

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Untersuchungen zur Reaktivität des biradikaloiden $[\text{As}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$

Masterarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Master of Science (M.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Benny Kunkel, geb. am 31.01.1992 in Kyritz

Rostock, 23.09.2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2015 bis Juli 2016 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. Ronald Wustrack

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, 23.09.2016

.....

Benny Kunkel

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Axel Schulz für die Vergabe des interessanten Themas, das in mich gesetzte Vertrauen, die vielen hilf- und lehrreichen Gespräche, die mir eingeräumte wissenschaftliche Freiheit, die Bereitstellung des Labors sowie das Interesse an meiner Arbeit.

Bedanken möchte ich mich ebenso bei Herrn Dr. Ronald Wustrack für die informativen Gespräche, die Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei der Arbeit im Labor, sowie für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Kommilitonen und Laborkollegen Herrn Philip Stoer und Lukas Chojetzki für die gegenseitige Unterstützung während des praktischen Teils der Masterarbeit bedanken sowie bei Frau M.Sc. Anne-Kristin Rölke für ihre Hilfsbereitschaft im Labor.

Herrn Dr. Jonas Bresien, Frau Isabel Schicht und Herrn Dr. Alexander Villinger möchte ich für das Durchführen der Kristallstrukturbestimmungen sowie deren Auswertung danken.

Ein großer Dank gilt ebenfalls Herrn M.Sc. René Labbow aufgrund der kleinen und großen Tipps für die Arbeit im Labor wie auch bei der Realisierung der quantenchemischen Berechnungen.

Natürlich gilt mein Dank auch allen anderen Mitarbeitern im Arbeitskreis Schulz für die freundliche Aufnahme und die gute Zusammenarbeit.

Herrn Dr. Dirk Michalik, Frau Brigitte Goronzi und Frau Heike Borgwald möchte ich meinen Dank für das Aufnehmen der vielen NMR-Spektren aussprechen.

Mein Dank gilt ebenso meinen Freunden und Kommilitonen für die schöne Studienzeit auf und abseits des Campus.

Zu guter Letzt möchte ich mich ganz besonders bei meinen Eltern für ihre Unterstützung und ihr Verständnis bedanken, mit welchem sie mir das Studium überhaupt erst ermöglicht haben.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Masterarbeit werden neue Ergebnisse zur Derivatisierung des $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ präsentiert. Zur Überprüfung der Reaktivität gegenüber Diinen wurde das Biradikaloid mit Diphenylbutadiin umgesetzt, was zur Bildung von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{C}_4\text{Ph}_2]$ führte. Gegenüber 2,3-Dimethylbutadien wurde erstaunlicher Weise kein Additionsverhalten festgestellt. Es wurde der Versuch unternommen, 1,4-Cyclohexadien zu dehydrieren, jedoch zeigte sich in dieser Hinsicht keine Reaktivität. $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ reagiert in einer schnellen Reaktion mit Wasserstoff, es zeigte sich aber keine Reversibilität wie in der analogen Reaktion des $[\text{P}(\mu\text{-NTer})]_2$. Nachdem in einem Experiment Kristalle von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{O}_2]$ isoliert wurden, wurde das Biradikaloid kontrolliert mit Sauerstoff umgesetzt. Im ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte sich deutlich das Vorhandensein eines Hauptproduktes, dieses konnte jedoch nicht kristallisiert werden.

Summary

In this master thesis, new results of the derivatization of $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ are presented. To investigate the reactivity towards diynes the biradicaloid was converted with diphenylbutadiyne yielding $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{C}_4\text{Ph}_2]$. Towards 2,3-dimethylbutadiene no addition reaction was observed. Attempts to dehydrate 1,4-cyclohexadiene failed. $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ reacts very fast with molecular hydrogen but that reaction doesn't show a reversibility like the analogous reaction of $[\text{P}(\mu\text{-NTer})]_2$. After the formation of $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{O}_2]$ in one experiment it was tried to oxidize the biradicaloid with molecular oxygen. The ^1H and ^{13}C NMR spectra showed one defined new main product however the crystallization was not possible.

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis	VII
Vom SI-System abweichende Einheiten	VII
1 Zielsetzung	1
2 Einleitung	2
2.1 Biradikale und Biradikaloide.....	2
2.2 Zur Chemie des $[\text{As}(\mu\text{-NTer})_2]$	4
3 Ergebnisse und Diskussion.....	6
3.1 Aktivierung von konjugierten Dreifachbindungen.....	6
3.2 Aktivierung von konjugierten Doppelbindungen	12
3.2.1 DMB.....	12
3.2.2 1,4-Cyclohexadien.....	13
3.3 Wasserstoffaktivierung.....	15
3.4 Oxidation.....	17
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	21
5 Anhang	22
5.1 Arbeitstechnik	22
5.2 Analysenmethoden	23
5.3 Darstellung der Verbindungen	24
5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen.....	31
5.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen	32
5.6 Details zu den quantenchemischen Berechnungen.....	34
6 Literaturverzeichnis.....	35

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	<i>n</i>-BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
ber.	berechnet	<i>o</i>	<i>ortho</i>
theo.	theoretisch	<i>p</i>	<i>para</i>
δ	Chemische Verschiebung (NMR)	ppm	<i>parts per million</i>
gef.	gefunden	q	Quartett (NMR)
IR	Infrarot	s	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
<i>J</i>	Kopplungskonstante	Tab.	Tabelle
m	<i>medium</i> (IR), <i>meta</i> (NMR), Multiplett (NMR)	thf	Tetrahydrofuran
MHz	Megahertz	w	<i>weak</i> (IR)
Schmp.	Schmelzpunkt		

Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz	Megahertz	1 MHz = 10^6 s ⁻¹
	Hz	Hertz	1 Hz = s ⁻¹
Länge	Å	Ångström	1 Å = 10 ⁻¹⁰ m
Leistung	mW	Milliwatt	1 mW = 10 ⁻³ kg·m ² ·s ⁻³
Temperatur	°C	Grad Celsius	x°C = (x + 273.15) K
Volumen	ml	Milliliter	1 ml = 1cm ³ = 10 ⁻⁶ m ³
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	1 kJ = 10 ³ m ² ·kg·s ⁻²
Wellenzahl	cm ⁻¹	reziproke Zentimeter	1 cm ⁻¹ = 100 m ⁻¹
Zeit	h	Stunde	1 h = 3600 s
	min	Minute	1 min = 60 s

1 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten neue Untersuchungen zur Reaktivität des $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ erfolgen. Nachdem unserer Gruppe bereits die Darstellung und Charakterisierung verschiedener Cyclobutandiyl-Derivate des Typs $[\text{E}(\mu\text{-NTer})]_2$ mit E = Pniktogen gelang, sollten nun die Eigenschaften des Arsen-Derivates weiter in Bezug auf die Aktivierung konjugierter Doppel- und Dreifachbindungssysteme sowie von Wasserstoff untersucht werden.

Die dabei synthetisierten Produkte sollen anhand verschiedener analytischer Methoden charakterisiert und deren Bindungssituationen anhand quantenchemischer Rechnungen beschrieben werden.

2 Einleitung

2.1 Biradikale und Biradikaloide

Biradikale sind Moleküle, die zwei ungepaarte Elektronen in nahezu entarteten Molekülorbitalen besitzen.^[1] Diese können einen parallelen oder antiparallelen Spin besitzen, was entweder einem Triplett- oder offenschaligen Singulettzustand entspricht.^[2] Es wird dabei zwischen Molekülen mit delokalisierten Radikalzentren (Nicht-Kekulé-Moleküle), wie zum Beispiel beim Trimethylenmethan (TMM)^[3] und Tetramethylenethan (TME)^[4], und Molekülen mit lokalisierten Radikalzentren (Kekulé-Moleküle), wie beim Cyclobutandiyl (CB)^[5] und Cyclopentan-1,3-diyl (CP(1,3))^[6], unterschieden.^[7]

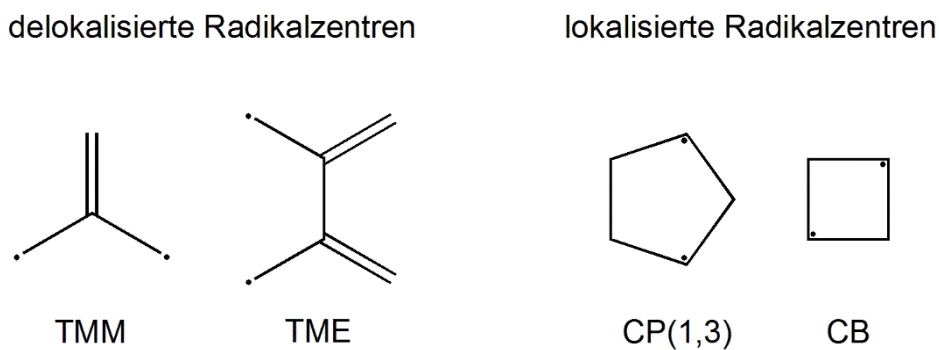


Abbildung 1. Beispiele lokalisierter und delocalisierter organischer Biradikale.

Bei solchen Biradikalen handelt es sich gemeinhin um sehr kurzlebige Spezies. Um diese zu stabilisieren, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Zum einen ermöglicht die Substitution des Kohlenstoffes durch andere Hauptgruppenelemente die Stabilisierung solcher Systeme. Ein Beispiel dessen stellt das Dischwefeldinitrid dar, was jedoch nur geringen Biradikalcharakter besitzt.^[8,9] Zum anderen erhöhen der Einsatz sterisch anspruchsvoller Gruppen durch Vermeidung von Dimerisierung oder Delokalisierung die Lebensdauer solcher Biradikale. Da hierdurch jedoch der Biradikalcharakter sinkt, werden solche Systeme treffender als Biradikaloide bezeichnet.^[10,11] Die IUPAC definiert Biradikaloide als Verbindungen, in denen die zwei Radikalzentren signifikant miteinander interagieren.^[12]

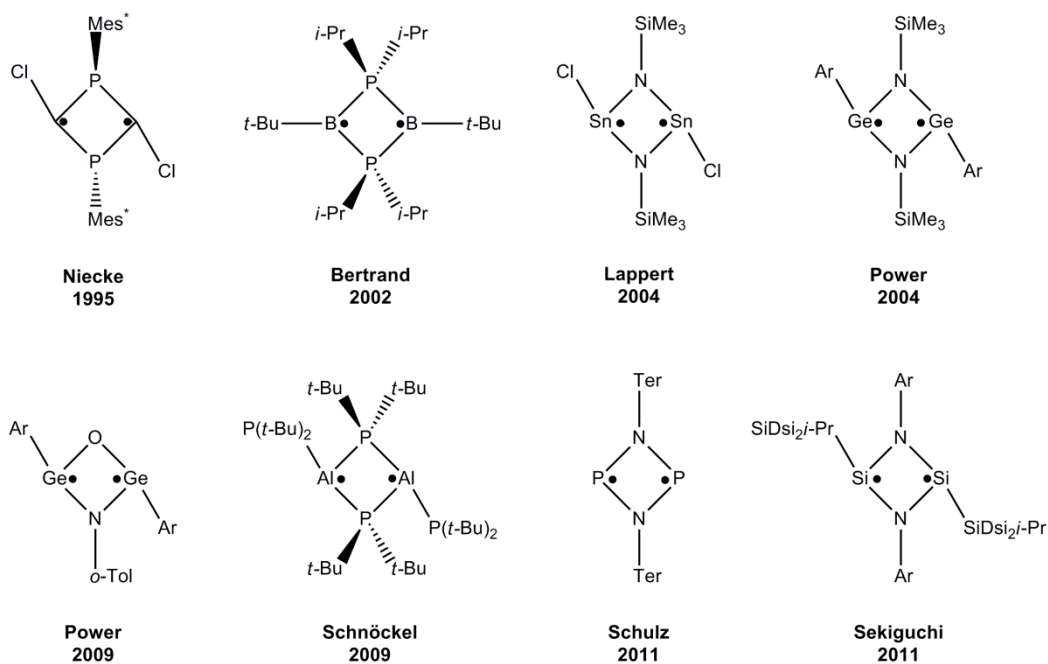
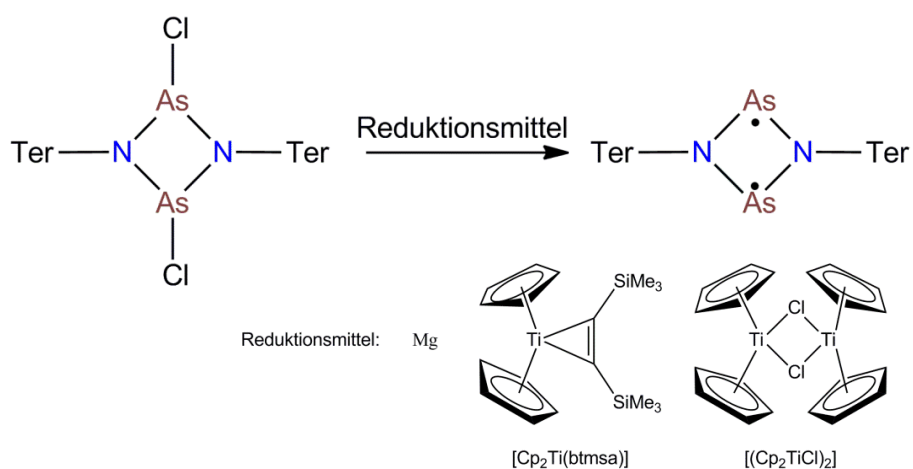


Abbildung 2. Bekannte von CB abgeleitete Biradikaloide.^[13-20]

In Abbildung 2 sind verschiedene literaturbekannte, vom CB abgeleitete Biradikaloide dargestellt. Nachdem Niecke et al. 1995 die Darstellung eines P_2C_2 -Biradikaloids über die Reaktion eines Phosphoralkens mit $n\text{-BuLi}$ gelang^[13], folgten dem im Laufe der Jahre verschiedene isolobal substituierte Strukturanaloga. So wurde etwa durch Bertrand et. al von einem B_2P_2 -Biradikaloid berichtet^[14] und durch die Gruppen von Lappert^[15] und Power^[16,17] von verschiedenen Derivaten mit schwereren Atomen. 2011 gelang in unserer Arbeitsgruppe die Synthese des ersten P_2N_2 -Biradikaloids $[P(\mu\text{-NTer})]_2$, welches durch Reduktion von 1,3-Dichloro-2,4-diterphenyl-*cyclo*-1,3-diphospha-2,4-diazan zugänglich wurde.^[19] Darauf aufbauend konnten weitere Gruppe-15-Biradikaloide dieses Typs dargestellt werden.

