

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Untersuchungen zu fünfgliedrigen, biradikaloiden Ringsystemen

Bachelorarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Science (B.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Edgar Zander, geb. am 05.06.1996 in Rostock

Rostock, 31.08.2017

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2017 bis August 2017 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz
2. Gutachter: Dr. Jonas Bresien

Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, den 30.08.2017

.....

Edgar Zander

Danksagungen

Mein besonderer Dank gilt Herrn **Professor Dr. Axel Schulz** für die Aufnahme in den Arbeitskreis, für die Vergabe eines coolen Themas, hilfreiche Gespräche und die Teilnahme an einer Tagung.

An zweiter Stelle möchte ich mich bei Herrn **Dr. Jonas Bresien** für die Einarbeitung in die SCHLENK-Technik, Computerrechnungen und für allem für eine gute Betreuung der Arbeit bedanken, die auch teilweise bis in späte Abendstunden oder am Wochenende erfolgte. Auch gilt Jonas ein besonderer Dank für die Vorbereitungen in Hinblick auf die AGICHEM 2017.

Den bereits genannten Personen sowie Herrn **M.Sc. Max Thomas**, Herrn **M.Sc. Kevin Bläsing**, Herrn **M.Sc. René Labbow**, Herrn **B.Sc. Moritz Theodor Scharnhölz**, Herrn **M.Sc. Sören Arlt**, Frau **Liesa Eickhoff** und Frau **Kerstin Bohn** möchte ich für eine wunderbare Arbeitsatmosphäre und viele Hilfestellungen danken.

Herrn **M.Sc. Stephan Ludwig**, Herrn **M.Sc. Kai Helmdach** und dem AK Seidel möchte ich für die Einführung in die UV/vis-Spektroskopie und die Fluoreszenzspektroskopie danken. Zudem möchte ich mich bei **M.Sc. Niels Ole Giltzau** und dem AK Köckerling für die Möglichkeit der Benutzung einer Lösungsmittel-Glovebox bedanken. Herrn **M.Sc. Peter Stange** und dem AK Ludwig möchte ich für die Aufnahme von Raman-Spektren mit einem IR-Laser danken.

Des Weiteren möchte ich mich bei der Technischen Werkstatt um Herrn **Peter Kumm**, bei Herrn **Dipl.-Ing. Thomas Kröger-Badge** und bei Herrn **Dr. Dirk Michalik** für die Realisierung von NMR-Messungen unter Lichteinstrahlung bedanken.

Ein weiter Dank gilt der Analytischen Abteilung: Frau **Isabel Schicht** für die Hilfe bei der Durchführung von Röntgenstrukturanalysen; Herrn **Dr. Dirk Michalik**, Frau **Brigitte Goronzi** und Frau **Heike Borgwaldt** für die Aufnahme von routinemäßigen NMR-Messungen und insbesondere für zeitintensive Sondermessungen; Herrn **M.Sc. Sören Arlt** für die stellvertretende Messung der Elementaranalysen.

Ich möchte mich bei meinen Lehrern für einen nachhaltigen Schulunterricht bedanken. Zu nennen sind hier insbesondere Frau **Dr. Helga Knopf**, der es gebührt, mich für die Naturwissenschaften begeistert zu haben und die mir immer in guter Erinnerung bleibt, sowie Herrn **Tim Hamacher**, der mich gelehrt hat, die Naturwissenschaften als eine unzertrennbare Einheit zu betrachten.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie meinen Freunden und noch einmal besonders bei dir, **Liesa**, dafür bedanken, dass ihr mich bei allem unterstützt und mich zu vielen Dingen ermuntert habt!

Lieben Dank!!

Für Liesa

Zusammenfassung

In der Arbeit wurde die lichtinduzierte Strukturisomerie zwischen einem biradikaloiden Diaza-dipnicta-heteropentandiyl und dessen Hausan-Isomer untersucht. Es gelang eine umfassende Einzelanalytik jedes Strukturisomers, sowie eine quantenmechanische Beschreibung der Übergänge zwischen den beiden Isomeren.

Des Weiteren gelang die reaktionskinetische Untersuchung der thermischen Rückbildung des Hausan-Isomers, mittels *in-situ* ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Für die NMR-Messungen wurde ein Versuchsaufbau entwickelt, der Experimente unter Schutzgasbedingungen, mit Temperaturkontrolle und gleichzeitigem Lichteintrag ermöglicht.

Summary

In the course of this work, the light-induced isomerisation between a biradicaloid diaza-dipnicta-heteropentandiyl and its housane isomere have been investigated. It was possible to analyse each isomer separately in a comprehensive way. Quantum mechanical calculations have been implemented to describe the transformation process between the isomers.

Furthermore, the thermally induced reverse-reaction from the housane isomer to the biradicaloid was examined by *in situ* ^{31}P -NMR-spectroscopy. An experimental set-up was developed to run experiments under inert gas atmosphere with temperature control under simultaneous irradiation.

Inhaltsverzeichnis

1	Zielstellung und Motivation.....	1
2	Einleitung.....	3
2.1	Biradikaloide.....	4
2.2	Chemische Schalter.....	9
3	Ergebnisse und Diskussion.....	11
3.1	Synthesen.....	11
3.1.1	Darstellung von DmpNC.....	11
3.1.2	Darstellung von TerN(H)PCl ₂	13
3.1.3	Darstellung von [ClP(μ-NTer)] ₂	15
3.1.4	Darstellung von [P(μ-NTer)] ₂	19
3.1.5	Darstellung von [Ter ₂ N ₂ P ₂ (CNDmp)].....	21
3.2	Untersuchung der Strukturisomerie.....	21
3.2.1	Isomerisierung zum Hausan.....	21
3.3	Beschreibung der Strukturisomere.....	23
3.3.1	Molekülstrukturen.....	23
3.3.2	Raman-Spektren.....	27
3.3.3	NMR-Spektren.....	31
3.4	Kinetische Untersuchungen zur Rückreaktion.....	35
3.4.1	Vorversuche mittels UV/vis-Spektroskopie.....	35
3.4.2	Untersuchungen mittels ³¹ P-NMR-Spektroskopie.....	38
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	42
5	Experimenteller Teil.....	45
5.1	Arbeitstechnik.....	45
5.2	Analysemethoden.....	46
5.2.1	Einkristallröntgenstrukturanalyse.....	46
5.2.2	NMR-Spektroskopie.....	46
5.2.3	Schwingungsspektroskopie.....	47
5.2.4	Elementaranalysen.....	47
5.2.5	Schmelzpunktbestimmungen.....	47
5.2.6	UV/vis-Spektroskopie.....	48
5.3	Darstellung der Verbindungen.....	49
5.3.1	Darstellung von DmpNC.....	49
5.3.2	Darstellung von TerN(H)PCl ₂	50

5.3.3	Darstellung von $[\text{ClP}(\mu\text{-NTer})]_2$	51
5.3.4	Darstellung von $[\text{P}(\mu\text{-NTer})]_2$	52
5.3.5	Darstellung von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2(\text{CNDmp})]$	53
5.3.6	Darstellung von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2(\text{CNDmp})]'$	54
5.4	Reaktionskinetik	55
5.5	Ramanspektren im Detail.....	58
5.6	Verwendete Software.....	60
5.6.1	Details zu den Computerrechnungen.....	60
5.6.2	Graphische Darstellungen.....	60
6	Anhang.....	61
6.1	Strukturdaten.....	61
6.2	Abbildungsverzeichnis.....	63
6.3	Schemataverzeichnis.....	64
6.4	Tabellenverzeichnis	65
6.5	Literaturverzeichnis	66

Verwendete Abkürzungen

ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (engl. <i>attenuated total reflection</i>)	m	Multipllett (NMR), <i>medium</i> (IR)
ber.	Berechnet	m	<i>meta</i>
BTMSA	Bis(trimethylsilyl)acetylen	Me	Methyl
cD	conische Durchschneidung	Mes*	Supermesityl (2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl)
Cp	Cyclopentadienyl	MIN	Minimum
δ	chemische Verschiebung	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
d	Dublett	NBO	Natürliche Bindungsanalyse (engl. <i>natural bond analysis</i>)
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie		
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl	o	<i>ortho</i>
EA	Elementaranalyse	opt.	optisch
Et	Ethyl	p	<i>para</i>
ESR	Elektronenspinresonanz	Ph	Phenyl
<i>et al.</i>	und andere (lat. <i>et alii/aliae</i>)	ppm	<i>parts per million</i>
exp.	experimentell	PTFE	Polytetrafluorethylen
GooF	Anpassungsgüte (engl. <i>goodness of fit</i>)	R	organischer Rest
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl. <i>highest occupied MO</i>)	RT	Raumtemperatur
HV	Hochvakuum	s	Singulett (NMR), <i>strong</i> (IR)
IR	Infrarot	Schmp.	Schmelzpunkt
<i>J</i>	Kopplungskonstante	sim.	simuliert
<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante	t	Triplet
Kap.	Kapitel	Ter	Terphenyl (2,6-Dimesitylphenyl)
kov.	kovalent	THF	Tetrahydrofuran
Lit.	Literatur	TMS	Trimethylsilyl
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. <i>lowest unoccupied MO</i>)	ÜZ	Übergangszustand
		vs	<i>very strong</i> (IR)
		w	<i>weak</i> (IR)

Maßeinheiten

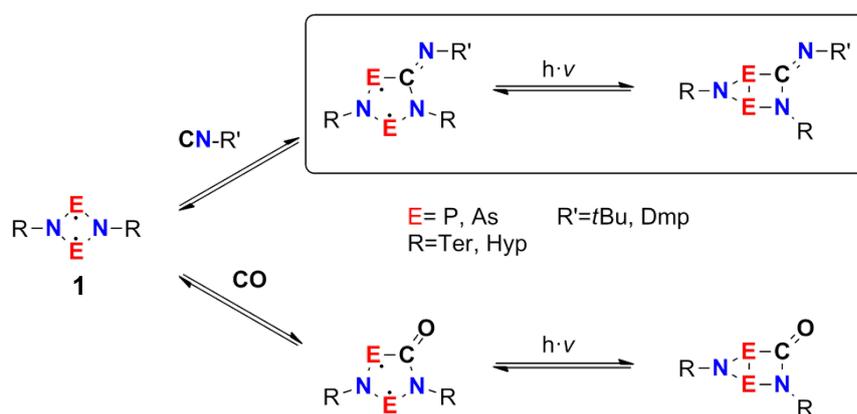
In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die nach dem Internationalen Einheitensystems (SI) gültigen Einheiten zu verwenden. Alle davon abweichenden Einheiten sind in der folgenden Tabelle mit ihrer Umrechnung in das SI-Einheitensystem aufgeführt.

Größe	Einheit	Bezeichnung	Umrechnung
Frequenz	MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Leistung	mW	Milliwatt	$1 \text{ mW} = 1 \times 10^{-3} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$\vartheta \cdot \text{K}^{-1} = T \cdot \text{°C}^{-1} - 273.15$
Volumen	mL	Milliliter	$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3 = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	$1 \text{ kJ} = 1 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$
Wellenzahl	cm^{-1}	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Zeit	d	Tag	$1 \text{ d} = 8.64 \times 10^4 \text{ s}$
	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3.6 \times 10^3 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$

1 Zielstellung und Motivation

In biradikaloide, zweifach substituierte *cyclo*-Dipnictadiaza-butandiyle **1** lassen sich kleine Moleküle insertieren, wobei die Radikalzentren erhalten bleiben. SCHULZ *et al.* gelang die reversible Insertion von Kohlenstoffmonoxid in die P–N-Bindung des Terphenyl-substituierten^a *cyclo*-Dipnictadiaza-butandiyls.^[1] Auch gelang es, Isonitrile in die Bindung zu insertieren.^[2] Bei CO und kleineren Isonitrilen war es zudem möglich, ein weiteres Moleküls reversibel zu addieren, wobei jedoch die Radikalzentren verloren gingen (Schema 1).

Das Besondere an fünfgliedrigen biradikaloiden Ringen ist, dass diese sich unter Einwirken von Licht im sichtbaren Bereich zu einem Strukturisomer umwandeln. Hierbei winkelt das planare Ringsystem ab und es kommt zu einer vom Hausan abgeleiteten Struktur mit einer transannular bindenden Situation. Trotz einiger Untersuchungen war es bisher jedoch nur bei sehr wenigen Systemen möglich, die jeweiligen Strukturisomere vollständig zu charakterisieren.^[3] Grund hierfür ist, dass das Hausan unter Einwirken von Licht gebildet wurde und es durch thermische Equilibrierung bei Raumtemperatur schnell zur vollständigen Rückreaktion zu der fünfgliedrigen Ringstruktur kam. Reaktionskinetische Untersuchungen bezüglich der Reaktion zum fünfgliedrigen Ring wurden bisher nicht durchgeführt.



Schema 1. Insertionsreaktionen in *cyclo*-1,3-Dipnicta-2,4-diaza-butan-1,3-diyle mit anschließender lichtinduzierter Isomerisierung zur Hausanstruktur.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, anhand eines Isomerenpaares, eine möglichst umfassende Charakterisierung der Isomere und mechanistische sowie reaktionskinetische Untersuchungen vorzunehmen.

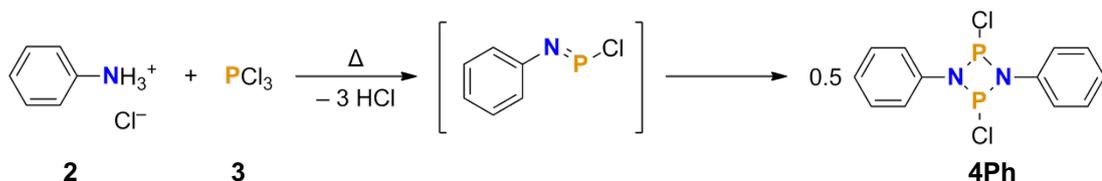
^a Terphenyl = Ter = 2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl

Die Strukturisomerie sollte anhand des Terphenyl-substituierten *cyclo*-1,3-Diphospha-2,4-diaza-butan-1,3-diyls erfolgen, in welches das DmpNC^b insertiert ist, da dieses Isomerenpaar eine besondere Stabilität aufweist und keine Addition eines zweiten Äquivalentes DmpNC beobachtet wurde.

^b Dmp = 2,6-Dimethylphenyl

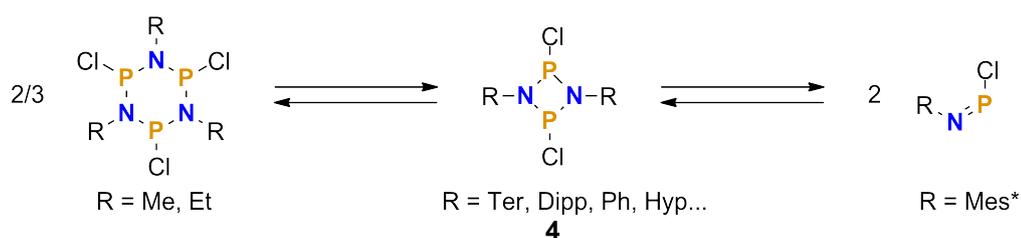
2 Einleitung

Durch Umsetzung von salzsaurem Anilin (Anilinhydrochlorid) **2** mit Phosphortrichlorid **3** gelang MICHAELIS im Jahre 1894 die Synthese des ersten *cyclo*-1,3-Dipnicta-2,4-diazans **4Ph** (Schema 2).^[4]



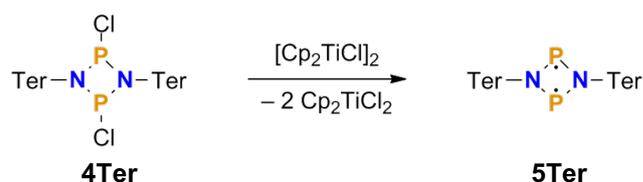
Schema 2. Synthese eines *cyclo*-1,3-Dichlor-1,3-diphospha(III)-2,4-diazans **4Ph**, nach MICHAELIS und SCHRÖTER.^[4]

Seitdem sind *cyclo*-Dipnicta-diazane Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.^[5-7] Von besonderem Interesse sind Systeme, die nur eine Dipnicta-diaza- oder Tetrapnicta-Einheit besitzen, welche durch gegenüberliegende sterisch anspruchsvolle Reste stabilisiert werden und an den verbleibenden Pnictogenatomen Bindungen zu Halogenatomen aufweisen. Sterisch anspruchsvolle Reste sind nötig, um die in Schema 3 dargestellten Isomerisierungsgleichgewichte zu anderen Ringgrößen zu unterbinden.^[8] So führen Reste mit einem sehr großem Kegelwinkel^[9] wie Mes* (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl) zu monomeren Einheiten, während sehr kleine Reste mit kleinem Kegelwinkel, wie beispielsweise Methyl und Ethyl zur Bildung großer Ringsysteme führen.



Schema 3. Hauptisomere verschiedener Pnicta-aza-cyclen am Beispiel von P-N-Ringsystemen (Ter = 2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl, Dipp = 2,6 Di-*iso*-propylphenyl, Ph = Phenyl, Hyp = Tris(trimethylsilyl)silyl, Mes* = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl).

Neben dem Erhalt der Ringgröße ist es unter der Verwendung großer Reste möglich, außergewöhnliche Bindungssituationen zu stabilisieren. So gelang es SCHULZ *et al.* im Jahre 2011, das Terphenyl-substituierte *cyclo*-1,3-Dichlor-1,3-diphospha(III)-2,4-diazan **4Ter** mit $(Cp_2TiCl)_2$ zu einem Biradikaloid zu reduzieren (Schema 4).^[10] Alternativ können auch aktivierte Magnesiumspäne für die Reduktion verwendet werden (Kap. 5.3.4).



Schema 4. Reduktion zum Biradikaloid **5Ter**.^[10]

Das Reduktionsprodukt **5Ter** ist das erste cyclisch konjugierte $(4n+2)$ - π -Elektronensystem in einem P_2N_2 -Ringsystem, das zudem stabil bei Raumtemperatur ist. Bei dem Produkt **5Ter** handelt es sich um ein Biradikaloid.

2.1 Biradikaloide

Laut der Definition der IUPAC sind Biradikale Moleküle mit gerader Elektronenzahl, welche zwei Radikalzentren aufweisen, die unabhängig voneinander agieren.^[11] Im Idealfall befinden sich derartige Elektronen in zwei entarteten Molekülorbitalen, die orthogonal zueinander stehen. Nach der HUND'schen Regel^[12] befinden sich solche Moleküle zumeist in einem Triplett-Zustand und sind dadurch sehr reaktiv. Zudem sind derartige Moleküle aufgrund ihres Triplett-Zustandes ESR-aktiv.

Moleküle, in denen eine Interaktion zwischen den beiden Radikalzentren vorhanden ist, werden korrekterweise als Biradikaloide bezeichnet.^[13] Durch eine Interaktion der Zentren nimmt die Reaktivität von Biradikaloiden im Vergleich zu Biradikalen ab. Es kommt zu einer energetischen Absenkung des niedrigsten Singulett-Zustandes, sodass dieser dem Triplett-Zustand begünstigt ist. Biradikaloide sind zwischen den Biradikalen und geschlossenschaligen Systemen einzuordnen. Typischerweise übertrifft der Atomabstand zwischen den beiden Radikalzentren die Länge einer Einfachbindung deutlich. Singulett-Biradikaloide weisen eine antiferromagnetische Spin-Spin-Paarung auf.

Quantenmechanisch lassen sich die Elektronen in Biradikaloiden auf zwei Arten beschreiben. Zum einen ist eine Beschreibung über den Triplett-Zustand $^3\Psi$, zum anderen eine Beschreibung über den Singulett-Zustand $^1\Psi$ möglich. Der Singulett-Zustand ergibt sich aus einer Linearkombination zweier Zustände ($|\varphi_1\overline{\varphi_2}\rangle$ und $|\overline{\varphi_1}\varphi_2\rangle$), in denen sich die Elektronen mit entgegengerichtetem Spin in zwei unterschiedlichen Orbitalen befinden (Abbildung 1). Die beiden Zustände werden mit den Koeffizienten c_1 und c_2 in der Gesamtwellenfunktion gewichtet.

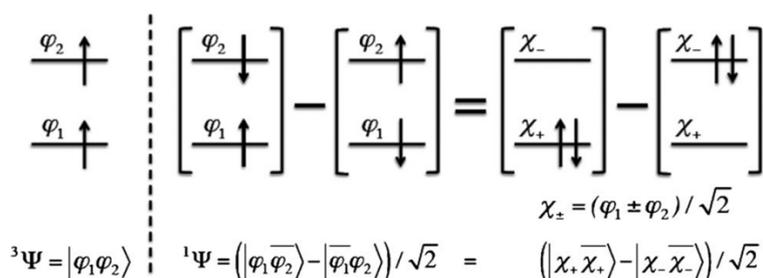


Abbildung 1. Quantenmechanische Beschreibung von Singulett- (${}^1\Psi$) und Triplett-Biradikaloiden (${}^3\Psi$), deren Elektronen sich in verschiedenen Orbitalen (φ_1 und φ_2) befinden.^[14]

Formal lässt sich dies als ein System beschreiben, in welchem sich ein Elektronenpaar in zwei Orbitalen aufhält, indem in der Wellenfunktion ${}^1\Psi$ die Terme $(\varphi_1 + \varphi_2)/\sqrt{2}$ und $(\varphi_1 - \varphi_2)/\sqrt{2}$ durch χ_+ bzw. χ_- substituiert werden.^[14] Wenn der Koeffizient für c_1 oder c_2 in einem System den Wert 1 annimmt, handelt es sich um ein geschlossenschaliges System. Wenn hingegen beide Koeffizienten den Wert 0.5 annehmen, liegt ein ideales Biradikal vor. Der Biradikalcharakter β kann nach MILIORDOS *et al.* berechnet werden (Formel (1)).^[14] Der Biradikalcharakter nimmt hierbei Werte zwischen 0 und 1 an.

$$\beta = 2 \frac{c_2^2}{c_1^2 + c_2^2} \quad (1)$$

Die erste Charakterisierung eines biradikaloiden Hetero-butandiylcyclus' gelang 1969 durch PLATTON *et al.* mit der Röntgenstruktur des Dischwefelnitrits S_2N_2 .^[15] Diese Struktur polymerisiert jedoch bei $-80^\circ C$ und weist, wie HARCOURT *et al.* zeigen konnten, einen geringen Biradikalcharakter auf.^[16] Beispiele für bei Raumtemperatur stabile und zu S_2N_2 isolobale Ringsysteme sind $[Mes^*P(\mu-CCl)]_2$ von NIECKE *et al.*^[17], $[i-PrP_2(\mu-Bt-Bu)]_2$ von BERTRAND *et al.*^[18] und $[TerN(\mu-P)]_2$ **5Ter** von SCHULZ *et al.*^[19] (Abbildung 2).

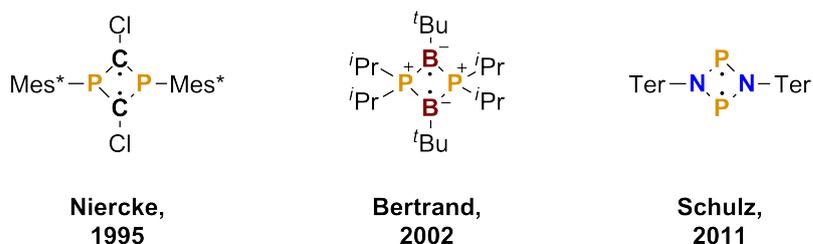
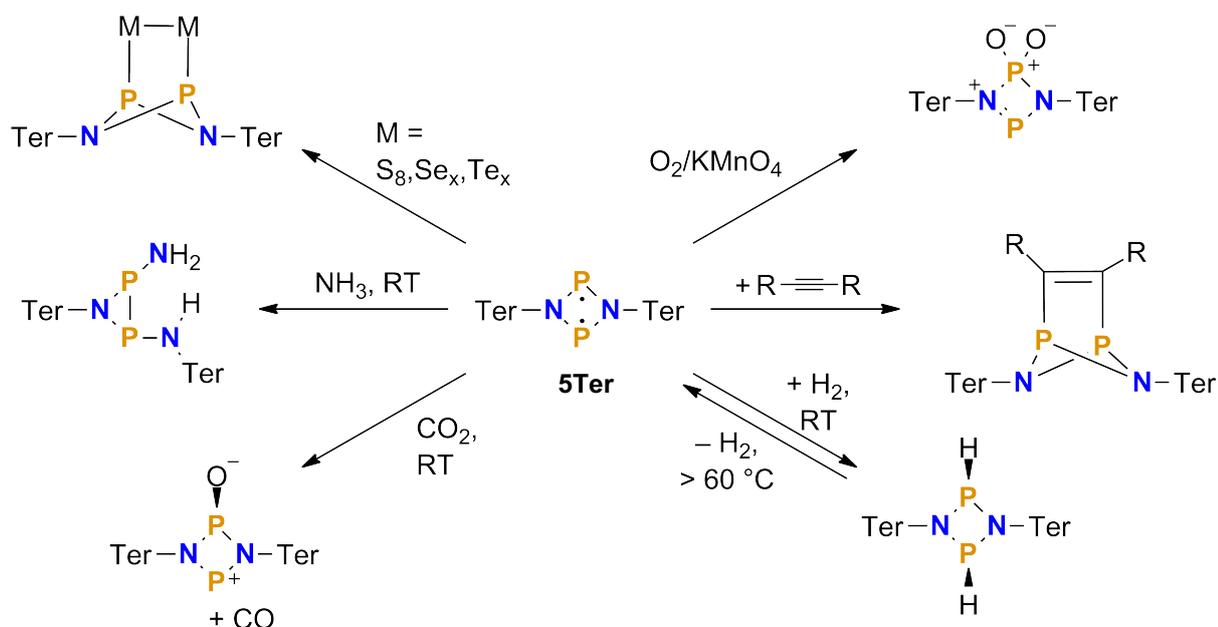


Abbildung 2. Beispiele für biradikaloide *cyclo*-Hetero-butan-1,3-diylo.^[17-19]

Das Besondere an dem von SCHULZ *et al.* synthetisierten Ringsystem **5Ter** ist, dass dieses nur zweifach substituiert ist und so durch den vergleichsweise geringen sterischen Anspruch eine hohe Reaktivität aufweist.

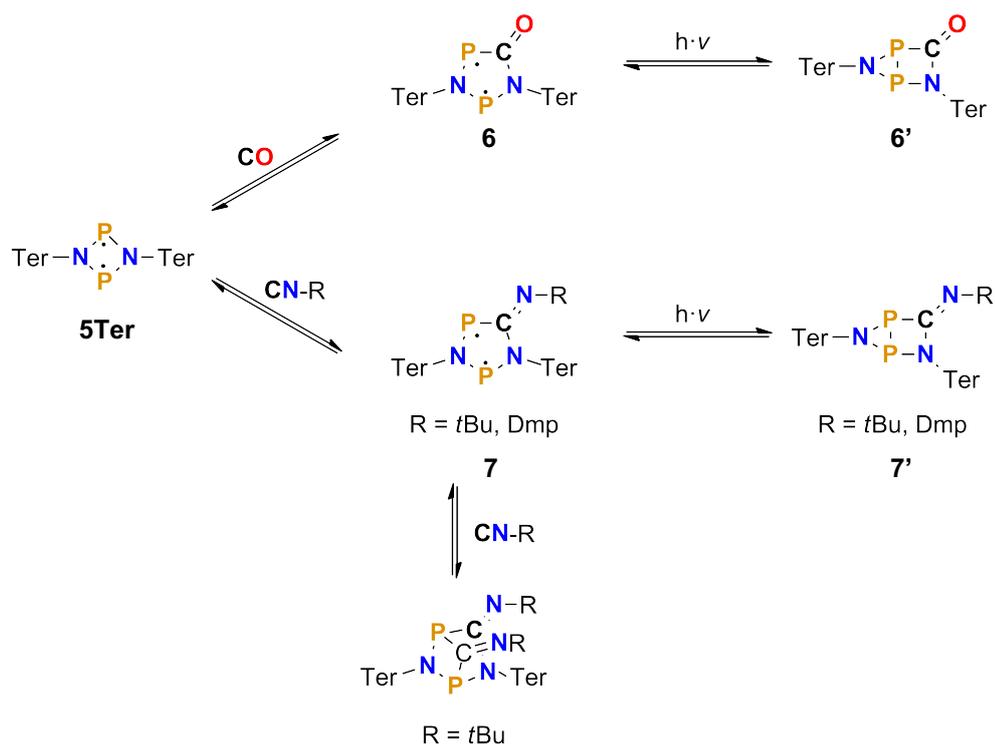
So sind Additionsreaktionen mit einer Vielzahl an kleineren Molekülen möglich.^[20–22] Eine Auswahl der Reaktionen ist in Schema 5 dargestellt. Bei jeder der dargestellten Verbindungen wird jedoch die Zweibindigkeit der Phosphoratome aufgehoben, wodurch der biradikaloide Charakter des Eduktes verlorengeht. In einigen Fällen erfolgt eine Addition am Phosphoratom unter Erhalt des P₂N₂-Cyclus' und in anderen Fällen, wie in der Reaktion mit Ammoniak, kommt es während der Addition zu einer Ringöffnung. Bemerkenswert ist, dass einige Reaktionen reversibel sind, sodass **5Ter** zur Aktivierung kleiner Moleküle verwendet werden kann.



