers, *science*, **2009**, 326, 550-553.
- [20] H. A. Lorentz, *Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences (KNAW)*, **1905**, 7, 438-453.
- [21] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, 25. Auflage, Springer-Verlag GmbH Berlin Heidelberg, **2015**.
- [22] T. Fließbach, *Elektrodynamik*, 6. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2012**.
- [23] P. Hertel, *Theoretische Physik*, 1. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2007**.
- [24] P. A. Tipler, G. Mosca, J. Wagner, *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*, 7. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2015**.
- [25] W. Nie, *Adv. Mater*, **1993**, 5, 520-545.
- [26] K. Miyamoto, *Plasma Physics for Controlled Fusion*, 2nd. edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2016**.
- [27] A. Tuer, S. Krouglov, R. Cisek, D. Tokarz, V. Barzda, *J. Comput. Chem*, **2011**, 32, 1128-1134.
- [28] M. G. Papadopoulos, A. J. Sadlej, J. Leszczynski, *Non-Linear Optical Properties of Matter From Molecules to Condensed Phases*, Volume 1, Springer Science+Business Media B.V. Dordrecht, Netherlands, **2006**.
- [29] F. Pockels, *Abhandlungen der Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, **1893**, 39, 1-204.
- [30] G. A. Reider, *Photonik, Eine Einführung in die Grundlagen*, 3. Auflage, Springer

- Wien Heidelberg New York Dordrecht London, **2012**.
- [31] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3 rd. edition, Academic Press, **2008**.
- [32] S. S. Bulanov, T. Z. Esirkepov, A. G. R. Thomas, J. K. Koga, S. V. Bulanov, *Phys. Rev. Lett*, **2010**, *105*, 220407.
- [33] S. Yefet, A. Pe'er, *Appl. Sci*, **2013**, *3*, 694-724.
- [34] Y. H. Lee, A. Chavez-Pirson, S. W. Koch, H. M. Gibbs, S. H. Park, J. Morhange, A. Jeffery, N. Peyghambarian, *Phys. Rev. Lett*, **1986**, *57*, 2446-2449.
- [35] V. Lucarini, J. J. Saarinen, K.-E. Peiponen, E. M. Vartiainen, *Kramers–Kronig Relations in Optical Materials Research*, 1 st. edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2005**.
- [36] C. Li, *Nonlinear Optics Principles and Applications*, 1 st. edition, Shanghai Jiao Tong University Press, Shanghai and Springer Nature Singapore, **2017**.
- [37] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett*, **1961**, *7*, 118-119.
- [38] H. Boysen, F. Altorfer, *Acta Cryst*, **1994**, *B50*, 405-414.
- [39] J. B. Khurgin, *J. Opt. Soc. Am. B*, **2016**, *33*, C1-C9.
- [40] Z. Lin, Z. Wang, C. Chen M.-H. Lee, *J. Chem. Phys*, **2003**, *118*, 2349-2356.
- [41] J. Lin, M.-H. Lee, Z.-P. Liu, C. Chen, C. J. Pickard, *Phys. Rev. B*, **1999**, *60*, 13380-13389.
- [42] D. Clavier, M. Prakasam, A. Largeteau, J. J. Boy, B. Hehlen, M. Cambon, P. Hermet, J. Haines, O. Cambon, *CrystEngComm*, **2016**, *18*, 2500-2508.
- [43] T. Tyborski, S. Kalusniak, S. Sadofev, F. Henneberger, M. Woerner, T. Elsaesser, *Phys. Rev. Lett*, **2015**, *115*, 147401-1-5.
- [44] M. Kauranen, A. V. Zayats, *nature photonics*, **2012**, *6*, 737-748.
- [45] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys*, **1977**, *66*, 2664-2668.
- [46] M. C. Zerner, *Reviews in Computational Chemistry II*, 1 st. edition, John Wiley & Sons, Inc, New York, NY, **1991**.
- [47] B. Traber, J. J. Wolff, F. Rominger, T. Oeser, R. Gleiter, M. Goebel, R. Wortmann, *Chem. Eur. J*, **2004**, *10*, 1227-1238.
- [48] B. J. Coe, *Chem. Eur. J*, **1999**, *5*, 2464- 2471.