2.2 Zur Chemie des $[\text{As}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$

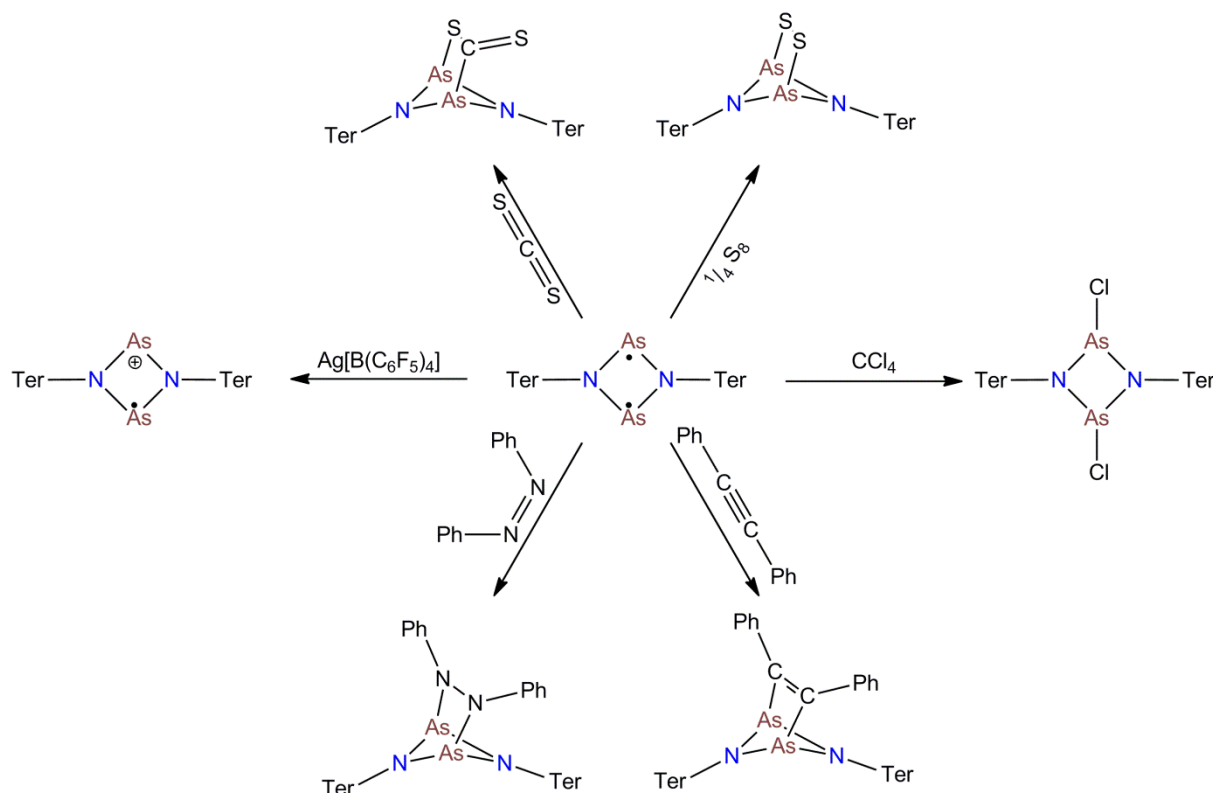
Im Jahre 2013 wurde in der Arbeitsgruppe Schulz erstmals ein arsenzentriertes Biradikaloid synthetisiert und isoliert, welches das schwere Analogon zum in vorherigen Abschnitt vorgestellten $[\text{P}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ darstellt.^[21,22] 2,4-Diterphenyl-1,3-diarsa-2,4-diaza-*cyclo*-butan-1,3-diyl $[\text{As}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ konnte durch die Reduktion von 1,3-Dichlor-2,4-diterphenyl-*cyclo*-1,3-diarsa-2,4-diazan dargestellt und vollständig charakterisiert werden. Als geeignete Reduktionsmittel zur nahezu quantitativen Darstellung haben sich dabei elementares Magnesium, $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{btmsa})]$ und $[(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2]$ erwiesen.



Schema 1. Darstellung von $[\text{As}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$.

Das Produkt besitzt eine hohe thermische Stabilität mit einer Zersetzungstemperatur von 245 °C und ist in Lösung sowie unter Inertatmosphäre über einen langen Zeitraum stabil. Das erhaltene tiefviolette Biradikaloid liegt im Singulett-Zustand vor, was durch EPR- sowie SQUID-Messungen über einen weiten Temperaturbereich bewiesen werden konnte. Die EPR-Spektren zeigen keine Signale und die gemessene magnetische Suszeptibilität lässt durch negative Werte diamagnetisches Verhalten erkennen. DFT-Rechnungen stützen dies, wonach der Singulett- dem Triplett-Zustand gegenüber um 19.3 kcal mol⁻¹ günstiger ist. Der vorliegende As₂N₂-Ring besitzt aromatischen Charakter, was anhand des berechneten NICS(0)-Wertes von -6 ppm deutlich wird.

Die ausgesprochene Reaktivität dieser Verbindung war bereits Gegenstand einiger Untersuchungen, über die Schema 2 eine Übersicht gibt.



Schema 2. Darstellung bekannter Reaktionen des $[\text{As}(\mu\text{-NTer})_2]$.

Untersucht wurden beispielsweise Reaktionen mit den Chalkogenen. So reagiert $[\text{As}(\mu\text{-NTer})_2]$ binnen weniger Sekunden mit elementarem Schwefel oder weniger Stunden mit Selen, wobei sich zwischen den Arsenatomen eine Dichalkogenbrücke ausbildet. Die analoge Reaktion mit Tellur war bisher selbst bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten nicht möglich.^[21]

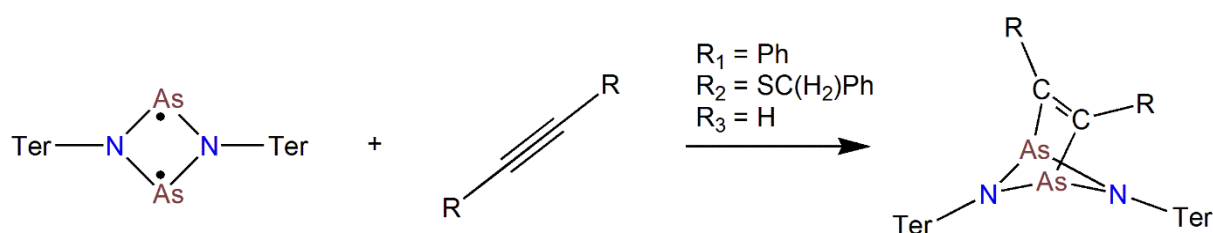
Neben Chalkogenen lässt sich $[\text{As}(\mu\text{-NTer})_2]$ ebenfalls unter Einsatz von Silbersalzen oxidieren, was bei Verwendung von schwach koordinierenden Anionen wie etwa Tetrakis(pentafluorophenyl)borat $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ zur Bildung entsprechender Radikalkationen führt, was sich EPR-spektroskopisch nachweisen lässt.^[23]

$[\text{As}(\mu\text{-NTer})_2]$ zeigt ein ausgeprägtes Additionsverhalten an Mehrfachbindungen. So reagiert die Verbindung etwa mit Alkinen^[24], Diazenen^[25] oder Kohlenstoffdisulfid^[21] zu den dargestellten überbrückten Verbindungen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Aktivierung von konjugierten Dreifachbindungen

In vorangegangenen Forschungen wurde bereits das Reaktionsverhalten von $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ gegenüber Alkinen untersucht (siehe Schema 3). Dabei wurde das Biradikaloid mit Tolan (R_1), Bis(benzylsulfanyl)acetylen (R_2) sowie Acetylen (R_3) umgesetzt, was zur Bildung gespannter [2.1.1]Heterobicyclen führte.^[24]



Schema 3. Reaktion von $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ mit Alkinen.

Nachdem diese Verbindungen isoliert und charakterisiert wurden, stellte sich nun die Frage, ob und inwiefern das Reaktionsverhalten von konjugierten Diinen von dem isolierter Dreifachbindungen abweicht. Zu diesem Zweck wurde $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ mit Diphenylbutadiin umgesetzt. Dazu wurden die Edukte zusammen in einen Schlenkkolben eingewogen. Beim Lösen des Gemisches in Benzol konnte die einsetzende Reaktion durch einen sofortigen Farbwechsel von tiefviolett zu orange beobachtet werden. Da es nicht möglich war, das Produkt aus Benzol auszukristallisieren, wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Diethyläther extrahiert. Es gelang, Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse zu erhalten. Diese zeigt, dass es bei der Umsetzung nicht zu der möglichen [2+4]-Cycloaddition, sondern wie schon bei den Acetylderivaten zu einer [2+2]-Cycloaddition kommt (siehe Abbildung 3).

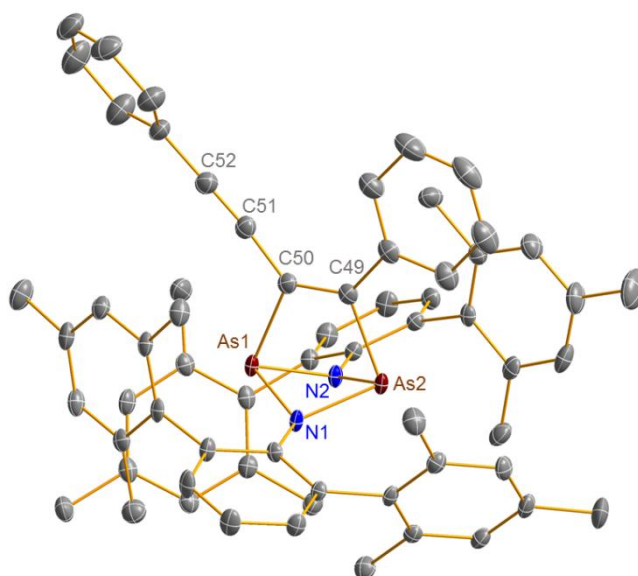


Abbildung 3. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{C}_4\text{Ph}_2]$. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

Die Verbindung $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{C}_4\text{Ph}_2]$ kristallisiert in Form gelber Plättchen mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und zwei Molekülen Diethylether in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Der N_2As_2 -Ring ist nun nicht mehr planar, sondern nimmt eine Schmetterlingskonformation ein. Der Diederwinkel N2-As1-N1-As2 beträgt hier $31.24(8)^\circ$. Die neu geknüpften As–C-Bindungen liegen im Bereich von Einfachbindungen (As1–C50 $2.048(3)$ Å, As2–C49 $2.036(2)$ Å, vgl. $\sum r_{\text{cov}}(\text{As}-\text{C}) = 1.96$ Å^[26]). Dementsprechend hat sich die Bindung zwischen den C-Atomen der Alkenbrücke verlängert und entspricht nun einer Doppelbindung (C50–C49 $1.348(3)$ Å, vgl. $\sum r_{\text{cov}}(\text{C}=\text{C}) = 1.34$ Å^[26]), während der Bindungsabstand der an der übrig bleibenden Dreifachbindung beteiligten C-Atome weiterhin eine dafür typische Länge aufweist (C51–C52 $1.196(4)$ Å, vgl. $\sum r_{\text{cov}}(\text{C}\equiv\text{C}) = 1.20$ Å^[26]). Die As–N-Bindungen haben sich in Bezug auf das Biradikaloid nur geringfügig verlängert und die N–As–N-Winkel ebenfalls nur geringfügig verkleinert. Die von den an der Dreifachbindung beteiligten C-Atomen ausgehenden Bindungen sind im Vergleich zum Diphenylbutadiin stärker abgewinkelt (C52–C51–C50 $174.8(3)^\circ$, vgl. $179.2(7)^\circ$ in Diphenylbutadiin^[27]).