Schema 5. Auswahl an Reaktionen mit [P(μ -NTer)]₂ **5Ter**.^[20–22]

Ein weiteres Reaktionsmotiv von **5Ter** stellen Insertionsreaktionen in den P₂N₂-Heterocyclus dar. Beobachtet wurden diese bisher mit Kohlenstoffmonoxid^[1] und Isonitrilen^[2] (Schema 6). Die Insertionsreaktion des Kohlenstoffmonoxids erfolgt in hohen Ausbeuten ($\eta = 80\%$) bei erhöhtem Druck (60 bar) innerhalb von 48 h. Die Reaktion findet jedoch auch bei 1 bar Überdruck über einem deutlich längeren Zeitraum statt. Die Insertionsreaktionen der Isonitrile können bei Raumtemperatur und Normaldruck erfolgen und laufen deutlich schneller ab. Das Isonitril wird für die Reaktion zu **7Ter** für 2 h mit **5Ter** in Benzol gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt, nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur, aus der Reaktionslösung. Die Insertionsprodukte sind alle intensiv gefärbt. Das Insertionsprodukt **6** aus der Reaktion mit

CO ist rot gefärbt, während die Insertion von DmpNC zu der blauen Verbindung **7Ter** führte. Bei der Insertion von *t*BuNC kommt es zu einer grünen Lösung, die jedoch im Laufe der Reaktion einen schwach gelben Farbton annimmt. Ursache hierfür ist, dass es durch den sehr geringen sterischen Anspruch zu einer Additionsreaktion nach dem ersten Reaktionsmotiv kommt. Dabei findet eine Überbrückung des Ringsystems unter Aufhebung der Aromatizität und des biradikaloiden Charakters statt. Bei TerNC wurde keine Insertion beobachtet, da dieses von zu großem sterischen Anspruch ist.



Schema 6. Insertionsreaktionen in **5Ter** mit Kohlenstoffmonoxid^[1] und Isonitrilen^[2].

Kristalle der aromatischen Insertionsprodukte zu vermessen, gestaltete sich bisher als äußerst schwierig. Die Ursache hierfür ist, dass es unter Einstrahlung von Licht in der komplementären Molekülfarbe zur Bildung eines Strukturisomeres kommt. Bei diesem Isomer verringert sich der Abstand der Phosphoratome, sodass eine transannuläre Bindung zwischen den beiden P-Atomen gebildet wird, wobei sich der N-P-P-N-Diederwinkel verkleinert und die Aromatizität des Systems verloren geht. Die Struktur mit der transannulär bindenden Situation ist von der Struktur des Hausans^c abgeleitet. Das System weist zwei lokale Minima auf der Energiehyperfläche auf. In der fünfgliedrigen Ringstruktur befindet sich der zweibindige Phosphor in einer ungünstigen Bindungssituation, die jedoch durch cyclische Konjugation im Heterocyclus stabilisiert werden kann. Die Hausanstruktur führt zu

^c Hausan = Bicyclo[2.1.0]pentan

einer an sich günstigen Bindungsbildung durch die dreibindigen Phosphoratome, jedoch liegt dabei ein Molekül mit sehr hoher Ringspannung vor.

In den bereits vorgestellten Systemen und auch in jenen, in denen sich andere Atome der 15. Gruppe auf Positionen der P-Atome befinden^[3], ist die fünfgliedrige Ringstruktur das energetisch deutlich bevorzugte Strukturisomer. $\text{Ter}_2\text{N}_2\text{PAs}(\text{CNDmp})$ **7** (Abbildung 3), in dem das zwischen dem C- und N-Atom befindliche P-Atom gegen ein As-Atom ausgetauscht wurde, ist das einzige bekannte System, bei dem der fünfgliedrige Ring **7** und die Hausanstruktur **7'** (Abbildung 4) nebeneinander auskristallisieren.

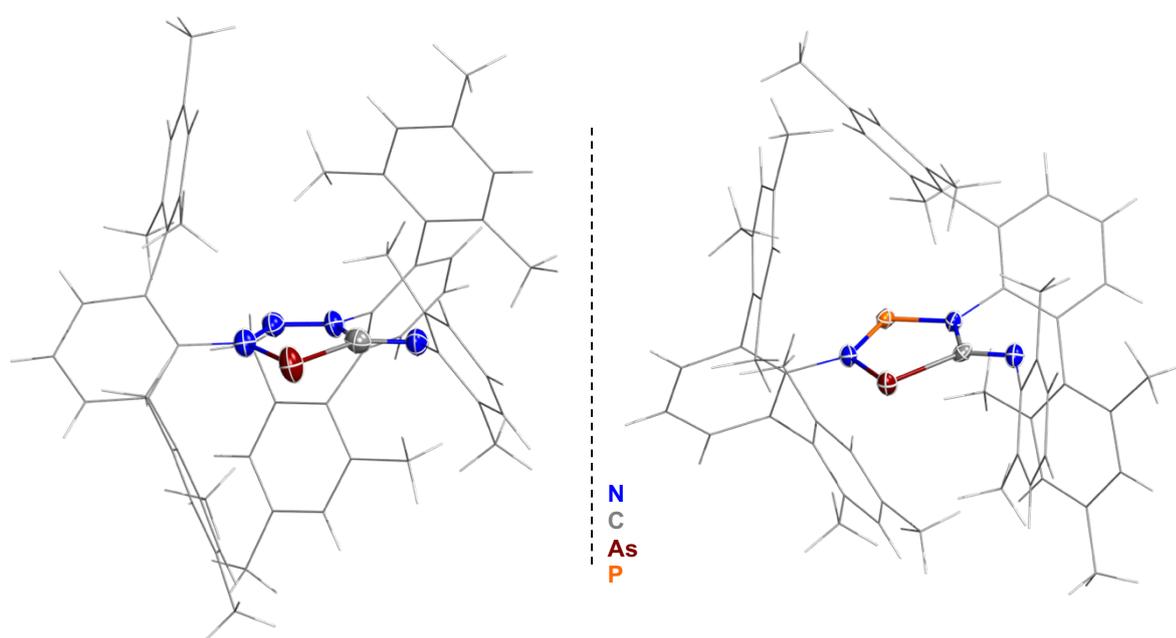


Abbildung 3. Molekülstrukturen bekannter fünfgliedriger Ringe^[3]. Links Struktur des Stickstoff-Arsen substituierten Moleküls **8** und rechts die Struktur des Phosphor-Arsen substituierten Moleküls **7**.

Während der Messung auf dem Röntgendiffraktometer wurde eine Umwandlung zu den Hausanisomeren beobachtet, wobei aus den Einkristallen polykristallines Material entstand.^[2] Die aus den Messungen erhaltenen Datensätze reichten in den meisten Fällen nur, um die Konnektivität der Atome zu belegen.

Eine Ausnahme stellen die Arsen-substituierten Verbindungen **7** und **8** dar (Abbildung 3). Von den beiden Systemen ließ sich die Festkörperstruktur des fünfgliedrigen Cyclus' aufklären und von **7** die einzige bekannte Struktur eines entsprechenden Hausan-Isomers **7'** (Abbildung 4). Diese Systeme weisen jedoch einen hohen zwitterionischen Charakter auf.^[23] Von anderen Systemen gelang der Nachweis des Hausans und des fünfgliedrigen Rings durch NMR-Spektroskopie. Die Signale des Hausans wurden nach Bestrahlung in einem UV-Reaktor beobachtet.

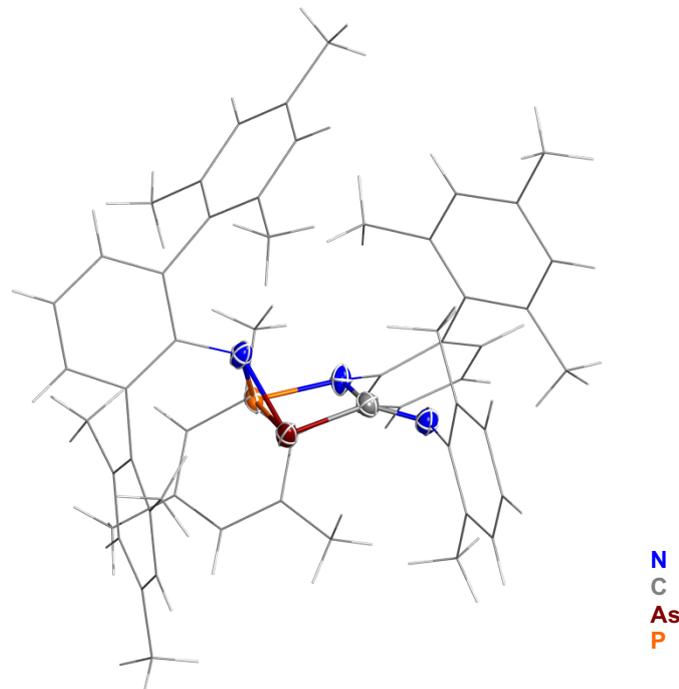


Abbildung 4. Kristallstruktur des Hausans des Phosphor-Arsen-substituierten Moleküls **7**^[3]

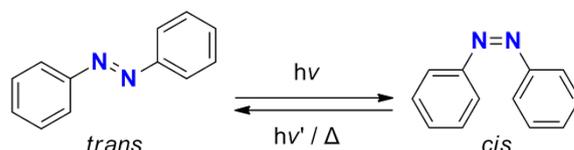
Die Isomerenpaare weisen die Eigenschaften eines homomolekularen chemischen Schalters auf, da durch Licht und durch Wärme eine jeweils andere Bindungssituation (Konstitutionsisomere) hervorgerufen werden kann.

2.2 Chemische Schalter

Chemische Schalter stehen im Fokus vieler Untersuchungen.^[24] Chemisch schaltbar ist ein Molekül oder ein molekulares System, das durch äußere Einflüsse reversible Änderungen in elektronischen Zuständen wiederfährt.^[25] Derartige Einflüsse können z.B. eine Änderung des pH-Wertes, Temperaturänderungen, Lichteinwirkungen oder elektrische Ströme sein.

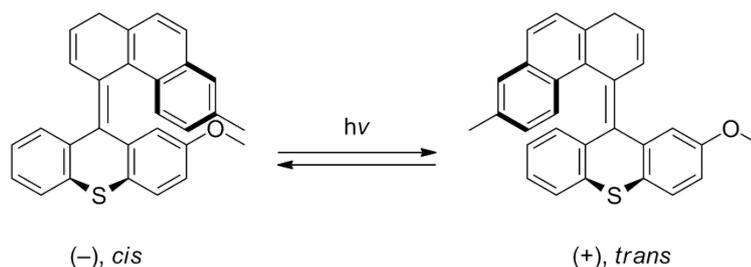
Bedingung für einen chemischen Schalter ist, dass es zwei oder mehr energetische Minima gibt, zwischen denen durch Überwinden einer Aktivierungsbarriere geschaltet werden kann. Chemische Schalter, die durch Einwirken von Licht geschaltet werden können, werden als photochrome molekulare Schalter bezeichnet. In photochromen molekularen Schaltern kann es zu verschiedenen Veränderungen in der elektronischen Situation kommen.

Zum einen ist es möglich, dass unter dem Einfluss von Licht eine Umwandlung zwischen einem *cis*- und *trans*- Isomer erfolgt. Als archetypisches System ist hier die von HARTLEY untersuchte, lichtinduzierte *cis-trans*-Isomerisierung von Azobenzol zu nennen (Schema 7).^[26]



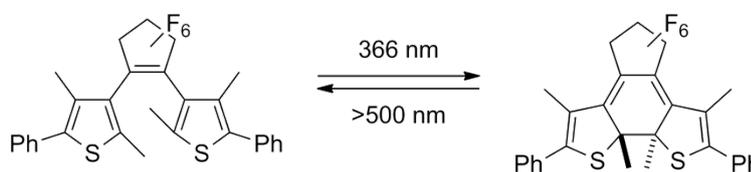
Schema 7. *Cis-trans*-Isomerisierung von Diazobenzol. Das *cis*-Isomer kann durch Einstrahlen von Licht der Wellenlänge $\lambda = 313 \text{ nm}$ gebildet werden. Das *trans*-Isomer kann auf thermischen Wege oder durch Licht der Wellenlänge $\lambda' = 436 \text{ nm}$ generiert werden.^[27]

Zum anderen gibt es eine Gruppe von chemischen Schaltern, die als chiroptische Schalter bezeichnet werden.^[28] Bei ihnen kommt es zu einer Umwandlung zwischen zwei Enantiomeren, entweder durch verschieden zirkular polarisiertes Licht oder durch Licht verschiedener Wellenlängen.



Schema 8. (+)-(-)-Isomerisierung in einem chiroptischen molekularen Schalter.^[28]

Ein weiteres Prinzip eines photochromen molekularen Schalters besteht in der Bindungsbildung und im Bindungsbruch. Bei den Prozessen handelt es sich oftmals um Photocyclisierungsreaktionen.^[25]



Schema 9. Reversible Photocyclisierungsreaktion eines Dithienylethen-Derivates.^[29]

Eine Vielzahl weiterer Prinzipien für molekulare Schalter sind bekannt,^[25] auf die in dieser Arbeit nicht eingegangen werden soll.

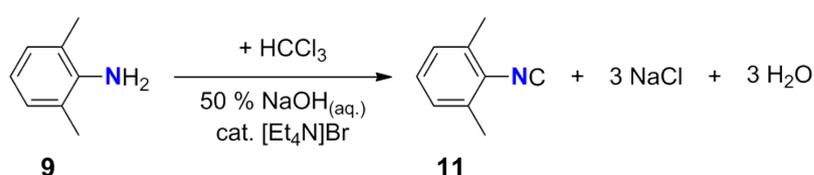
3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthesen

Im Folgenden soll die Syntheseroute zum fünfgliedrigen Cyclus **7Ter** ausgehend von den Aminen DmpNH₂ **9** und TerNH₂ **10** beschrieben werden.

3.1.1 Darstellung von DmpNC

Die Darstellung des Isonitrils DmpNC (**11**) erfolgte in Anlehnung an die Literaturvorschrift von SCHULZ *et al.*, ohne Verwendung der SCHLENK-Technik.^[2]



Schema 10. Darstellung von DmpNC **11** ausgehend von DmpNH₂ **9**.

Für die Synthese wurden DmpNH₂ (**9**), Chloroform und Tetraethylammoniumbromid in Dichlormethan gelöst. Zu der Lösung wurde über einen Tropftrichter eine wässrige Natriumhydroxid-Lösung hinzugegeben. Da es bei der Reaktion zu einer Wärmeentwicklung kommen kann, wurde der Reaktionskolben mit einem Rückflusskühler versehen. Nach Zugabe aller Reaktanden erfolgte ein vollständiger Umsatz innerhalb von 18 h. Das Produkt wurde aus Dichlormethan extrahiert. Die Aufreinigung erfolgte durch wiederholte Sublimation bei 10⁻³ mbar bis zum farblosen Produkt. Das mehrfache Sublimieren könnte künftig vermieden werden, wenn das Edukt DmpNH₂ **9** vor der Reaktion destillativ aufgereinigt wird. In der Reaktion wurde Tetraethylammoniumbromid als Phasentransferkatalysator eingesetzt, während in der Vorschrift von SCHULZ *et al.* Benzyltriethylammoniumchlorid als Katalysator Anwendung fand. Durch die beschriebene Methode konnte eine Ausbeute von 53 % erreicht werden, während die Ausbeute in der Literatur mit 33 % angegeben wurde.

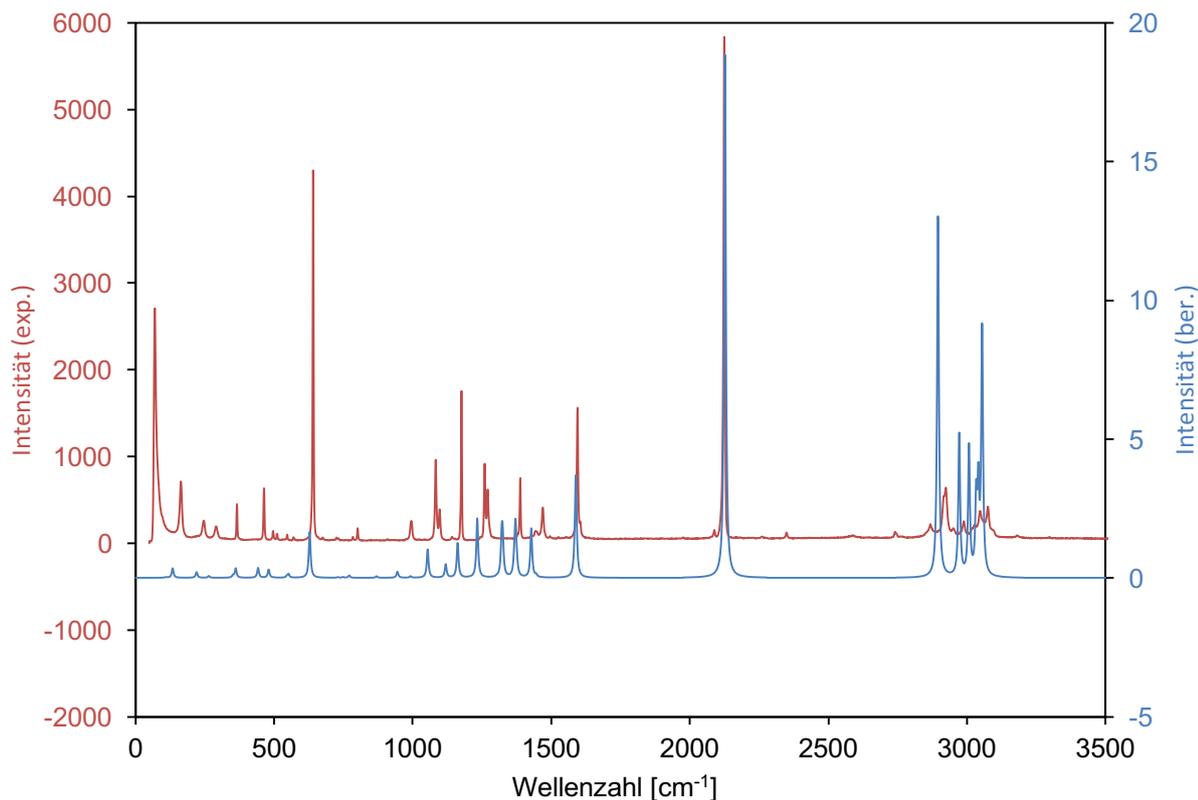
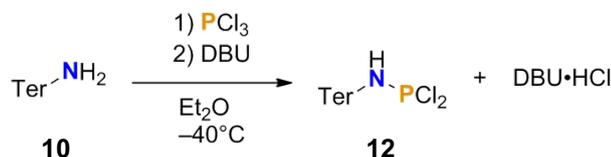


Abbildung 5. Experimentelles (*oben*) und berechnetes (*unten*) Raman-Spektrum von DmpNC 11.

Das Raman-Spektrum der isolierten Verbindung zeigt eine gute Übereinstimmung zu dem berechneten Spektrum (Abbildung 5). Eine sehr intensive Bande ist die der C–N-Streckschwingung bei 2123 cm^{-1} . Des Weiteren erscheint eine markante Bande bei 1594 cm^{-1} , die einer symmetrischen Ringschwingung im Aromaten zuzuordnen ist, sowie eine Bande bei 640 cm^{-1} , die einer symmetrischen Atmungsschwingung im Aromaten zuzuordnen ist. Die Deformationsschwingungen des Moleküls liegen zwischen 69 cm^{-1} und 1604 cm^{-1} . Im Bereich von 2866 bis 3074 cm^{-1} sind die C–H-Valenzschwingungen des Aromaten und der Methylgruppen zu finden.

3.1.2 Darstellung von TerN(H)PCl₂

Die Darstellung von TerN(H)PCl₂ (**12**) erfolgte in Anlehnung an die Literaturvorschrift von SCHULZ *et al.* ^[10]



Schema 11. Darstellung von TerN(H)PCl₂ **12** ausgehend von TerNH₂ **10**.

Für die Synthese wurde TerNH₂ (**3**) in Diethylether gelöst. Anschließend erfolgte die langsame Zugabe von PCl₃ (im Überschuss) im Kältebad bei -40 °C. Bei gleichbleibender Temperatur wurde zu der Lösung DBU über einen Zeitraum von 10 min hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Das Lösungsmittel und überschüssiges PCl₃ wurden im HV entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan unter mehrfachem Zurückkondensieren extrahiert. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Hochvakuum ließ sich TerN(H)PCl₂ als reiner Feststoff gewinnen ($\eta = 88\%$).

Obwohl TerN(H)PCl₂ in der Literatur vollständig charakterisiert ist, wurde sich um eine unabhängige Analytik bemüht. Das Raman-Spektrum der Verbindung stimmt gut mit dem berechneten Spektrum überein (Abbildung 6). Eine für die Verbindung charakteristische Schwingung ist die N-H-Valenzschwingung bei 3344 cm⁻¹. Die intensive Bande bei 2915 cm⁻¹ kommt durch eine Überlagerung verschiedener C-H-Schwingungen der Methylgruppen zustande. Die Banden bei 1612 cm⁻¹ und 1582 cm⁻¹ sind auf symmetrische Valenzschwingungen in den Aromaten zurückzuführen. Die Schwingungen des N-Atoms gegen das P-Atom, sowie Schwingungen der Cl-Atome wurden nicht beobachtet, da diese eine geringe Raman-Aktivität aufweisen. Jedoch sind diese Schwingungen relativ stark IR-aktiv.

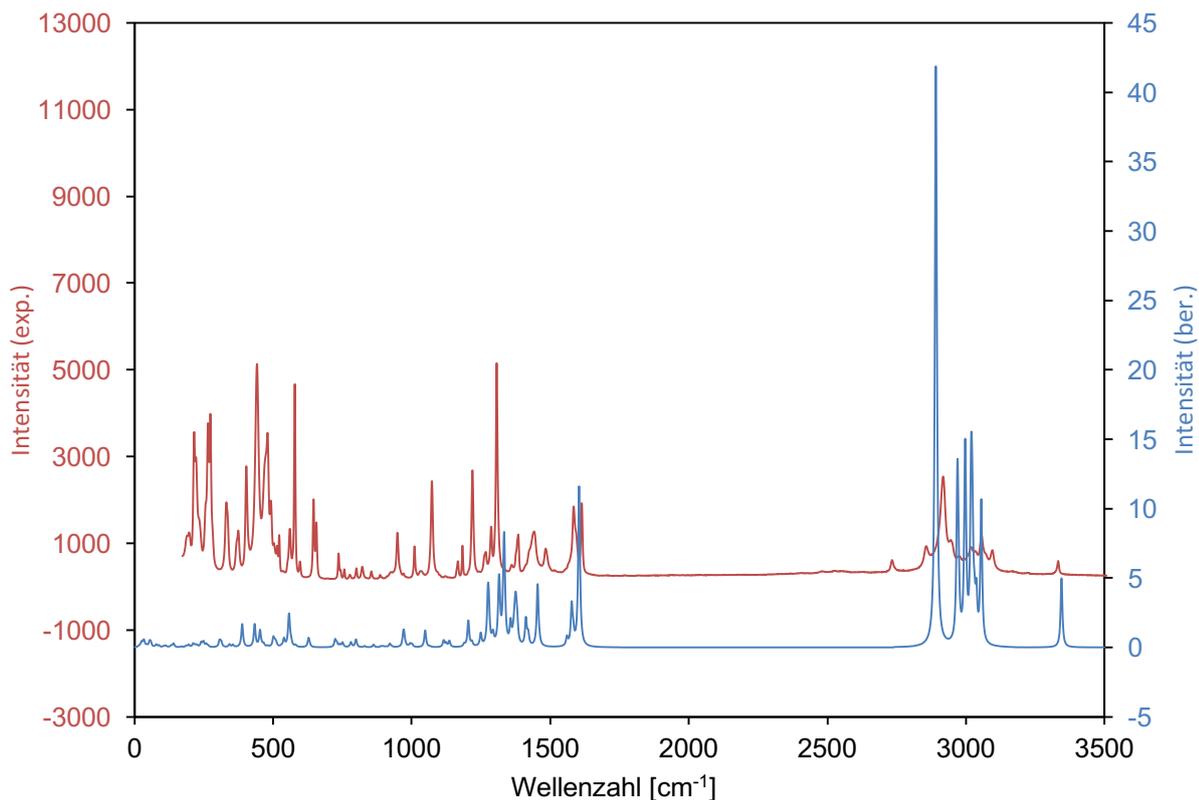


Abbildung 6. Experimentelles (*oben*) und berechnetes (*unten*) Raman-Spektrum von TerN(H)PCl₂ 12.

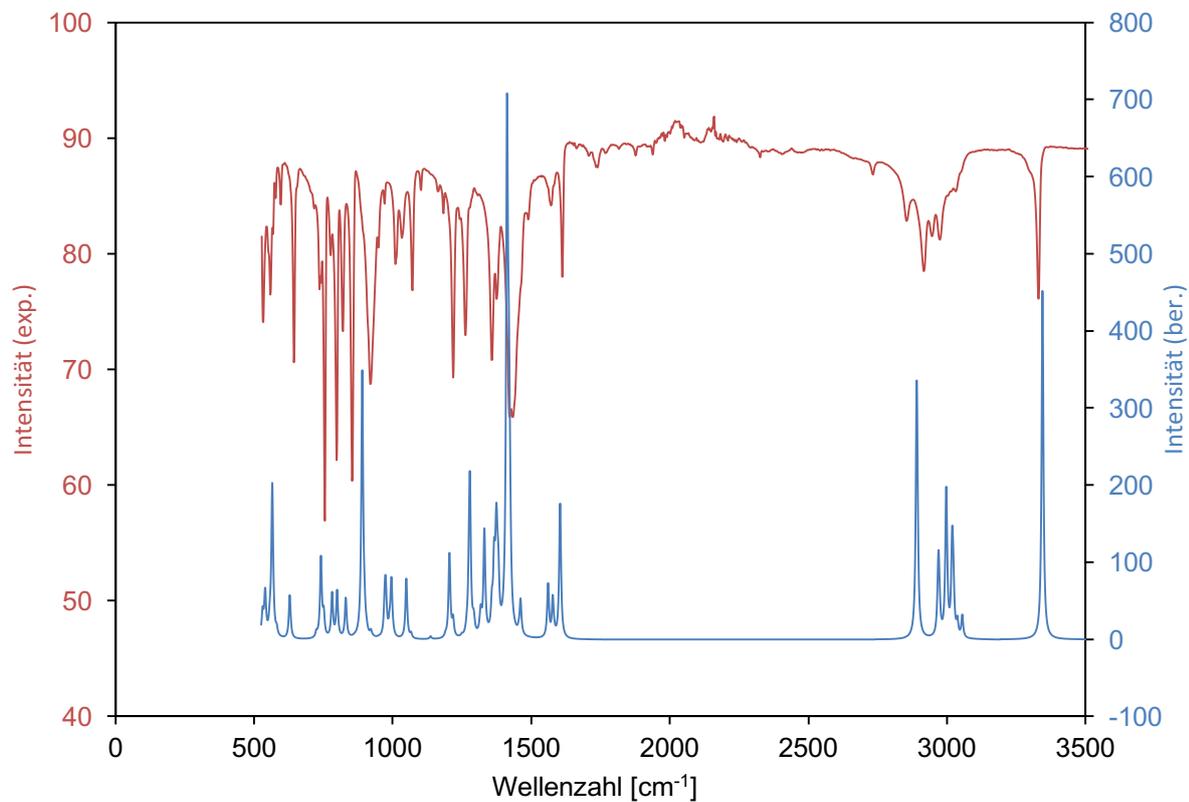


Abbildung 7. Experimentelles (*oben*) und berechnetes (*unten*) IR-Spektrum von TerN(H)PCl₂ 12.

Für das IR-Spektrum erfolgte ebenfalls ein Abgleich mit einem berechneten Schwingungsspektrum (Abbildung 7). Das IR-Spektrum stimmt mit dem berechneten Spektrum gut überein. Zusätzliche Banden traten vermutlich durch Zersetzung von **12** an Luft auf. Im Gegensatz zum Raman-Spektrum, kann im IR-Spektrum bei 918 cm^{-1} die P–N-Valenzschwingung beobachtet werden. Die gleich- und gegenphasige Schwingung der Cl-Atome am P-Atom sind in dem Spektrum nicht ersichtlich. Laut der Berechnung sind diese außerhalb des Messbereiches bei 453 und 434 cm^{-1} zu finden. Die N–H-Bande bei 3344 cm^{-1} ist im IR-Spektrum deutlicher erkennbar als im Raman-Spektrum.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erscheint ein Singulett, bei $\delta = 159.4\text{ ppm}$ in CD_2Cl_2 .