- [49] F. Meyers, S. R. Marder, B. M. Pierce, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc*, **1994**, *116*, 10703-10714.
- [50] M. Barzoukas, D. Josse, P. Fremaux, J. Zyss, J. F. Nicoud, J. O. Morley, *J. Opt. Soc. Am. B*, **1987**, *4*, 977-986.
- [51] J. L. Oudar, *J. Chem. Phys*, **1977**, *67*, 446-457.
- [52] J. Zyss, I. Ledoux, E. Toupet, *Chem. Phys*, **1991**, *150*, 125-135.
- [53] Y. Shi, D. Frattarelli, N. Watanabe, A. Facchetti, E. Cariati, S. Righetto, E. Tordin, C. Zuccaccia, A. Macchioni, S. L. Wegener, C. L. Stern, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc*, **2015**, *137*, 12521-12538.
- [54] L. T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Stiegman, G. Rikken, C. W. Spangler, *J. Phys. Chem*, **1991**, *95*, 10643-10652.
- [55] J. O. Morley, V. J. Docherty, D. Pugh, *J. chem. soc. perkin trans. II*, **1987**, *1987*, 1351-1355.
- [56] M. Jazbinsek, L. Mutter, P. Günter, *IEEE journal of selected topics in quantum*

electronics, **2008**, *14*, 1298-1311.

- [57] P. Günter, *Nonlinear Optical Effects and Materials*, 1 st. edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2000**.
- [58] N. J. Long, *Angew. Chem*, **1995**, *107*, 520-545.
- [59] J. Heck, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, *Coord. Chem. Rev*, **2001**, *190-192*, 1217-1254.
- [60] B. J. Coe, S. Houbrechts, I. Asselberghs, A. Persoons, *Angew. Chem*, **1999**, *111*, 377-380.
- [61] U. Behrens, H. Brussaard, U. Hagenau, J. Heck, E. Hendrickx, I. Kornich, I. G. M. van der Linden, A. Persoons, A. L. Spek, N. Veldman, B. Voss, H. Wong, *Chem. Eur. J*, **1996**, *2*, 98-103.
- [62] S. Houbrechts, Koen Clays, A. Persoons, V. Cadierno, M. P. Gamasa, J. Gimeno, *Organometallics*, **1996**, *15*, 5266-5268.
- [63] D. R. Kanis, P. G. Lacroix, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J Am. Chem. Soc*, **1994**, *116*, 10089-10102.
- [64] E. A. Ziemann, J. B. Mietner, M. Deffner, N. Van Steerteghem, K. Clays, C. Herrmann, J. Heck, *Eur. J. Inorg. Chem*, **2015**, *2015*, 4244-4253.
- [65] M. M. Ayhan, A. Singh, C. Hirel, A. Gul Gurek, V. Ahsen, E. Jeanneau, I. Ledoux-Rak, J. Zyss, C. Andraud, Y. Bretonniere, *J. Am. Chem. Soc*, **2012**, *134*, 3655-3658.
- [66] F. Würthner, S. Yao, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2000**, *39*, 1978-1981.
- [67] H. Sakaguchi, H. Nakamura, T. Nagamura, T. Ogawa, T. Matsuo, *Chem. Lett*, **1989**, *18*, 1715-1718.
- [68] H. Le Bozec, T. Renouard, M. Bourgault, C. Dhenaut, S. Brasselet, I. Ledoux, J. Zyss, *Synth. Met*, **2001**, *124*, 185-189.
- [69] K. Ono, M. Joho, K. Saito, M. Tomura, Y. Matsushita, S. Naka, H. I. Okada, H. Onnagawa, *Eur. J. Inorg. Chem*, **2006**, *2006*, 3676-3683.
- [70] X. Yang, D. Neher, D. Hertel, T. Daubler, *Adv. Mater*, **2004**, *16*, 161-166.
- [71] C. Dragonetti, S. Righetto, D. Roberto, R. Ugo, A. Valore, S. Fantacci, A. Sgamellotti, F. De Angelis, *Chem. Commun*, **2007**, *40*, 4116-4118.
- [72] O. Maury, L. Viau, K. Senechal, B. Corre, J. P. Guegan, T. Renouard, I. Ledoux, J. Zyss, H. Le Bozec, *Chem. Eur. J*, **2004**, *10*, 4454-4466.
