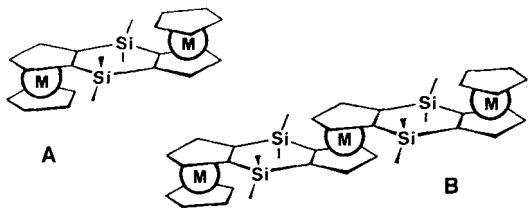


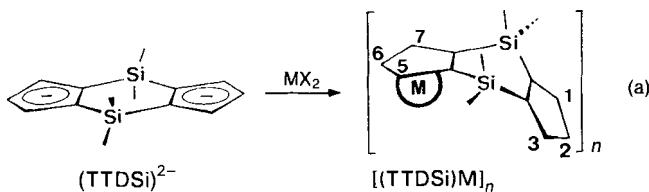
## Sieben doppelt verbrückte Ferroceneinheiten in einem Ring\*\*

Birgit Grossmann, Jürgen Heinze,  
Eberhardt Herdtweck, Frank H. Köhler,\*  
Heinrich Nöth, Holger Schwenk, Michael Spiegler,  
Wolfgang Wachter und Bernd Weber

Polymere mit Metallocenen in der Kette,<sup>[11]</sup> und ebenso Organometallpolymere<sup>[12]</sup> ganz allgemein, inspirieren Chemiker seit langer Zeit, denn man hofft, daß die regelmäßige Anordnung von Metallionen zu nützlichen Eigenschaften wie Leitfähigkeit und Magnetismus führt. Die Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn als Ursache der genannten Eigenschaften werden am besten an zwei- und dreikernigen Modellverbindungen untersucht, denn Polymere sind oftmals weniger gut definiert. Wir haben diesen Weg gewählt und den Biscyclopentadienyl-Liganden ( $(TTDSi)^{2-}$ ) mit zwei Silylbrücken<sup>[3]</sup> in den Metallocenen **A** und **B** verwendet.<sup>[14]</sup> Daneben sollte aber auch die Ge-



stalt eines Polymers die kooperativen Phänomene bestimmen. Deswegen haben wir begonnen, die Polygemination<sup>[5]</sup> von  $(TTDSi)^{2-}$  mit Metallhalogeniden zu untersuchen [Gl. (a)].



Für  $M = Co$  und  $Ni$  wurden Feststoffe erhalten, die in allen gängigen organischen Solventien unlöslich sind, was auch für polymere  $[(TTDSi)M]_n$  zu erwarten ist.<sup>[6]</sup> Im Gegensatz dazu konnte der Feststoff für  $M = Fe^{[7]}$  teilweise mit Hexan extrahiert werden. Das lösliche Produkt hatte eine relative Molekülmasse von 2200 Da, wie durch Gelpermeationschromatographie (GPC)<sup>[8]</sup> bestimmt wurde. Aus den  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren des gereinigten Extraktes<sup>[9]</sup> ergab sich, daß nur verbrückende Liganden vorliegen; insbesondere waren keine Signale für Liganden an Kettenenden zu erkennen. Das Auftreten zweier MeSi-Signale bewies, daß der Ligand im Ge-

[\*] Prof. Dr. F. H. Köhler, Dr. E. Herdtweck, Dipl.-Chem. M. Spiegler, Dipl.-Chem. W. Wachter, Dr. B. Weber  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München D-85747 Garching

Telefax: Int. + 89/289-13762

Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. H. Schwenk  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-80333 München  
Dipl.-Chem. B. Grossmann, Prof. Dr. J. Heinze  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

gensatz zur planaren dianionischen Vorstufe ( $TTDSi^{2-}$ )<sup>[3b]</sup> gewinkelt ist und daß die Methylgruppen bezüglich des sechsgliedrigen Disilaringes (pseudo)axial und äquatorial stehen. Weiterhin deuteten zwei unterschiedliche Sätze von Signalen für die verbrückten Cyclopentadien( $,Cp^{*}$ )-Ringe auf nichtäquivalente Ringe hin. Dies war mit einem cyclischen Oligomer  $[(TTDSi)Fe]_n$  in Einklang, wobei das schwerste Ion im Massenspektrum<sup>[9]</sup> und die GPC auf  $n = 7$  hinwiesen.