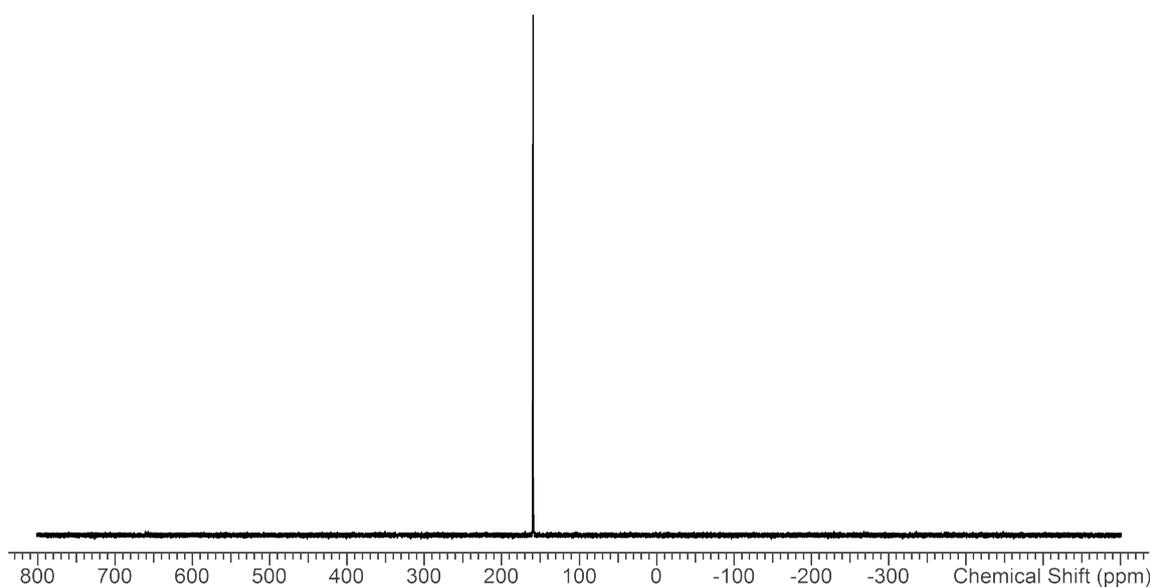
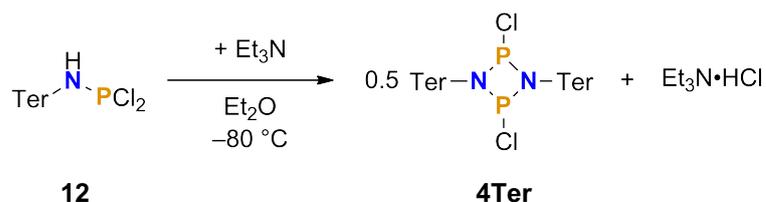


Abbildung 8. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von TerN(H)PCl_2 **12** in CD_2Cl_2 .

3.1.3 Darstellung von $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$

Die Darstellung von $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ **4Ter** erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von SCHULZ *et al.*^[10]



Schema 12. Synthese von $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ **4Ter**.

TerN(H)PCl_2 **12** wurde in Diethylether gelöst und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ wurde langsam NEt_3 hinzugegeben. Es entstand eine farblose Suspension. Abweichend von der Literaturvorschrift

wurde eine SOXHLET-Apparatur für die Extraktion des Produktes verwendet. Die Extraktion erfolgte mit Diethylether über einen Zeitraum von 15 h. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum verblieb das Produkt als weißer pulveriger Feststoff (81 %).

Das Raman-Spektrum der Verbindung, zeigt in Bezug auf die Lage der Banden, eine gute Übereinstimmung zu dem berechneten Spektrum (Abbildung 9).

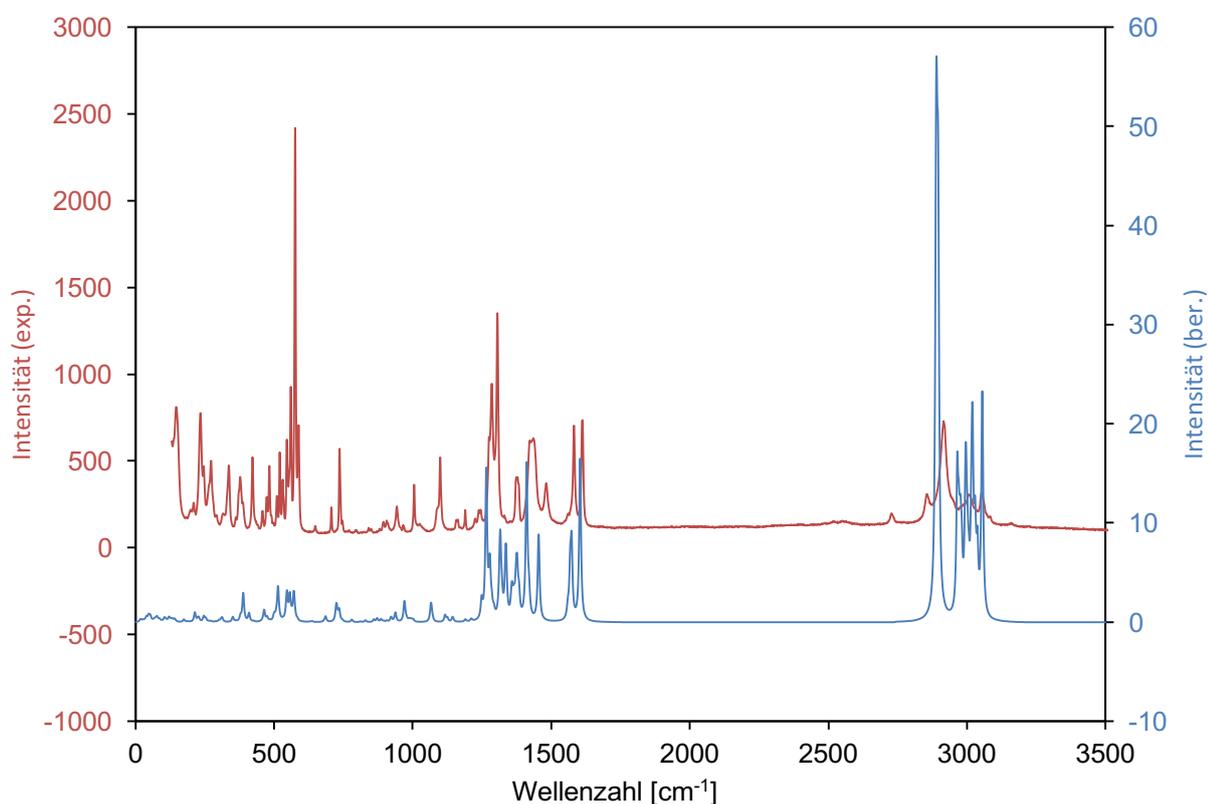


Abbildung 9. Experimentelles (*oben*) und berechnetes (*unten*) Raman-Spektrum von **4Ter**.

Das Spektrum unterscheidet sich kaum von dem Spektrum des Monomers. Der Unterschied besteht vor allem in der nicht vorhandenen N–H-Bande, die in den zuvor diskutierten Schwingungsspektren bei 3344 cm^{-1} in Erscheinung trat. Eine Veränderung in der Schwingung der Chloratome kann nicht beschrieben werden, da diese nach den Berechnungen außerhalb des Messbereiches des Spektrums erscheint.

Zusätzliche Banden, die im Edukt nicht zu beobachten waren, treten im IR-Spektrum auf (Abbildung 10). Die Banden bei 906 und 891 cm^{-1} sind N-P-Ringschwingungen zuzuordnen. Die Banden bei 1400 und 1211 cm^{-1} sind auf zwei sehr ähnliche Schwingungen zurückzuführen, bei denen die beiden N-Atome phasenverschoben gegen die direkt gebundenen C-Atome schwingen.

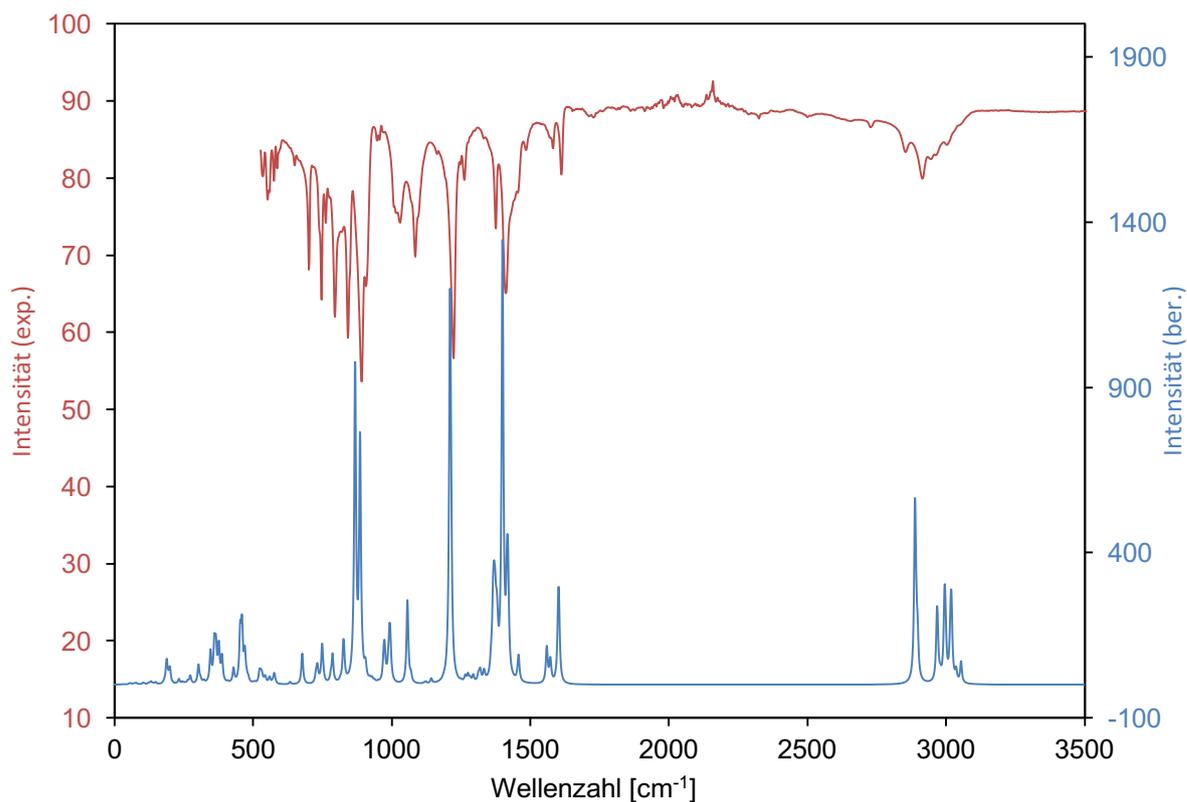


Abbildung 10. Experimentelles (*oben*) und berechnetes (*unten*) IR-Spektrum von **4Ter**.

Von **4Ter** existiert ein *cis*- und ein *trans*-Isomer (Abbildung 11). Die beiden Isomere führen zu zwei verschiedenen Signalen (Singulett) im NMR-Spektrum (Abbildung 12). Mithilfe von DFT-Berechnungen konnte eine Zuordnung der Signale erfolgen (Tabelle 1).

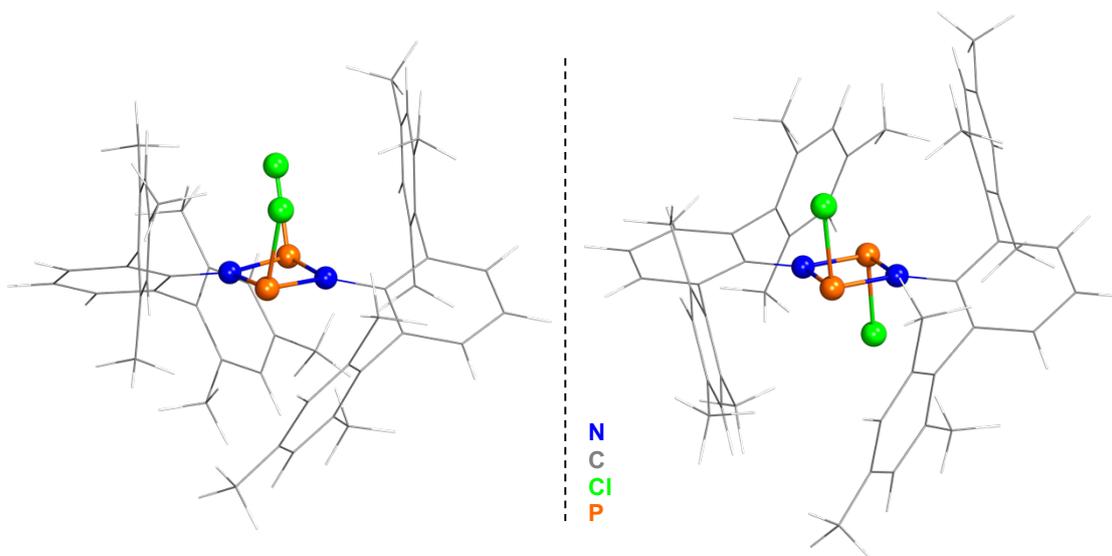


Abbildung 11. Optimierte Molekülstruktur des *cis*- (*links*) und des *trans*-Isomers (*rechts*) von **4Ter**.

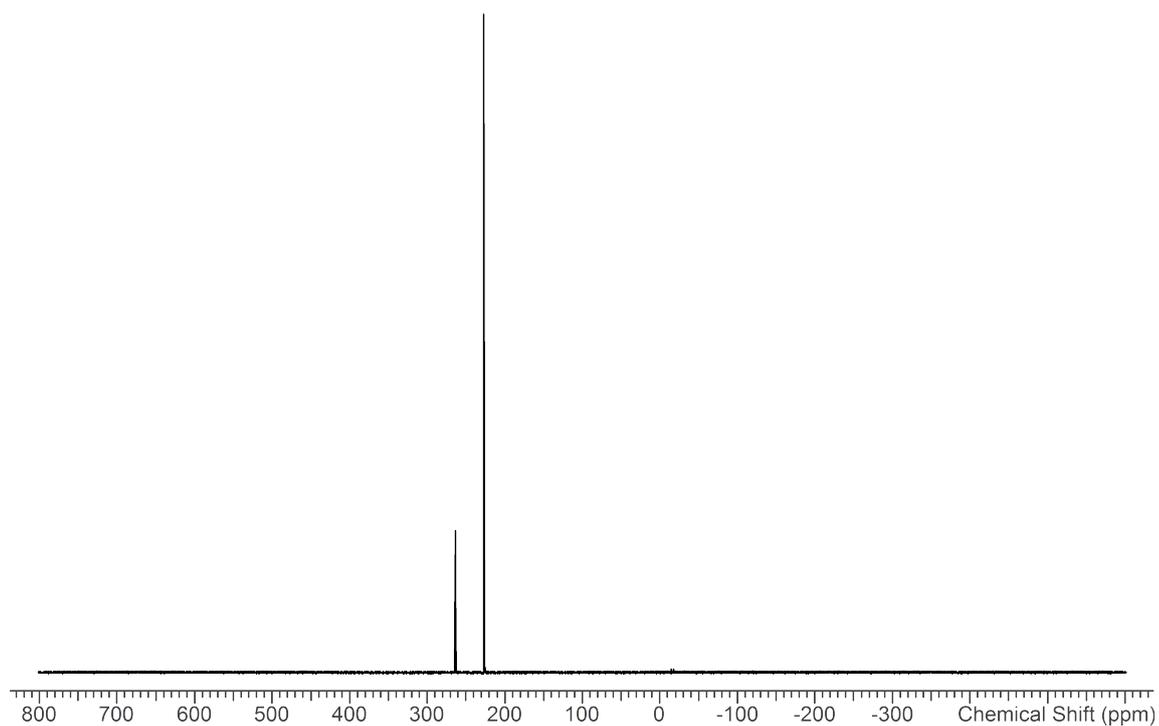


Abbildung 12. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4Ter**. Bei 226.80 ppm das *cis*-Isomer, bei 263.48 ppm das *trans*-Isomer.

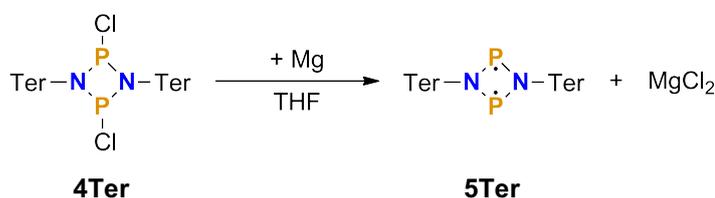
Demnach ist das Singulett bei 226.80 ppm dem *cis*-Isomer zuzuordnen und das Signal bei 263.48 ppm dem *trans*-Isomer. Die Isomere liegen ca. im Verhältnis 1 (*trans*) zu 4 (*cis*) vor.

Tabelle 1: Vergleich berechneter und experimenteller NMR-Verschiebungen des *cis*- und *trans*-Isomers von **4Ter**.

^{31}P -NMR	<i>cis</i> -Isomer		<i>trans</i> -Isomer	
	<i>experimentell</i>	<i>berechnet</i>	<i>experimentell</i>	<i>berechnet</i>
δ_{P} [ppm]	226.80	206.00	263.48	237.84

3.1.4 Darstellung von $[P(\mu\text{-N}Ter)]_2$

Die Darstellung von $[P(\mu\text{-N}Ter)]_2$ **5Ter** erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von SCHULZ *et al.*^[10] Es wurden Magnesiumspäne anstelle von $(Cp_2TiCl)_2$ als Reduktionsmittel verwendet.



Schema 13. Darstellung von $[P(\mu\text{-N}Ter)]_2$ **5Ter**.

Hierfür wurden aktivierte Magnesiumspäne mit **4Ter** zusammengegeben und mit soviel THF versetzt, bis eine klare farblose Lösung vorlag. Im Laufe der Reaktion nahm die Lösung eine intensive orange Färbung an, wodurch sich der Reaktionsfortschritt verfolgen ließ. Problematisch an der beschriebenen Vorgehensweise ist jedoch die Reproduzierbarkeit der Synthese. Oftmals konnte keine Reaktion beobachtet werden. Zuweilen wurde ein Reaktionsabbruch nach anfänglicher oranger Färbung der Reaktionslösung beobachtet. Für die Optimierung der Reaktion wurden verschiedene Fehlerquellen untersucht. Weder frisch getrocknetes Lösungsmittel, noch hochreines Magnesium oder silylierte Glasoberflächen^d führten zu einer besseren Reproduzierbarkeit. Es erwies sich jedoch als vorteilhaft, Glasrührfische für die Reaktion zu verwenden und darauf zu achten, dass kein Schliff fett in die Lösung gelangt. Eine nachträgliche Aktivierung der Reaktion konnte in allen Fällen durch Zugabe von elementarem Quecksilber und mehrstündigem Refluxieren erzielt werden. Die Isolation des Produktes erfolgte in guten Ausbeuten ($\eta = 75\%$) durch Extraktion der getrockneten Reaktionslösung mit Benzol und anschließender Kristallisation.

Das Raman-Spektrum der Verbindung weist nur geringfügige Abweichungen zu dem berechneten Spektrum auf. Jedoch ist das Spektrum auch kaum von dem Spektrum des Eduktes **4Ter** zu unterscheiden. Begründet liegt dies in der sehr ähnlichen Molekülstruktur.

Ein IR-Spektrum der Verbindung wurde nicht gemessen, da die synthetisierte Substanzmenge vollständig für Folgereaktionen verbraucht wurde. Die Banden sind jedoch in der Literatur angegeben.^[10]

^d Zweistündiges Erhitzen eines entgasteten Kolbens mit Glasrührfisch und TMSCl auf $55\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließende Entfernung aller flüchtigen Substanzen im Hochvakuum.

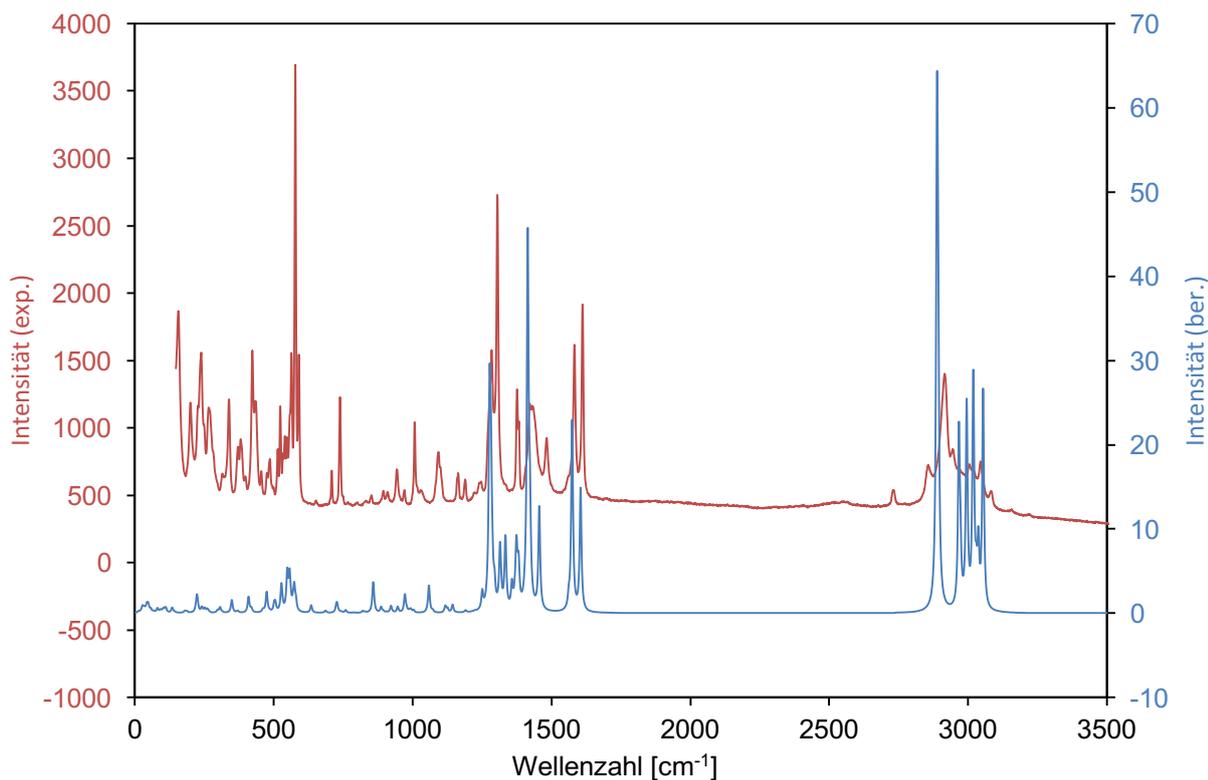


Abbildung 13. Experimentelles (*oben*) und berechnetes (*unten*) Raman-Spektrum von $[P(\mu\text{-NTer})]_2$ **5Ter**.

Die beiden Phosphoratome sind chemisch äquivalent, sodass diese als Singulett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auftreten ($\delta(\text{in } \text{C}_6\text{D}_6) = 276.46 \text{ ppm}$).

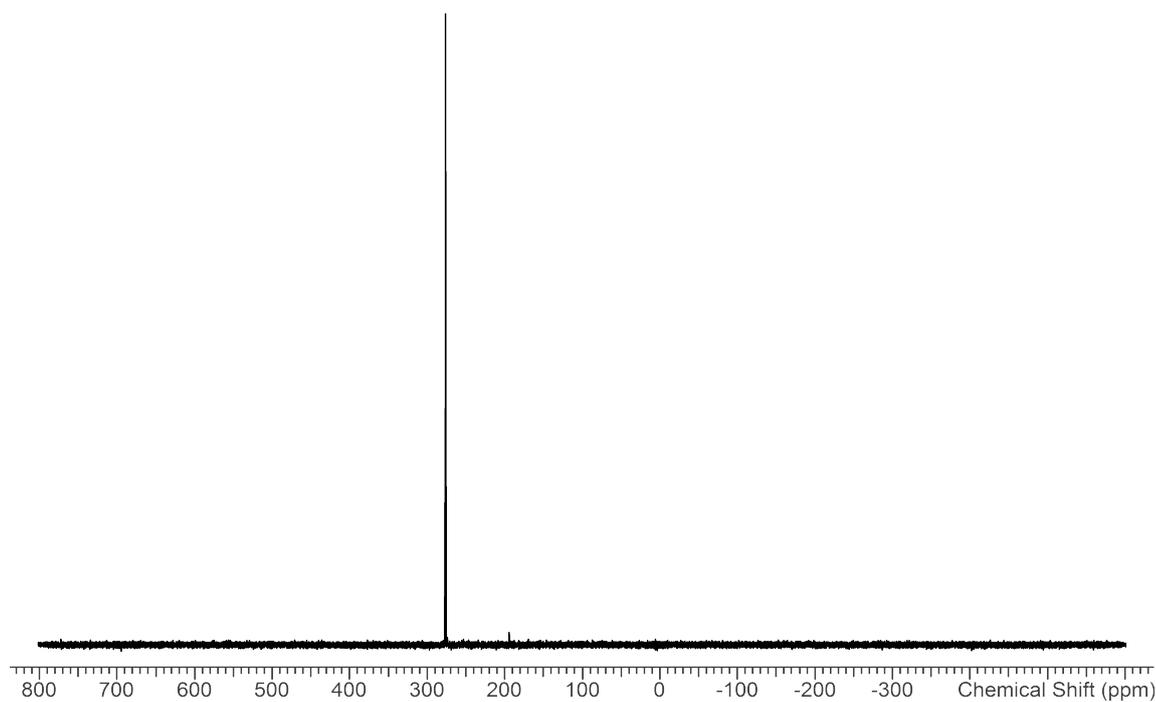


Abbildung 14. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[P(\mu\text{-NTer})]_2$ **5Ter** in C_6D_6 .

3.1.5 Darstellung von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2(\text{CNDmp})]$

$[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2(\text{CNDmp})]$ **7Ter** wurde nach einer Vorschrift von SCHULZ *et al.* synthetisiert.^[2]

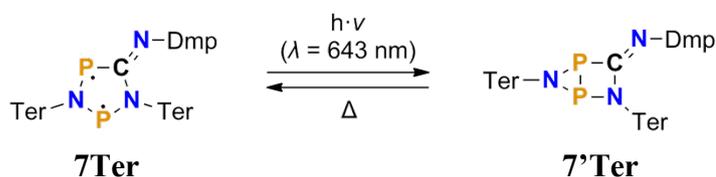


Schema 14. Synthese von **7Ter**.

Für die Darstellung wurden die Edukte als Feststoffe zusammengegeben und anschließend in Benzol gelöst. Es folgte eine sehr schnelle farbliche Änderung von orange über grün zu einem tief blauen Farbton. Nach 2 h ist die Reaktion vollständig abgeschlossen. Eine Aufarbeitung erfolgte durch Kristallisation aus der Reaktionslösung. Einkristalle ließen sich aus Fluorbenzol gewinnen.

3.2 Untersuchung der Strukturisomerie

Im Folgenden soll die bereits erläuterte Umwandlung und in Schema 15 dargestellte Umwandlung zwischen den beiden Strukturisomeren des $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2(\text{CNDmp})]$ **7Ter** und **7'Ter** untersucht werden.



Schema 15. Strukturisomerie von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2(\text{CNDmp})]$ zwischen der fünfgliedrigen Ringstruktur **7Ter** und der Hausanstruktur **7'Ter**.

3.2.1 Isomerisierung zum Hausan

3.2.1.1 UV/vis-Spektren

Von dem in Benzol gelösten, blauen $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2(\text{CNDmp})]$ **7Ter** wurde ein UV/vis-Spektrum gemessen. Im Bereich des sichtbaren Lichtes weist **7Ter** drei Maxima auf (Abbildung 15). Eine Anregung mit Licht der Wellenlänge 643 nm führt zu der Umwandlung von **7Ter** zu **7'Ter**, was durch Einstrahlen von rotem Licht belegt werden konnte. Hierbei bewirkt das Licht eine formale Anregung vom HOMO ins LUMO. Einstrahlen von Licht bei 410 und 510 nm führt zu höheren Anregungen. Von diesen Zuständen aus ist jedoch auch eine Relaxation in die Hausanstruktur **7'Ter** beobachtet worden.

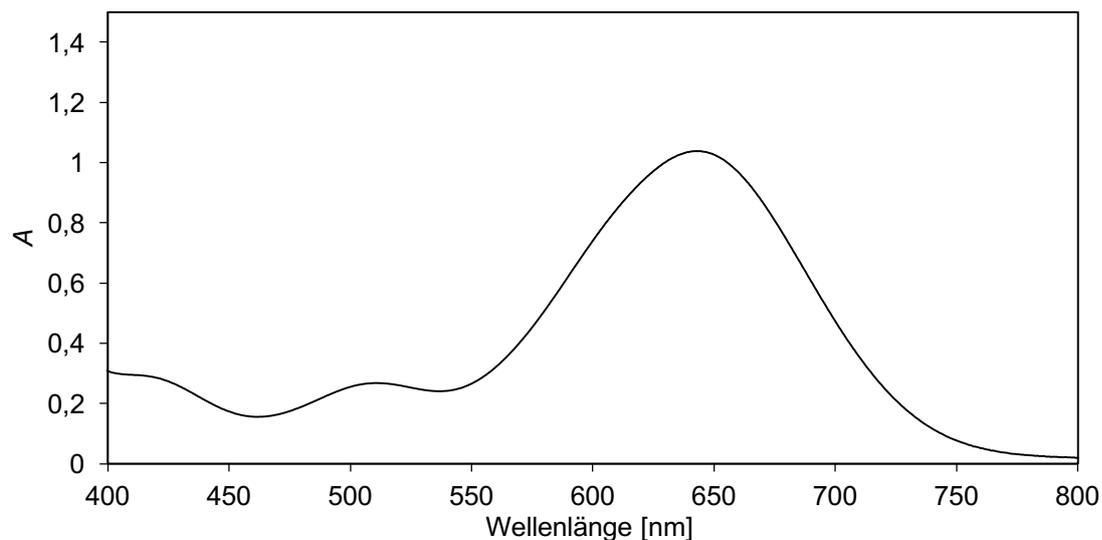


Abbildung 15. UV/vis-Spektrum von **7Ter** in Benzol ($c = 700 \text{ mg/L}$) mit Absorptionsmaxima bei 410, 510 und 643 nm.