- [73] H. Le Bozec, V. Guerschais, *Molecular Organometallic Materials for Optics*, 1st. edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2010**.
- [74] O.- P. Kwon, B. Ruiz, A. Choubey, L. Mutter, A. Schneider, M. Jazbinsek, V. Gramlich, P. Günter, *Chem. Mater*, **2006**, *18*, 4049-4054.
- [75] K. L. Kott, Craig M. Whitaker, Robert J. McMahon, *Chem. Mater*, **1995**, *7*, 426-439.
- [76] S. R. Marder, J. W. Perry, B. G. Tiemann, R. E. Marsh, W. P. Schaefer, *Chem. Mater*, **1990**, *2*, 685-690.
- [77] F. Averseng, C. Lepetit, P. G. Lacroix, J. P. Tuchagues, *Chem. Mater*, **2000**, *12*, 2225-2229.
- [78] C. Train, T. Nuida, R. Gheorghe, M. Gruselle, S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc*, **2009**, *131*, 16838-16843.
- [79] E. Cariati, R. Ugo, G. Santoro, E. Tordin, L. Sorace, A. Caneschi, A. Sironi, P. Macchi, N. Casati, *Inorg. Chem*, **2010**, *49*, 10894-10901.

- [80] D. Pinkowicz, R. Podgajny, W. Nitek, M. Rams, A. M. Majcher, T. Nuida, S. Ohkoshi, B. Sieklucka, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 21-31.
- [81] J. - J. Wang, Z.-J. Zhou, H.-M. He, D. Wu, Y. Li, Z.-R. Li, H.-X. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 13656-13666.
- [82] J. Zyss, I. Ledoux, S. Volkov, V. Chernyak, S. Mukamel, G. P. Bartholomew, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 11956-11962.
- [83] M. Werner, *Dipolar gestapelte Sandwich-Komplexe als potenzielle NLO-Chromophore*, Dissertation, Universität Hamburg, **2009**.
- [84] S. Di Bella, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5842-5849.
- [85] Z. Sainudeen, P. C. Ray, *International Journal of Quantum Chemistry*, **2005**, *105*, 348-358.
- [86] M. Büchert, T. Steenbock, C. Lukaschek, M. C. Wolff, C. Herrmann, J. Heck, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 14351-14361.
- [87] Y. V. Pereverzev, O. V. Prezhdo, L. R. Dalton, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *373*, 207-212.
- [88] Z. Csok, P. Szuroczki, L. Kollár, H. M. Ngo, I. Ledoux-Rak, N. A. M. S. Caturello, R. Q. Albuquerque, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 12608-12615.
- [89] M. Ronchi, M. Pizzotti, A. O. Biroli, S. Righetto, R. Ugo, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 2745-2760.
- [90] H. Ma, B. Chen, T. Sassa, L. R. Dalton, A. K. - Y. Jen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 986-987.
- [91] Y. Wang, K. Liu, *Chin. J. Chem. Phys.*, **2011**, *24*, 444-450.
- [92] J. Holtmann, E. Walczuk, M. Dede, C. Wittenburg, J. Heck, G. Archetti, R. Wortmann, H.-G. Kuball, Y. H. Wang, K. Liu, Y. Luo, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 14751-14761.
- [93] I. Aramburu, J. Ortega, C. L. Folcia, J. Etxebarría, *Appl. Phys. B*, **2014**, *116*, 211-233.
- [94] S. V. Rao, P. T. Anusha, T. S. Prashant, D. Swain, S. P. Tewari, *Materials Sciences and Applications*, **2011**, *2*, 299-306.
- [95] J. J. Rodrigues Jr, C. H. T. P. Silva, S. C. Zilio, L. Misoguti, C. R. Mendonça, *Optical Materials*, **2002**, *20*, 153-157.
- [96] T. Manaka, M. Iwamoto, *Light: Science & Applications*, **2016**, *5*, e16040.
- [97] J. Price, Y. Q. An, P. S. Lysaght, G. Bersuker, M. C. Downer, *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, *95*, 052906-1-3.
- [98] J. Zyss, *Nonl. Opt. Quant. Opt.*, **2012**, *43*, 97-131.