Die im solvensfreien Zustand orangefarbene Verbindung erwies sich als thermisch recht stabil. In der Dynamischen Differenzkalorimetrie wurde eine Kurve erhalten, die bis 650 °C weder einen Schmelzpunkt noch einen Phasenübergang zeigte. Vielmehr wies nur eine Stufe im Bereich von 360–390 °C auf eine beginnende Zersetzung hin, die von einer Dunkelfärbung der Probe begleitet wurde. Aus Benzol wurden durch langsames Entfernen des Lösungsmittels orangerote, blockförmige Kristalle erhalten. Diese verloren in der Thermogravimetrie zwischen 25 und 220 °C stufenweise 18% ihrer Masse. Dies entspricht der Freisetzung von fünf bis sechs Solvatmolekülen pro  $[(C_{14}H_{18}Si_2)_7Fe]_n$ -Molekül, das wir mit  $[(TTDSi)Fe]_7$  abkürzen. Die oben erwähnte Zersetzung war an einem weiteren Massenverlust von 35% zwischen 360 und 580 °C erkennbar.

Vier der Benzol-Solvatmoleküle konnten in der Kristallstrukturanalyse<sup>[10]</sup> eindeutig charakterisiert werden, das restliche Benzol wies jeweils um ein Inversionszentrum Fehlordnungen und Unterbesetzung auf. Abbildung 1 zeigt die Struktur des

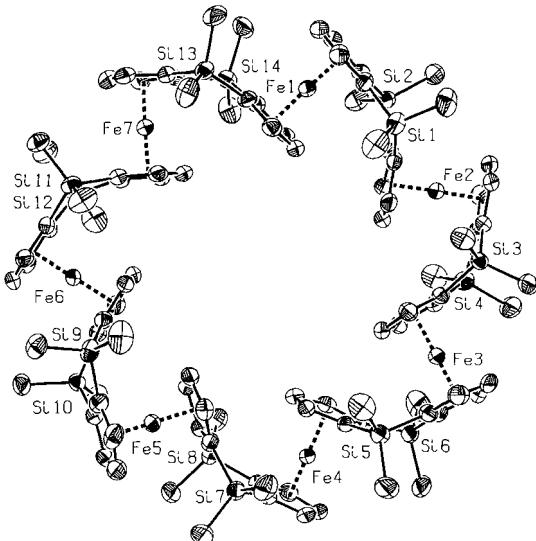


Abb. 1. Struktur von  $[(TTDSi)Fe]_7$  im Kristall. Abstände [pm] angegeben als Mittelwerte/Bereiche von Abständen: C-C 143.2/139.5(10)–146.5(8), Si-C 187.0/185.4(6)–188.8(8), Fe-Fe(nächster Nachbar) 572.1/568.3(1)–576.4(1) Fe-, Cp\*-Zentrum) 166.5.

Oligomers. Es ist aus sieben Ferroceneinheiten aufgebaut, die durch sieben Paare von  $Me_2Si$ -Gruppen so verbrückt sind, daß ein fast regulärer Ring gebildet wird. Nimmt man ideale Symmetrie an, so gehört das Molekül zur seltenen Punktgruppe  $C_{7h}$ . Im Kristall (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) sind die Schaufelrad-artigen Geblide so gepackt, daß der Drehsinn der Schaufeln alterniert.