3.2.1.2 Anregungsmechanismus

Für ein besseres Verständnis der Strukturisomerie wurden quantenmechanische Rechnungen durchgeführt.

Hierfür wurde ein vereinfachtes Modellsystem mit Wasserstoffatomen anstelle des Dmp- und der Ter-Reste verwendet. Auf CASSCF(8,6)/def2svp-Niveau wurde eine Startstruktur optimiert. Anschließend erfolgte eine Optimierung des angeregten Zustandes mit CAS(8,6) Rechnungen. Hierbei lief die Struktur im elektronisch angeregten Zustand in ein energetisches Minimum MIN_{cD} (Abbildung 16). An der Stelle kommt es zudem zu einer conischen Durchschneidung der Hyperfläche des angeregten Moleküls und der Hyperfläche des Moleküls im elektronischen Grundzustand. Wenn ein Molekül aus dem Zustand des fünfgliedrigen Cyclus' angeregt wird, läuft das Molekül durch Änderung des Diederwinkels $\angle\text{NPPN}$ aus einer planaren Geometrie entlang des steilsten Gradienten, auf der Hyperfläche S_1 , in das Minimum MIN_{cD} . Ausgehend von MIN_{cD} erfolgt entweder eine Relaxation in den Grundzustand des fünfgliedrigen Rings oder den Grundzustand des Hausans. Eine Umwandlung von dem Hausan in die fünfgliedrige Ringstruktur läuft auf thermischem Wege ab, wobei die Energiedifferenz $\Delta E(\text{MIN}_2 - \text{ÜZ}_1)$ überwunden werden muss.

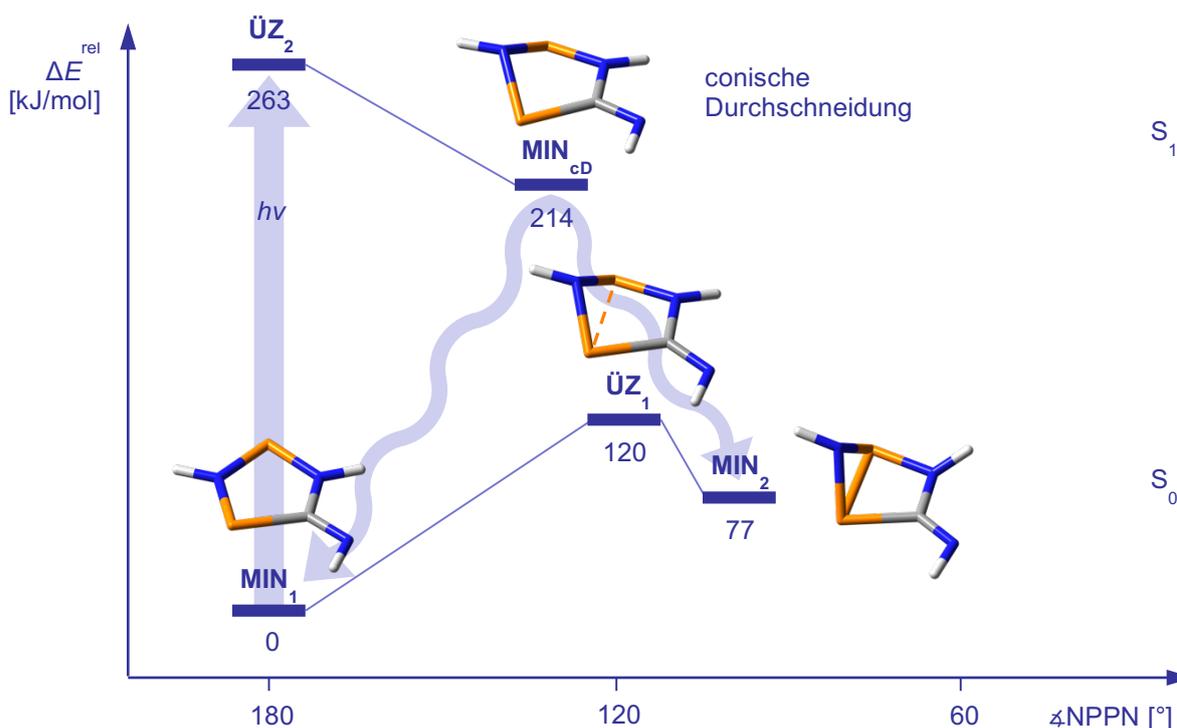


Abbildung 16. Berechnetes Energieprofil für die Umwandlung zwischen der Struktur des fünfgliedrigen Rings und der des Hausans anhand eines durch Protonen substituierten Modellsystemes. *Oben* sind Zustände der Hyperfläche des ersten elektronisch angeregten Zustandes S_1 und *unten* die des elektronischen Grundzustandes S_0 in Abhängigkeit von dem Diederwinkel φ_{NPPN} dargestellt.

3.3 Beschreibung der Strukturisomere

3.3.1 Molekülstrukturen

Einkristalle von **7Ter** ließen sich aus einer konzentrierten PhF-Lösung bei Raumtemperatur gewinnen. Die Kristalle sind von einem sehr dunklen und intensiven Blau. SCHULZ *et al.* war es bisher nicht gelungen, die Festkörperstruktur der beiden Verbindungen mittels Röntgendiffraktometrie vollständig aufzuklären.^[2] So vermuteten die Autoren, dass es unter UV-Licht zu einer Umwandlung des fünfgliedrigen Cyclus' **7Ter** zum Hausan **7'Ter** kommt, was bereits in Kap. 3.2.1.1 widerlegt werden konnte. Die Autoren beobachteten während der Vermessung der Kristalle auf dem Einkristalldiffraktometer eine Umwandlung von **7Ter** zu **7'Ter**, sodass es lediglich möglich war, die Zellparameter zu bestimmen.

Eigene Untersuchungen konnten belegen, dass es auch im Festkörper unter Einstrahlung von rotem Licht zu einer Umwandlung von **7Ter** zu **7'Ter** kommt. So wurden Kristalle unter dem Raman-Mikroskop mit einem roten Laser ($\lambda = 633 \text{ nm}$) bestrahlt. Wie Abbildung 17 zeigt, kam es dabei zur Bildung des farblosen Hausans. Die Isomerisierung führte zu einer Strukturveränderung, die ausreichte um den Kristall in kleine Fragmente aufzubrechen.

Einkristalle des Hausans lassen sich demnach nicht durch Bestrahlung von Einkristallen des fünfgliedrigen Cyclus' gewinnen.

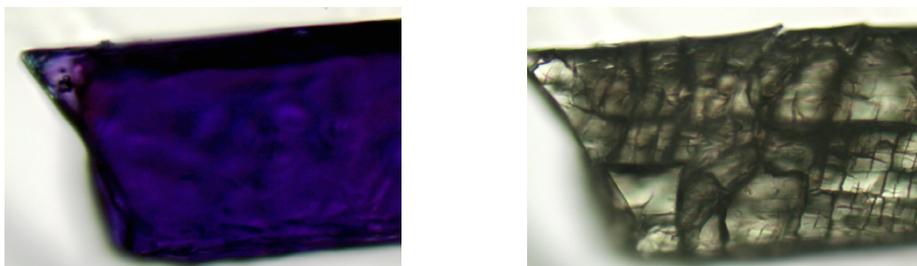


Abbildung 17. Kristall des fünfgliedrigen Rings **7Ter** unter dem Raman-Mikroskop bei 10-facher Vergrößerung. *links*: vor dem Bestrahlen, *rechts*: nach 10 min Bestrahlen mit einem roten Laser ($\lambda_{max.} = 633 \text{ nm}$, $P_{opt.} = 10.2 \text{ mW}$).

Um eine Zerstörung des Kristalls während der Messung zu verhindern, war es nötig, den Anteil der Hausanstruktur im Kristall möglichst gering zu halten. So wurde eine erste Messung unter Lichtausschluss bei hohen Temperaturen ($T = 298 \text{ K}$) durchgeführt, um eine schnelle Rückreaktion zum fünfgliedrigen Cyclus **7Ter** zu gewährleisten. Es gelang jedoch auch **7Ter** bei 123 K zu vermessen, indem der Kristall bei Raumtemperatur aufgesetzt und anschließend in weitestgehender Dunkelheit herabgekühlt und gemessen wurde. Die Strukturen für beide Temperaturen sind in Abbildung 18 dargestellt und nahezu identisch. Wie erwartet nimmt die Größe der Schwingungsellipsoide bei höherer Temperatur zu.

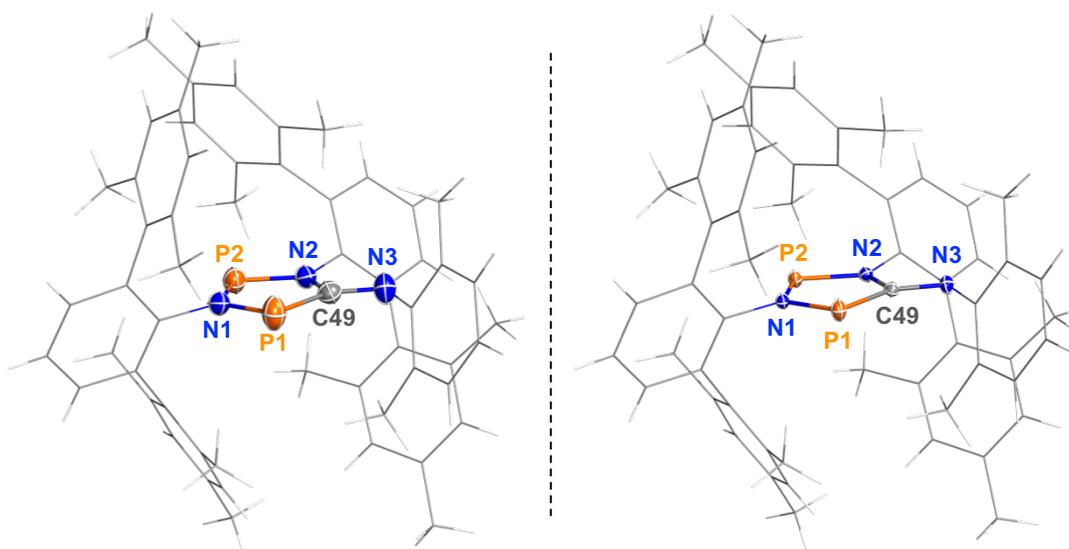


Abbildung 18. Molekülstruktur von **7Ter** bei $298(2) \text{ K}$ (*links*) und bei $123(2) \text{ K}$ (*rechts*). Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Der P_1 - P_2 -Abstand beträgt $2.9437(7) \text{ \AA}$ und ist so deutlich länger als die Summe der Kovalenzradien zweier P-Atome ($\sum_{r_{kov.}}(P-P) = 2.22 \text{ \AA}^{[30]}$), sodass davon ausgegangen werden

kann, dass keine Bindung zwischen den P-Atomen besteht. Dafür spricht auch die Planarität des Ringsystems ($\text{N1—P1—P2—N2} = -178.50(11)^\circ$), die durch die Aromatizität des Ringsystems zustande kommt. Wenn zwischen den P-Atomen keine Bindung vorliegt, handelt es sich formal um einen HÜCKEL-Aromaten, da das System planar und cyclisch konjugiert ist und 6π -Elektronen enthält: Jeweils ein freies Elektronenpaar ist im LEWIS-Bild an den Stickstoffatomen lokalisiert und an jedem P-Atom ein π -Elektron. Der Abstand zwischen dem Ring-Kohlenstoff C49 und dem N-Atom N3 entspricht einer Einfachbindung ($\text{C49—N3} = 1.4300(18) \text{ \AA}$, $\sum r_{\text{kov.}}(\text{C—N}) = 1.46 \text{ \AA}$, $\sum r_{\text{kov.}}(\text{C=N}) = 1.27 \text{ \AA}^{[30]}$). Interessanterweise ist bei der auf DFT-Niveau optimierten Struktur (Abbildung 19) eine Bindungslänge von 1.2873 \AA berechnet worden (Tabelle 2). Das entspricht einer Doppelbindung. Dies spricht dafür, dass die elektronische Struktur im Ring auf DFT-Niveau nicht gut beschrieben werden kann, da DFT-Methoden auf geschlossenschalige Systeme begrenzt sind.

Die Kristallisation des Hausans **7'Ter** gelang bis zur Abgabe der Arbeit nicht und gestaltet sich als äußerst kompliziert. So kann eine Kristallisation nicht bei Raumtemperatur erfolgen, da es stets zu einer Umwandlung zu dem fünfgliedrigen Ring **7Ter** kommt. Es wurde daher der Versuch unternommen, den fünfgliedrigen Ring in der Wärme in THF zu lösen, die Lösung anschließend schnell auf -80°C herabzukühlen und dann durch Bestrahlung eine Umwandlung zum Hausan in Lösung herbeizuführen. Bei geringen Mengen an THF wurde jedoch immer ein Erstarren der Lösung beobachtet, wodurch jedoch keine Einkristalle gewonnen werden konnten. Aus diesem Grund wurde der Versuch unternommen, in gleicher Art und Weise aus größeren Lösungsmittelmengen unter langsamer Diffusion von *n*-Pentan bei -80°C zu kristallisieren. Ergebnisse, bzw. Kristalle konnten bis zur Abgabe dieser Arbeit nicht erhalten werden.

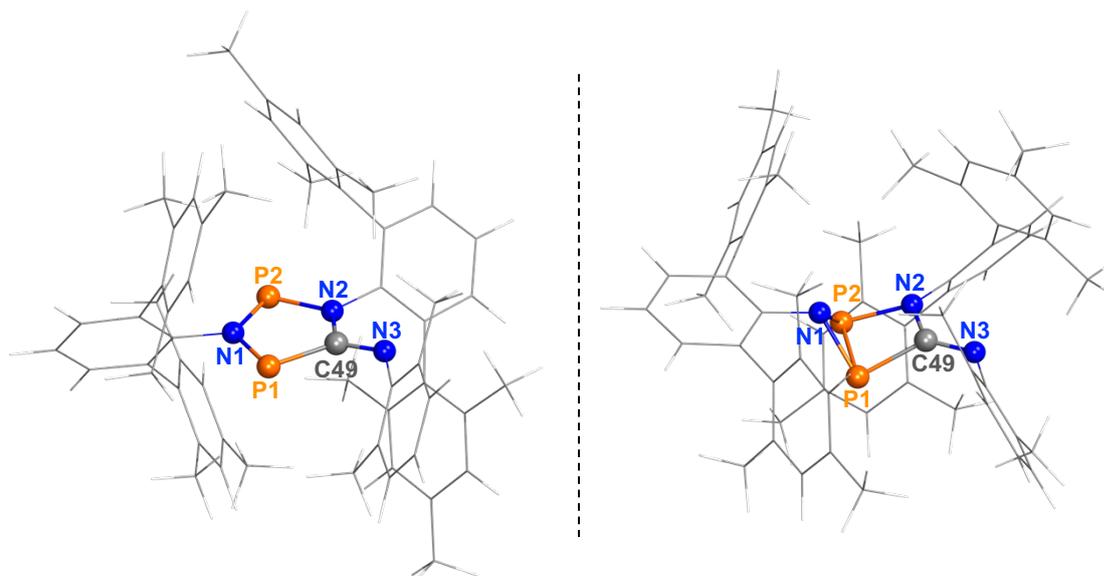


Abbildung 19. Auf PBE0/def2svp-Niveau optimierte Strukturen von **7Ter links** und **7'Ter rechts** in der Gasphase.

Die Festkörperstruktur des Hausans kann demnach nicht diskutiert werden. Es soll jedoch kurz auf die auf DFT-Niveau optimierte Struktur eingegangen werden. Bei dem Hausan handelt es sich um ein geschlossenschaliges Molekül. Demnach sollten die DFT-Berechnungen das Molekül besser beschreiben als den fünfgliedrigen Ring (Tabelle 2). Im Vergleich zum planaren fünfgliedrigen Cyclus verkleinert sich der P–P-Abstand deutlich und liegt mit 2.19 Å im Bereich einer P–P-Einfachbindung ($\sum r_{\text{kov.}}(\text{P–P})=2.22 \text{ Å}^{[30]}$). Durch die entstehende Bindung wird die formale Aromatizität des fünfgliedrigen Cyclus' aufgehoben, was auch anhand des N–P–P–N Diederwinkels (102.991°) ersichtlich ist. Experimentelle und theoretische Daten zu den Strukturisomeren sind in Tabelle 2 gelistet.

Tabelle 2: Berechnete und experimentelle Strukturdaten des fünfgliedrigen Rings **7Ter** und des Hausans **7'Ter**.

	7Ter		7'Ter	
	<i>experimentell</i>	<i>berechnet</i>	<i>experimentell</i>	<i>berechnet</i>
P1–P2 [Å]	2.943(8)	2.9615	-	2.1854
C49–N3 [Å]	1.4300(18)	1.2873	-	1.2656
N1–P1–P2–N2 [°]	-178.50(11)	-179.154	-	102.991

3.3.2 Raman-Spektren

Es wurden Raman-Spektren der beiden Strukturisomere gemessen (Abbildung 20). Messungen des fünfgliedrigen Rings **7Ter** konnten nicht mit Anregungslasern der Wellenlängen 473, 532, 633 oder 785 nm gemessen werden, da es zur Bildung des Hausans **7Ter** und somit zur Messung von Mischspektren kam. Aus diesem Grund wurde ein Anregungslaser mit einer Wellenlänge von 1064 nm verwendet.

Die Messung des Hausans erfolgte bei -80 °C nach längerer Bestrahlung. Für die Messung wurde ein IR-Laser ($\lambda = 785\text{ nm}$) verwendet. Laser kleinerer Wellenlängen konnten nicht verwendet werden, da erneut Mischspektren beobachtet wurden. Ursache ist hier, dass die kleineren Wellenlängen in Frequenzbereichen der elektronischen Anregung des fünfgliedrigen Ringes liegen (siehe UV/vis-Spektrum: Abbildung 15). Selbst geringe Spuren von **7Ter** führen durch den Resonanz-Raman-Effekt zu deutlichen Banden.

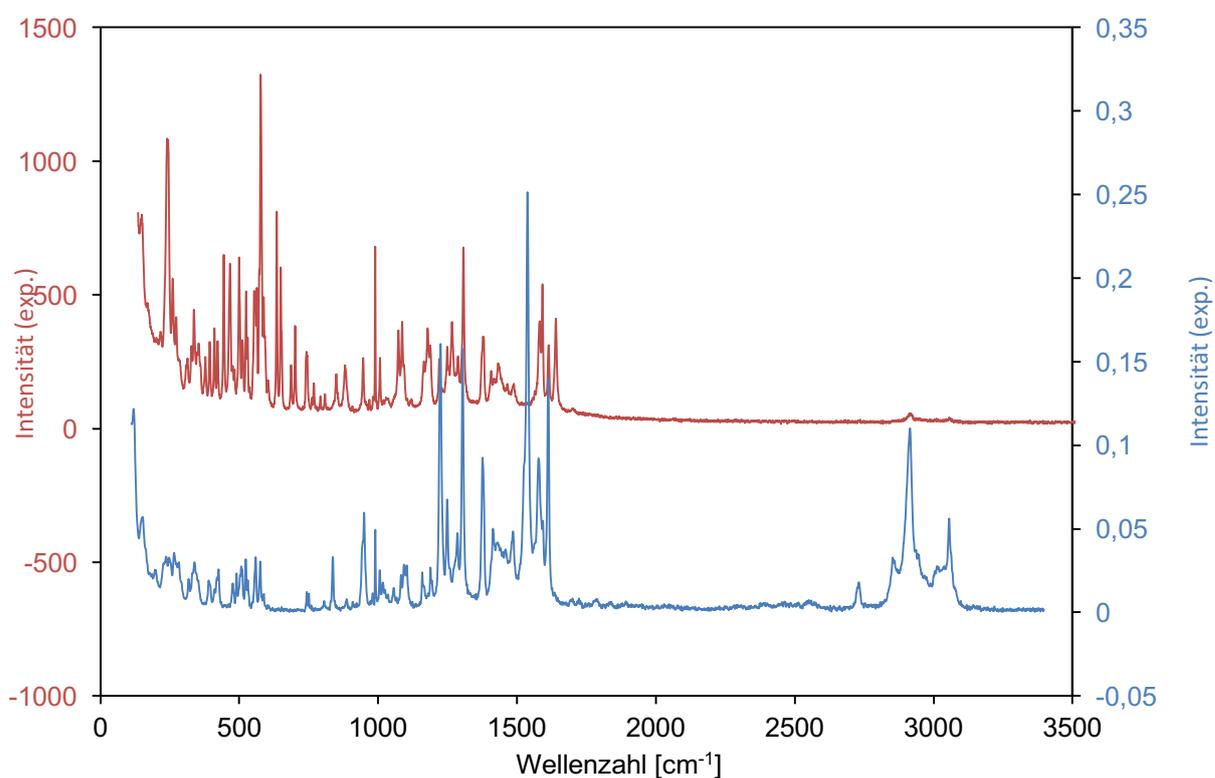


Abbildung 20. Experimentelles Raman-Spektrum des Hausans (*oben*) und des fünfgliedrigen Rings (*unten*).

In Abbildung 21 sind das experimentelle und das auf DFT-Niveau berechnete Raman-Spektrum des Hausans dargestellt. Ein Vergleich des experimentellen mit dem berechneten Spektrum des fünfgliedrigen Cyclus' erfolgt in Abbildung 22. Detailaufnahmen der Spektren für Wellenzahlen zwischen 0 und 1500 cm^{-1} sind im Anhang zu finden (Abbildung 39 und Abbildung 40). Die verschiedenen Intensitäten der Spektren sind darauf zurückzuführen, dass

verschiedene Detektoren für die Aufnahme der Spektren verwendet wurden. So erfolgte die Frequenzaufspaltung bei der Messung des Hausans an einem Raman-Mikroskop mit optischem Gitter, während die Messung des fünfgliedrigen Rings an einem Raman-Gerät erfolgte, das mit Hilfe der Fourier-Transformation eine Intensitäts-Frequenz-Domäne erzeugt (siehe. Kap. 5.2 Analysemethoden, S. 46f.).

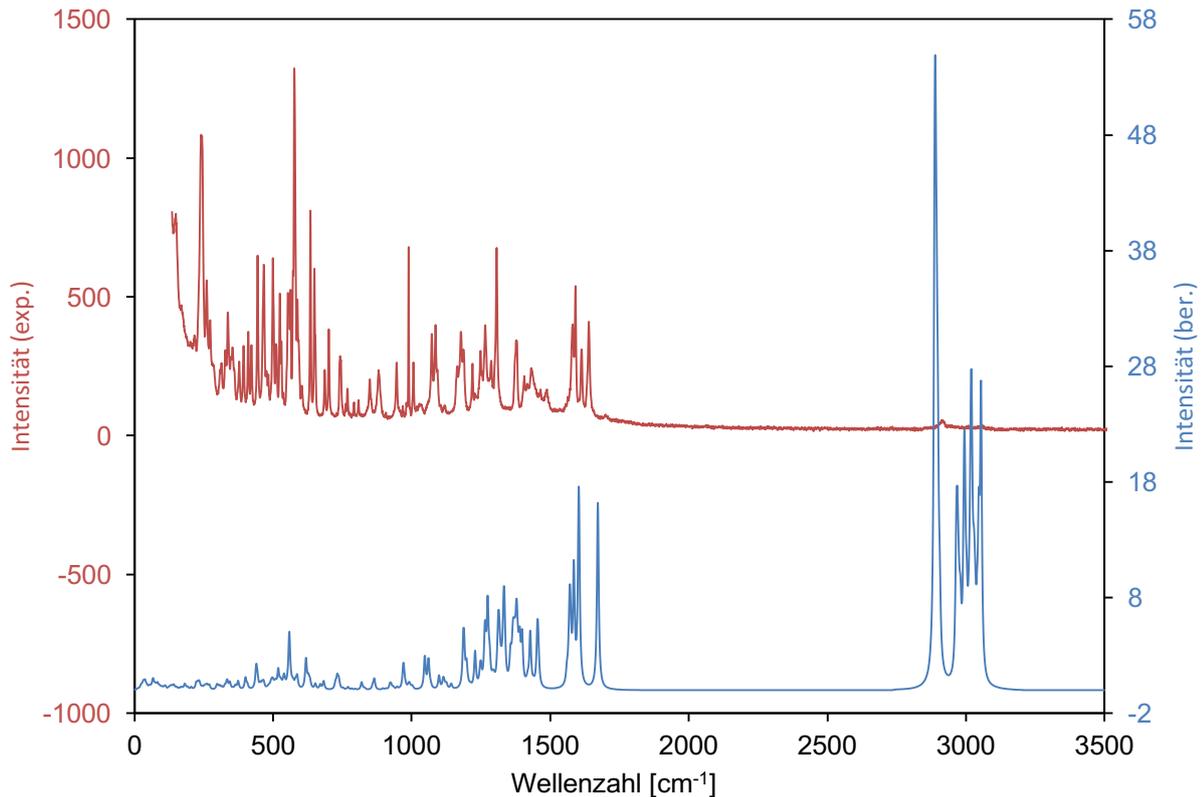


Abbildung 21. Experimentelles (*oben*) und berechnetes (*unten*) Raman-Spektrum des Hausans.

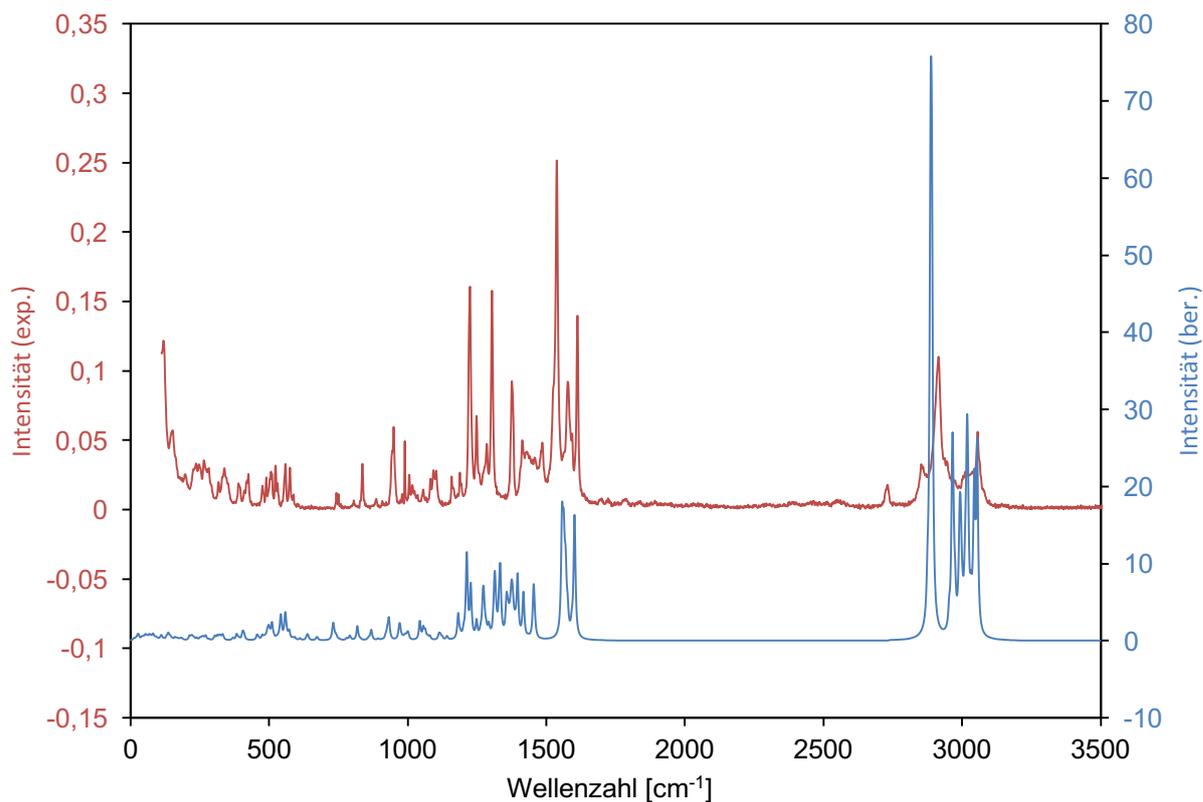


Abbildung 22. Experimentelles (*oben*) und berechnetes (*unten*) Raman-Spektrum des fünfgliedrigen Ringes **7Ter**.

Eine Zuordnung der experimentellen Banden gestaltete sich als schwierig, da im Bereich unterhalb 1500 cm^{-1} sehr viele CH-Deformationsschwingungen auftreten, die in schlechter Übereinstimmung mit den berechneten Spektren stehen. Für die auf DFT-Niveau berechneten Spektren sehen die CH-Valenzschwingungen ebenfalls sehr ähnlich aus (Abbildung 23). Eine deutliche Veränderung ist in den Banden zwischen 1500 und 1700 cm^{-1} ersichtlich.