- [99] G. Olbrechts, R. Strobbe, K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.*, **1998**, *69*, 2233-2241.
- [100] J. Campo, F. Desmet, W. Wenseleers, E. Goovaerts, *optics express*, **2009**, *17*, 4587-4604.
- [101] I. Freitag, D. Golla, S. Knoke, W. Schöne, H. Zellmer, A. Tünnermann, H. Welling, *Optics Letters*, **1995**, *20*, 462-464.
- [102] K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.*, **1994**, *65*, 2190-2194.
- [103] A. F. J. Levi, *Applied Quantum Mechanics*, second edition, Cambridge University Press Cambridge, New York, Melbourne, Madrid, Cape Town, Singapore, São Paulo, **2006**.
- [104] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*,

Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.

- [105] T. Tsuneda, *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*, 1 st. edition, Springer Tokyo Heidelberg New York Dordrecht London, 2014.
- [106] M. O. Steinhauser, *Quantenmechanik für Naturwissenschaftler*, 1. Auflage, Springer-Verlag GmbH Deutschland, 2017.
- [107] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **1965**, *140*, A1133-A1138.
- [108] P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1999**, *50*, 221-249.
- [109] M. J. G. Peach, E. I. Tellgren, P. Salek, T. Helgaker, D. J. Tozer, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 11930-11935.
- [110] C. Adamo, V. Barone, *J. chem. phys.*, **1999**, *110*, 6158-6170.
- [111] A. D. Becke, *J. chem. phys.*, **1993**, *98*, 5648-5652.
- [112] E. Gross, E. Runge, *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, *52*, 997-1000.
- [113] P. Elliott, K. Burke, F. Furche, *Reviews in Computational Chemistry*, **2009**, *26*, 91-165.
- [114] K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, *Reviews in Computational Chemistry II*, 1 st. edition, VCH, New York, 1991.
- [115] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 4899-4907.
- [116] J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *J. chem. phys.*, **1967**, *47*, 2026-2033.
- [117] M. J. S. Dewar; E. G. Zoebisch, E. F. Healy; J. J. P. Stewart, *J. am. chem. soc.*, **1985**, *107*, 3902-3909.
- [118] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **1989**, *10*, 209-220.
- [119] W. Li, C. Chen, D. Zhao, S. Li, *Int. J. Quantum Chem.*, **2015**, *115*, 641-646.
- [120] M. C. Zerner, W. M. F. Fabian, R. Dworczak, D. W. Kieslinger, G. Kroner, H. Junek, M. E. Lippitsch, *Int. J. Quantum Chem.*, **2000**, *79*, 253-266.
- [121] J. D. Da Motta Neto, M. C. Zerner, *Int. J. Quantum Chem.*, **2001**, *81*, 187-201.
- [122] W. Li, C. Chen, D. Zhao, S. Li, *American Journal of Applied Sciences*, **2012**, *9*, 152-157.
- [123] M. Büchert, *Synthese und Charakterisierung dendritisch strukturierter Chromophore mit nichtlinear optischen Eigenschaften*, Dissertation, Universität Hamburg, 2012.
- [124] Y. Liao, K. A. Firestone, S. Bhattacharjee, J. Luo, M. Haller, S. Hau, C. A. Anderson, D. Lao, B. E. Eichinger, B. H. Robinson, P. J. Reid, A. K.-Y. Jen, L. R. Dalton, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 5434-5438.
- [125] A. B. Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 7377-7387.
- [126] N. Tian, D. Lenkeit, S. Pelz, L. H. Fischer, D. Escudero, R. Schiewek, D. Klink, O. J. Schmitz, L. González, M. Schäferling, E. Holder, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, *2010*, 4875-4885.
- [127] S. K. Seth, S. Mandal, K. Srikanth, P. Purkayastha, P. Gupta, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, *2017*, 873-880.
- [128] T. Kubelkaa, L. Slavetinskaa, V. Eignera, M. Hocek, *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, *11*, 4702-4718.
- [129] G. Liaptsis, D. Hertel, K. Meerholz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 9563-9567.
- [130] A. Beeby, S. Bettington, I. D. W. Samuel, Z. Wang, *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 80-83.