In den durch NBO-Analyse ermittelten Ladungen des Vierrings spiegeln sich die elektronenziehenden Eigenschaften der Alkingruppe wieder. Während die As-Atome im Biradikaloid jeweils eine Ladung von $+0.86$ e aufweisen, erhöht sich diese im Additionsprodukt auf $+1.32$ e für As1 und $+1.28$ e für As2. Die Partialladungen an den Stickstoffatomen bleiben nahezu identisch mit -1.05 e (-1.02 e im Biradikaloid).

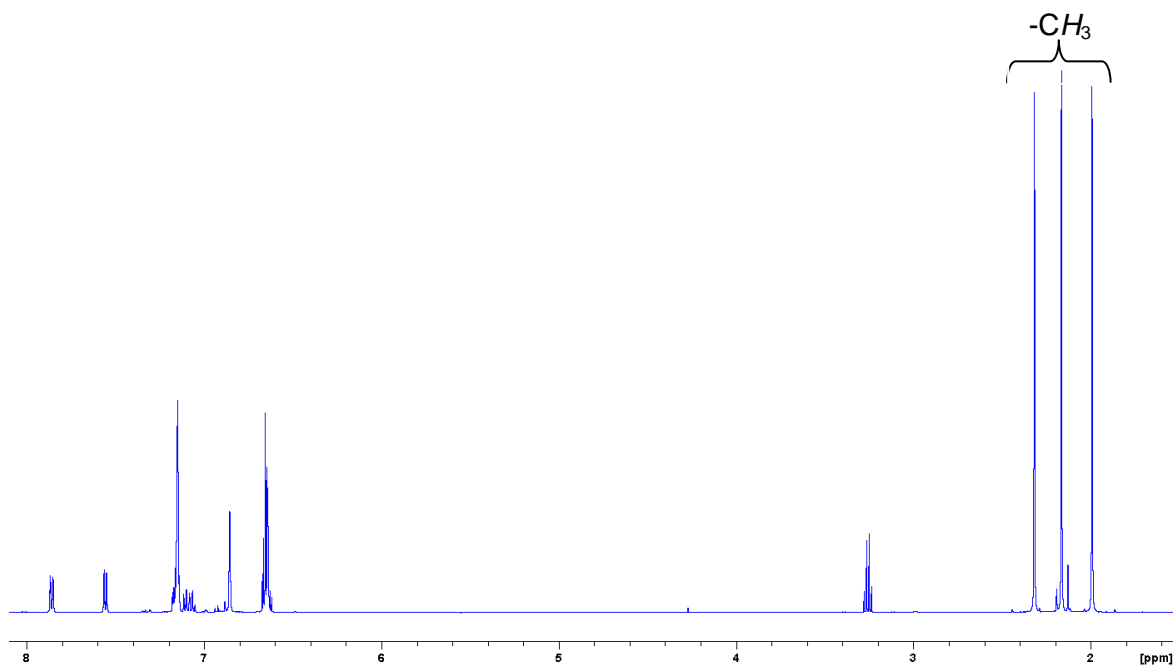
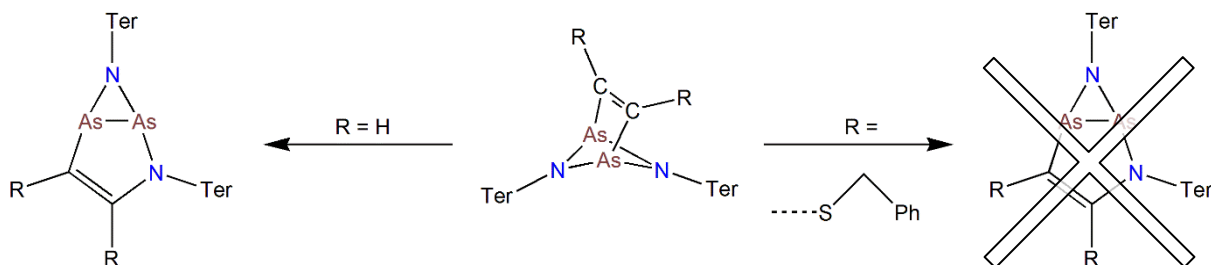


Abbildung 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{C}_4\text{Ph}_2]$ in C_6D_6 .

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{C}_4\text{Ph}_2]$ spiegelt sich eine interessante Veränderung wieder (siehe Abbildung 4). Während beispielsweise in $[\text{As}(\mu\text{-NTer})_2]$ zwei Signale durch die Methyl-Protonen des Terphenylrestes im Verhältnis 2:1 beobachtet werden (24 $o\text{-CH}_3$ und 12 $p\text{-CH}_3$), treten hier drei Signale gleicher Intensität auf. Dies lässt sich auf eine gehinderte Rotation der Mesityl-Gruppen am Terphenylsubstituenten zurückführen, bedingt durch den sterischen Anspruch des addierten Diphenylbutadiins.

Vom eingangs vorgestellten Derivat des $[\text{As}(\mu\text{-NTer})_2]$ mit Acetylen zeigt sich eine interessante und ungewöhnliche Folgereaktion. Während beispielsweise das Additionsprodukt des Bis(benzylsulfanyl)acetylen über längere Zeit stabil ist, folgt im Falle des Acetylen eine Umlagerungsreaktion zu einem Azadiarsiridin (siehe Schema 4).^[28]



Schema 4. Umlagerungsreaktion der Alkinderivate des $[\text{As}(\mu\text{-NTer})_2]$.

Zur Überprüfung, ob $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{C}_4\text{Ph}_2]$ der gleichen Folgereaktion unterliegt, wurde eine Probe in C_6D_6 über einen Zeitraum von einem Monat bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und NMR-spektroskopisch verfolgt (siehe Abbildung 5).

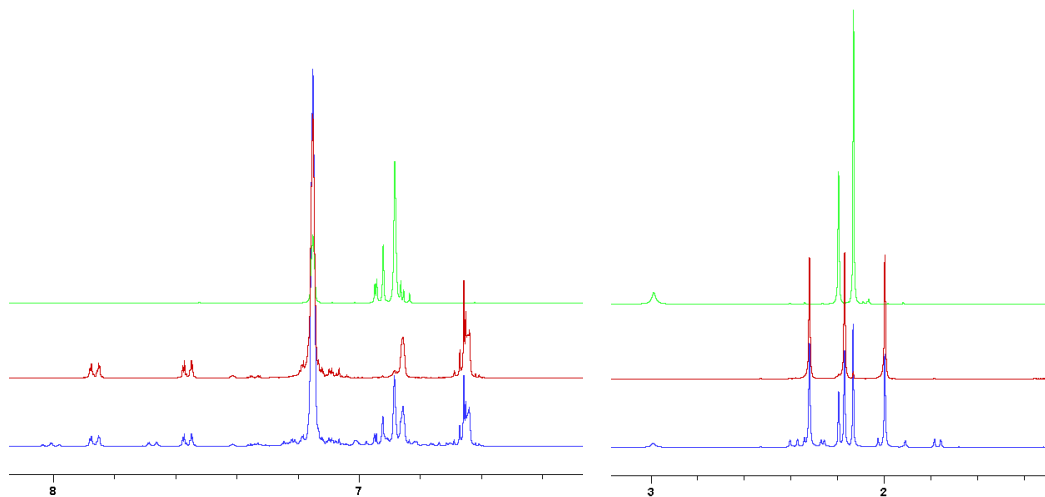
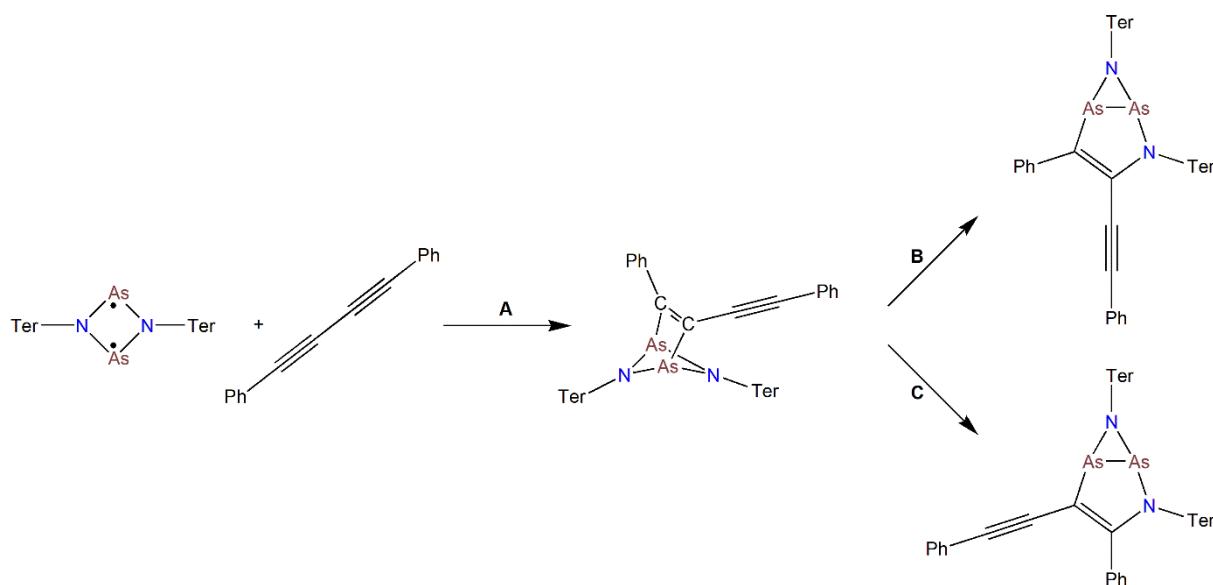


Abbildung 5. ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{C}_4\text{Ph}_2]$ nach einem Monat bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ (blau), $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{C}_4\text{Ph}_2]$ nach Synthese (rot) und Terphenylamin (grün) in C_6D_6 .

Nach der Reaktionszeit von einem Monat zeigen sich im ^1H -NMR-Spektrum vor allem zwei Dinge. Zum einen zerfällt ein Teil des $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{C}_4\text{Ph}_2]$ oder des möglichen Umlagerungsproduktes, was durch die auftretenden Signale des Terphenylamins deutlich wird. Zum anderen treten neue Signale im Bereich der aromatischen Protonen sowie im Bereich der chemischen Verschiebung der Methylgruppen auf. Besonders hier erscheinen viele neue Signale, was im Einklang mit einem möglichen Umlagerungsprodukt steht, da infolge der Reaktion die Terphenylgruppen und damit die Methylprotonen nicht weiterhin chemisch äquivalent sind.

Die Additionsreaktion des Diins an den As_2N_2 -Ring sowie die möglichen Umlagerungen (siehe Schema 5, Tabelle 1) waren weiterhin Gegenstand theoretischer Untersuchungen.



Schema 5. Reaktion von $[\text{As}(\mu\text{-NTer})_2]$ mit Diphenylbutadiin und mögliche Folgereaktionen.

Während die Addition des Diins an das Biradikaloid **A** einen exergonen Prozess darstellt, gilt dies für die Umlagerungen **B** und **C** nicht mehr. Diese laufen deutlich endergon ab, was auf sterische Effekte zurückzuführen ist. Reaktion **C** ist dabei deutlich ungünstiger als **B** aufgrund des zur Terphenylgruppe beta-ständigen Phenylringes im Produkt.

Tabelle 1: Freie Standardreaktionsenthalpien der Diinaddition und anschließenden Umlagerungsreaktionen.

Reaktion	A	B	C
$\Delta G_{298\text{ K}}^\circ$ [kJ/mol]	-11.8	+22.3	+32.4

Dies steht im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen, wonach ein mögliches Azadiarsiridin dem $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{C}_4\text{Ph}_2]$ gegenüber nicht bevorzugt zu sein scheint.

Innerhalb der experimentellen Untersuchungen wurde der Versuch unternommen, zwei Moleküle $[\text{As}(\mu\text{-NTer})_2]$ an das Diin zu addieren. Aufgrund des großen sterischen Anspruches der Terphenylgruppen gelingt dies jedoch nicht. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte sich daher lediglich, dass $[\text{As}(\mu\text{-NTer})_2]$ und $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{C}_4\text{Ph}_2]$ nebeneinander in der Reaktionslösung vorliegen (siehe Abbildung 6).