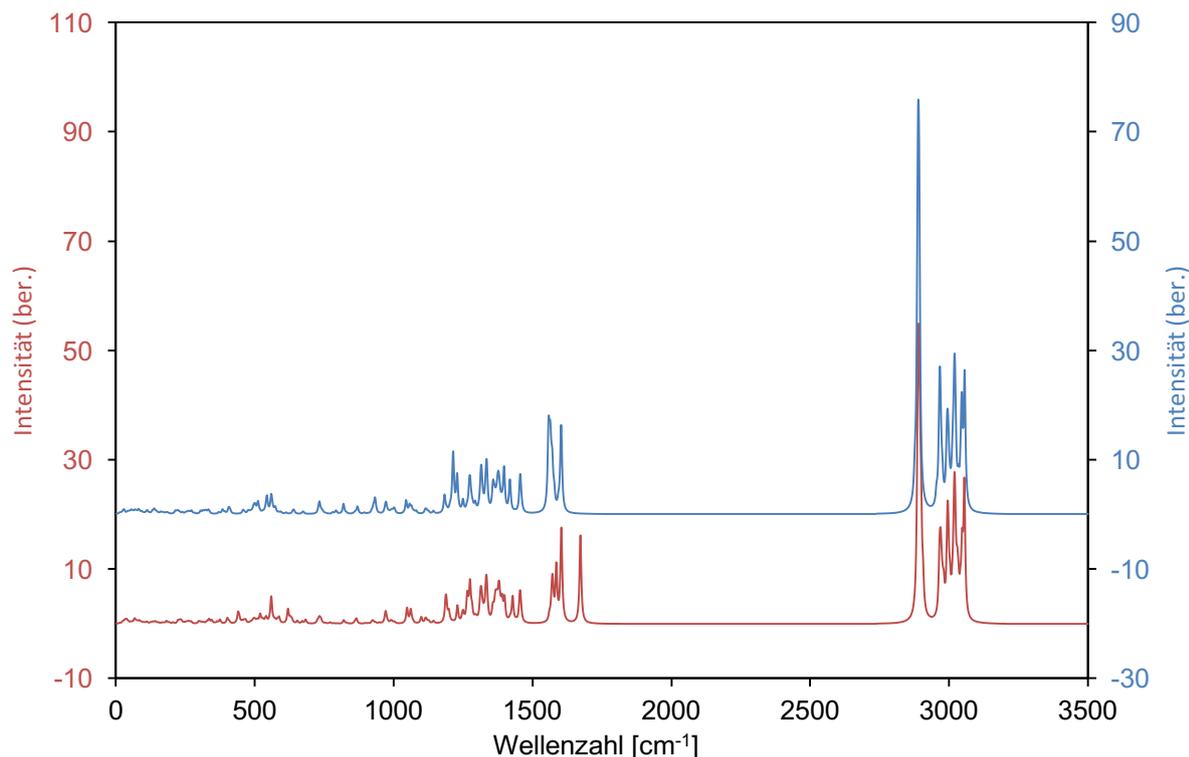


Abbildung 23. Berechnete Ramanspektren von **7Ter** (oben) und **7'Ter** (unten).

So kommt es vor allem zu einer Verschiebung der C–N-Schwingung von 1557 cm^{-1} beim fünfgliedrigen Ring zu 1671 cm^{-1} beim Hausan. Die hypsochrome Verschiebung der Bande legt eine Verstärkung der C–N-Bindung nahe, was mit der berechneten Verkürzung der C–N-Bindung im Hausan einhergeht. Hier ist jedoch auch wieder darauf hinzuweisen, dass die berechneten C–N-Bindungen zu hinterfragen sind, wie im Vergleich mit der Festkörperstruktur gezeigt werden konnte. Bis auf die C–N-Schwingung gleichen sich die Spektren sehr stark, was darin begründet liegt, dass sich die Bindungssituation in den Substituenten kaum ändert.

3.3.3 NMR-Spektren

Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde ein spezieller Aufbau verwendet, der es ermöglichte, Spektren unter Einstrahlung von Licht bestimmter Wellenlänge und unter Schutzgas zu messen.

3.3.3.1 Versuchsaufbau

NMR-Aufbauten, mit denen unter Lichteinstrahlung gemessen werden kann, sind literaturbekannt.^[31] GESCHWIND *et al.* realisierten die Lichteinstrahlung über ein Coaxial-Insert und eine Leuchtdiode, die mit einem Glasfaserkabel verbunden wurden. Eine gleichmäßige Verteilung des Lichtes in dem NMR-Röhrchen wurde dadurch gewährleistet, dass das letzte Ende des Kabels abisoliert und angeraut wurde. GESCHWIND *et al.* konnten zeigen, dass über den beschriebenen Aufbau auf eine einfache Weise hohe Lichtleistungen (≈ 50 mW) in ein NMR-Rohr eingebracht werden konnten. Mit dem beschriebenen Aufbau, ist es jedoch nicht möglich, Proben unter Schutzgasbedingungen zu messen.

Für die Untersuchungen der Strukturisomerie zwischen dem Hausan und dem fünfgliedrigen Cyclus' war es erforderlich, den Aufbau so zu ändern, dass Messungen unter Schutzgasbedingungen möglich waren. Als Lichtquelle sollte anstelle einer LED eine Laserdiode verwendet werden. Der Vorteil gegenüber der LED besteht darin, dass höhere Lichtleistungen erreicht werden können und das Licht gebündelter erzeugt wird, sodass ein größerer Kopplungsfaktor zwischen Lichtquelle und Faseroptik erreicht werden kann.

Lichtquelle

Als Lichtquelle wurde eine rote Laserdiode^[32] ($\varnothing = 5.6$ mm, 900 mA, 2.3 V) mit einer Wellenlänge von 638 nm und einer optischen Leistung von 700 mW verwendet. Die Diode wurde in einem Gehäuse^[33] montiert und darauf ein Messingzylinder mit einer axialen Bohrung geschraubt. In die Bohrung wurde die Glasfaseroptik ($l = 10$ m, $\varnothing = 1.3$ mm) eingeführt und mit Schrauben befestigt. Zur besseren Wärmeabfuhr wurde ein Aluminiumblock ($7 \times 7 \times 3$ cm) mit einer Bohrung versehen, in die der Messingzylinder eingefügt wurde. Durch den Aluminiumblock war es möglich, die Laserdiode mehrere Minuten lang bei voller Leistung zu betreiben. Die Laserdiode wurde mit einem Laserdiodentreiber^[34] angesteuert.

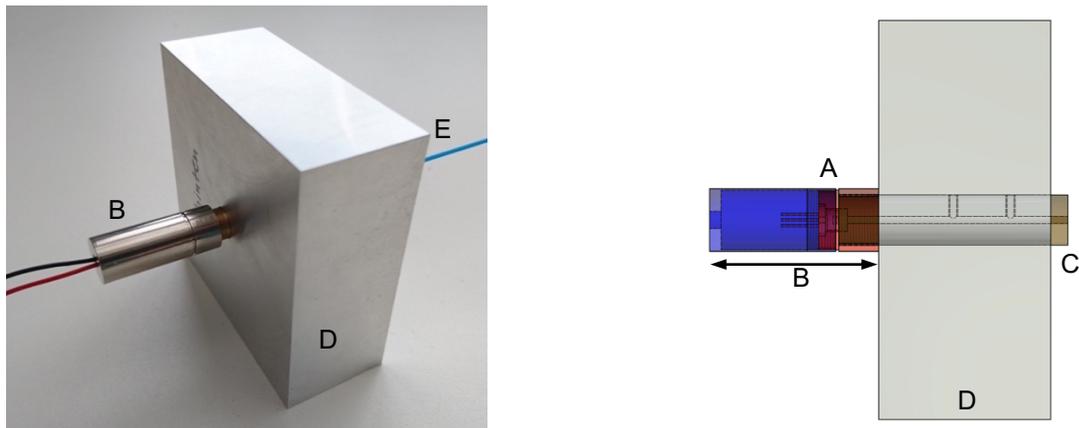


Abbildung 24. Foto (*links*) und schematische Zeichnung (*rechts*) der Kopplung zwischen Laserdiode und Glasfaseroptik. **A:** Laserdiode, **B:** Gehäuse, **C:** Metallzylinder, **D:** Aluminiumblock, **E:** Faseroptik.

NMR-Röhrchen

An dem NMR-Röhrchen mussten gegenüber dem von GESCHWIND *et al.* beschriebenen Aufbau nur geringfügige Änderungen vorgenommen werden. So wurde ein NMR-Röhrchen mit einem passenden Coaxial-Insert versehen. Von dem Ende des Glasfaserkabels wurden ca. 2 cm abisoliert und mit sehr feinem Sandpapier gleichmäßig angeraut, sodass eingestrahktes Licht gleichmäßig diffus aus dem Ende austritt. Anstelle der vom Hersteller des Inserts gelieferten Kappe zur Abdichtung zwischen NMR-Röhrchen und Insert wurde eine eigens aus PTFE gefertigte Kappe verwendet, die sehr dicht anliegt. Die Proben wurden in einer Glovebox abgefüllt und zusätzlich zu der Kappe mit PTFE-Band abgedichtet.

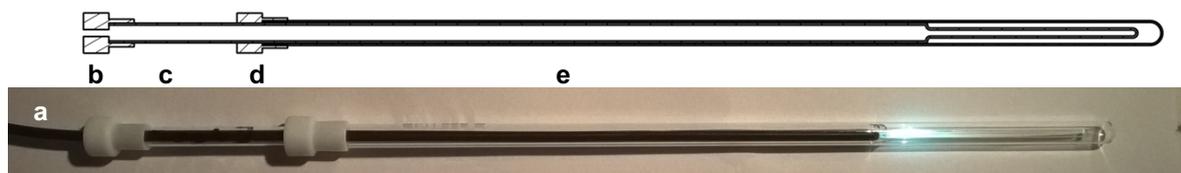


Abbildung 25. Foto (*unten*) und schematische Abbildung (*oben*) des NMR-Röhrchens. **a:** Glasfaserkabel, **b:** Durchführung Glasfaserkabel, **c:** Coaxial-Insert **d:** NMR-Röhrchen.

NMR-Messungen

Da das NMR-Röhrchen achsenzentriert in Probenkopf hängen muss und nicht wackeln darf, wurde ein Deckel für den Probeneinlass gebaut, der in der Mitte eine Bohrung aufweist um das Glasfaserkabel hindurch zu führen (Abbildung 26). In dem Deckel befinden sich weitere Öffnungen, um einen Druckausgleich zwischen Probenkopf und Umgebung zu gewährleisten. Die NMR-Messungen erfolgten ohne Rotation. Mit dem Aufbau ließen sich Spektren mit und ohne Lichteintrag unter Temperaturkontrolle messen.

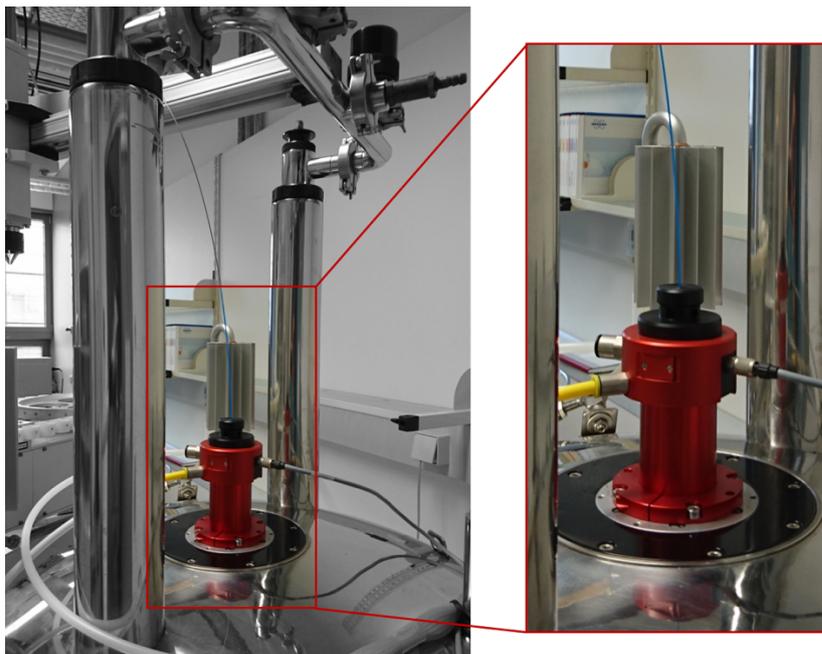


Abbildung 26. Probeneinlass am NMR-Gerät mit eingeführtem Gasfaserkabel (*blau*) und Abdeckkappe (*schwarz*) zur Zentrierung des Glasfaserkabels.

3.3.3.2 NMR-Spektren des fünfgliedrigen Cyclus' und des Hausans

Für die Aufnahme isomerenreiner NMR-Spektren wurde die Probe (21 mg **7Ter**, 11 mg PPh₃, 0.5 mL THF-d₈) zunächst ohne Bestrahlung gemessen. Im Spektrum sind neben dem Signal des Standards ausschließlich die Signale des fünfgliedrigen Rings **7Ter** zu beobachten (Abbildung 27).

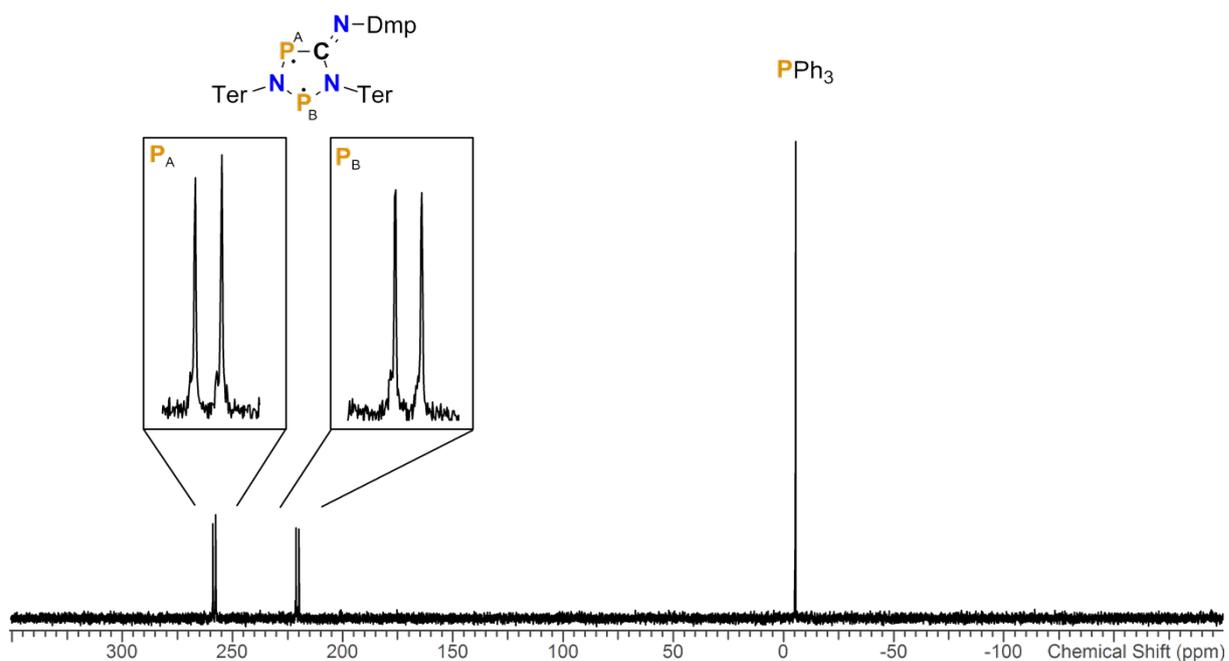


Abbildung 27. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **7Ter** mit PPh₃ als Standard in THF-d₈ bei 25 °C.

Die beiden P-Atome sind chemisch inäquivalent, sodass es zwei Signale gibt. Das Signal des an zwei N-Atome gebundenen P-Atoms P_B erscheint bei 220.5 ppm, das P-Atom P_A bei 258.3 ppm. Die beiden P-Atome weisen eine starke Tieffeldverschiebung auf, da das fünfgliedrige Ringsystem aromatisch konjugiert ist und es so zu einem Anisotropieeffekt kommt. Zweibindige P-Atome in anderen cyclisch konjugierten Ringsystemen weisen ähnliche Verschiebungen auf.^[23] Die Kopplungskonstante zwischen den beiden P-Atomen ist mit $J(P_A, P_B) = 134.4$ Hz relativ groß, was ein Anzeichen für eine Wechselwirkung zwischen den beiden Radikalzentren sein kann.

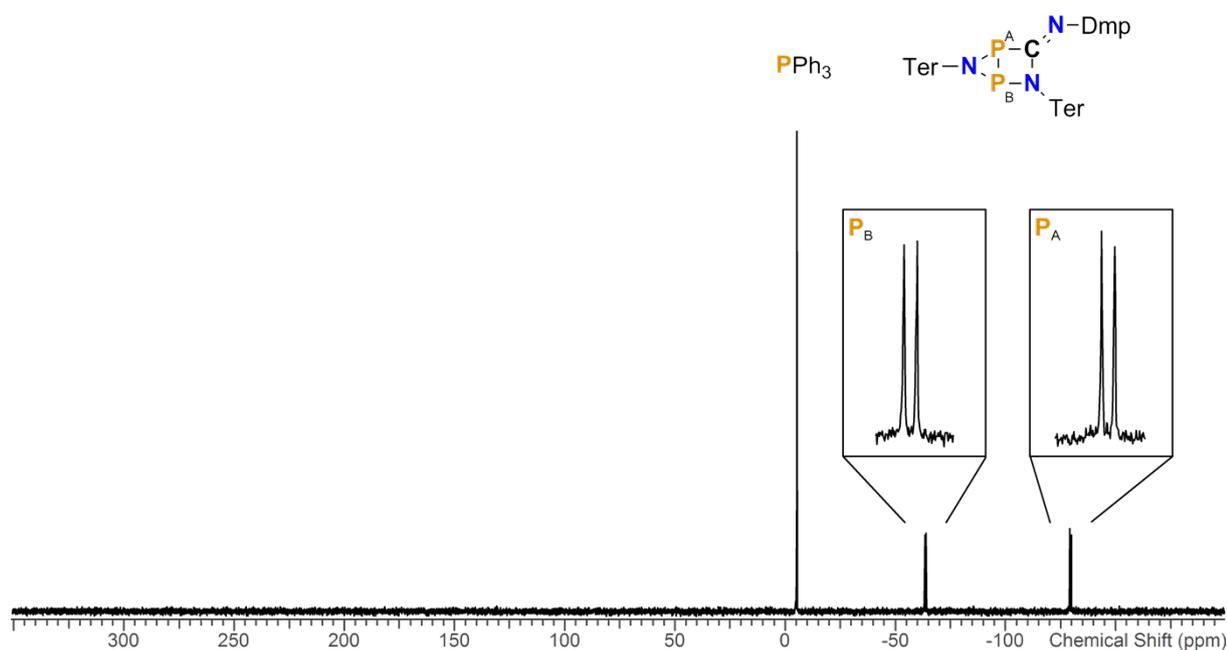


Abbildung 28. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Hausans mit PPh_3 als Standard in THF-d_8 bei 25°C . Gemessen wurde nach zweiminütiger Einstrahlung von Licht unter weiterer Einstrahlung.

Bei der Messung unter Licht wurden ausschließlich die Signale des Hausans und des Standards beobachtet. Das Hausan weist zwei Dubletts auf, da die P-Atome chemisch inäquivalent sind und miteinander wechselwirken (Abbildung 28). Eine Zuordnung der Signale zu den P-Atomen konnte anhand von Berechnungen erfolgen (Tabelle 3). Demnach ist das P-Atom zwischen den beiden N-Atomen (P_B) mit -63.7 ppm weniger hochfeldverschoben als das P-Atom P_A mit -129.9 ppm. In Bezug auf den fünfgliedrigen Cyclus weisen die beiden P-Atome eine deutliche Hochfeldverschiebung auf, da die Aromatizität und somit der Anisotropieeffekt aufgehoben wurde. Die Kopplungskonstante $^1J(^{31}\text{P}_A, ^{31}\text{P}_B)$ zwischen den beiden P-Atomen ist mit 65.4 Hz sehr klein, obwohl es eine formale σ -Bindung zwischen den Atomen gibt. Sehr kleine Kopplungskonstanten für $J(\text{P-P})$ -Kopplungen und Verschiebungen im Bereich zwischen -60 und -105 ppm sind typisch für Azadiphosphiridine.^[22,35–37]

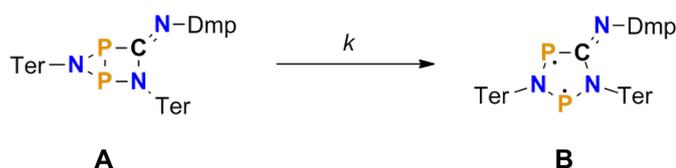
Tabelle 3: Berechnete und experimentelle Daten des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **7Ter** und des Hausans **7'Ter** (THF-d_8).

Strukturisomer				
^{31}P -NMR	<i>experimentell</i>	<i>berechnet</i>	<i>experimentell</i>	<i>berechnet</i>
δ_{P_A} [ppm]	258.3	243.0	-129.9	-159.2
δ_{P_B} [ppm]	220.5	238.7	-63.7	-76.4
$J(\text{P}_A, \text{P}_B)$	134.4	(2292.9)	-65.4	-19.5

In Tabelle 3 sind die experimentellen NMR-Daten mit den auf PBE0/def2svp-Niveau berechneten Werten aufgelistet. Die berechneten Verschiebungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten mit Abweichungen von ± 30 ppm, sodass eine Zuordnung der P-Atome zu den Signalen möglich war. Die Kopplungskonstanten weisen jedoch große Unterschiede zwischen experimentellen und theoretischen Werten auf. Hieran ist noch einmal ersichtlich, dass sich die Bindungssituation an den Phosphoratomen mit DFT-Methoden nicht gut beschreiben lässt.

Von dem fünfgliedrigen Ring und dem Hausan ließen sich zudem isomerenreine ^1H -NMR-Spektren messen. Auf diese soll hier jedoch nicht im Detail eingegangen werden. Die Spektren sowie die chemischen Verschiebungen sind im Experimentaltel des Anhangs zu finden.

3.4 Kinetische Untersuchungen zur Rückreaktion

**Schema 16.** Reaktion des fünfgliedrigen Rings **A** zum Hausan **B**.

3.4.1 Vorversuche mittels UV/vis-Spektroskopie

Erste Untersuchungen zu der Rückreaktion des Hausans zum fünfgliedrigen Ring (Schema 16) wurden mittels UV/vis-Spektroskopie nachvollzogen. Für die Messung wurde die in Kap. 3.2.1.1 beschriebene Lösung vermessen (**7Ter** in Benzol, 700 mg/L). Die Küvette wurde bei

Raumtemperatur bis zur Farblosigkeit bestrahlt, sodass in der Lösung vor allem das Hausan vorliegt. Die bestrahlte Probe wurde zügig im Spektrometer vermessen, wobei ausschließlich die Absorbanz des sich bildenden fünfgliedrigen Cyclus' bei 643 nm gegen die Zeit gemessen wurde (Schema 16). Die Reaktion des Hausans (**A**) zum fünfgliedrigen Ring (**B**) ist eine Reaktion 1. Ordnung, die sich durch die folgenden Zeitgesetze beschreiben lässt:

$$[\mathbf{A}](t) = [\mathbf{A}]_0 \cdot \exp(-k \cdot t) \quad (2)$$

$$[\mathbf{B}](t) = [\mathbf{A}]_0 \cdot (1 - \exp(-k \cdot t)) \quad (3)$$

Hierbei sind die Anfangskonzentration $[A]_0$ und die Geschwindigkeitskonstante k unabhängige Variablen, die sich durch eine Ausgleichsfunktion finden lassen. In der verwendeten Fit-Funktion wurde zudem eine Korrektur der gemessenen Zeit $t_{\text{gem.}}$ vorgenommen, da die Messung erst eine unbestimmte Zeit $t_{\text{kor.}}$ nach dem Beginn der Reaktion gestartet werden konnte. Es gilt:

$$t = t_{\text{gem.}} + t_{\text{kor.}} \quad (4)$$

Die verwendete Fit-Funktion lautet:

$$[\mathbf{B}](t) = [\mathbf{A}]_0 \cdot \left(1 - \exp\left(-k \cdot (t_{\text{gem.}} + t_{\text{kor.}})\right)\right) \quad (5)$$

Für die Berechnungen wurde jedoch nicht die Konzentration, sondern die Absorbanz verwendet, die nach dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz proportional zur Konzentration ist. Die Fit-Funktion und die Messdaten sind in Abbildung 29 dargestellt.

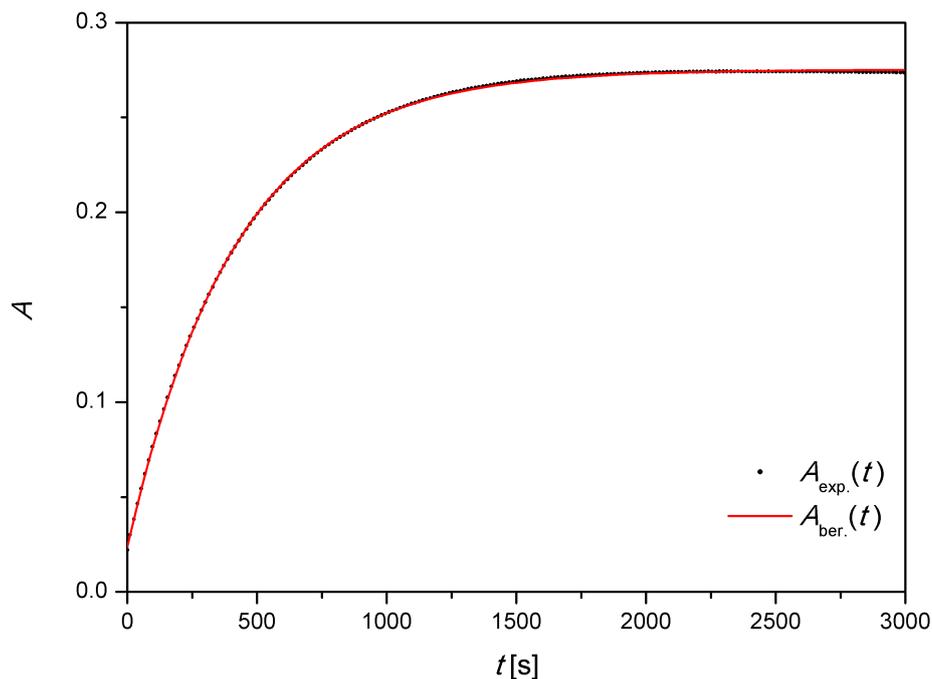


Abbildung 29. Veränderung der Absorbanz des fünfgliedrigen Cyclus' bei 643.5 nm in Abhängigkeit von der Zeit (Messdaten in schwarz, exponentielle Fit-Funktion in rot).

Aus der Fit-Funktion ergab sich für die Geschwindigkeitskonstante k ein Wert von $2.395(4) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Für die Anfangsabsorbanz wurde ein Wert von $0.27523(6)$ bestimmt. Die Zeit $t_{\text{kor.}}$ beträgt $37.8(4)$ s. Durch die Zeitkorrektur wird nicht ausschließlich die Zeit korrigiert, die zwischen dem Ende der Beleuchtung und dem Beginn der Messung vergeht, sondern auch, dass durch die Beleuchtung keine vollständige Bildung des Eduktes erfolgt und so stets geringe Mengen des fünfgliedrigen Rings vorliegen. Alternativ zu der Zeitkorrektur ließe sich auch die Konzentration des Produktes zum Beginn der Messung $[\mathbf{B}]_0$ nach Gleichung (6) korrigieren.

$$[\mathbf{B}](t) = [\mathbf{A}]_0 \cdot \left(1 - \exp(-k \cdot t_{\text{gem}})\right) + [\mathbf{B}]_0 \quad (6)$$

Dieser Ausdruck ist jedoch mathematisch identisch zu Gleichung (5).

Anhand der durch die UV/vis-Messung erhaltenen Daten konnte gezeigt werden, dass für die Bildung des fünfgliedrigen Ringes **7Ter** eine Reaktion 1. Ordnung vorliegt. Jedoch ließ sich über die Methode nicht direkt die Veränderung der Eduktkonzentration messen. Des Weiteren überschreitet die Produktkonzentration ein Maximum und nimmt anschließend langsam ab, was nicht in Abbildung 29 dargestellt ist. Es ist davon auszugehen, dass die Produktkonzentration abnimmt, da langsam Wasser und Luft in die Küvette eindringen. Die Proben konnten so stets nur einige Stunden bis Tage vermessen werden. Unter Verwendung

der UV/vis-Spektroskopie war keine Kontrolle der Reaktionstemperatur möglich. Aus diesem Grund ließ sich die Aktivierungsenergie nicht über einen EYRING-Plot ermitteln.

3.4.2 Untersuchungen mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie

Mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte die Kinetik der Reaktion besser untersucht werden. Der Vorteil der Methode besteht darin, dass sowohl die Produktbildung als auch die Eduktabnahme beobachtet werden konnte. Die Messungen erfolgten mit dem in Kapitel 3.3.3.1 beschriebenen Versuchsaufbau. Für die Versuchsreihen wurden ca. 20 mg **7Ter** und 10 mg PPh_3 in THF-d_8 verwendet. Es erfolgten kinetische Untersuchungen der Reaktion bei -5 , 5 , 15 , 25 und 35 °C. Die Proben wurden für 3 min bestrahlt. Nach Beendigung der Lichteinstrahlung wurde die erste Messung gestartet. Weitere Spektren wurden im Verlauf der Reaktion aufgenommen (Abbildung 30).