Die beiden „ $Cp^{*}$ “-Ringe der Liganden zeigen abwechselnd schräg in den Siebenring hinein und aus ihm heraus. An der Peripherie des Cyclus wechseln sich „äußere“ „ $Cp^{*}$ “-Ringe und Paare von Methylgruppen ab, während je sieben Si-Me-Bindungen auf beiden Seiten der Siebenringebene herausragen. Somit kann das Molekül als ein Rad mit einem Kohlenwasserstoffreifen betrachtet werden, der für die gute Löslichkeit sorgt. Die

„inneren“ „Cp“-Ringe bilden eine weitere Kohlenwasserstoffschicht, wobei H<sub>2</sub> [vgl. Gl. (a)] in den Kegel der chemischen Verschiebungsanisotropie des benachbarten „Cp“-Rings ragt. Dies führt zu einer beträchtlichen Abschirmung, die für andere Sandwichkomplexe detailliert untersucht wurde;<sup>[11]</sup> entsprechend liegt das NMR-Signal von H<sub>2</sub> in der Eisen-Referenzverbindung vom Typ A<sup>[17b]</sup> bei 4.30 und in [(TTDSi)Fe]<sub>7</sub> bei 3.23 ppm. Dieses ungewöhnliche Signal diente als Basis für die weitere Signalzuordnung.<sup>[9]</sup> Die Abstände, die in der Legende von Abbildung 1 angegeben sind, weichen nicht von den üblichen Werten ab. Wegen der cyclischen Struktur sind auch die Abweichungen der Interplanarwinkel (Abb. 2) von den Ideal-

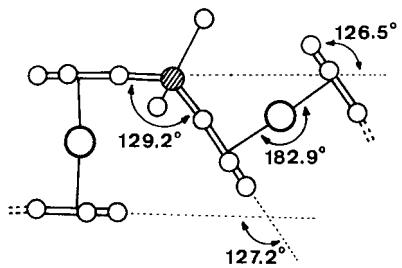


Abb. 2. Knickwinkel von [(TTDSi)Fe]<sub>7</sub> (Mittelwerte).

werten gering. So liegt der Knickwinkel am Silicium (129.2°) nahe dem Erwartungswert von 128.6°, und entsprechend beträgt der mittlere Winkel zwischen den Ebenen jedes zweiten „Cp“-Rings 126.9°. Eine geringe Abwinkelung (1.4–11.2°) existiert zwischen den „Cp“-Ringen und den Nachbarebenen, die zwei Siliciumatome enthalten.

Das Cyclovoltammogramm<sup>[12]</sup> von [(TTDSi)Fe]<sub>7</sub> zeigte drei chemisch reversible Oxidationen an (Abb. 3), die mit dem sukzessiven Transfer von drei, einem und wiederum drei Elektronen

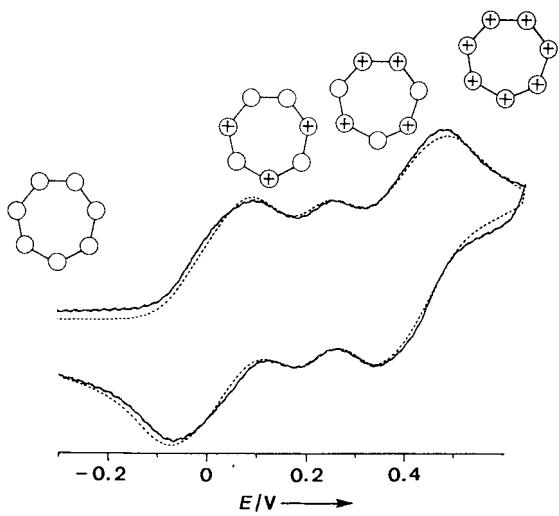


Abb. 3. Cyclovoltammogramm von [(TTDSi)Fe]<sub>7</sub>, experimentelle (—) und simulierte (---) Kurven.

bei  $E_{1/2} = 5$ , 208 bzw. 403 mV relativ zu  $E_{1/2}$  von [Cp<sub>2</sub>Fe]<sup>0</sup>/[Cp<sub>2</sub>Fe]<sup>+</sup> simuliert werden konnten. Wir folgern hieraus, daß die Coulomb-Wechselwirkung die stufenweise Oxidation bestimmt. So lassen sich drei Ladungen im Ring zunächst so verteilen, daß direkt benachbarte Ferroceniumzentren vermieden werden (siehe Abb. 3). Anschließend läßt sich nur eine Ladung hinzugefügen, die auf nicht mehr als eine direkt benachbarte