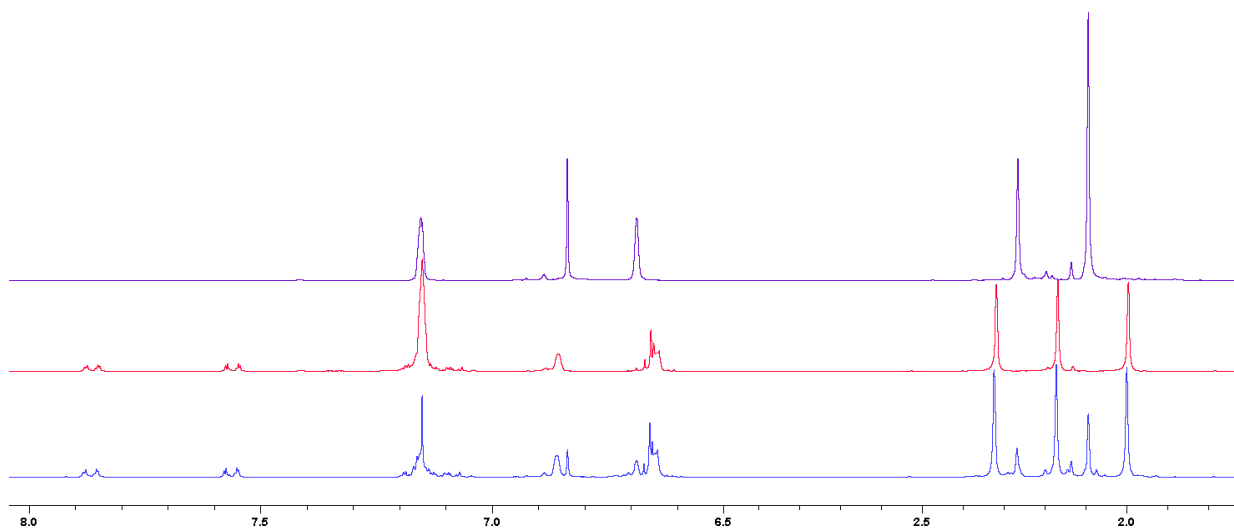


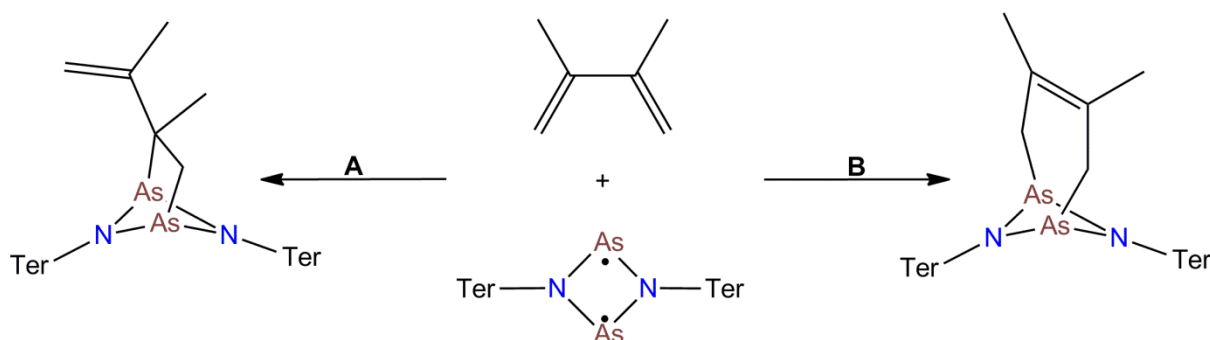
Abbildung 6. ^1H -NMR-Spektren von $[\text{As}(\mu\text{-Nter})_2]$ und Diphenylbutadiin im Verhältnis 2:1 (blau), $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{C}_4\text{Ph}_2]$ (rot) und $[\text{As}(\mu\text{-Nter})_2]$ (violett) in C_6D_6 .

3.2 Aktivierung von konjugierten Doppelbindungen

Neben Systemen mit Dreifachbindungen wurden auch verschiedene Umsetzungen von $[\text{As}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ mit Doppelbindungssystemen eingehend studiert (siehe Abschnitt 2.2), wobei meist eine [2+2]-Cycloaddition des Biradikaloids an die Doppelbindung erfolgte. Im Rahmen dieser Arbeit sollte nun sowohl die Reaktivität gegenüber 2,3-Dimethylbutadien (DMB) als auch 1,4-Cyclohexadien evaluiert werden.

3.2.1 DMB

Bei einer Reaktion von $[\text{As}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ mit DMB existieren zwei denkbare Reaktionspfade. Dabei handelt es sich um eine [2+2]- sowie um eine [4+2]-Cycloaddition (siehe Schema 6).



Schema 6. Mögliche Reaktionen von $[\text{As}(\mu\text{-N}^{\text{Ter}})]_2$ mit DMB

Zur Durchführung der Reaktion wurde das Biradikaloid direkt in DMB gelöst. Nachdem auch nach einigen Stunden bei Raumtemperatur keine optische Veränderung eintrat, wurde die Lösung für 20 Tage bei 50 °C gelagert, wobei weiterhin kein Farbwechsel beobachtet werden konnte. Das DMB wurde entfernt und der Rückstand per ^1H - (siehe Abbildung 7) sowie ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht.

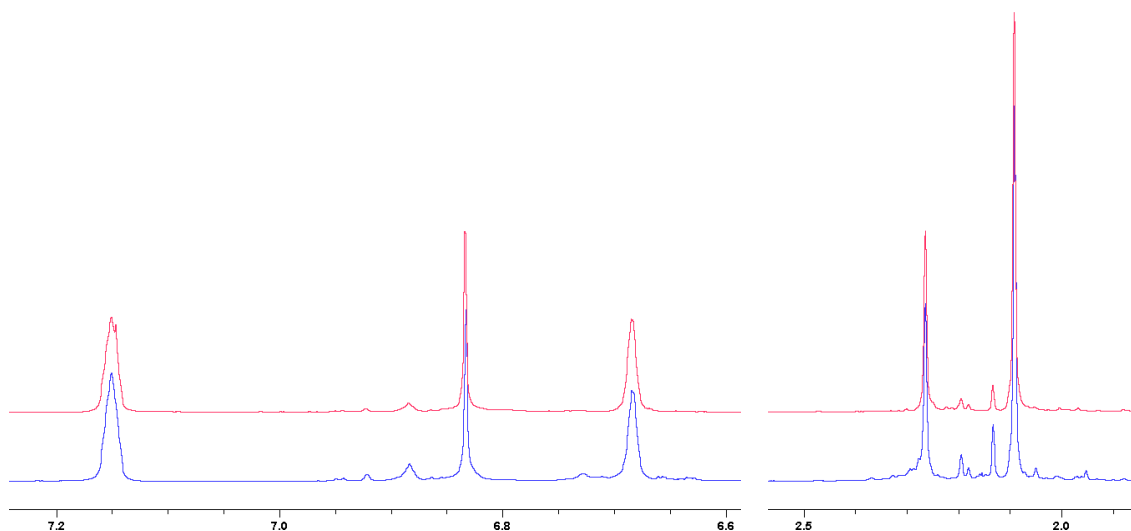


Abbildung 7. ^1H -NMR-Spektren von $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ in DMB nach 20 Tagen bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ (blau), $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ (rot) in C_6D_6 .

Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen sich nach Beenden der Reaktion praktisch keine Unterschiede zum Biradikaloid. Selbiges wird auch im ^{13}C -NMR-Spektrum ersichtlich. Da sowohl die hypothetischen Reaktionen **A** und **B** deutlich und in praktisch gleichem Maße exergon verlaufen (siehe Tabelle 2), scheint die Reaktion einer kinetischen Hemmung zu unterliegen.

Tabelle 2: Freie Standardreaktionsenthalpien zu Schema 6

Reaktion	A	B
$\Delta G_{298\text{ K}}^\circ$ [kJ/mol]	-50.2	-51.6

3.2.2 1,4-Cyclohexadien

Von 1,4-Cyclohexadien ist bekannt, dass dieses sich bei Umsetzung mit geeigneten Radikalen bereitwillig dehydrieren lässt, wobei die Aromatizität im entstehenden Benzol die entsprechende Triebkraft darstellt. Ob dies auch durch $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ erfolgen kann, war Gegenstand der Untersuchungen.

Bei dieser Umsetzung wurden die Edukte zunächst stöchiometrisch bei Raumtemperatur miteinander in Lösung gebracht. Da auch nach längerer Reaktionszeit keine optische Änderung eintrat, wurde ein Überschuss an 1,4-Cyclohexadien eingesetzt. Die violette Farbe des Biradikaloids blieb hier ebenfalls bestehen. Im ^1H -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 8) zeigt sich neben $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$, dass im Laufe der Reaktion ein Zerfall stattfindet, der durch die aufkommenden Signale des Terphenylamins deutlich wird. Darüber hinaus zeigen sich im

NMR-Spektrum Signale diverser Nebenprodukte, wobei jedoch keine zu $[\text{HAs}(\mu\text{-NTer})_2]$ passenden Signale auftreten (siehe nächster Abschnitt).

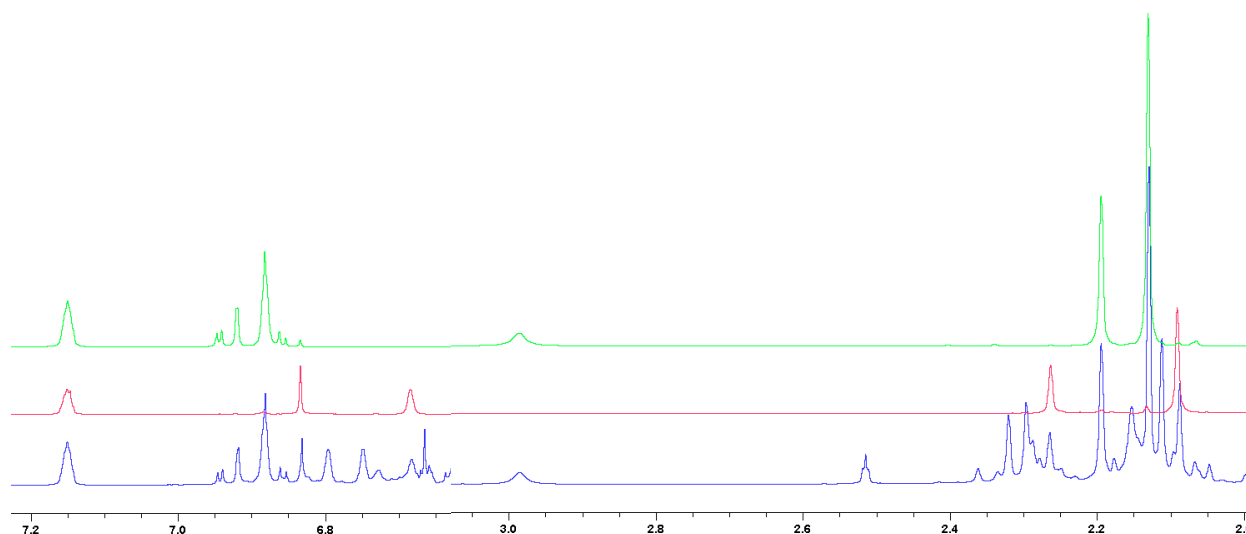
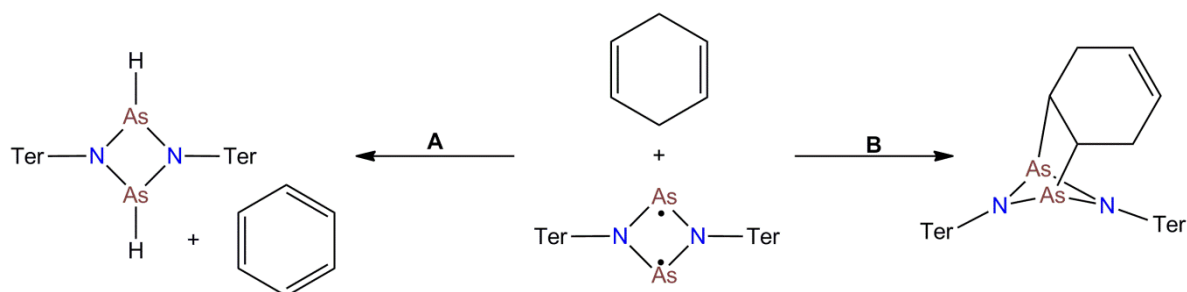


Abbildung 8. ^1H -NMR-Spektren von $[\text{As}(\mu\text{-NTer})_2]$ mit 1,4-Cyclohexadien (blau), $[\text{As}(\mu\text{-NTer})_2]$ (rot) und Terphenylamin (grün) in C_6D_6 .

Thermodynamisch scheinen sowohl eine [2+2]-Cycloaddition als auch Dehydrierung möglich (Tabelle 3). Die Dehydrierung des 1,4-Cyclohexadiens ist jedoch deutlich günstiger aufgrund der Bildung des aromatischen Systems im Benzol.



Schema 7. Mögliche Reaktionen von $[\text{As}(\mu\text{-NTer})_2]$ mit 1,4-Cyclohexadien

Tabelle 3: Freie Standardreaktionsenthalpien zu Schema 7

Reaktion	A	B
$\Delta G_{298\text{K}}^\circ$ [kJ/mol]	-93.0	-48.5

3.3 Wasserstoffaktivierung

Die Aktivierung von molekularem Wasserstoff ist seit vielen Jahren Gegenstand intensiver Forschungen und konnte bislang auf unterschiedlichsten Wegen bewerkstelligt werden. Vor kurzem ist dies unserer Gruppe mit Hilfe des $[\text{P}(\mu\text{-NTer})]_2$ gelungen, wobei die Isolation von $[\text{HP}(\mu\text{-NTer})]_2$ gelang, welches bei leicht erhöhter Temperatur ($T > 60\text{ }^\circ\text{C}$) Wasserstoff wieder freisetzt.^[29] Die analoge Reaktion sollte nun auch mit $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ durchgeführt werden.