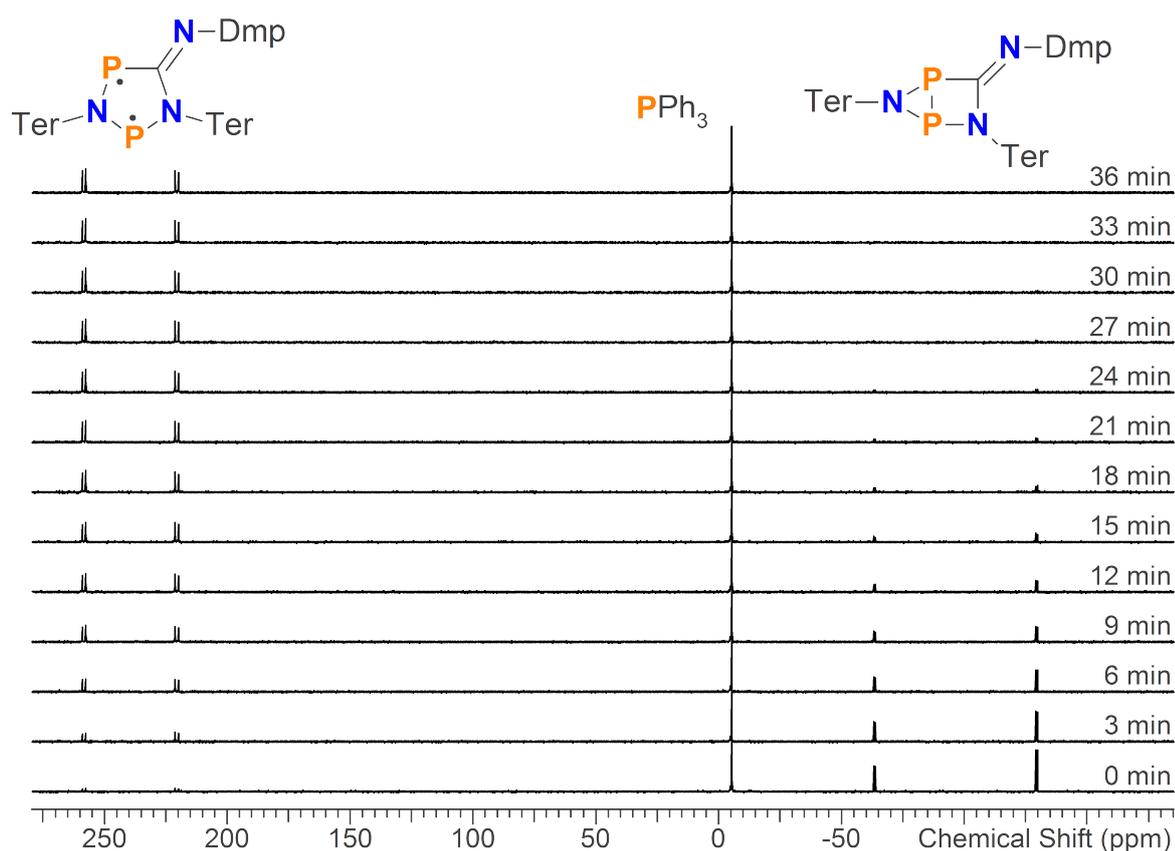


Abbildung 30. Zeitverlauf der Bildung des fünfgliedrigen Rings **7Ter** ($\theta = 25$ °C) ausgehend vom Hausan **7'Ter** anhand von ^{31}P -NMR-Spektren. Links sind die zwei Dubletts von **7Ter**, rechts die zwei Dubletts von **7'Ter**. In der Mitte ist das Signal des als Standard verwendeten PPh_3 .

Anhand der Spektren ist eine Abnahme der Konzentration des fünfgliedrigen Ringes **7Ter** und eine Zunahme der Konzentration des Produktes **7'Ter** ersichtlich. Für eine Auswertung der Spektren wurden die Signale des Eduktes, die Signale des Produktes und das Signal des Standards integriert. Die Signale des Eduktes und des Produktes wurden auf den Standard

referenziert, indem die Integrale der Signale durch die des Standards geteilt wurden. Diese referenzierten Integrale sind proportional zu der Konzentration des jeweiligen Stoffes, sodass sich die Integrale auch nach dem Zeitgesetz 1. Ordnung verändern. Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante wurde die Veränderung der Integrale des Eduktes und des Produktes mit einer Fit-Funktion angeglichen. Als Fit-Funktion wurde das folgende Gleichungssystem verwendet.

$$[\mathbf{A}](t) = [\mathbf{A}]_0 \cdot \exp(-k \cdot (t_{gem} + t_{korr})) \quad (7)$$

$$[\mathbf{B}](t) = [\mathbf{A}]_0 - [\mathbf{A}](t) \quad (8)$$

In Abbildung 31 sind die Integrale (Fehler $\pm 5\%$ zum größten Integral) sowie die Fit-Funktionen exemplarisch für den Reaktionsverlauf bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Die Auftragungen für alle Messreihen (bei: $-5, 5, 15, 25$ und $35\text{ }^\circ\text{C}$) sind im Anhang ab Seite 55 zu finden.

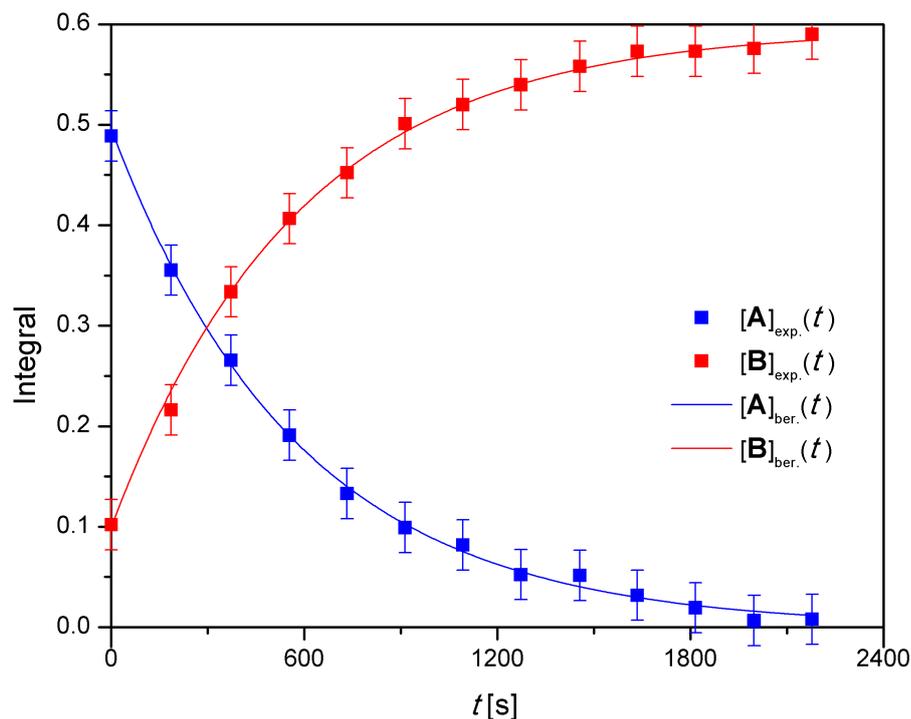


Abbildung 31. Zeitverlauf für die Rückbildung des fünfgliedrigen Ringes **B** aus dem Hausan **A**.

Anhand der Abbildungen ist ersichtlich, dass sich der Reaktionsverlauf sehr gut durch die Ausgleichs-Funktion für eine Reaktion 1. Ordnung beschreiben lässt. In Tabelle 4 sind die Fit-Parameter aus allen Messungen mit dem dazugehörigen Standardfehler σ_n verzeichnet.

Tabelle 4: Fit-Parameter bei verschiedenen Temperaturen mit den dazugehörigen Standardfehlern σ_n .

$T [^{\circ}\text{C}]$	$[A]_0$	σ_n	$k [\text{s}^{-1}]$	$\sigma_n [\text{s}^{-1}]$	$t_{\text{kor}} [\text{s}]$	$\sigma_n [\text{s}^{-1}]$
-5	0.261	0.002	3.25×10^{-5}	1.64×10^{-6}	462.2	168.8
5	0.293	0.002	1.10×10^{-4}	1.90×10^{-6}	175.5	50.2
15	0.323	0.001	4.13×10^{-4}	4.50×10^{-6}	116.2	11.8
25	0.596	0.003	1.73×10^{-3}	2.63×10^{-5}	105.8	6.1
35	0.339	0.006	7.57×10^{-3}	5.07×10^{-4}	43.0	6.6

Die Geschwindigkeitskonstante nimmt mit der Temperatur zu. Die Anfangskonzentration $[A]_0$ liegt für alle Messreihen in der gleichen Größenordnung. Größere Schwankungen kommen dadurch zustande, dass verschiedenen Lösungen vermessen wurden.

Ein Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenthalpie (GIBBS-Energie) ΔG^\ddagger und der Geschwindigkeitskonstante k ist durch die EYRING-Gleichung gegeben.

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (9)$$

Unter Verwendung der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung (10)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

lässt sich die EYRING-Gleichung in die folgende, linearisierte Form umwandeln:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln\left(\kappa \frac{k_B}{h}\right) \quad (11)$$

Der Transmissionskoeffizient κ ist nahezu eins, sodass $\ln(\kappa k_B/h) \approx \ln(k_B/h)$ angenommen werden kann. Somit gilt:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) \quad (12)$$

Aus Gleichung (12) ergibt sich durch Auftragung von $\ln(k/T)$ gegen $1/T$ der sogenannte EYRING-Plot, bei dem sich aus dem Anstieg die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger und aus dem Achsenabschnitt die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger berechnen lässt. In Abbildung 32 ist der EYRING-Plot für die durchgeführten Messreihen dargestellt. Durch die ebenfalls dargestellte Ausgleichsgerade wurde für die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger ein Wert von $91.5(3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und für die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger ein Wert von $10.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\sigma_n = 10.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) ermittelt. Bei $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ beträgt die nach der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung (10) berechnete freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger $88(4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der Fehler wurde aus den Standardfehlern σ_n von ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger durch lineare Fehlerfortpflanzung der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung (10) abgeschätzt.

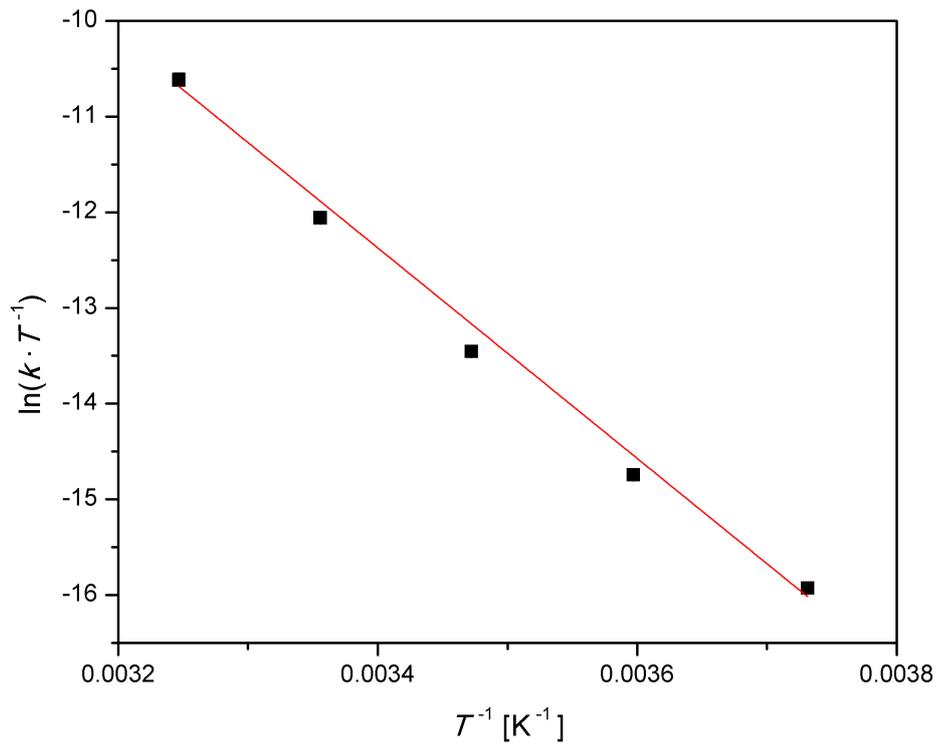


Abbildung 32. Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten nach dem EYRING-Plot für die Bestimmung von ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger .

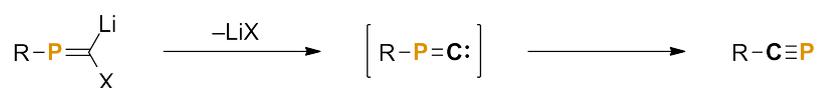
4 Zusammenfassung und Ausblick

Mit der vorliegenden Arbeit konnte zu einem besseren Verständnis zwischen den Isomerenpaaren der thematisierten *cyclo*-Hetero-pentan-1,3-diyl-derivate beigetragen werden. So konnte auf Grundlage von quantenmechanischen Berechnungen der Reaktionsverlauf zwischen den beiden Isomeren beschrieben werden. Experimentell gelangen unabhängige NMR-Messungen der beiden Isomere sowie die Aufnahme von Raman-Spektren. Es konnte eine Methodik erarbeitet werden, die die röntgendiffraktometrische Untersuchung der fünfgliedrigen Ringsysteme ermöglicht.

Mit einem modifizierten Versuchsaufbau konnten NMR-Messungen unter Lichteintrag und unter Schutzgasbedingungen durchgeführt werden. In den Messungen wurde die Kinetik der Reaktion von der Hausanstruktur **7'Ter** zur fünfgliedrigen Ringstruktur **7Ter** quantifiziert und über die EYRING-Gleichung die Aktivierungsbarriere berechnet. Für die vollständige Beschreibung des untersuchten Isomerenpaares fehlt die Festkörperstruktur des Hausans. Experimentell scheiterte es hier bisher an der Kristallisation des Isomers.

Für künftige Untersuchungen wäre eine Bestimmung der Quantenausbeute für die Bildung des Hausans interessant, da die quantenmechanischen Berechnungen gezeigt haben, dass auch eine Relaxation in die fünfgliedrige Ringstruktur möglich ist.

Ein Ziel weiterer Untersuchungen könnte die Darstellung neuer fünfgliedriger Heterocyclen sein, bei denen der Einfluss von Licht zu einer transannularen Bindungsbildung führt. Derartige Systeme könnten zum einen durch die Insertion anderer Substanzklassen in die N–P-Bindung des $[(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})\text{P}]_2$ **5Ter** generiert werden. Unseres Wissens nach wurde bisher nicht erforscht, ob eine Insertion von schwereren Gruppenanaloga des Isonitrils möglich ist. Es wurden jedoch bisher auch noch keine P-Analoga, sogenannte Isophosphoralkine, nachgewiesen.^[38] Eine Möglichkeit die Isophosphoralkine *in situ* zu generieren besteht darin durch Erwärmen von Phosphoralkenylidencarbenoiden eine α -Eliminierung eines Lithiumhalogenids herbeizuführen (Schema 2).

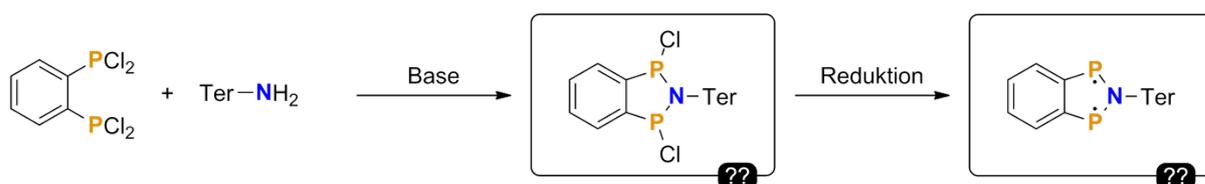


Schema 17. Mögliche Darstellung von Isophosphoralkinen^[38].

Das dabei als transiente Spezies postulierte Isophosphoralkin konnte bisher nicht mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, da es durch eine schnelle Umlagerung zur

Bildung des Phosphoralkins kommt. Es besteht jedoch die Hoffnung, dass die Lebensdauer des Isophosphoralkins ausreicht, damit eine Insertion in das hoch reaktive $[(\mu\text{-NTer})\text{P}]_2 \mathbf{5Ter}$ erfolgt.

Ein weiterer Forschungsansatz besteht in der gezielten Synthese neuer Heterocyclen, in denen unter Einfluss von Licht eine transannular bindende Situation erzeugt wird. Es könnte beispielsweise ein System synthetisiert werden, das sich vom Isoindolin ableitet und bei dem die 1,3-C-Atome durch zweibindigen Phosphor ausgetauscht wurden.



Schema 18. Mögliche Syntheseroute für ein schaltbares heterocyclisches Ringsystem.

Ein derartiges biradikaloides System ist interessant, da eine cyclische Konjugation in den Benzolring erfolgen kann und so eine hohe Stabilität erreicht werden könnte, obwohl sich nur auf einer Seite des Ringes ein großer Rest befindet. An dem Molekül könnten Additionsreaktionen größerer Moleküle untersucht werden, da die Radikalzentren sterisch weniger abgeschirmt sind als in bisher untersuchten Systemen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente unter Luftausschluss in einer trockenen Argon-Atmosphäre durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden hierfür dreimal im HV ausgeheizt und anschließend mit Argon begast. Das Ab- und Umfüllen von Feststoffen wurde in einer Glovebox mit Argonatmosphäre durchgeführt. Alle flüssigen Edukte sowie die Lösungsmittel wurden, falls nicht anders angegeben, unter Argonatmosphäre destilliert. Flüssigkeiten wurden mit Einwegspritzen zwischen den Gefäßen transferiert, die vor dem Kontakt mit den Flüssigkeiten dreimal mit Argon gespült wurden.

Die Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel bezogen und nach literaturbekannten Methoden aufgereinigt und getrocknet. Dichlormethan (CH_2Cl_2) wurde nach einer Literaturvorschrift^[39] gereinigt und anschließend über P_4O_{10} , dann über CaH_2 getrocknet, destilliert und entgast. Tetrahydrofuran (THF) und Diethylether (Et_2O) wurden über Na mit Benzophenon als Indikator getrocknet und anschließend destilliert. Benzol (C_6H_6), *n*-Pentan und *n*-Hexan wurden über Na mit Benzophenon unter Zusatz von Tetraglyme ($\text{Me}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4-\text{OMe}$) getrocknet und anschließend destilliert. Fluorbenzol (PhF) wurde über CaH_2 refluxiert und im Anschluss destilliert. Wasser wurde für die Synthesen durch einen Ionenaustauscher geleitet.

Die Edukte wurden entweder über den Chemikalienhandel bezogen oder nach bekannten Literaturvorschriften hergestellt. Details hierzu finden sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle 5: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Verbindung	Herkunft	Reinigung
PCl_3	Merck (zur Synthese)	Trocknen über P_4O_{10} , Destillation, Entgasen
TMSCl	Merck (99%)	Trocknen über CaH_2 , Destillation, Entgasen
DBU	Merck (zur Synthese)	Destillation
NaOH	CHEMSOLUTE (98.8%)	-
TerNH ₂	synthetisiert ^[39]	-
DmpNH ₂	ARCOS ORGANICS (99%)	-
Hg	MERCK (zur Analyse)	-
$[\text{Et}_4\text{N}]\text{Br}$	Fluka	-
Et_3N	Sigma Aldrich (99%)	Trocknen über Na, Destillation

Tabelle 5: Fortsetzung.

Verbindung	Herkunft	Reinigung
Mg	abcr (for Grignards 99.8%)	-
PPh ₃	Altbestand	Sublimation

5.2 Analysemethoden

5.2.1 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Einkristalle für die röntgendiffraktometrische Einkristallanalyse wurden mit Fomblin YR-1800-Öl (AlfaAesar) aufgenommen und in dem Röntgendiffraktometer bei 123 K vermessen. Wenn anders angegeben, erfolgten die Messungen auch bei 298 K.

Die Messungen erfolgten auf einem *Bruker* Kappa Apex-II Diffraktometer mit monochromatischer Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 0.7103 \text{ \AA}$). Strukturlösungen wurden mit direkten Methoden (*SHELXTL*)^[40] durchgeführt und anschließend durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL*)^[41] verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert.

In der Messung von **7Ter** bei 298 K wurden die nicht koordinierenden Lösungsmittelmoleküle aufgrund starker Fehlordnung mit PLATON/SQUEEZE^[42] entfernt.

5.2.2 NMR-Spektroskopie

Die Messungen von ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren erfolgten auf Geräten der Firma *Bruker* der Modellreihen AVANCE 250 (250 MHz), AVANCE 300 (300 MHz) oder AVANCE 500 (500 MHz). Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben und sind auf den jeweiligen Standard referenziert. Ein positives Vorzeichen gibt die Verschiebung zu tieferem Feld in Bezug auf den Standard an. Eine interne Kalibrierung der Spektren erfolgte anhand des deuterierten Lösungsmittels (¹³C: CDCl₂, $\delta_{\text{ref.}} = 54.00 \text{ ppm}$, C₆D₆ $\delta_{\text{ref.}} = 128.39$; THF-d₈, $\delta_{\text{ref.}} = 25.37, 67.57 \text{ ppm}$) oder anhand protischer Verunreinigungen der deuterierten Lösungsmittel (¹H: CHDCl₂, $\delta_{\text{ref.}} = 5.32 \text{ ppm}$, C₆HD₅, $\delta_{\text{ref.}} = 7.16 \text{ ppm}$; THF-d₈, $\delta_{\text{ref.}} = 1.73, 3.58$). Für ³¹P-NMR-Spektren erfolgte die Kalibrierung extern (³¹P: 85%ige H₃PO₄, $\delta_{\text{ref.}} = 0 \text{ ppm}$). Zu den jeweiligen Messungen ist die Messtemperatur angegeben. Das Vorzeichen der angegebenen ⁿJ(³¹P, ³¹P)-Kopplungskonstanten wurde durch quantenchemische Berechnungen ermittelt. Die Absolutierung der deuterierten Lösungsmittel

erfolgte analog zu den undeuterten Lösungsmitteln nach den angegebenen Vorschriften (Kap. 5.1).

5.2.3 Schwingungsspektroskopie

Für die Aufnahmen der IR-Spektren wurde ein Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR-Einheit verwendet. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Luft- und hydrolyseempfindliche Proben wurden unter Argonatmosphäre in Vials abgefüllt, aus denen die Probensubstanz erst unmittelbar vor der Messung entnommen wurde.

Für die Aufnahme von Raman-Spektren mit den Anregungswellenlängen 785, 633, 532 und 473 nm wurde ein *LabRAM HR 800* Horiba Jobin YVON Raman-Spektrometer verwendet, das mit einem *Olympus BX41*-Mikroskop mit wechselbaren Objektiven (*Olympus* MPlan 10x/0.25, 50x/0.75, 100x/0.90 und LMPlanFL N 50x/0.50) ausgestattet ist. In dem Gerät erfolgte die Anregung mit einem IR-Laser (785 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser), einem roten Laser (633 nm, 17 mW, luftgekühlter HeNe-Laser), einem grünen Laser (532 nm, 75 mW, luftgekühlter frequenzverdoppelter Nd:YAG-Festkörperlaser) oder einem blauen Laser (473 nm, 25 mW, luftgekühlter Ar-Laser). Tieftemperaturmessungen erfolgten mit dem System THMS600 und dem Controller PE95/T95 der Firma *Linkam Scientific Instruments*.

Raman-Spektren mit einer Anregungswellenlänge von 1604 nm wurden auf einem *Bruker VERTEX 70 FT-IR* mit RAM II FT-Raman-Modul aufgenommen. Es wurde ein Nd:YAG-Laser mit ($P_{\max} = 2 \text{ W}$) für die Probenanregung verwendet. Die Detektion erfolgte mit einer N₂-gekühlten Ge-Diode.

5.2.4 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden mit dem C/H/N/S-Analysators vario Micro cube der Firma *Elementar* gemessen.

5.2.5 Schmelzpunktbestimmungen

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden mit dem EZ-Melt des Unternehmens *Stanford Research Systems* bei einer Heizrate von $20 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ gemessen. Angegeben sind die Klärpunkte.

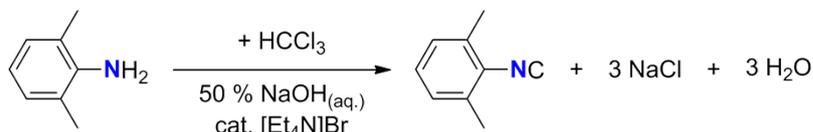
5.2.6 UV/vis-Spektroskopie

UV/vis-Spektren wurden mit einem Lambda 19 UV/vis-Spektrometer der Firma *Perkin-Elmer* aufgenommen.

5.3 Darstellung der Verbindungen

5.3.1 Darstellung von DmpNC

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an eine Literaturvorschrift ohne SCHLENK-Technik.^[2]

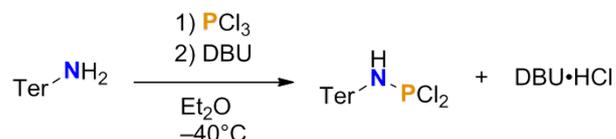


In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden DmpNH₂ (3.36 g, 29.7 mmol), Tetraethylammoniumbromid (90 mg, 0.43 mmol) und Chloroform (3.55 g, 29.7 mmol) in Dichlormethan (30 mL) gelöst. Unter Rühren wird langsam eine Lösung aus NaOH (30 g) in Wasser (30 mL) hinzuge tropft. Das Gemisch wird für 18 h unter Rückfluss, aber ohne Wärmezufuhr gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit 200 mL Wasser verdünnt. Die wässrige Phase wird dreifach mit Dichlormethan (jeweils 50 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden abrotiert. Der Rückstand wird durch dreimaliges Sublimieren ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar, 70 °C) im Ölbad und ein weiteres Mal bei Raumtemperatur (25 °C, $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) aufgereinigt. Als Produkt wird ein farbloser, kristalliner Feststoff erhalten (2.05 g, 15.6 mmol, 53 %).

Schmp. 76.6 °C. **EA** % ber. (gef.): C 82.41 (82.75); H 6.92 (6.44); N 10.68 (10.90). **¹H-NMR** (298.2 K, C₆D₆, 300.1 MHz): δ = 2.06 (s, 6 H, CH₃), 6.59 (d, 2 H, ³J(¹H, ¹H) = 7.6 Hz, *p*-CH₃), 6.73 (t, 1 H, ³J(¹H, ¹H) = 7.6 Hz, *o*-CH). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3475 (vw), 3385 (vw), 2983 (w), 2947 (w), 2920 (w), 2850 (w), 2737 (w), 2119 (s), 2085 (w), 1950 (w), 1880 (w), 1811 (w), 1684 (w), 1622 (w), 1591 (w), 1560 (w), 1471 (s), 1441 (m), 1431 (m), 1387 (m), 1379 (m), 1302 (w), 1282 (w), 1271 (w), 1230 (w), 1171 (m), 1095 (w), 1084 (m), 1038 (m), 991 (w), 976 (w), 924 (w), 800 (m), 775 (vs), 733 (w), 723 (m), 638 (w), 571 (w), 548 (w). **Raman** (633 nm, 20 s, 20 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3083 (1), 3045 (1), 3005 (1), 2944 (2), 2916 (3), 2857 (1), 2731 (1), 1612 (5), 1582 (4), 1482 (2), 1429 (3), 1383 (2), 1376 (3), 1305 (7), 1284 (4), 1244 (1), 1189 (1), 1164 (1), 1093 (2), 1030 (1), 1007 (2), 971 (1), 943 (1), 910 (1), 895 (1), 851 (1), 738 (3), 709 (1), 590 (4), 578 (10), 563 (4), 547 (2), 540 (2), 533 (2), 523 (3), 514 (2), 486 (2), 475 (1), 455 (1), 435 (3), 423 (4), 398 (1), 381 (2), 371 (2), 339 (3), 315 (1), 265 (3), 248 (2), 239 (4), 226 (3), 200 (3), 156 (5).

5.3.2 Darstellung von TerN(H)PCl₂

Die Synthese erfolgte analog zu der Vorschrift von SCHULZ *et al.*^[10]

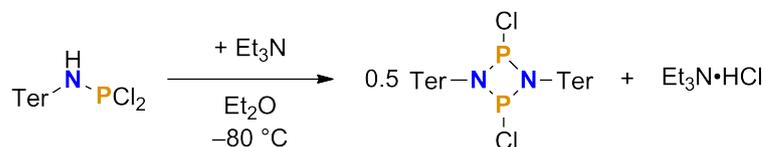


2,6-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)anilin TerNH₂ (11.375 g, 34.5 mmol) wird in Diethylether (150 mL) gelöst. Zu der rührenden Lösung wird langsam PCl₃ (pur, 7.065 g, 51.4 mmol) bei -40 °C hinzugegeben. Anschließend erfolgt die Zugabe von DBU (pur, 5.502 g, 36.140 mmol) über einen Zeitraum von 10 min bei gleicher Temperatur. Die Reaktion wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h gerührt. Die Lösung wird im Hochvakuum getrocknet. Der verbleibende weiße Rückstand wird mit *n*-Hexan (150 mL) extrahiert, wobei das Lösungsmittel mehrfach rückkondensiert wird. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, worauf das Produkt als farbloser, kristalliner Feststoff verbleibt (13.2 g, 89 %).