- [131] Z. Liu, I. Romero-Caneloon, A. Habtemariam, G. J. Clarkson, P. J. Sadler, *Organometallics*, **2014**, *33*, 5324-5333.
- [132] S. B. Singh, *Green Chemistry & Technology Letters*, **2016**, *2*, 206-210.
- [133] K. Dedeian, P. I. Djurovich, F. O. Garces, G. Carlson, R. J. Watts, *Inorg. chem*, **1991**, *30*, 1685-1687.
- [134] V. V. Grushin, N. Herron, D. D. LeCloux, W. J. Marshall, V. A. Petrov Y. Wang, *Chem. Commun*, **2001**, *2001*, 1494-1495.
- [135] K. A. McGee, K. R. Mann, *Inorg. Chem*, **2007**, *46*, 7800-7809.
- [136] K. Saito, N. Matsusue, H. Kanno, Y. Hamada, H. Takahashi, T. Matsumura, *Japanese Journal of Applied Physics*, **2004**, *43*, 2733-2734.
- [137] A. de la Hoz, A. Díaz-Ortiz A. Moreno, *Chem. Soc. Rev*, **2005**, *34*, 164-178.
- [138] S. Jung, Y. Kang, H.-S. Kim, Y.-H. Kim, C.-L. Lee, J.-J. Kim, S.-K. Lee, S.-K. Kwon, *Eur. J. Inorg. Chem*, **2004**, *2004*, 3415-3423.
- [139] N. Miyaura, *Advances in Metal-Organic Chemistry*, **1998**, *6*, 187-243.
- [140] R. Jana, T. P. Pathak, M. S. Sigman, *Chem. Rev*, **2011**, *111*, 1417-1492.
- [141] S.-Y. Yao, Y.-L. Ou, B.-H. Ye, *Inorg. Chem*, **2016**, *55*, 6018-6026.
- [142] A. Werner, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1911**, *44*, 1887-1898.
- [143] F. Bigi, G. Bocelli, R. Maggi, G. Sartori, *J. Org. Chem*, **1999**, *64*, 5004-5009.
- [144] R. Cano, D. J. Ramon, M. Yus, *J. Org. Chem*, **2011**, *76*, 654-660.
- [145] D. Guo, H. Huang, J. Xu, H. Jiang, H. Liu, *Org. Lett*, **2008**, *10*, 4513-4516.
- [146] P. Stanetty, H. Koller, M. Mihovilovic, *J. Org. Chem*, **1992**, *57*, 6833-6837.
- [147] E. Baston, R. Maggi, K. Friedrich, M. Schlosser, *Eur. J. Org. Chem*, **2001**, *2001*, 3985-3989.
- [148] S. Wagaw, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc*, **1997**, *119*, 8451-8458.
- [149] N. Sakai, T. Moriya, Takeo Konakahara, *J. Org. Chem*, **2007**, *72*, 5920-5922.
- [150] B. Galabov, D. Nalbantova, P. von R. Schleyer, H. F. Schaefer III, *Acc. Chem. Res*, **2016**, *49*, 1191-1199.
- [151] V. Paul, A. Sudalai, T. Daniel, K.V. Srinivasan, *Tetrahedron Letters*, **1994**, *35*, 7055-7056.
- [152] M. C. Carreio, J. L. G. Ruano, S. M. A. Toledo, A. Urbano, *J. Org. Chem*, **1995**, *60*, 5328-5331.
- [153] B. Das, K. Venkateswarlu, A. Majhi, V. Sridaiah, K. R. Reddy, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2007**, *267*, 30-33.
- [154] K. Tanemura, T. Suzuki, Y. Nishida, K. Satsumabayashia T. Horaguchib, *Chem. Commun*, **2004**, *2004*, 470-471.
- [155] H. Takalo, J. Kankare, E. Hänninen, *Acta Chem. Scand*, **1988**, *B42*, 448-454.
- [156] J. V. McCullagh, K. A. Daggett, *Journal of Chemical Education*, **2007**, *84*, 1799-1802.
- [157] E. Profft, H. Richter, *Journal für Praktische Chemie*, **1959**, *9*, 164-172.
- [158] J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc*, **1957**, *79*, 2942-2948.
- [159] L. C. Craig, *J. Am. Chem. Soc*, **1934**, *56*, 231-232.