Ladung trifft. Die restlichen drei Ladungen, die schließlich das Heptakation ergeben, treffen auf jeweils zwei benachbarte Ladungen. Andere Ringe dieser Art mit einer ungeraden Zahl an Metallzentren sollten ähnliche Cyclovoltammogramme zeigen. Dagegen sollte bei einer geraden Zahl an Metallzentren der Einelektronenübergang fehlen. Offene Ketten verhalten sich im übrigen genau umgekehrt.<sup>[13]</sup>

[(TTDSi)Fe]<sub>7</sub> kann als Metallocenophan<sup>[5, 14]</sup> betrachtet werden. Obwohl das Potential der Chemie metallhaltiger Phane<sup>[14, 15]</sup> zahlreiche Arbeiten initiiert hat, finden sich nur sehr wenige gut charakterisierte Verbindungen mit mehr als drei Sandwichfragmenten als Teil eines Ringes. In den letzten Jahren wurden beachtliche Fortschritte in der Synthese von Biscyclopentadienylen als Komponenten in gewinkelten Metallocenkatalysatoren für die Olefinpolymerisation gemacht.<sup>[16]</sup> Die geeignete Kombination solcher Liganden mit Metallionen sollte es ermöglichen, neutrale und geladene Ringe unterschiedlicher Größe aufzubauen.

Eingegangen am 16. September 1996 [Z 9554]