Wird molekularer Wasserstoff über eine gerührte Lösung von $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ in Benzol geleitet, lässt sich bereits nach wenigen Sekunden das Einsetzen der Reaktion optisch verfolgen. Die Lösung verfärbt sich nach kurzer Zeit von tiefviolett zu rot. Nachdem die Kristallisation aus der Reaktionslösung nicht gelang und lediglich ein feiner, weißer Niederschlag ausfiel, wurde das Lösungsmittel entfernt und der Versuch unternommen, das Produkt aus dem Rückstand mit verschiedenen Lösungsmitteln zu extrahieren. Hierbei zeigte sich, dass der entstandene Stoff äußerst labil ist. Beim Filtrieren durch verschiedene Fritten war stets eine Entfärbung der Reaktionslösung zu beobachten. Daher wurde die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht (siehe Abbildung 9).

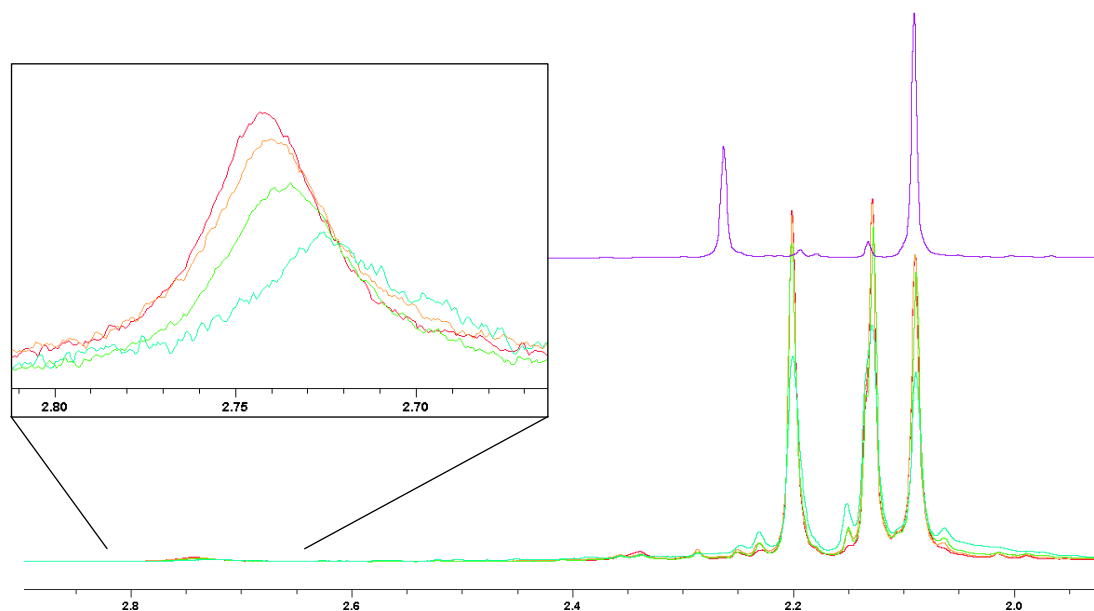


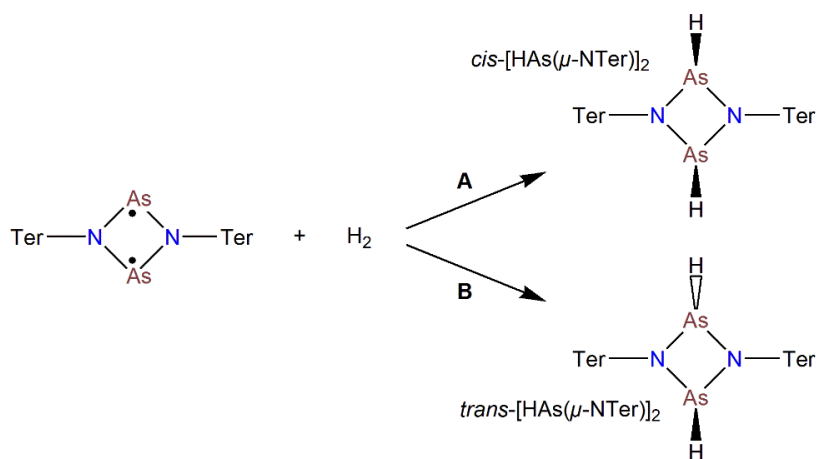
Abbildung 9. ¹H-NMR-Spektren von $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2 + \text{H}_2$ (untere Spektren; nach Reaktion – rot, nach 1 d – orange, nach 1 h bei 50 °C – grün, nach 1 d - türkis), $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ (violett) in C_6D_6 .

Im ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurden neue Signale beobachtet, die weder dem eingesetzten $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$, noch Terphenylamin, welches häufig als Zerfallsprodukt zu finden war, zugeordnet werden konnten. Unter anderem wurde hier ein neues, äußerst verbreitetes Signal bei einer chemischen Verschiebung von 2.74 ppm beobachtet, was die

Bindung an einen Quadrupolkern wahrscheinlich macht. Das ^{75}As -Isotop besitzt einen Kernspin von $3/2$ und eine natürliche Häufigkeit von 100% . Daher wird angenommen, dass es sich hier um an die Arsen-Atome gebundene Wasserstoff-Atome handelt. Die chemische Verschiebung wurde hier sowohl für das *cis*- als auch *trans*-Isomer berechnet, zeigt jedoch erhebliche Abweichungen zum gefundenen Signal (*cis*-Isomer: $\delta=6.7$ ppm, *trans*-Isomer: $\delta=6.0$ ppm).

$[\text{HP}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})]_2$ gibt, wie eingangs erwähnt, molekularen Wasserstoff frei. In der durchgeführten Reaktion von $[\text{As}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})]_2$ mit Wasserstoff wird beobachtet, dass das im vorherigen Abschnitt erwähnte Signal mit fortschreitender Zeit an Intensität verliert (siehe Abbildung 9). Jedoch entsteht hier im Verlauf dessen nicht wieder das Biradikaloid, was sich zum einen im ^1H -NMR-Spektrum (vgl. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{As}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})]_2$ in Abbildung 9), als auch an der Farbe der Probe zeigt. Diese verliert lediglich an Farbintensität und verfärbt sich nicht violett.

Die Reaktion verläuft ähnlich wie beim Phosphor-Analogon deutlich exergon, wobei hier ebenfalls das *cis*-Isomer thermodynamisch günstiger als das *trans*-Isomer ist (siehe Schema 8 und Tabelle 4).



Schema 8. Mögliche Reaktionen von $[\text{As}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})]_2$ mit H_2

Tabelle 4: Freie Standardreaktionsenthalpien möglicher Reaktionen von $[\text{As}(\mu\text{-N}^+\text{Ter})]_2$ mit H_2

Reaktion	A	B
$\Delta G_{298\text{K}}^\circ$ [kJ/mol]	-40.6	-32.4

3.4 Oxidation

Während einer Umsetzung von $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ mit 1,4-Cyclohexadien kam es zur Rotfärbung der Reaktionslösung. Aus dieser konnten geringe Mengen einer dunkelroten, kristallinen Substanz isoliert werden, bei der es sich laut Einkristallstrukturanalyse um $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{O}_2]$ handelte (siehe Abbildung 10).

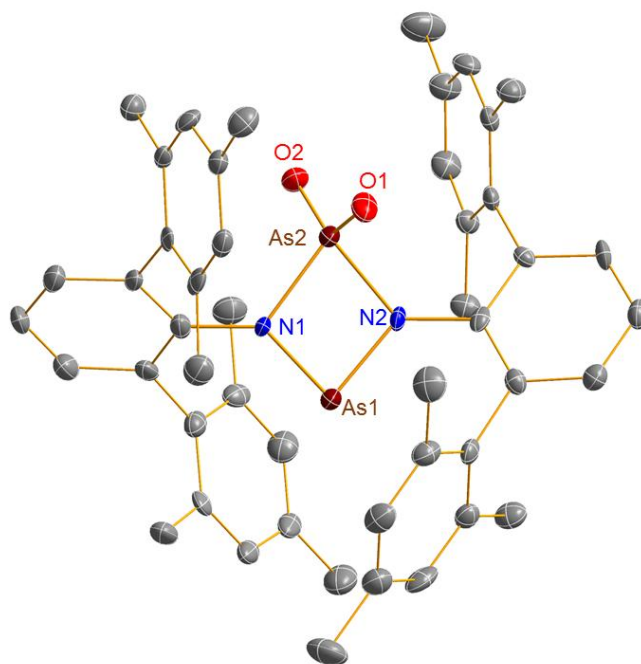


Abbildung 10. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{O}_2]$. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % der Wahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome nicht dargestellt).

Die Verbindung $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{O}_2]$ kristallisiert in Form tiefroter Plättchen mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und ca. einem Molekül Cyclohexadien in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ aus Diethylether. Der N_2As_2 -Ring hat nach der Reaktion seine Planarität beibehalten (N2-As1-N1-As2 $0.3(3)^\circ$), jedoch hat sich in Folge der Oxidation die Bindungssituation deutlich verändert. Die Abstände zwischen As2 und N1 bzw. N2 haben sich verlängert (As2-N1 $1.926(6)$ Å, As2-N2 $1.936(5)$ Å, vgl. $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ mit durchschnittlich 1.86 Å). Im Gegenzug haben sich die Bindungen zwischen As1 und N1 sowie N2 verkürzt (As1-N2 $1.791(6)$ Å, As1-N1 $1.795(5)$ Å). Dadurch hat sich der N1-As2-N2 -Winkel ($77.0(2)^\circ$) (vgl. $78.48(10)^\circ$ in $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$) geringfügig verringert und der N1-As1-N2 -Winkel vergrößert ($84.2(2)^\circ$). Bemerkenswert sind in der Verbindung $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{O}_2]$ die äußerst kurzen Arsen-Sauerstoff-Abstände von $1.618(5)$ Å (vgl. $\sum r_{\text{cov}}(\text{As}\equiv\text{O}) = 1.59$ Å, $\sum r_{\text{cov}}(\text{As}=\text{O}) = 1.71$ Å^[26]) sowie der O1-As2-O2 -Winkel von $125.3(3)^\circ$.

Während der Stickstoff im Biradikaloid trigonal planar koordiniert ist, zeigt sich in der oxidierten Verbindung eine trigonal-pyramidale Koordination. Die Terphenylgruppen nehmen gegenüber der Ringebene einen Winkel von 157° ein. Auffällig sind in diesem Molekül die gegenüber der Ringebene nicht senkrecht stehenden Sauerstoffatome (siehe Abbildung 11), was ebenfalls im Phosphoranalogon zu beobachten ist.^[30]

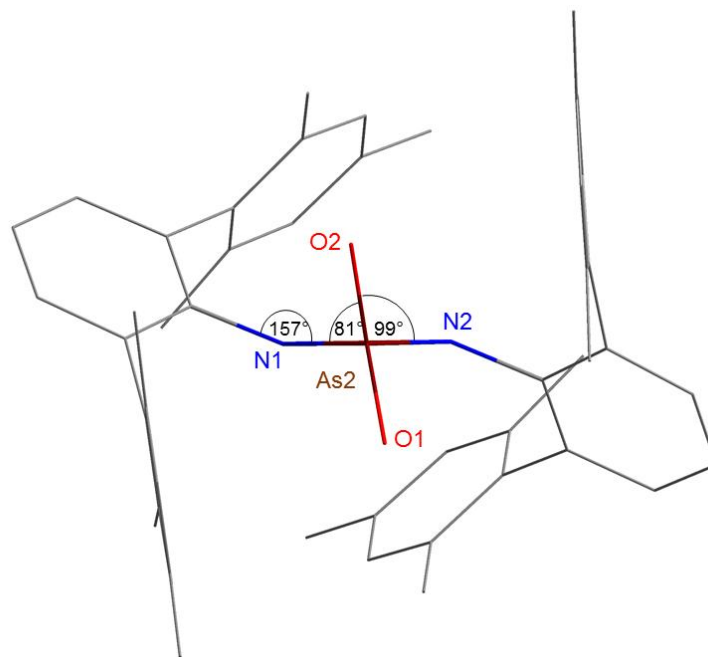


Abbildung 11. Stellung der Terphenylsubstituenten und Sauerstoffatome gegenüber dem As₂N₂-Vierring in [Ter₂N₂As₂O₂].

Die veränderte elektronische Situation im As₂N₂-Vierring wird weiterhin durch NBO-Rechnungen verdeutlicht. Die Ladungen für die Arsen-Atome erhöhen sich im Laufe der Oxidation von +0.86 e auf +1.42 e für As1 sowie +2.34 e für As2. Für Stickstoff verringert sich die berechnete Ladung leicht von -1.02 e auf -1.08 e. Während das Biradikaloid als Aromat mit sechs delokalisierten π -Elektronen aufzufassen ist, gilt dies wie erwartet für die oxidierte Verbindung nun nicht mehr (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Durch NBO-Analyse ermittelte Besetzung der p_z-Orbitale in [As(μ -NTer)]₂ und [Ter₂N₂As₂O₂].

p _z -Orbital-Population	[As(μ -NTer)] ₂	[Ter ₂ N ₂ As ₂ O ₂]
ØN	1.62	1.61
As1	1.24	0.62
As2	1.24	0.47
Summe	5.72	4.31

Die Summe der π -Elektronen sinkt hier von 5.72 auf 4.31. Während der Beitrag der Stickstoff-Atome nahezu unberührt bleibt, fällt dieser deutlich bei den Arsen-Atomen.