- [160] L. I. Smith, J. Nichols, *J. Org. Chem*, **1941**, *6*, 489-506.
- [161] M. van den Heuvel, T. A. van den Berg, R. M. Kellogg, C. T. Choma, B. L. Feringa, *J. Org. Chem*, **2004**, *69*, 250-262.
- [162] X. Wang, P. Rabbat, P. O. Shea, R. Tillyer, E. J. J. Grabowski, P. J. Reider,

- Tetrahedron Lett*, **2000**, *41*, 4335-4338.
- [163] D. I. Cai, D. L. Hughes, T. R. Verhoeven, *Tetrahedron Lett*, **1996**, *37*, 2537-2540.
- [164] W. F. Bailey, J. J. Patricia, *J. Org. Chem*, **1988**, *352*, 1-46.
- [165] J. Juillard, *Pure & Appl. Chem*, **1977**, *49*, 885-892.
- [166] P. H. Bernardo, T. Sivaraman, K.-F. Wan, J. Xu, J. Krishnamoorthy, C. M. Song, L. Tian, J. S. F. Chin, D. S. W. Lim, H. Y. K. Mok, V. C. Yu, J. C. Tong, C. L. L. Chai, *Pure Appl. Chem*, **2011**, *83*, 723-731.
- [167] G. Fraenkel, J. C. Cooper, *Tetrahedron Lett*, **1968**, *9*, 1825-1830.
- [168] L. Herde, J. C. Lambert, C. V. Senoff, M. A. Cushing, *Inorg. Synth*, **2007**, *15*, 18-20.
- [169] K. Schwetlick, *Organikum*, 21. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [170] P. Balczewski, A. Bodzioch, E. Rozycka-Sokolowska, B. Marciniak, P. Uznanski, *Chem. Eur. J*, **2010**, *16*, 2392-2400.
- [171] N. Otto, T. Opatz, *Beilstein J. Org. Chem*, **2012**, *8*, 1105-1111.
- [172] M. K. Agrawal, S. Adimurthy, P. K. Ghosh, *Synthetic Communications*, **2012**, *42*, 2931-2936.
- [173] M. B. Deshmukh, S. S. Patil, S. D. Jadhav, P. B. Pawar, *Synthetic Communications*, **2012**, *42*, 1177-1183.
- [174] O. Doebner, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1902**, *35*, 1136-1147.
- [175] U. V. Mentzel, D. Tanner, J. E. Tønder, *J. Org. Chem*, **2006**, *71*, 5807-5810.
- [176] J. C. W. Evans, C. F. H. Allen, *Org. Syn*, **1938**, *18*, 70.
- [177] I. Figuerola-Ferretti, J. Roderick McCroriec, *Journal of Empirical Finance*, **2016**, *38*, 717-738.
- [178] M. Tamura, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc*, **1971**, *93*, 1487-1489.
- [179] H. Kido, K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1980**, *53*, 424-428.
- [180] A. Fürstner, A. Leitner, M. Méndez, H. Krause, *J. Am. Chem. Soc*, **2002**, *124*, 13856-13863.
- [181] A. Fürstner, R. Martin, H. Krause, G. Seidel, R. Goddard, C. W. Lehmann, *J. am. chem. soc*, **2008**, *130*, 8773-8787.
- [182] J. Kleimark, A. Hedström, P.-F. Larsson, C. Johansson, P.-O. Norrby, *ChemCatChem*, **2009**, *1*, 152-161.
- [183] F. E. Zhurkin, M. D. Wodrich, X. Hu, *Organometallics*, **2017**, *36*, 499-501.
- [184] R. S. Smith, J. K. Kochi, *J. Org. Chem*, **1976**, *41*, 502-509.
- [185] W. Wu, Q. Teng, Y.-Y. Chua, H. V. Huynh, H. A. Duong, *Organometallics*, **2017**, *36*, 2293-2297.
- [186] H. J. S. Winkler, H. Winkler, *J. Am. Chem. Soc*, **1966**, *88*, 964-969.
- [187] C. Gosmini, S. Lasry, J.-Y. Nedelec, J. Perichon, *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 1289-1298.
- [188] C. Gosmini, C. Bassene-Ernst, M. Durandetti, *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 6141-6146.