**Stichworte:** Eisen · Elektrochemie · Ferrocenophane · Makrocyclen · Polykationen

- [1] E. W. Neuse, H. Rosenberg, *Metallocene Polymers*, Dekker, New York, 1990, Kap. 3.
- [2] Jüngere Übersichtsartikel, die auch frühere nennen und umfassen: K. E. Goncalves, X. Chen in *Ferrocenes* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, 1995, Kap. 10; I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *37*, 131–168.
- [3] (TTDSi)<sup>2+</sup> = Tetrahydro-4,4,8,8-tetramethyl-4,8-disila-s-indacenyli; eingeführt von: a) U. Siemeling, R. Krallmann, P. Jutz, *Abstr. Pap. 9th Int. Conf. Silicon Chem.*, Edinburgh, 1990; b) J. Hiermeier, F. H. Köhler, G. Müller, *Organometallics* **1991**, *10*, 1787–1793; c) neueste Anwendungen anderer Gruppen: W. Mengele, J. Diebold, C. Troll, W. Röll, H.-H. Brintzinger, *ibid.* **1993**, *12*, 1931–1935; F. Amor, P. Gomez-Sal, E. de Jesus, P. Royo, A. Vazquez de Miguel, *ibid.* **1994**, *13*, 4322–4327; J. Y. Corey, J. L. Huhmann, N. P. Rath, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3203–3209; H. Lang, S. Blau, A. Muth, K. Weiss, U. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *490*, C32–C36.
- [4] H. Atzkern, P. Bergerat, M. Fritz, J. Hiermeier, P. Hudczek, O. Kahn, B. Kanellakopoulos, F. H. Köhler, M. Ruhs, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 277–286; H. Atzkern, P. Bergerat, H. Beruda, M. Fritz, J. Hiermeier, P. Hudczek, O. Kahn, F. H. Köhler, M. Paul, B. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 997–1011.
- [5] Die Reaktion zwischen einem Übergangsmetallhalogenid und einem Biscyclopentadienyl-Dianion zu einem Polymer wurde als Polygemination (geminus-(lat.): Zwilling) bezeichnet: T. J. Katz, N. Acton, G. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2804–2805.
- [6] Da Moleküle vom Typ B schlechter löslich sind als Moleküle vom Typ A, sollten Ketten mit mehr als sechs Ferroceneinheiten unlöslich sein.
- [7] a) Eine Aufschämmung von 6.67 g (28.8 mmol) [FeCl<sub>3</sub>(thf)<sub>1.5</sub>] in 50 mL THF wurde bei 25 °C zu einer Suspension von (TTDSi)Li<sub>2</sub> in 130 mL THF gegeben, die aus 3.52 g (14.4 mmol) (TTDSi)H<sub>2</sub> hergestellt worden war [3 b]. Nach 1 h bildete sich ein brauner Niederschlag. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand mit 2 × 100 mL Hexan extrahiert, die Extrakte auf wenige mL eingeeigt und einer Mitteldruckchromatographie unterworfen [7 b]. Nach einer schmalen, nicht identifizierten Bande wurde eine zweite Bande mit Hexan eluiert. Entfernen des Lösungsmittels, Umkristallisieren aus Benzol und 3 h Trocknen im Hochvakuum ergaben 258 mg [(TTDSi)Fe]<sub>7</sub> (6% bezogen auf (TTDSi)Li<sub>2</sub>). b) H. Atzkern, J. Hiermeier, F. H. Köhler, A. Steck, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 281–296.
- [8] In THF, Referenz Polystyrol, Detektion über den Brechungsindex:  $M_w = 2290$ ,  $M_n \approx 2180$  Da. Wir danken Herrn Dipl.-Chem. C. Hübsch für die Versuchsdurchführung.
- [9] <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 293 K, TMS; zur Numerierung siehe Gl. (a)): δ = 0.54 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 0.58 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.23 (t, 1 H, H<sub>2</sub>), 3.96 (d, 2 H, H<sub>1</sub>/H<sub>3</sub>), 4.37 (d, 2 H, H<sub>5</sub>/H<sub>7</sub>), 4.68 (t, 1 H, H<sub>6</sub>); <sup>3</sup>J(H,H) = 2.2 Hz für alle Tripletts- und Doublettsignale; <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 293 K, TMS): δ, <sup>1</sup>J(C,H), <sup>2</sup>J(C,H) = –2.3, 118.0 Hz (q, CH<sub>3</sub>), 4.8, 118.0 Hz (q, CH<sub>3</sub>), 74.3, 180.0 Hz, 7.4 Hz (dt, C<sub>2</sub>), 75.3, 172.0 Hz, 7.4 Hz (dt, C<sub>6</sub>), 75.6, 167.0 Hz, 5.9 Hz (dt, C<sub>1</sub>/C<sub>3</sub>), 77.0, 178.0 Hz, 8.9 Hz (dt, C<sub>5</sub>/C<sub>7</sub>), 77.2 (s, C<sub>4a</sub>/C<sub>7a</sub>), 78.3 (s, C<sub>3a</sub>/C<sub>8a</sub>). Die Signalzuordnung basiert auf TOCSY- und HMQC-Experimenten, während die „Cp“-Signale anhand des δ-Wertes vom H<sub>2</sub>-Signal unterschieden wurden (vgl. Text). MS(FD): *m/z* (%): 2088 (M<sup>+</sup>, 100), 1044 (M<sup>2+</sup>, 67), 696 (M<sup>3+</sup>, 46), 522 (M<sup>4+</sup>, 13).
- [10] Kristallographische Daten für C<sub>98</sub>H<sub>126</sub>Fe<sub>7</sub>Si<sub>14</sub>·5C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: Kristalldimension: 0.24 × 0.30 × 0.40 mm;  $M_r = 2478.74$ , triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 1867.0(1)$ ,  $b = 1879.7(1)$ ,  $c = 2019.1(1)$  pm,  $\alpha = 92.92(1)$ ,  $\beta = 102.22(1)$ ,  $\gamma = 100.79(1)$ .