Schmp. 154 °C. ¹H-NMR (298.2 K, CD₂Cl₂, 250.13 MHz): δ = 2.04 (s, 12 H, *o*-CH₃), 2.35 (s, 6 H, *p*-CH₃), 7.00 (s, 4 H, Mes *m*-CH), 7.06 (m, 2 H, *m*-CH), 7.21 (m, 1 H, *p*-CH). ³¹P{¹H}-NMR (298 K, CD₂Cl₂, 121.49 MHz): δ = 159.41(s). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm⁻¹): ν̄ = 3327 (m), 3030 (w), 2972 (m), 2943 (w), 2914 (m), 2852 (w), 2731 (w), 1610 (m), 1570 (w), 1487 (w), 1431 (s), 1421 (s), 1373 (m), 1356 (s), 1261 (m), 1240 (w), 1217 (s), 1182 (w), 1163 (w), 1101 (w), 1070 (m), 1032 (m), 1009 (m), 970 (w), 947 (m), 918 (s), 852 (vs), 820 (m), 796 (s), 775 (m), 754 (vs), 741 (m), 735 (m), 715 (w), 642 (s), 596 (w), 577 (w), 567 (w), 557 (m), 532 (m). **Raman** (633 nm, 20 s, 20 scans, cm⁻¹): 799 (1), 820 (1), 1359 (1), 595 (1), 1165 (1), 3331 (1), 2731 (1), 2972 (1), 734 (1), 1266 (1), 3092 (1), 1482 (1), 3016 (1), 1008 (2), 2855 (2), 512 (2), 1181 (2), 501 (2), 2944 (2), 188 (2), 3054 (2), 520 (2), 1383 (2), 947 (2), 195 (2), 1440 (2), 372 (2), 559 (2), 1284 (2), 655 (3), 1582 (3), 1612 (4), 329 (4), 490 (4), 644 (4), 150 (4), 1071 (5), 2915 (5), 1217 (5), 401 (5), 220 (6), 478 (7), 214 (7), 263 (7), 272 (8), 577 (9), 440 (10), 1305 (10).

5.3.3 Darstellung von $[\text{ClP}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$

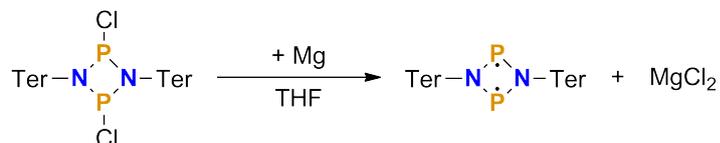
Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von SCHULZ *et al.*^[10]



Zu einer rührenden Lösung aus *N*-Dichlorphosphan-2,6-bis-(2,4,6-Trimethylphenyl)-anilin TerN(H)PCl_2 (13.2 g, 30.7 mmol) in Et_2O (100 mL), wird Triethylamin NEt_3 (4.861 g, 48 mmol) langsam bei -80°C hinzuge tropft. Die entstehende farblose Suspension wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel anschließend im Hochvakuum entfernt. Der gelbliche Rückstand wird in einer SOXHLET-Apparatur mit Et_2O (400 mL) für 15 h unter Schutzgas extrahiert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, wobei das Produkt als farbloser, pulveriger Rückstand verbleibt (9.8 g, 81 %).

(NMR: *cis*-/*trans*-Isomere ngemisch: Verhältnis ca. 4: 1)

Schmp. 274°C . $^1\text{H-NMR}$ (298.2 K, C_6D_6 , 300.13 MHz): $\delta = 1.85$ (d, 12 H, $^7J(^{31}\text{P-}^1\text{H}) = 1.7$ Hz, *trans*, *o*- CH_3), 1.91 (s, 12 H, *cis*, *o*- CH_3), 2.36 (s, 6 H, *cis*, *p*- CH_3), 2.46 (s, 6 H, *trans*, *o*- CH_3), 6.74-7.06 (m, 14 H, *cis/trans* CH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (298.6 K, C_6D_6 , 121.49 MHz): $\delta = 226.80$ (s, P-Cl, *cis*-Isomer), 363.48 (s, P-Cl, *trans*-Isomer). **IR** (ATR, 25°C , 32 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3001$ (w), 2962 (w), 2943 (w), 2912 (m), 2852 (w), 2727 (w), 1610 (m), 1581 (w), 1483 (w), 1450 (m), 1410 (s), 1375 (m), 1261 (m), 1223 (vs), 1084 (m), 1030 (m), 1007 (m), 951 (w), 906 (s), 891 (vs), 841 (s), 795 (s), 762 (m), 746 (s), 700 (s), 650 (w), 586 (w), 575 (m), 557 (m), 552 (m), 534 (m). **Raman** (633 nm, 20 s, 20 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3081$ (0), 3051 (1), 3009 (1), 3007 (1), 2914 (3), 2854 (1), 2725 (0), 1612 (3), 1581 (3), 1561 (0), 1481 (1), 1435 (2), 1423 (2), 1378 (1), 1374 (1), 1305 (5), 1284 (4), 1275 (2), 1245 (1), 1239 (1), 1225 (0), 1189 (1), 1163 (0), 1157 (0), 1098 (2), 1005 (1), 943 (1), 906 (0), 895 (0), 746 (0), 736 (2), 706 (1), 649 (0), 588 (3), 576 (10), 560 (4), 546 (2), 531 (1), 520 (2), 510 (1), 483 (2), 473 (1), 458 (1), 422 (2), 387 (1), 378 (1), 362 (0), 336 (2), 316 (0), 292 (0), 273 (2), 247 (2), 235 (3), 210 (1), 199 (1), 147 (3).

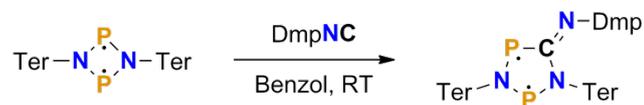
5.3.4 Darstellung von $[\text{P}(\mu\text{-NTer})]_2$ 

In der Glovebox werden durch einen Glastrichter Magnesiumspäne (900 mg, 37.029 mmol) und 1,3-Dichloro-2,4-bis[2,6-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-cyclo-1,3-diphospha-2,4-diazane] $[\text{ClP}(\mu\text{-NTer})]_2$ (0.457 g, 0.580 mmol) eingewogen und ein Glasrührfisch hinzugegeben. Hierbei ist penibel auf Fettfreiheit zu achten. Es wird solange unter Rühren THF hinzugegeben, bis eine klare Lösung von $[\text{ClP}(\mu\text{-NTer})]_2$ vorliegt (ca. 60 ml). Anschließend kommt es im Verlauf der nächsten 15 min bis 24 h zu einer orangen Färbung der Lösung, was ein Zeichen dafür ist, dass die Reaktion angesprungen ist. Andernfalls können zu der Lösung einige Tropfen Quecksilber gegeben werden. Die Lösung wird so lange bei RT gerührt bis es zu einem vollständigen Reaktionsumsatz kommt. Dieser wird durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie aus der Reaktionslösung nachvollzogen. In der Regel ist die Reaktion nach 24 h abgelaufen. Wenn dies nicht der Fall ist, kann die Reaktion bis zum vollständigen Umsatz unter Rückfluss im Ölbad erwärmt werden. Nach vollständigem Reaktionsumsatz wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgt durch Extraktion mit Benzol. Aus dem Filtrat wird das Produkt in Form von klaren orangen Kristallen durch fraktionelle Kristallisation gewonnen (0.312 g, 75 %).

^1H -NMR (298.4 K, C_6D_6 , 300.13 MHz): $\delta = 2.04$ (s, 24 H, $o\text{-CH}_3$), 2.28 (s, 12 H, $m\text{-CH}_3$), 6.73 (s, 8 H, Mes $m\text{-CH}$), 6.95-6.86 (m, 6 H, CH). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (299.3 K, C_6D_6 , 121.49 MHz): $\delta = 276.46$. **Raman** (633 nm, 20 s, 20 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3083$ (1), 3045 (1), 3005 (1), 2944 (2), 2916 (3), 2857 (1), 2731 (1), 1612 (5), 1582 (4), 1482 (2), 1429 (3), 1383 (2), 1376 (3), 1305 (7), 1284 (4), 1244 (1), 1189 (1), 1164 (1), 1093 (2), 1030 (1), 1007 (2), 971 (1), 943 (1), 910 (1), 895 (1), 851 (1), 738 (3), 709 (1), 590 (4), 578 (10), 563 (4), 547 (2), 540 (2), 533 (2), 523 (3), 514 (2), 486 (2), 475 (1), 455 (1), 435 (3), 423 (4), 398 (1), 381 (2), 371 (2), 339 (3), 315 (1), 265 (3), 248 (2), 239 (4), 226 (3), 200 (3), 156 (5).

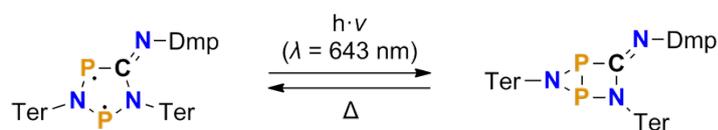
5.3.5 Darstellung von [Ter₂N₂P₂(CNDmp)]

Die Synthese erfolgt in Anlehnung an die Vorschrift von SCHULZ *et al.*^[2]



[P(μ -NTer)]₂ (927.46 mg, 1.2954 mmol) und DmpNC (169.7 mg, 1.294 mmol) werden in separaten Kolben eingewogen (DmpNC durch Umfüllen zwischen zwei SCHLENK-Kolben, da es sehr geruchsintensiv ist) und in Benzol gelöst. Die Lösung wird für 2 h gerührt, wobei eine schnelle farbliche Änderung von orange über grün zu blau zu beobachten ist. Das Produkt wird durch fraktionelle Kristallisation aus der Reaktionslösung gewonnen (964.5 mg, 87 %). Einkristalle lassen sich durch Umkristallisation aus Fluorbenzol bei Raumtemperatur erhalten.

Schmp. 207 °C. **EA** % ber. (gef.): C 80.73 (79.99); H 7.01 (6.29); N 4.95 (4.81). **¹H-NMR** (298.3 K, THF-d₈, 250.13 MHz): δ = 1.28 (s, 6 H, CH₃), 1.55 (s, 6 H, CH₃), 1.81 (s, 12 H, CH₃), 1.96 (s, 12 H, CH₃), 2.34 (s, 12 H, CH₃), 2.32 (s, 12 H, CH₃), 7.44-6.47 (m, 17 H, CH). **³¹P{¹H}-NMR** (298.3 K, THF-d₈, 101.25 MHz) δ = 220.47 (d, 1 P, $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 134.42$ Hz, N-P-C), 258.25 (d, 1 P, $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 134.42$ Hz, N-P-N). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3452 (w), 3344 (w), 3030 (w), 3001 (w), 2968 (w), 2943 (m), 2912 (m), 2852 (w), 2729 (w), 1643 (w), 1612 (m), 1593 (w), 1572 (w), 1537 (s), 1450 (s), 1412 (s), 1377 (m), 1344 (w), 1331 (w), 1286 (w), 1273 (m), 1238 (m), 1223 (m), 1194 (s), 1165 (m), 1144 (m), 1092 (m), 1082 (m), 1030 (m), 1016 (s), 982 (m), 887 (m), 879 (m), 845 (s), 800 (s), 760 (s), 750 (s), 710 (m), 687 (m), 677 (vs), 652 (m), 621 (m), 604 (m), 582 (m), 571 (m), 559 (m), 548 (m), 530 (m). **Raman** (1064 nm, 592 mW, 1500 scans, 5 kHz Spiegelgeschwindigkeit): $\tilde{\nu}$ = 3056 (2), 3017 (1), 2915 (4), 2852 (1), 2731 (1), 1613 (6), 1593 (2), 1578 (4), 1538 (10), 1486 (2), 1414 (2), 1376 (4), 1305 (6), 1285 (2), 1249 (3), 1226 (6), 1194 (1), 1189 (1), 1164 (1), 1159 (1), 1103 (1), 1093 (1), 1083 (1), 1057 (1), 1025 (1), 1017 (1), 1007 (1), 990 (2), 981 (0), 950 (2), 945 (2), 887 (0), 837 (1), 751 (0), 743 (0), 589 (0), 576 (1), 559 (1), 531 (1), 524 (1), 511 (1), 508 (1), 503 (1), 491 (1), 477 (1), 426 (1), 421 (1), 412 (1), 391 (1), 339 (1), 318 (1), 283 (1), 274 (1), 266 (1), 248 (1), 237 (1), 232 (1), 228 (1), 198 (1), 187 (1), 178 (1), 153 (2), 149 (2).

5.3.6 Darstellung von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2(\text{CNDmp})]'$ 

In Lösung kann $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2(\text{CNDmp})]'$ **7'Ter** beobachtet werden, wenn eine Lösung aus $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2(\text{CNDmp})]$ **7Ter** mit Licht ($\lambda_{\text{max}} = 643 \text{ nm}$) bestrahlt wird. Bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ ist die **7'Ter** in Lösung über Wochen stabil.

Daten des ^1H -NMR-Spektrum sind im Folgenden nicht gelistet, da eine Zuordnung der Signale aufgrund der vielen inäquivalenten Protonen schwierig ist. Das Spektrum ist in Abbildung 33 dargestellt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (298.3 K, THF- d_8 , 101.25 MHz) $\delta = -129.24$ (d, 1 P, $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 65.40 \text{ Hz}$, N-P-N), -63.36 (d, 1 P, $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 65.40 \text{ Hz}$, N-P-C). **Raman** (785 nm, 20 s, 8 scans, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3055$ (0), 2921 (0), 1699 (0), 1640 (3), 1613 (2), 1592 (4), 1581 (3), 1489 (1), 1466 (1), 1432 (2), 1407 (2), 1377 (3), 1307 (5), 1288 (2), 1266 (3), 1249 (2), 1220 (2), 1187 (2), 1178 (3), 1165 (2), 1087 (3), 1073 (3), 1007 (2), 990 (5), 946 (2), 882 (2), 849 (1), 809 (1), 792 (1), 768 (1), 763 (1), 742 (2), 701 (3), 686 (2), 649 (4), 635 (6), 604 (1), 588 (4), 577 (10), 572 (4), 563 (4), 559 (3), 554 (4), 537 (1), 530 (2), 525 (4), 511 (2), 499 (5), 467 (5), 445 (5), 422 (2), 411 (3), 394 (2), 378 (2), 353 (2), 337 (3), 328 (2), 314 (2), 308 (2), 274 (3), 260 (4), 242 (8), 218 (3), 149 (6).

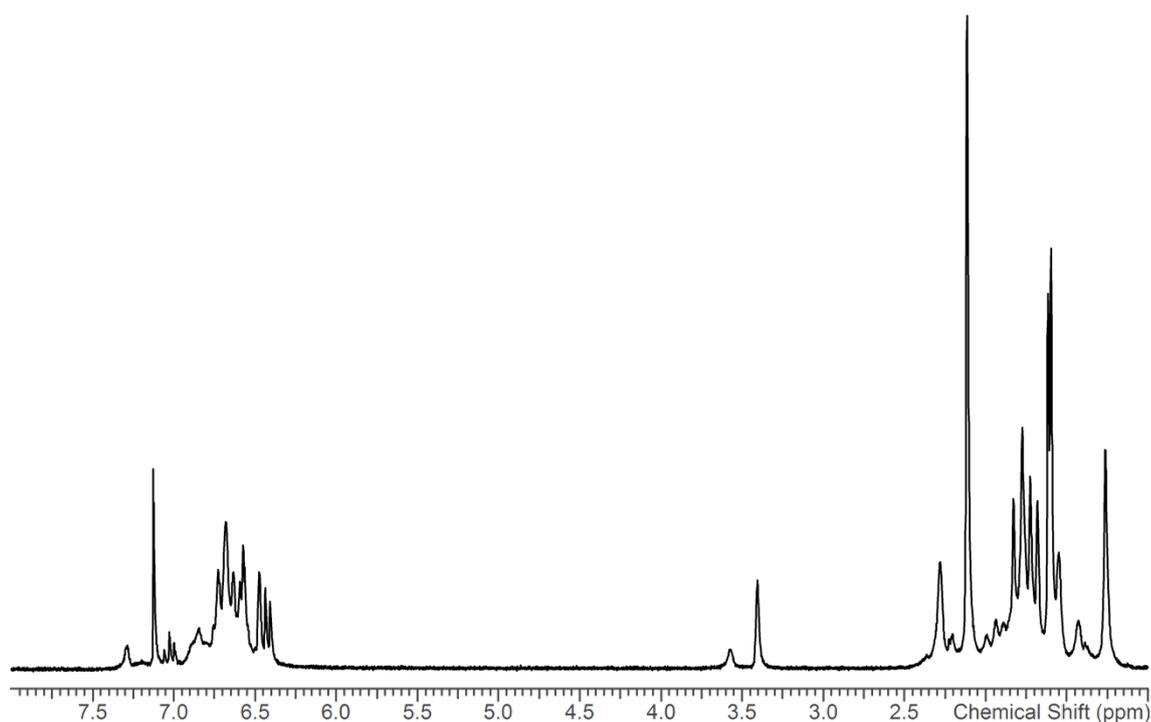
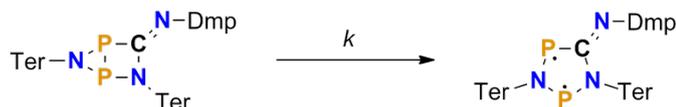


Abbildung 33. ^1H -NMR-Spektrum (298.3 K) von **7'Ter** nach 3 min Bestrahlung.

5.4 Reaktionskinetik

Für die Reaktion vom Hausan **A** zum fünfgliedrigen Ringsystem **B** nach Schema 19 wurden ^{31}P -NMR-Spektren in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen. Zudem wurden die Messreihen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.



Schema 19. Ringöffnungsreaktion vom Hausan **A** zum fünfgliedrigen Cyclus **B**.

Aus jeder Einzelmessung wurden die Signale des Eduktes und die des Produktes integriert (siehe Kapitel 3.4.2). Die jeweiligen Integrale wurden gegen die Zeit aufgetragen. Die Integrale verhalten sich proportional zu der Konzentration, sodass die Veränderung der Signalfläche den Verlauf der Reaktion beschreibt. Im Folgenden sind gemessenen Integrale sowie die Fit-Funktionen für alle Messreihen in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt (Abbildung 34 bis Abbildung 38). Eine Interpretation der Daten und eine genauere Beschreibung der Methodik erfolgte in Kapitel 3.4.2.

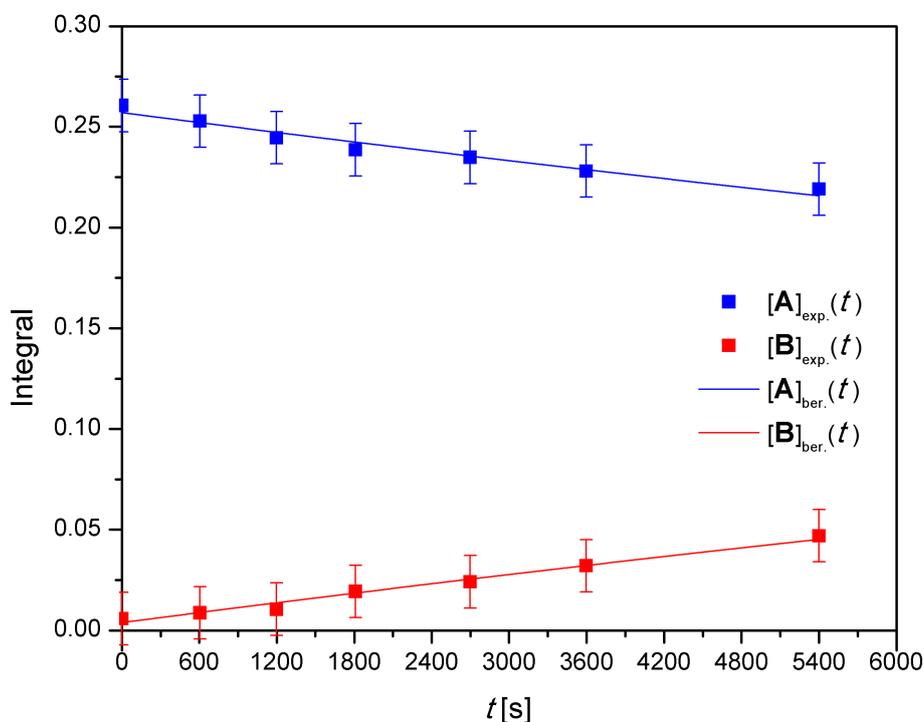


Abbildung 34. Zeitverlauf für die Rückbildung des fünfgliedrigen Cyclus' **B** aus dem Hausan **A**. Aufgetragen sind die Integrale aus den ^{31}P -NMR-Spektren sowie die Fit-Funktionen für einen Reaktionsverlauf 1. Ordnung bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$.

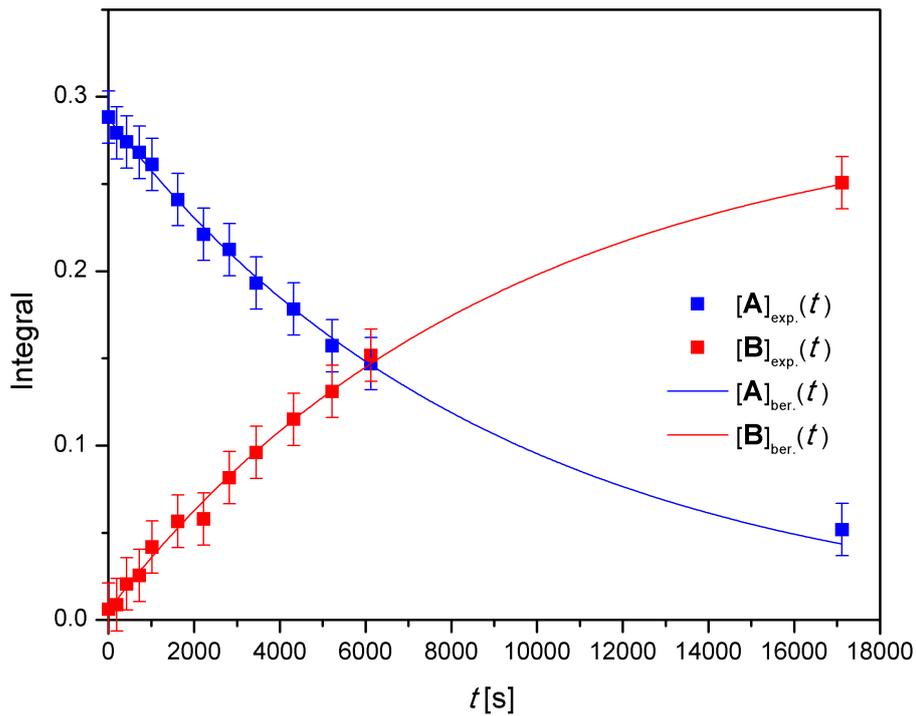


Abbildung 35. Zeitverlauf für die Rückbildung des fünfgliedrigen Cyclus' **B** aus dem Hausan **A**. Aufgetragen sind die Integrale aus den ^{31}P -NMR-Spektren sowie die Fit-Funktionen für einen Reaktionsverlauf 1. Ordnung bei 5 °C.

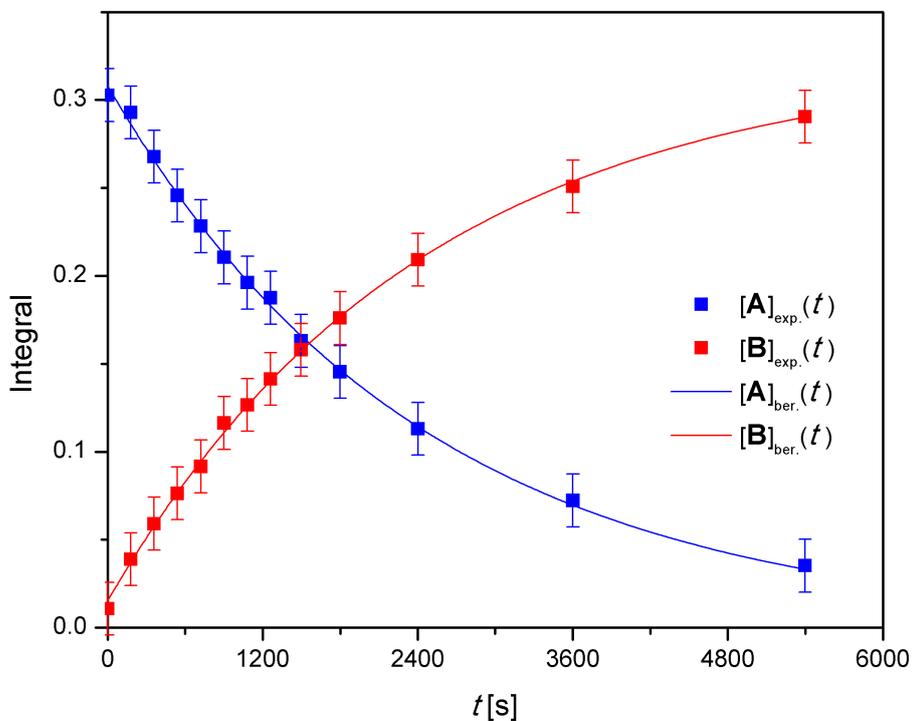


Abbildung 36. Zeitverlauf für die Rückbildung des fünfgliedrigen Cyclus' **B** aus dem Hausan **A**. Aufgetragen sind die Integrale aus den ^{31}P -NMR-Spektren sowie die Fit-Funktionen für einen Reaktionsverlauf 1. Ordnung bei 15 °C.

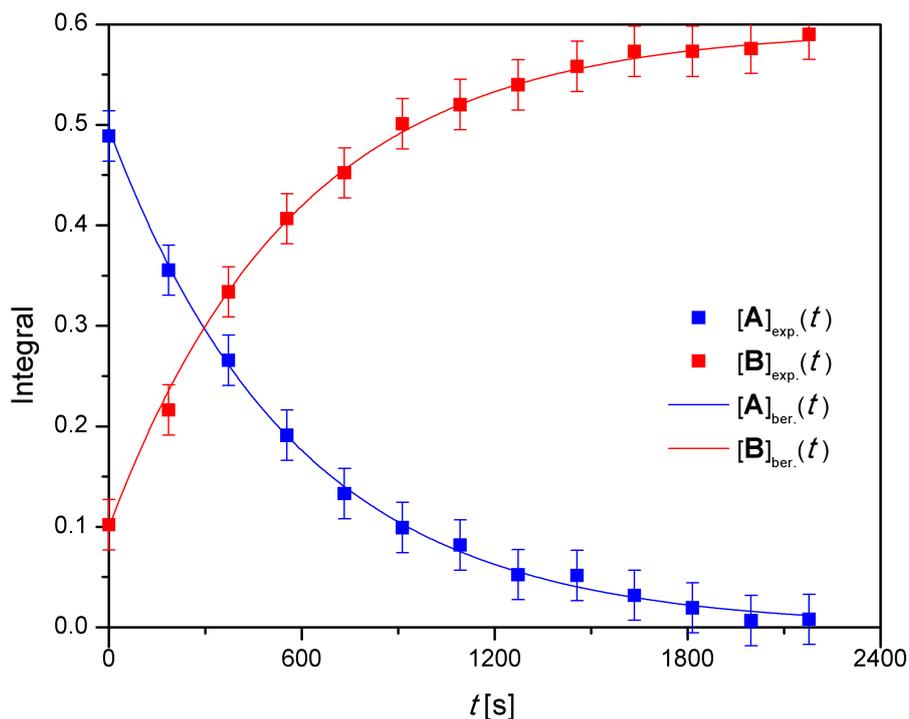


Abbildung 37. Zeitverlauf für die Rückbildung des fünfgliedrigen Cyclus' **B** aus dem Hausan **A**. Aufgetragen sind die Integrale aus den ^{31}P -NMR-Spektren sowie die Fit-Funktionen für einen Reaktionsverlauf 1. Ordnung bei 25 °C.