- [189] M. Chemli, A. H. Said, J.-L. Fave, C. Barthou, M. Majdoub, *Journal of Applied Polymer Science*, **2012**, *125*, 3913-3919.
- [190] S. Triller, T. Dittmann, M. Bendig, J. Schnelle, T. Friedmann, J. Heck, *ChemistrySelect*, **2016**, *1*, 3468-3470.
- [191] A. Herbst, H.-J. Wygoda, *Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzd*, **2006**, *58*, 79-85.
- [192] K. A. Nguyen, J. E. Rogers, J. E. Slagle, P. N. Day, R. Kannan, L.-S. Tan, P. A. Fleitz, R. Pachter, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 13172-13182.

- [193] L. Antonov, D. Nedeltcheva, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, *29*, 217-227.
- [194] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd. Edition, Springer Science+Business Media, LLC, New York, **2006**.
- [195] C. Zhao, R. M. Parrish, M. D. Smith, P. J. Pellechia, C. D. Sherrill, K. D. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 14306-14309.
- [196] E. C. Lee, B. H. Hong, J. Y. Lee, J. C. Kim, D. Kim, Y. Kim, P. Tarakeshwar, K. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 4530-4537.
- [197] S. K. Armstrong, S. Clunas, *Synthesis*, **2000**, *2000*, 281-288.
- [198] T. Friedman, *Dendritisch verknüpfte donor-akzeptor-substituierte 2-Phenylpyridine als Chromophore für die nichtlineare Optik*, Bachelorarbeit, Universität Hamburg, **2016**.
- [199] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics*, **2010**, *29*, 2176-2179.
- [200] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 334-338.
- [201] M. A. Bennett, S. K. Bhargava, M. Ke, A. C. Willis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, *1*, 3537-3545.
- [202] A. Krasovskiy, V. Krasovskaya, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 2958-2961.
- [203] A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 3396-3399.
- [204] R. Neufeld, D. Stalke, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 12624-12628.
- [205] B. E. Love, E.- G. Jones, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 3755-3756.
- [206] S. K. Bharti, R. Roy, *Trends in Analytical Chemistry*, **2012**, *35*, 5-26.
- [207] C. Reichardt, *Angew. Chem.*, **1979**, *91*, 119-131.
- [208] J. Sun, Y. Dong, L. Cao, X. Wang, S. Wang, Y. Hu, *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 8932-8934.
- [209] R. F. Beeston, W. S. Aldridge, J. A. Treadway, M. C. Fitzgerald, B. A. DeGraff, S. E. Stitzel, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4368-4379.
- [210] D. E. Freed, *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 1745021-1-10.
- [211] D. L. Cedenio, M. A. Jones, J. A. Friesen, M. W. Wirtz, L. A. Rios, G. T. Ocampo, *J. Sci. Educ. Technol.*, **2010**, *19*, 434-437.
- [212] A. - R. Allouche, *Journal of Computational Chemistry*, **2011**, *32*, 174-182.
- [213] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, **1993**, *14*, 1347-1363.
- [214] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1971**, *54*, 724-728.
- [215] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 939-947.
- [216] K. Hasan, A. K. Bansal, I. D. W. Samuel, C. Roldán-Carmona, H. J. Bolink, E. Zysman-Colman, *Scientific Reports*, **2015**, *5:12325*, 1-16.
- [217] A. Karakas, M. Karakaya, M. Taser, Y. Ceylan, A. Gozutok, A. K. Arof, Y. El Kouari, B. Sahraoui, *Chem. Phys. Lett.*, **2016**, *648*, 47-52.
- [218] N. E. Schultz, Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 11127-11143.
- [219] D. Nie, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang, *Journal of Molecular Structure THEOCHEM*, **2008**, *861*, 97-102.
- [220] R. Sure, J. G. Brandenburg, S. Grimme, *ChemistryOpen*, **2016**, *5*, 94-109.

- [221] W. J. Stevens, M. Rauss, H. Basch, P. G. Jasien, *Can. J. Chem*, **1992**, *70*, 612-630.
- [222] D. Feller, *Journal of Computational Chemistry*, **1996**, *17*, 1571-1586.
- [223] K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model*, **2007**, *47*, 1045-1052.