$V = 6772.2(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.216 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 2604$ ,  $\mu = 9.0 \text{ cm}^{-1}$ . Die Daten wurden bei 193 K auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator,  $\lambda(\text{Mo}_{\kappa\alpha}) = 0.71073 \text{ \AA}$ , gesammelt. Während der Aufnahme wurde keine Zersetzung beobachtet. Eine Absorptionskorrektur wurde durchgeführt ( $T_{\max} = 0.678$ ,  $T_{\min} = 0.578$ ). Von 33430 gemessenen Reflexen ( $\theta$ -Bereich  $2.22^\circ < \theta < 58.04^\circ$ ;  $R_{\text{int}} = 0.034$ ) wurden 16581 zur Verfeinerung verwendet. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden, die Verfeinerung wurde mit voller Matrix und der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt. Mit Ausnahme der Atome zweier fehlgeordneter und unterbesetzter Solvensmoleküllagen wurden alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Wasserstoffatome wurden für ideale Positionen berechnet. Die Verfeinerung konvergierte mit  $R(4\sigma) = 0.058$  und  $wR_2 = 0.174$  (Restelektronendichte  $1.097/ -0.733 \text{ e \AA}^{-3}$ ). Sämtliche Software und die Daten der Beugungsfaktoren sind im SHELXTL- und SHELX93-System enthalten. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100061“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden. The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

- [11] B. Fuchs, R. Fröhlich, H. Musso, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1968–1982; C. Elschenbroich, J. Schneider, H. Prinzbach, W.-D. Fessner, *Organometallics* **1986**, *5*, 2091–2096.
- [12] Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in speziell konstruierten Zellen mit integrierter Trocknungssäule, die mit hochaktiviertem Aluminiumoxid gefüllt war, durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde eine in Glas eingeschmolzene Pt-Elektrode mit einem Durchmesser von 1 mm verwendet. Ein um die Arbeitselektrode gewickelter Pt-Draht diente als Gegenelektrode. Die Cyclovoltammetrie wurde mit einem Jaissle-Potentiostaten IMP88 und einem PAR 175-Transientenrecorder durchgeführt. Die Oxidationen wurden in einem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}(1/1)$ -Gemisch gemessen. Alle Potentiale wurden relativ zu internem Cobaltoceniumperchlorat ( $-0.96 \text{ V}$  gegen  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) bestimmt und anschließend auf Ferrocenium ( $0.35 \text{ V}$  gegen  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) umgerechnet.
- [13] P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1926–1927; D. A. Foucher, B. Z. Tang, J. Manners, *ibid.* **1992**, *114*, 6246–6248; M. T. Nguyen, A. F. Diaz, V. V. Dement'ev, K. H. Pannell, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1389–1394.
- [14] Genauer: ein Sila-Analogon eines [12]Ferrocenophans; der Index 2 gibt die Zahl der äquivalenten Brücken an. Siehe auch U. T. Mueller-Westhoff, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 700–716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 702–717.
- [15] J. Schulz, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *172*, 41–86.
- [16] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170.

## Molekulare kubische Hyperpolarisierbarkeit von (Triphenylphosphan)gold-Komplexen mit systematisch variierten, $\sigma$ -gebundenem Arylalkinyl-Liganden\*\*

Ian R. Whittall, Mark G. Humphrey,\*  
Marek Samoc und Barry Luther-Davies

Professor Gerhard Erker gewidmet

Die nichtlinearen optischen (NLO) Eigenschaften metallorganischer Verbindungen waren in letzter Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen,<sup>[1, 2]</sup> wobei sich die meisten dieser

[\*] Dr. M. G. Humphrey, I. R. Whittall

Department of Chemistry  
Australian National University  
Canberra, ACT 0200 (Australien)  
Telefax: Int. +6/2490760  
E-mail: Mark.Humphrey@anu.edu.au

Dr. M. Samoc, Prof. B. Luther-Davies  
Australian Photonics Cooperative Research Centre  
Laser Physics Centre  
Research School of Physical Sciences and Engineering, Canberra

[\*\*] Organometallic Complexes for Nonlinear Optics, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Australian Research Council gefördert. I.R.W dankt für den Australian Postgraduate Research Award (Industry) und M.G.H für ein ARC Australian Research Stipendium. –8. Mitteilung: I. R. Whittall, M. G. Humphrey, M. Samoc, J. Swiatkiewicz, B. Luther-Davies, *Organometallics* **1995**, *14*, 5493.