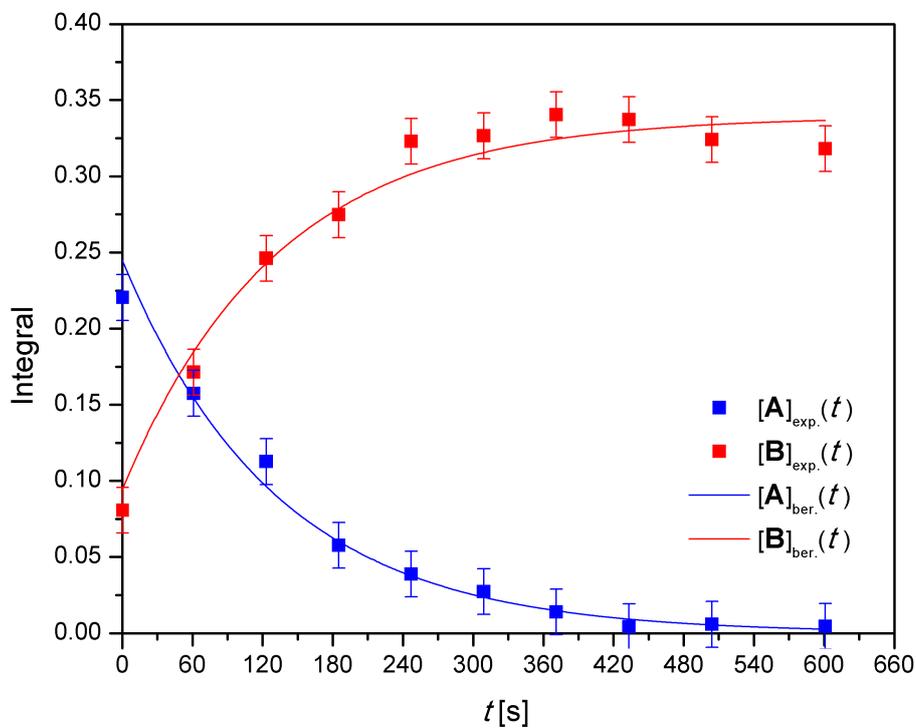


Abbildung 38. Zeitverlauf für die Rückbildung des fünfgliedrigen Cyclus' **B** aus dem Hausan **A**. Aufgetragen sind die Integrale aus den ^{31}P -NMR-Spektren sowie die Fit-Funktionen für einen Reaktionsverlauf 1. Ordnung bei 35 °C.

5.5 Ramanspektren im Detail

Abgebildet sind vergrößerte Ramanspektren von **7Ter** und **7'Ter**, die in Kap. 3.3.2 erläutert werden.

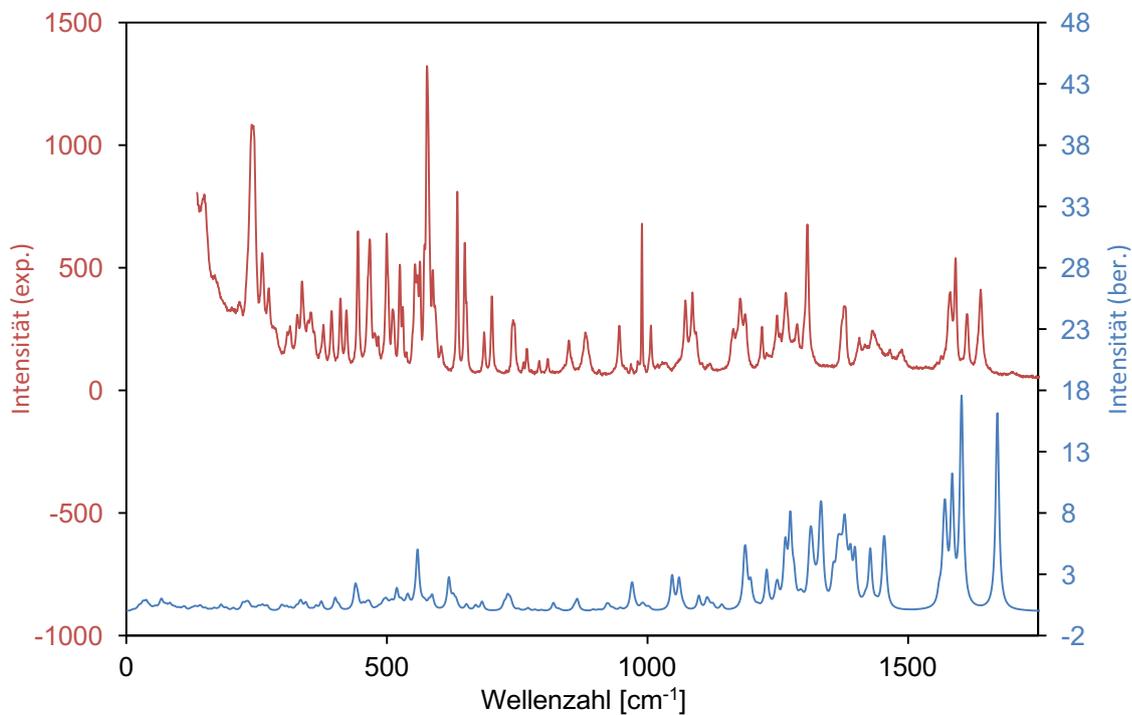


Abbildung 39. Experimentelles (*oben*) und berechnetes (*unten*) Raman-Spektrum der Hausanstruktur **7'Ter** im Ausschnitt von 0 bis 1800 cm^{-1} .

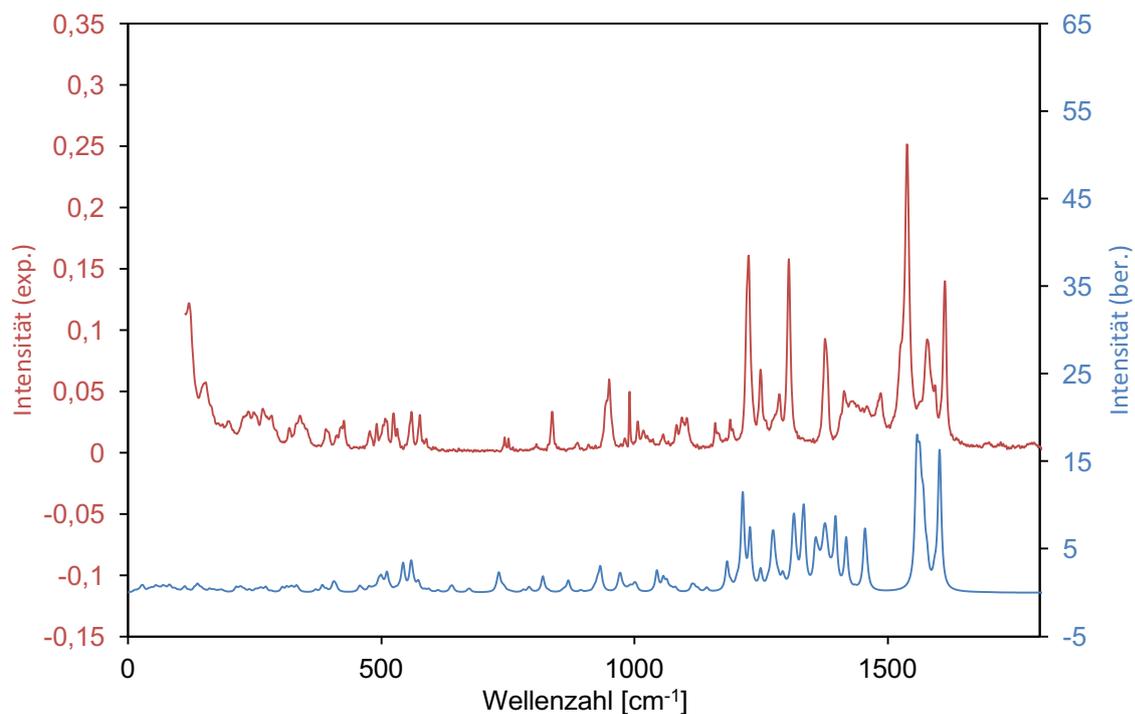


Abbildung 40 Experimentelles (*oben*) und berechnetes (*unten*) Raman-Spektrum des fünfgliedrigen Cyclus' **7Ter** im Ausschnitt von 0 bis 1800 cm^{-1} .

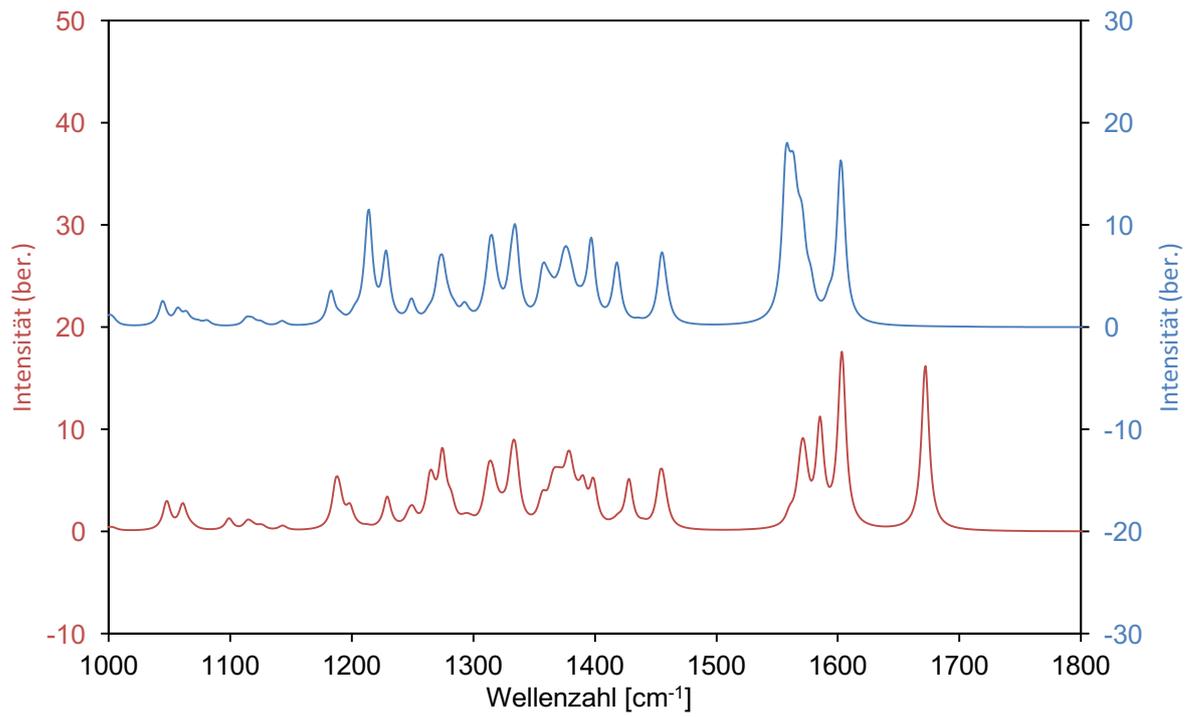


Abbildung 41. Details der berechneten Raman-Spektren des fünfgliedrigen Cyclus' **7Ter** (*oben*) und des Hausans **7'Ter** (*unten*).

5.6 Verwendete Software

5.6.1 Details zu den Computerrechnungen

Alle quantenmechanischen Berechnungen wurden mit dem G09-Programmpaket^[43] unter GNU/Linux durchgeführt. Für Berechnungen wurde das Hybrid-DFT-Funktional PBE0^[44–46] verwendet, das die HARTREE-FOCK-Austauschenergie und die DFT-Austausch- und Korrelationsenergie in einem Verhältnis von 1:3 berücksichtigt oder die CASSCF-Methode. Als Basisdatensatz diente der def2svp-Basisatz. Die Strukturen wurden zunächst optimiert und mithilfe einer Frequenzanalyse als energetisches Minimum bestätigt. Schwingungsfrequenzen für das PBE0/def2svp-Niveau wurden mit einem empirischen Faktor von 0.9462 skaliert, mit dem eine gute Übereinstimmung zu experimentellen Werten getroffen werden konnte.

Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten für NMR-Spektren wurden mit der GIAO-Methode^[47–51] berechnet. Bei der Methode wurden die berechneten Verschiebungen $\sigma_{\text{ber.}}$ auf die extrapolierte absolute Verschiebung von 85 %iger H_3PO_4 in der Gasphase ($\sigma_{\text{ref.,1}} = 328.35 \text{ ppm}^{[52]}$) referenziert, wobei PH_3 als sekundärer Standard Anwendung fand ($\sigma_{\text{ref.,2}} = 594.45 \text{ ppm}^{[53]}$) (Gleichung (13)).

$$\begin{aligned}\delta_{\text{ber.}} &= (\sigma_{\text{ref.,1}} - \sigma_{\text{ref.,2}}) - (\sigma_{\text{ber.}} - \sigma_{\text{ber.,PH}_3}) \\ \delta_{\text{ber.}} &= \sigma_{\text{ber.,PH}_3} - \sigma_{\text{ber.}} - 266.1 \text{ ppm}\end{aligned}\tag{13}$$

Die auf PBE0/def2svp-Niveau berechnete absolute Verschiebung von PH_3 $\sigma_{\text{ber.,PH}_3}$ beträgt 629.14 ppm. Alle Berechnungen wurden für isolierte Moleküle in der Gasphase durchgeführt. Von daher können berechnete Eigenschaften von realen Molekülen in flüssiger Phase, in Lösung und im Festkörper abweichen.

5.6.2 Graphische Darstellungen

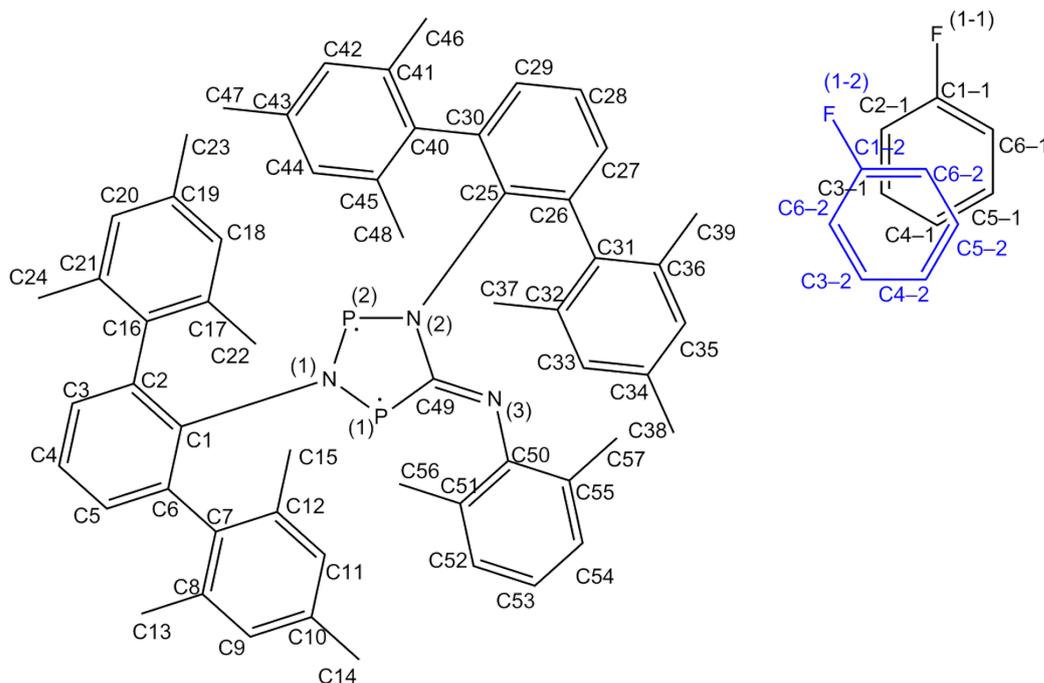
Die Abbildungen von berechneten Molekülstrukturen und Kristallstrukturen wurden mit dem Programm Diamond 3.2^[54] für Windows erstellt. Die Abbildungen wurden mit POV-Ray 3.7^[55] gerendert. UV/vis- und Schwingungsspektren wurden in Microsoft Excel generiert. NMR-Spektren mit ACD/Spectrus Processor 2015^[56] für Windows. Technische Zeichnungen wurden mit dem Programm Autodesk[®] Inventor[®] Professional 2017 erstellt.

6 Anhang

6.1 Strukturdaten

Tabelle 6: Kristallographische Angaben zu [Ter₂N₂P₂(CNDmp)] **7Ter** bei 298 und 123 K.

Verbindung	7Ter	7Ter
Chem. Formel	C ₅₇ H ₅₉ N ₃ P ₂ · 0.5(C ₆ H ₅ F)	C ₅₇ H ₅₉ N ₃ P ₂ · 0.5(C ₆ H ₅ F)
Formelgewicht [g/mol]	896.06	896.06
Farbe	blau	blau
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	10.7104(4)	10.5944(6)
<i>b</i> [Å]	13.0233(5)	12.9038(8)
<i>c</i> [Å]	20.6386(8)	20.3409(13)
α [°]	87.872(2)	85.380(2)
β [°]	83.020(2)	82.564(2)
γ [°]	65.815(2)	66.245(2)
<i>V</i> [Å ³]	2606.38(18)	2522.5(3)
<i>Z</i>	2	2
$\rho_{\text{calc.}}$ [g/cm ³]	1.142	1.180
μ [mm ⁻¹]	0.125	0.129
<i>T</i> [K]	298(2)	123(2)
Gemessene Reflexe	86492	128125
Unabhängige Reflexe	10222	13422
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7848	9934
R_{int}	0.0691	0.0930
<i>F</i> (000)	954	954
$R_1(R[F^2 > 2\sigma(F^2)])$	0.0456	0.0473
$wR_2(F^2)$	0.1296	0.1117
GooF	1.045	1.024
Parameter	574	700



Schema 20. Nummerierungsschema für $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2(\text{CNDmp})]$ **7Ter** bei 123 K.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2(\text{CNDmp})]$ **7Ter** bei 123 K.

P1—P2	2.9437(7)	N1—P2—N2	94.57 (6)
P1—N1	1.7289 (12)	P2—N1—P1	121.23 (7)
P1—C49	1.7917 (15)	C49—N2—P2	119.23 (9)
P2—N1	1.6492 (12)	C49—N3—C50	119.51 (13)
P2—N2	1.6801 (12)	N2—P2—N1—P1	1.35 (9)
N2—C49	1.4300 (18)	C49—P1—N1—P2	-1.73 (9)
N3—C49	1.2868 (18)	N1—P2—N2—C49	-0.19 (11)
N1—P1—C49	92.38 (6)	N1—P1—P2—N2	-178.50(11)

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen (Å), Winkel (°) und Diederwinkel (°) von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2(\text{CNDmp})]$ **7Ter** bei 298 K.

P1—P2	2.9349 (6)	N1—P2—N2	94.76 (7)
P1—N1	1.7249 (15)	P2—N1—P1	121.06 (8)
P1—C49	1.7896 (17)	C49—N2—P2	119.22 (11)
P2—N1	1.6459 (14)	C49—N3—C50	119.85 (16)
P2—N2	1.6763 (14)	N2—P2—N1—P1	1.52 (10)
N2—C49	1.431 (2)	C49—P1—N1—P2	-1.95 (10)
N3—C49	1.283 (2)	N1—P2—N2—C49	-0.22 (13)
N1—P1—C49	92.64 (7)	N1—P1—P2—N2	-178.32(13)

6.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Quantenmechanische Beschreibung von Biradikaloiden.	5
Abbildung 2. Beispiele für biradikaloide <i>cyclo</i> -Hetero-butan-1,3-diyle.	5
Abbildung 3. Molekülstrukturen bekannter fünfgliedriger Ringe.	8
Abbildung 4. Kristallstruktur des Hausans des Phosphor-Arsen substituierten Moleküls.	9
Abbildung 5. Experimentelles und berechnetes Raman-Spektrum von DmpNC 11	12
Abbildung 6. Experimentelles und berechnetes Raman-Spektrum von TerN(H)PCl ₂ 12	14
Abbildung 7. Experimentelles und berechnetes IR-Spektrum von TerN(H)PCl ₂ 12	14
Abbildung 8. ³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum von TerN(H)PCl ₂ 12	15
Abbildung 9. Experimentelles und berechnetes Raman-Spektrum von 4Ter	16
Abbildung 10. Experimentelles und berechnetes IR-Spektrum von 4Ter	17
Abbildung 11. Optimierte Molekülstrukturen von 4Ter	17
Abbildung 12. ³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum von 4Ter	18
Abbildung 13. Experimentelles und berechnetes Raman-Spektrum von [P(μ -NTer)] ₂ 5Ter	20
Abbildung 14. ³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum von [P(μ -NTer)] ₂ 5Ter	20
Abbildung 15. UV/vis-Spektrum von 7Ter	22
Abbildung 16. Berechnetes Energieprofil.	23
Abbildung 17. Kristall des fünfgliedrigen Rings 7Ter	24
Abbildung 18. Molekülstruktur von 7Ter bei verschiedenen Temperaturen.	24
Abbildung 19. Optimierte Strukturen von 7Ter und 7'Ter	26
Abbildung 20. Experimentelles Raman-Spektrum des Hausans und des fünfgliedrigen Rings.	27
Abbildung 21. Experimentelles und berechnetes Raman-Spektrum des Hausans.	28
Abbildung 22. Experimentelles und berechnetes Raman-Spektrum von 7Ter	29
Abbildung 23. Berechnete Ramanspektren von 7Ter und 7'Ter	30
Abbildung 24. Kopplung zwischen Laserdiode und Glasfaseroptik.	32
Abbildung 25. Foto und schematische Abbildung des NMR-Röhrchens.	32
Abbildung 26. Probeneinlass am NMR-Gerät mit eingeführtem Gasfaserkabel.	33
Abbildung 27. ³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum von 7Ter bei 25 °C.	33
Abbildung 28. ³¹ P{ ¹ H}-NMR-Spektrum von 7'Ter bei 25 °C.	34
Abbildung 29. Absorbanz des fünfgliedrigen Cyclus' bei 643.5 nm in Abhängigkeit von der Zeit.	37
Abbildung 30. Zeitverlauf der Bildung des fünfgliedrigen Rings 7Ter	38
Abbildung 31. Zeitverlauf für die Rückbildung des fünfgliedrigen Ringes B aus dem Hausan A	39
Abbildung 32. EYRING-Plot für die Bestimmung von ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger	41
Abbildung 33. ¹ H-NMR-Spektrum von 7'Ter	54
Abbildung 34. Rückbildung des fünfgliedrigen Cyclus' B aus dem Hausan A bei -5 °C.	55
Abbildung 35. Rückbildung des fünfgliedrigen Cyclus' B aus dem Hausan A bei 5 °C.	56
Abbildung 36. Rückbildung des fünfgliedrigen Cyclus' B aus dem Hausan A bei 15 °C.	56
Abbildung 37. Rückbildung des fünfgliedrigen Cyclus' B aus dem Hausan A bei 25 °C.	57
Abbildung 38. Rückbildung des fünfgliedrigen Cyclus' B aus dem Hausan A bei 35 °C.	57
Abbildung 39. Experimentelles und berechnetes Raman-Spektrum von 7'Ter (0 bis 1800 cm ⁻¹).	58
Abbildung 40. Experimentelles und berechnetes Raman-Spektrum von 7Ter (0 bis 1800 cm ⁻¹).	58
Abbildung 41. Berechnete Raman-Spektren von 7Ter und 7'Ter	59

6.3 Schemataverzeichnis

Schema 1. Insertionsreaktionen in <i>cyclo</i> -1,3-Dipnicta-2,4-diaza-butan-1,3-diyle.	1
Schema 2. Synthese eines <i>cyclo</i> -1,3-Dichlor-1,3-diphospha(III)-2,4-diazans 4Ph	3
Schema 3. Hauptisomere verschiedener Pnicta-aza-cyclen am Beispiel von P-N-Ringsystemen.	3
Schema 4. Reduktion zum Biradikaloid 5Ter	4
Schema 5. Auswahl an Reaktionen mit $[P(\mu\text{-N}Ter)]_2$ 5Ter	6
Schema 6. Insertionsreaktionen in 5Ter mit Kohlenstoffmonoxid und Isonitrilen.	7
Schema 7. <i>Cis-trans</i> -Isomerisierung von Diazobenzol.	10
Schema 8. (+)-(-)-Isomerisierung in einem chiroptischen molekularen Schalter.	10
Schema 9. Reversible Photocyclisierungsreaktion eines Dithienylethen-Derivates.	10
Schema 10. Darstellung von $DmpNC$ 11 ausgehend von $DmpNH_2$ 9	11
Schema 11. Darstellung von $TerN(H)PCl_2$ 12 ausgehend von $TerNH_2$ 10	13
Schema 12. Synthese von $[ClP(\mu\text{-N}Ter)]_2$ 4Ter	15
Schema 13. Darstellung von $[P(\mu\text{-N}Ter)]_2$ 5Ter	19
Schema 14. Synthese von 7Ter	21
Schema 15. Strukturisomerie von $[Ter_2N_2P_2(CNDmp)]$	21
Schema 16. Reaktion des fünfgliedrigen Rings A zum Hausan B	35
Schema 17. Mögliche Darstellung von Isophosphoralkinen.	42
Schema 18. Mögliche Syntheseroute für ein schaltbares heterocyclisches Ringsystem.	43
Schema 19. Ringöffnungsreaktion vom Hausan A zum fünfgliedrigen Cyclus B	55
Schema 20. Nummerierungsschema für $[Ter_2N_2P_2(CNDmp)]$ 7Ter bei 123 K.	62

6.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Berechnete und experimentelle NMR-Verschiebungen von 4Ter	18
Tabelle 2: Berechnete und experimentelle Strukturdaten von 7Ter und 7'Ter	26
Tabelle 3: Berechnete und experimentelle Daten des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von 7Ter und 7'Ter	35
Tabelle 4: Fit-Parameter bei verschiedenen Temperaturen.	40
Tabelle 5: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.	45
Tabelle 6: Kristallographische Angaben zu $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{P}_2(\text{CNDmp})]$ 7Ter	61
Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen, Winkel und Diederwinkel von 7Ter bei 123 K.	62
Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen, Winkel und Diederwinkel von 7Ter bei 298 K.	62

6.5 Literaturverzeichnis

- [1] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2815–2819.
- [2] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9953–9962.
- [3] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 745–751.
- [4] A. Michaelis, G. Schroeter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 490–497.
- [5] M. S. Balakrishna, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 12252–12282.
- [6] M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 650–664.
- [7] L. Stahl, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 203–250.
- [8] G. He, O. Shynkaruk, M. W. Lui, E. Rivard, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7815–7880.
- [9] A. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2183–2192.
- [10] F. Reiss, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 9962–9972.
- [11] A. D. McNaught, A. Wilkinson, IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd Ed. (*the “Gold Book”*), **2006**
- [12] F. Hund, *Zeitschrift für Phys.* **1927**, *40*, 742–764.
- [13] F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1007–1043.
- [14] E. Miliordos, K. Ruedenberg, S. S. Xantheas, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 5736–5739.
- [15] R. L. Patton, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2426–2431.
- [16] R. D. Harcourt, T. M. Klapötke, A. Schulz, P. Wolyneć, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 1850–1853.
- [17] E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem., Int. Ed. English* **1995**, *34*, 555–557.
- [18] D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, *295*, 1880–1881.
- [19] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 8974–8978.
- [20] A. Hinz, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14659–14673.
- [21] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 1–6.
- [22] A. Hinz, A. Schulz, W. W. Seidel, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11682–11690.
- [23] A. Hinz, Dissertation: Untersuchungen Zu Gruppe-15- Biradikaloiden, Universität Rostock, **2015**.
- [24] D. Bléger, S. Hecht, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11494–11506.

- [25] M. Walko, Dissertation: Molecular and Biomolecular Switches, Rijksuniversiteit Groningen, **2009**.
- [26] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *140*, 281–281.
- [27] E. Rivera, T. García, R. Salazar, *Bol. Soc. Quim. México* **2008**, *2*, 24–34.
- [28] B. L. Feringa, W. F. Jager, B. De Lange, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5468–5470.
- [29] M. Irie, S. Kobatake, M. Horichi, *Science* **2001**, *291*, 1769–1772.
- [30] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [31] C. Feldmeier, H. Bartling, E. Riedle, R. M. Gschwind, *J. Magn. Reson.* **2013**, *232*, 39–44.
- [32] “Data Sheet HL63193MG” aufgerufen unter:
<http://www.insaneware.de/WebRoot/Store20/Shops/61714203/MediaGallery/Laserdioden/HL63193MG.pdf>, am 13.08.2017.
- [33] “Aixiz Lasermodul Leergehäuse” aufgerufen unter: <http://www.insaneware.de/Aixiz-Lasermodul-Leergehaeuse-Punktoptik>, am 13.08.2017.
- [34] “Laserdiodentreiber” aufgerufen unter:
http://www.insaneware.de/epages/61714203.sf/de_DE/?ObjectPath=/Shops/61714203/Products/12vttl, am 13.08.2017.
- [35] E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke, R. Rüger, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 406–407.
- [36] E. Niecke, A. Nickloweit-Luke, R. Rüger, B. Krebs, H. Grewe, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1981**, *36*, 1566–1574.
- [37] N. Burford, D. J. LeBlanc, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2248–2249.
- [38] L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1843.
- [39] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779–5784.
- [40] G. M. Sheldrick, *SHELXTL: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **2014**.
- [41] G. M. Sheldrick, *SHELXL: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **2013**.
- [42] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 9–18.
- [43] *Gaussian 09, Revision C.01*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery,

Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**

- [44] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [45] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [46] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [47] F. London, *J. Phys. Radium* **1937**, *8*, 397–409.
- [48] R. McWeeny, *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 1028–1034.
- [49] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789–807.
- [50] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251.
- [51] J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. a Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5497–5509.
- [52] C. J. Jameson, A. D. E. Dios, A. K. Jameson, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167*, 575–582.
- [53] C. van Wüllen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2137–2144.
- [54] *Diamond: Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Bonn, Germany, <http://www.crystalimpact.com/diamond>
- [55] *Persistence of Vision™ Raytracer, Version 3.6*, Persistence Of Vision Pty. Ltd., **2004**, <http://www.povray.org/download>
- [56] *ACD/Spectrus Processor, Version 2015*, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, Ontario, Kanada, **2015**, <http://www.acdlabs.com>