In Abbildung 12 ist die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) der Verbindung dargestellt. In der oxidierten Verbindung zeigt sich eine Zunahme im ELF-Maximum zwischen As2 und den Stickstoffatomen sowie eine starke Abnahme des durch das freien Elektronenpaares verursachten Maximums.

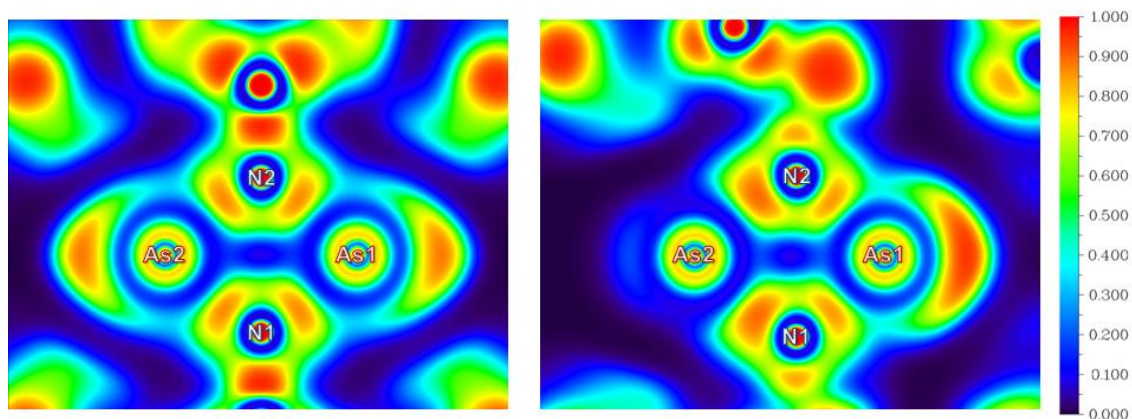


Abbildung 12. Darstellung der ELF von $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ (links) und $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{O}_2]$ (rechts). Ebene durch den viergliedrigen Ring.

Das entsprechende Phosphor-Analogon zu dieser Verbindung konnte über eine Oxidation mit Hilfe von KMnO_4 dargestellt werden.^[30] Da im hier beschriebenen Fall die wahrscheinlichste Quelle der Oxidation eine Kontamination mit molekularem Sauerstoff darstellt und diese thermodynamisch mit einer berechneten freien Standardreaktionsenthalpie von -255 kJ/mol energetisch äußerst günstig ist, war dies Anlass, $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ kontrolliert mit O_2 zu oxidieren. Dazu wurde eine gerührte Lösung von $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ in Benzol mit trockener Luft versetzt. Die Reaktion erfolgte sehr schnell unter Bildung einer dunkelroten, klaren Lösung. Aus dem ^1H - (siehe Abbildung 13) und ^{13}C -NMR-Spektrum wird ersichtlich, dass hierbei ein definiertes Hauptprodukt mit wenigen Nebenprodukten entsteht, was an der Anzahl der Signale sowie deren Intensität zueinander erkennbar wird. Innerhalb der zur Verfügung stehenden Zeit gelang es jedoch noch nicht, dieses auszukristallisieren.

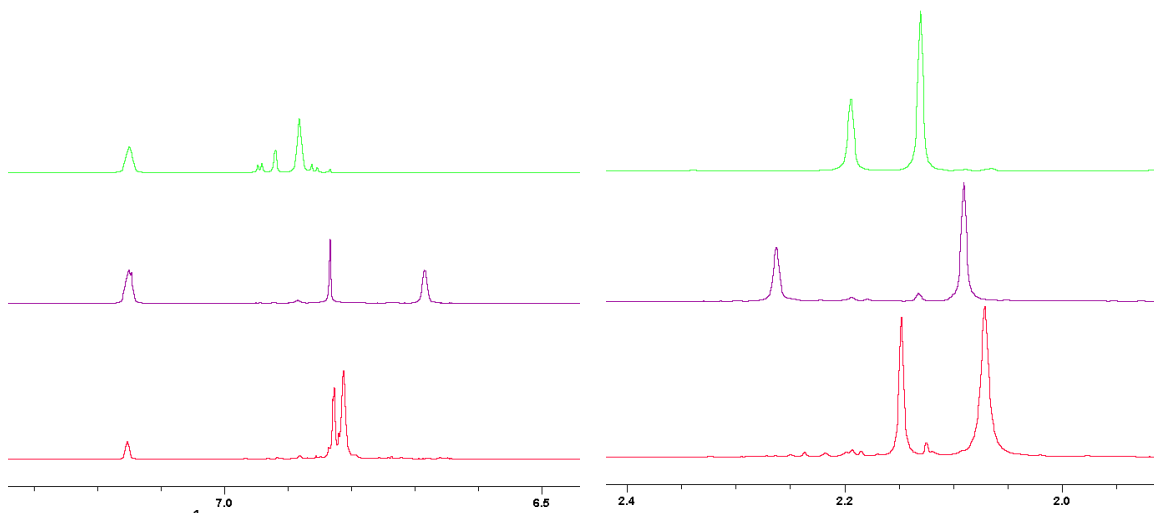


Abbildung 13. ¹H-NMR-Spektren von [As(μ-NTer)]₂ und O₂ (rot), [As(μ-NTer)]₂ (violett) und Terphenylamin (grün) in C₆D₆.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war die Derivatisierung von $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$, wodurch neue Einblicke in dessen Reaktivität erhalten werden sollten. Dabei gelang die Addition von Diphenylbutadiin, welches gegenüber dem Biradikaloid die gleiche Reaktivität wie die von Monoalkinen aufwies. Dabei wurde $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{C}_4\text{Ph}_2]$ erhalten, welches keine Umlagerung zu einem Azadiarsiridin zeigte, wie es in vorherigen Arbeiten bei dem Reaktionsprodukt mit Acetylen zu beobachten war.

Es wurde der Versuch unternommen, $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ mit DMB umzusetzen, jedoch konnten selbst nach längerer Reaktionszeit bei erhöhter Temperatur keine Addition oder sonstige Reaktionen beobachtet werden.

Die Reaktion mit 1,4-Cyclohexadien lieferte kein definiertes Produkt, jedoch ist es hier nicht zur Dehydrierung und damit zur Bildung von Benzol gekommen.

Die Aktivierung von Wasserstoff scheint mit Hilfe von $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ möglich, jedoch war diese Reaktion nicht reversibel. Das dem addierten Wasserstoff zugeordneten Signal im ^1H -NMR-Spektrum verlor im Laufe der Zeit bei Raumtemperatur an Intensität, wobei aber keine Rückbildung von $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ beobachtet wurde.

Da innerhalb eines Experiments wenige Kristalle von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{O}_2]$ isoliert werden konnten, wurde die direkte Umsetzung mit molekularem Sauerstoff unternommen. Ein NMR-Experiment hierzu zeigte das Entstehen einer neuen Verbindung, deren bisherige Kristallisation jedoch fehlschlug.

Die Untersuchungen zur Reaktivität des $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ stehen damit jedoch noch nicht am Ende. Eine interessante Reaktion könnte beispielsweise die Aktivierung von molekularem Stickstoff darstellen. Weiterhin unerforscht sind mögliche Ringöffnungen, welche das Biradikaloid induzieren könnte, beispielsweise von Epoxiden. Gegenstand kommender Untersuchungen wird ebenfalls die Umsetzung mit diversen N-heterocyclischen Carbenen sein.

5 Anhang

5.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente, bei denen absolute Lösungsmittel verwendet wurden, unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür dreimal mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen hydrolyse-empfindlicher Substanzen wurde in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden unter Argon-Atmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden zuvor dreimal mit Argon gespült.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und wenn nötig nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet (Tabelle 5).^[31] Dichlormethan CH_2Cl_2 wurde analog zu einer Literaturvorschrift^[32] gereinigt und erst über P_4O_{10} , dann über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Tetrahydrofuran (thf), Benzol (C_6H_6) und Toluol (C_7H_8) wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert, *n*-Hexan wurde über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt.

Tabelle 6: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
Brommesitylen	ABCR	keine
Mg-Spähe	Aldrich	keine
Dimethylbutadien	Aldrich	NaBH_4
Diphenyldiacetylen	chemPUR	evakuiert
<i>n</i> -Butyllithium (2.5M in <i>n</i> -Hexan)	Aldrich	keine
Tosylazid	Synthetisiert ^[33]	keine
Arsenrichlorid	Altbestand	getrocknet/entgast
Triethylamin	Altbestand	getrocknet/entgast
Diazabicycloundecen	Altbestand	Na/destilliert
Magnesiumsulfat	Grüssing	keine

1,4-Cyclohexadien	Aldrich	MgSO ₄
Wasserstoff (5.0 300bar)	Linde	keine
Natriumsulfit	VWR	keine
Ethanol	Altbestand	Na/destilliert
Iod	Altbestand	keine
Natriumhydroxid	VWR	Keine
Lithiumaluminiumhydrid	ABCR	keine

5.2 Analysenmethoden

Einkristallstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Kel-F-Öl (Riedel deHaen) oder Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 173(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-2013*)^[33] gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-2013*)^[34] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (*SADABS*).^[35] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

NMR-Spektroskopie

NMR: ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer, auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel oder protischen Verunreinigungen kalibriert.

¹³C-NMR: CD₂Cl₂: 54.0 ppm, C₆D₆: 128.62 ppm

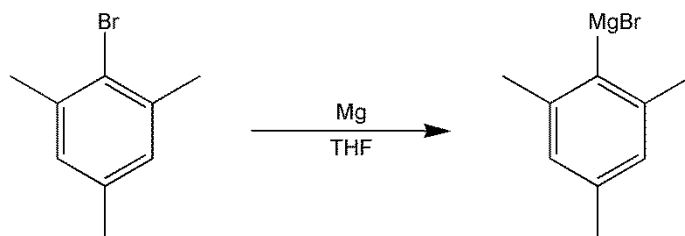
¹H-NMR: CD₂Cl₂: 5.32 ppm, C₆D₆: 7.15 ppm

IR-Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Spektren wurde ein Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR-Einheit verwendet.

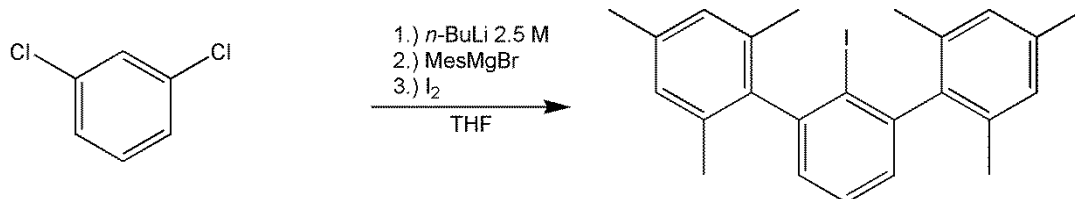
5.3 Darstellung der Verbindungen

5.3.1 Darstellung von Mesitylmagnesiumbromid



Zu einer gerührten Suspension von 5.5 g (230 mmol) Magnesiumspänen in THF (100 ml) wird über einen Zeitraum von 30 Minuten bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von 40.1 g (200 mmol) Mesitylbromid in THF (150 ml) hinzuge tropft. Die dabei entstehende braune Suspension wird anschließend für weitere 30 Minuten gerührt und im Anschluss für sechs Stunden refluxiert.

5.3.2 Darstellung von Terphenyliodid

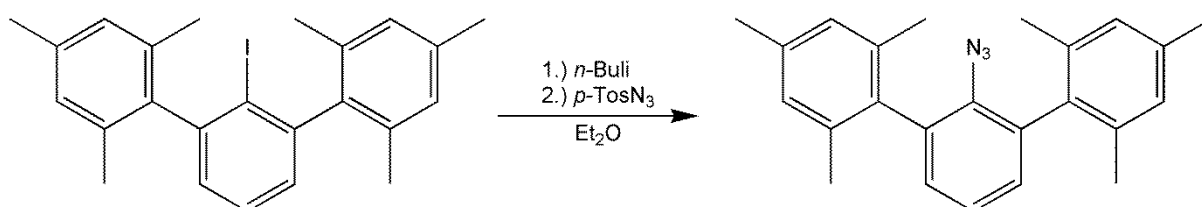


Zu einer Lösung von 11.8 g (80 mmol) 1,3-Dichlorbenzol in THF (250 ml) wird langsam über einen Zeitraum von 30 Minuten und bei einer Temperatur von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ n -Butyllithium (2.5 M, 33.1 ml, 83 mmol) hinzuge tropft. Die resultierende farblose Suspension wird für weitere 90 Minuten bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nachfolgend wird die in Abschnitt 5.3.1 dargestellte Lösung von Mesitylmagnesiumbromid über zwei Stunden bei gleicher Temperatur zugegeben. Die braune Lösung wird nun über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nachfolgend wird die Lösung für zwei Stunden refluxiert und nach anschließendem Abkühlen auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ mit 31 g (120 mmol) Iod versetzt. Anschließend wird dem Reaktionsgemisch eine wässrige Na_2SO_3 -Lösung (16.0 g, 130 mmol, 300 ml) zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt und die

verbleibende wässrige Phase dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nun mit MgSO_4 getrocknet und nach anschließender Filtration bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wird in wenig Ethanol gewaschen und erneut getrocknet. Flüchtige Komponenten werden bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ im Hochvakuum entfernt. Umkristallisation aus heißem Ethanol liefert farblose Kristalle als Endprodukt (22.5 g, 51 mmol, 63 %).