- [224] J. Bertran, I. G. Csizmadia, *New Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions*, 1 st. edition, Kluwer Academic Publishers Dordrecht, Boston, London, **1989**.
- [225] A. D. Laurent, D. Jacquemin, *International Journal of Quantum Chemistry*, **2013**, *113*, 2019-2039.
- [226] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1993**, *0*, 799-805.
- [227] A. E. Ozel, S. Celik, S. Akyuz, *Asian Journal of Chemistry*, **2015**, *27*, 1932-1934.
- [228] S. Lu, *J Comput Chem*, **2011**, *32*, 730-736.
- [229] R. Peverati, D. G. Truhlar, *Phil. Trans. R. Soc*, **2017**, *A 372*, 20120476.
- [230] D. Rappoport, F. Furche, *J. Chem. Phys*, **2010**, *133*, 134105 1-11.
- [231] L. N. Becka, W. J. Cruickshank, *Acta Cryst*, **1961**, *14*, 1092-1092.
- [232] T. Verbiest, K. Clays, V. Rodriguez, *Second-Order Nonlinear Optical Characterization Techniques*, 1 st. edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2009**.
- [233] G. Y. Zheng, D. P. Rillema, J. DePriest, C. Woods, *Inorg. Chem*, **1998**, *37*, 3588-3592.
- [234] T. Touma, M. Kobayashi, H. Nakai, *Theor Chem Acc*, **2011**, *130*, 701-709.
- [235] M. Nakano, T. Nitta, K. Yamaguchi, B. Champagne, E. Botek, *J. Phys. Chem*, **2004**, *108*, 4105-4111.
- [236] B. Jiang, Z.-G. Huang, K.-J. Cheng, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2006**, *17*, 942-951.
- [237] A. Kamal, N. Markandeya, N. Shankaraiah, C. R. Reddy, S. Prabhakar, C. S. Reddy, M. N. Eberlin, L. S. Santos, *Chem. Eur. J*, **2009**, *15*, 7215-7224.
- [238] T. Saitoh, J. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc*, **2005**, *127*, 9696-9697.
- [239] D. Hollmann, S. Bähn, A. Tillack, R. Parton, R. Altink, M. Beller, *Tetrahedron Letters*, **2008**, *49*, 5742-5745.
- [240] H. Winkler, *Synthese und Charakterisierung von NLO-Chromophoren zur Fixierung in dendritischen Struktureinheiten durch Komplexierung mit Iridium*, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **2010**.
- [241] D. W. Slocum, K. C. Tekin, Q. Nguyen, P. E. Whitley, T. K. Reinscheld, B. Fouzia, *Tetrahedron Letters*, **2011**, *52*, 7141-7145.
- [242] M.-J. Shiao, L. M. Shyu, K.-Y. Tarn, Y.-T. Ma, *Synth. Commun*, **1990**, *20*, 2971-2977.
- [243] R. S. Alekseyev, S. R. Amirova, V. I. Terenin, *Synthesis*, **2015**, *47*, 3169-3178.
- [244] H. Tanaka, J. Chou, M. Mine, M. Kuroboshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **2004**, *77*, 1745-1755.
- [245] P. Pinyou, A. Ruff, S. Pöller, S. Ma, R. Ludwig, W. Schuhmann, *Chem. Eur. J*, **2016**, *22*, 5319-5326.
- [246] G. Zoppellaro, A. Ivanova, V. Enkelmann, A. Geies, M. Baumgarten, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 2099-2110.
- [247] T. Dittmann, *Cyclometallierte 2-Phenylpyridine als Chromophore mit nichtlinear optischen Eigenschaften*, Bachelorarbeit, Universität Hamburg, **2014**.
- [248a] Sicherheitsdatenblätter zu den von der Firma Sigma-Aldrich vertriebenen Chemi-

kalien, zu finden im Internet unter: www.sigma-aldrich.com **29.12.2017**.

[248b] Sicherheitsdatenblätter zu den von der Firma Merck vertriebenen Chemikalien, zu finden im Internet unter: <http://www.merckmillipore.com> **29.12.2017**.

[249] W. Pflaumbaum, *Gefahrstoffliste 2016 - Gefahrstoffe am Arbeitsplatz (IFA Report 1/2016)*, Ausgabe 2016, Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), **2016**.