Arbeiten mit quadratischer optischer Nichtlinearität befaßten.<sup>[3]</sup> Kubische NLO-Aktivität wird dagegen vergleichsweise selten untersucht; insbesondere sind nur wenige Studien bekannt, die sich mit dem Zusammenhang zwischen Struktur und NLO-Aktivität auseinandersetzen, was aber für die systematische Weiterentwicklung dieser Materialien notwendig wäre.<sup>[4]</sup> Wir haben nun begonnen, das NLO-Verhalten metallorganischer Verbindungen detailliert zu untersuchen und berichteten kürzlich über die kubischen Hyperpolarisierbarkeiten von (Cyclopentadienyl)bis(phosphan)ruthenium-Komplexen mit  $\sigma$ -gebundenen Arylalkinyl-Liganden.<sup>[4c]</sup> Eine Variation des Phosphanliganden (Ersatz von  $\text{PPh}_3$  durch  $\text{PMe}_3$ ) beeinflußte die gemessenen NLO-Aktivitäten nur geringfügig, während eine Verlängerung des Arylsubstituenten am Alkinylliganden von 4-Nitrophenyl zu (*E*)-4,4'-Nitrostilben zu einer beträchtlichen Zunahme der NLO-Antwort führte. Allerdings leistete der Dispersionseffekt bei Zwei-Photonen-Absorption einen deutlichen Beitrag zu den gemessenen NLO-Aktivitäten, was eine genaue Untersuchung der Auswirkungen von Strukturänderungen auf die NLO-Eigenschaften verhinderte. Eine wichtige Größe ist in diesem Zusammenhang das Vorhandensein von Absorptionsmaxima bei einer niedrigen Energie von  $2\omega$  ( $\omega$  = Frequenz des Laserstrahls, entspricht in unserem Experiment einer Wellenlänge von 800 nm). Daher waren wir auf der Suche nach einer systematisch aufgebauten Reihe von Alkinylmetall-Komplexen, um eine Minimierung des Zwei-Photonen-Effekts bei 800 nm zu erreichen. Wir stellen hier die Ergebnisse unserer Studien über die Hyperpolarisierbarkeit dritter Ordnung an einigen Alkinyl(triphenylphosphan)gold-Komplexen vor. Im Vergleich mit den bereits untersuchten Rutheniumkomplexen sind die linearen optischen Absorptionsmaxima für alle hier beschriebenen Goldkomplexe zu höheren Energien als  $2\omega$  verschoben. Dies verringert die durch die Zwei-Photonen-Zustände entstehenden Störungen und läßt Schlüsse über den Einfluß der Variation des Alkinylliganden auf die kubische NLO-Aktivität zu.

Die von uns untersuchten Komplexe (Schema 1) wurden nach Literaturvorschriften

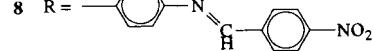
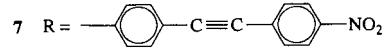
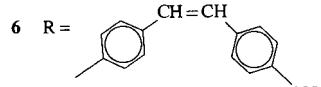
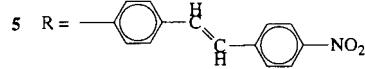
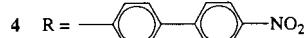
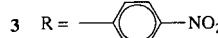
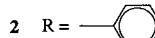
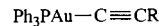
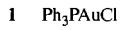
synthetisiert<sup>[3b, 5]</sup> und die NLO-Aktivitäten

dritter Ordnung mit der Z-Scan-Methode

bestimmt.<sup>[6]</sup> Aus den Z-Scan-Daten ergeben

sich zwar keine Informationen über das zeitliche Verhalten der NLO-Antwort, es konnte damit jedoch schon nachgewiesen werden, daß die kubische NLO-Aktivität in Alkinylmetall-Komplexen auf elektronische Faktoren zurückzuführen ist.<sup>[4c]</sup>

Unsere Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt; für die Verbindungen **1** und **2** konnten keine exakten Werte, sondern lediglich obere Grenzen der NLO-Aktivitäten angegeben werden. Aus dem Vergleich der Er-



Schema 1. Zusammenstellung der untersuchten Alkinylgold-Komplexe.