$^1\text{H-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 1.96$ (s, 12H, *o*- CH_3), 2.33 (s, 6H, *p*- CH_3), 6.95 (s, 4H, *m*- CH-Mes), 7.06 (m, 2H, *m*- CH), 7.48 (m, 1H, *p*- CH).

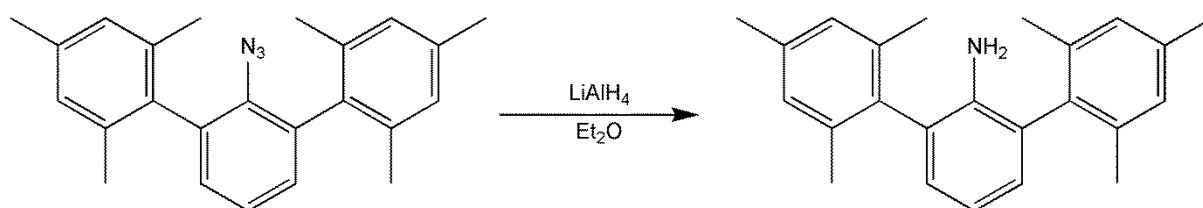
5.3.3 Darstellung von Terphenylazid



Zu einer Lösung aus 22.5 g (50 mmol) Terphenyliodid in 500 ml Diethylether wird bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 30 Minuten tropfenweise *n*-Butyllithium (2.5 M, 20.4 ml, 50 mmol) hinzugegeben. Zu der goldfarbenen Lösung wird nach einer Stunde Rühren über zehn Minuten langsam *p*-Toluolsulfonylazid (10.1 g, 50 mmol) getropft. Nach weiteren zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird dem Gemisch Natronlauge (0.05 M, 200 ml) hinzugefügt. Die organische Phase wird abgetrennt und erneut mit Natronlauge (0.05 M, 200 ml) extrahiert. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und bis zur Trockene eingengt. Der dabei erhaltene Feststoff wird aus Diethylether umkristallisiert, woraus das Endprodukt in Form gelber Kristalle erhalten wird (15.8 g, 44 mmol, 87 %).

$^1\text{H-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 2.04$ (s, 12H, *o*- CH_3), 2.32 (s, 6H, *p*- CH_3), 6.95 (s, 4H, *m*- CH-Mes), 7.05 (m, 2H, *m*- CH), 7.28 (m, 1H, *p*- CH).

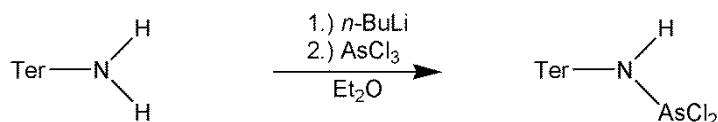
5.3.4 Darstellung von Terphenylamin



Zu einer Suspension aus 4.7 g (120 mmol) LiAlH_4 in 300 ml Diethylether wird bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ über 20 Minuten tropfenweise eine Lösung aus 8.0 g (23 mmol) Terphenylazid in 200 ml Diethylether gegeben. Die Reaktionslösung wird über eine Stunde auf Raumtemperatur erwärmt und für zwei Stunden refluxiert. Nach Abkühlen auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ wird der Lösung langsam Natronlauge (0.01 M, 200 ml) hinzugefügt. Die organische Phase wird abgetrennt und erneut mit Natronlauge extrahiert (0.01 M, 200 ml). Die wässrige Phase wird dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und bis zur Trockene eingeeengt. Das Endprodukt wird durch Umkristallisation aus *n*-Hexan in Form farbloser Kristalle erhalten (6.8 g, 21 mmol, 90 %).

$^1\text{H-NMR}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 2.03$ (s, 12H, *o*- CH_3), 2.31 (s, 6H, *p*- CH_3), 3.15 (s, 2H, NH), 6.81-6.92 (m, 3H, *p*-/*m*-CH), 6.97 (s, 4H, *m*-CH-Mes).

5.3.5 Darstellung von Terphenylamin(dichloro)arsan

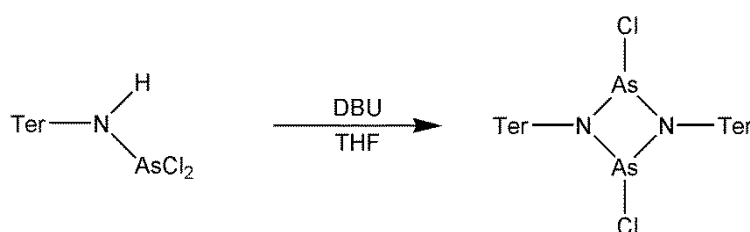


Zu einer Lösung aus 2.94 g (8.9 mmol) Terphenylamin in 70 ml Diethylether werden über fünf Minuten bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ *n*-Butyllithium (3.75 ml 2.5 M 9.35 mmol) hinzugegeben. Nachdem die goldfarbene Lösung für eine Stunde gerührt wurde, wird diese über eine Stunde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung aus 1.86 g (10.2 mmol) AsCl_3 in 10 ml Diethylether getropft und anschließend für zwei weitere Stunden gerührt. Die farblose Suspension wird nun filtriert (F4) und der Rückstand einmal mittels Rückkondensation gewaschen. Das Lösungsmittel wird im

Hochvakuum entfernt, wobei ein gelblicher Feststoff erhalten wird. Dieser wird mit *n*-Hexan extrahiert und dreimal mittels Rückkondensation gewaschen. Das Endprodukt wird als farbloser Feststoff nach Einengen und anschließendem Auskristallisieren aus der Lösung erhalten (2.95 g, 6.23 mmol, 70 %).

$^1\text{H-NMR}$ (25 °C, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): δ = 2.12 (s, 12H, *o*- CH_3), 2.37 (s, 6H, *p*- CH_3), 5.43 (s, 1H, NH), 7.04-7.16 (m, 7H).

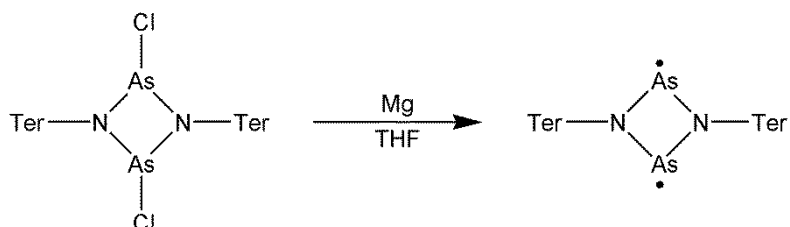
5.3.6 Darstellung von Dichloro-2,4-diterphenyl-cyclo-1,3-diphospha-2,4-diazan



Zu einer Lösung aus 2.95 g (6.23 mmol) Terphenylamin(dichloro)arsan in 40 ml THF wird bei -80 °C über 15 Minuten eine Lösung von 1.04 g (6.85 mmol) Diazabicycloundecen (DBU) in 10 ml THF geben. Die resultierende leuchtend gelbe Suspension wird über einen Zeitraum von vier Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Die Suspension wird filtriert und dreimal durch Rückkondensation extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff in Dichlormethan gelöst. Durch Einengen der Lösung und anschließendes Auskristallisieren wird das Endprodukt in Form gelber Kristalle erhalten (1.31 g, 1.50 mmol, 48 %).

$^1\text{H-NMR}$ (25 °C, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): δ = 1.92 (s, 12H, CH_3), 2.00 (s, 12H, CH_3), 2.44 (s, 12H, CH_3), 6.65 (m, 4H, *m*- CH-Ph), 6.77 (s, 4H, *m*- CH-Mes), 6.83 (s, 4H, *m*- CH-Mes), 6.91 (m, 2H, *p*- CH-Ph).

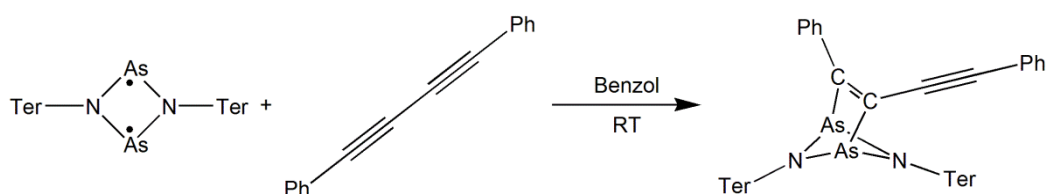
5.3.7 Darstellung von 2,4-Diterphenyl-1,3-diarsa-2,4-diaza-cyclo-butan-1,3-diyl
 ($[As(\mu-NTer)]_2$)



In einen Schlenk Kolben werden 1.31 g (1.5 mmol) 1,3-Dichloro-2,4-bis(terphenyl)-cyclo-1,3-diarsa-2,4-diazan und 0.24 g (9.8 mmol) Magnesium eingewogen. Dem Gemisch wird THF hinzugefügt. Die sich nach kurzer Zeit von gelb nach dunkelviolett verfärbende Lösung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Ende der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Benzol aufgenommen, filtriert (F4) und auskristallisiert, wodurch dunkelviolette Kristalle erhalten werden (1.03 g, 1.28 mmol, 85 %).

1H -NMR (25 °C, C_6D_6 , 300.13 MHz): δ = 2.10 (s, 24H, *o*- CH_3), 2.27 (s, 12H, *p*- CH_3), 6.69 (s, 8H, *m*- CH -Mes), 6.84 (m, 6H, CH -Ph).

5.3.8 Darstellung von $[Ter_2N_2As_2C_4Ph_2]$



In einen Schlenk Kolben werden 70 mg (0.087 mmol) $[As(\mu-NTer)]_2$ und 18 mg (0.088 mmol) 1,4-Diphenylbutadiin eingewogen. Dem Gemisch werden 5 ml Benzol hinzugefügt, wodurch eine orangene Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Diethylether extrahiert und filtriert (F4). Im Anschluss wird die Lösung bis zur einsetzenden Kristallisation eingengt. Nach wenigen Stunden werden durch

Auskristallisieren bei Raumtemperatur orangene Kristalle erhalten (73 mg, 0.071 mmol, 82 %).

$^1\text{H-NMR}$ (25 °C, C_6D_6 , 500 MHz): 1.99 (s, 12H, CH_3), 2.17 (s, 12H, CH_3), 2.32 (s, 12H, CH_3), 6.65 (m, 10H, CH_{Ph}), 7.08-7.20, (m, 6H, CH), 7.58 (m, 4H, CH) 7.82 (m, 4H, CH)

IR (ATR, cm^{-1}): 536.14 (s), 547.71 (s), 568.93 (s), 580.50 (m), 609.43 (m), 622.93 (m), 630.64 (m), 646.07 (m), 667.28 (s), 688.50 (vs), 711.64 (s), 748.28 (vs), 788.78 (s), 802.28 (m), 846.64 (s), 871.71 (s), 912.21 (m), 925.71 (m), 945.00 (m), 958.50 (w), 991.28 (m), 1004.78 (m), 1027.92 (m), 1081.92 (m), 1099.28 (m), 1118.57 (m), 1149.42 (m), 1174.49 (m), 1187.99 (m), 1228.49 (s), 1249.71 (m), 1276.71 (m), 1348.06 (w), 1375.06 (s), 1400.14 (s), 1436.78 (m), 1454.14 (m), 1481.14 (m), 1579.49 (w), 1596.85 (w), 1610.35 (w), 2169.63 (vw), 2728.92 (vw), 2850.41 (w), 2912.13 (w), 2942.99 (w), 2969.99 (w)

5.3.9 Umsetzung von $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ mit H_2

115 mg (0.143 mmol) $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ werden in 5 ml Benzol gelöst. Durch eine Siedekapillare wird anschließend Wasserstoff, welcher zuvor über zwei mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfallen gereinigt wurde, auf die gerührte Lösung geleitet. Nach wenigen Minuten verfärbt sich die Lösung von tiefviolett auf rot-orange.

5.3.10 Umsetzung von $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ mit 1,4-Cyclohexadien

76 mg (0.094 mmol) $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ werden in 5 ml Benzol gelöst. Zu dieser wird nun per Mikroliterspritze 1,4-Cyclohexadien (8.7 μl , 7.5 mg, 0.094 mmol) hinzugegen.

5.3.11 Umsetzung von $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ mit 3,4-Dimethylbutadien

102 mg (0.126 mmol) $[\text{As}(\mu\text{-NTer})]_2$ werden in 5 ml 2,3-Dimethylbutadien gelöst. Die Lösung wird über 20 Tage bei 50 °C im Trockenschrank gelagert.

5.3.12 Umsetzung von $[As(\mu\text{-NTer})_2]$ mit O_2

109 mg (0.135 mmol) $[As(\mu\text{-NTer})_2]$ werden in 5 ml Benzol gelöst. In die gerührte Lösung wird über eine Spritze getrocknete Luft eingeleitet. Diese wurde zuvor mit P_4O_{10} befüllt, mit Luft aufgezogen und zum Trocknen mehrere Stunden verschlossen gelagert. Nach kurzer Zeit verfärbt sich die Lösung von violett über braun auf dunkelrot.

5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 7: Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen [Ter₂N₂As₂C₄Ph₂] und [Ter₂N₂As₂O₂].

	[Ter ₂ N ₂ As ₂ C ₄ Ph ₂]	[Ter ₂ N ₂ As ₂ O ₂]
Chem. Formel	C ₆₄ H ₆₀ As ₂ N ₂ ·0.5(C ₄ H ₁₀ O)	C _{49.36} H _{51.82} As ₂ N ₂ O ₂ ·0.227(C ₆ H ₈)
M [g mol ⁻¹]	1044.04	854.93
Farbe	Gelb	Rot
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	20.8566(12)	12.6943(4)
<i>b</i> [Å]	10.9414(5)	15.4305(6)
<i>c</i> [Å]	24.0400(11)	21.6265(8)
α [°]	90	91.535
β [°]	102.515(2)	90.248
γ [°]	90	90.644
<i>V</i> [Å ³]	5355.6(5)	4234.4(3)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.295	1.341
μ [mm ⁻¹]	1.29	1.62
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	123	123
Gesammelte Reflexe	162724	28828
Unabhängige Reflexe	12919	28828
Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	9423	18301
<i>R</i> _{int.}	0.126	0.080
<i>F</i> (000)	2180	1776
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)])	0.041	0.071
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.087	0.158
GooF	1.042	1.019
Parameter	672	1018

5.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen

Schema 7. Nummerierungsschema von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{C}_4\text{Ph}_2]$.

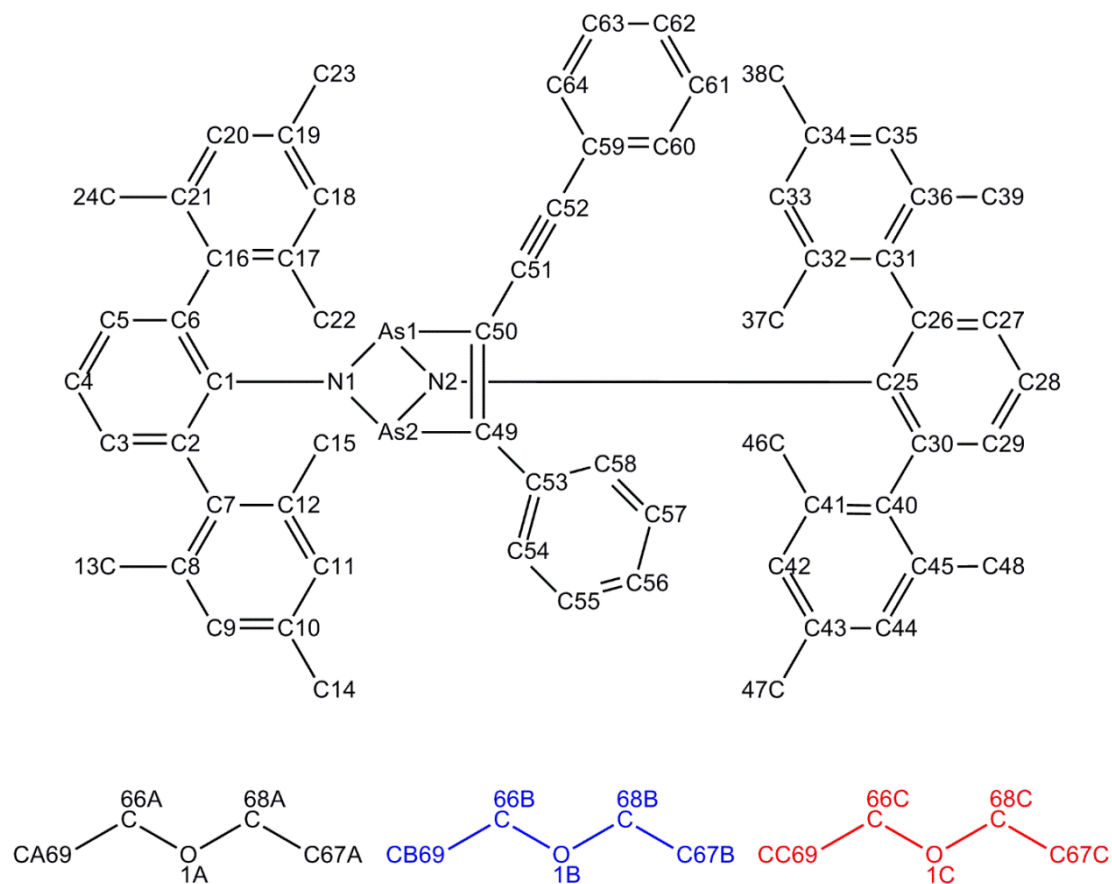


Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{C}_4\text{Ph}_2]$.

As1-N1	1.881(2)	C49-C53	1.472(3)	N2-As2-As1	42.97(6)
As1-N2	1.892(2)	C50-C51	1.417(3)	N1-As2-As1	42.69(6)
As1-As-2	2.7674(3)	C51-C52	1.196(4)	C53-C49-As2	121.7(2)
As1-C50	2.048(3)	C52-C59	1.441(4)	C49-C50-As1	111.5(2)
As2-N2	1.882(2)	N1-As1-N2	77.23(8)	C49-C50-C51	130.8(2)
As2-N1	1.913(2)	N2-As2-N1	76.70(8)	C52-C51-C50	174.8(3)
As2-C49	2.036(2)	N1-As1-C50	90.61(9)	C51-C52-C59	175.9(3)
N1-C1	1.403(3)	N2-As1-C50	88.97(9)	N2-As1-N1-As2	31.24(8)
N2-C25	1.407(3)	N2-As2-C49	92.41(9)	C53-C49-C50-C51	4.8(5)
C49-C50	1.348(3)	N1-As2-C49	89.43(9)		

Schema 8. Nummerierungsschema von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{O}_2]$.

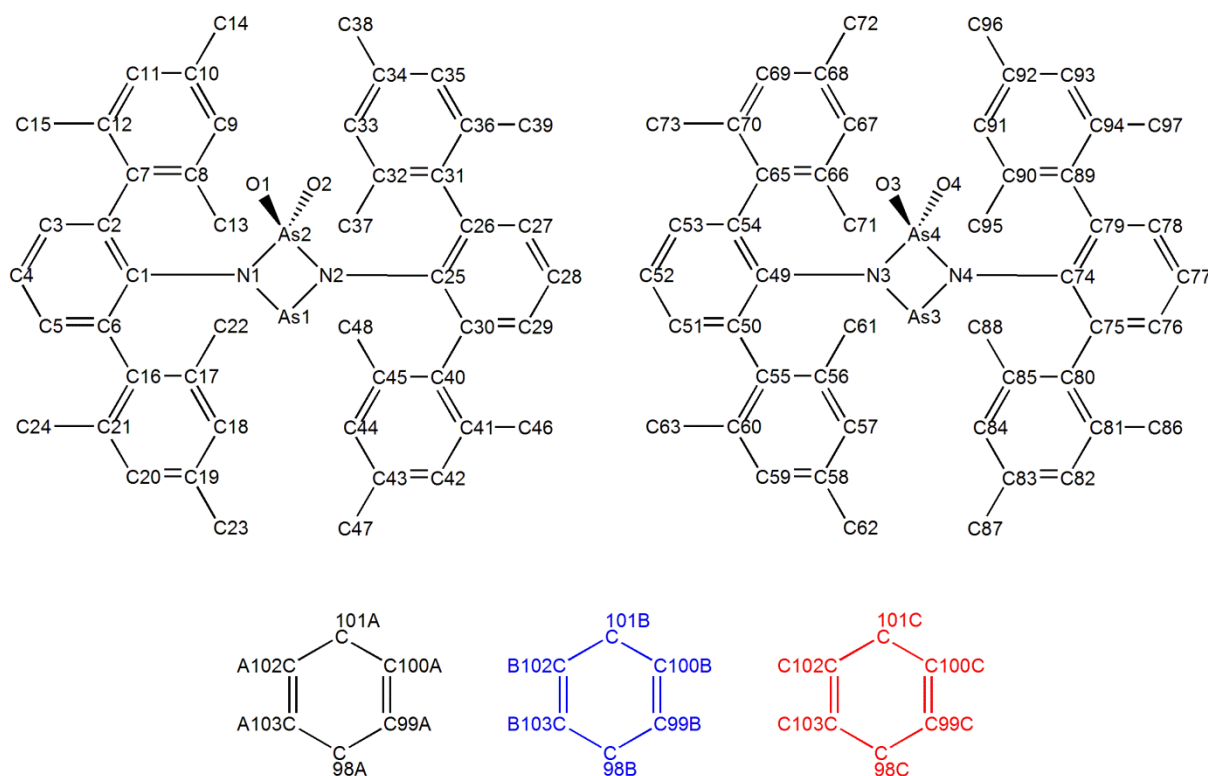


Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von $[\text{Ter}_2\text{N}_2\text{As}_2\text{O}_2]$.

As1-N2	1.791(6)	N2-As1-N1	84.2(2)	N1-As2-As1	38.6(2)
As1-N1	1.795(5)	N1-As2-N2	77.0(2)	N2-As2-As1	38.5(2)
As1-As2	2.841(2)	N2-As1-As2	42.3(2)	As1-N1-As2	99.5(2)
As2-O2	1.618(5)	N1-As1-As2	42.0(2)	As1-N2-As2	99.2(2)
As2-O1	1.619(5)	O2-As2-O1	125.3(3)	O2-As2-As1	117.3(2)
As2-N1	1.926(6)	O2-As2-N1	106.0(2)	O1-As2-As1	117.5(2)
As2-N2	1.936(5)	O1-As2-N1	117.0(3)	N2-As1-N1-As2	0.3(3)
N1-C1	1.420(8)	O2-As2-N2	115.9(2)		
N2-C25	1.420(8)	O1-As2-N2	105.8(2)		

5.6 Details zu den quantenchemischen Berechnungen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen wurden unter Zuhilfenahme der Computerprogramme *Gaussian 09*^[37] sowie *NBO 6.0*^[38] durchgeführt. Verwendet wurde dabei das PBE1PBE-Funktional sowie der Pople-Basissatz 6-31g(d,p). Die Strukturen wurden zuerst optimiert und anschließend über eine Frequenzanalyse als energetisches Minimum bestätigt, bevor weitere Moleküleigenschaften anhand der optimierten Struktur berechnet wurden. Sämtliche Rechnungen wurden an isolierten Molekülen in der Gasphase ausgeführt.

6 Literaturverzeichnis

- [1] F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1007–1043, zit. Lit.
- [2] L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 86–106.
- [3] P. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2587–2588.
- [4] P. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1066–1068.
- [5] R. Jain, M. B. Sponsler, F. D. Coms, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1356–1366.
- [6] M. Abe, W. Adam, T. Heiderfelder, W. Nau, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2019–2026.
- [7] M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **1969**, 232.
- [8] W. W. Schoeller, C. Begemann, E. Niecke, D. Gudat, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10731–10738.
- [9] R. D. Harcourt, T. M. Klapötke, A. Schulz, P. Wolyneć, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 1850–1853.
- [10] M. J. S. Dewar, E. F. Healy, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 521–524.
- [11] H. Grützmacher, F. Breher, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4178–4184.
- [12] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
- [13] E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 640–642.
- [14] D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, *295*, 1880–1881.
- [15] H. Cox, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4600–4604.
- [16] C. Cui, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6510–6511.
- [17] X. Wang, Y. Peng, M. M. Olmstead, J. C. Fettinger, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14164–14165.
- [18] P. Henke, T. Pankewitz, W. Klopper, F. Breher, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8285–8290.
- [19] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8974–8978.

- [20] K. Taleuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12478–12481.
- [21] S. Demeshko, C. Godemann, R. Kuzora, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2159–2162.
- [22] C. Godemann, *Diplomarbeit*, Universität Rostock, **2012**.
- [23] A. Hinz, *Dissertation*, Universität Rostock, **2015**, 82–87.
- [24] A. Hinz, *Dissertation*, Universität Rostock, **2015**, 39–54.
- [25] A. Hinz, *Dissertation*, Universität Rostock, **2015**, 31.
- [26] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [27] J. K. D. Surette, M.-A. MacDonald, M. J. Zaworotko, R. D. Singer, *J. Chem. Crystallogr.* **1994**, *10*, 715–717.
- [28] A. Hinz, A. Schulz, W. W. Seidel, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11682–11690
- [29] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12214–12218.
- [30] R. Kuzora, *Dissertation*, Universität Rostock, **2013**, 52–54.
- [31] K. Schwetlick, H. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewalt, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum-Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, **1996**.
- [32] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779–5784.
- [33] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9962–9972.
- [34] G. M. Sheldrick, *SHELXS-13: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **2013**.
- [35] G. M. Sheldrick, *SHELXL-13: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **2013**.
- [36] G. M. Sheldrick, *SADABS. Version 2*. University of Göttingen, Germany **2004**.
- [37] *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**.

[38] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, *NBO 6.0*, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2013**.