

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Weiterführende Untersuchungen zu Biradikaloiden der 15. Gruppe

Kumulative Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von Yannic Pilopp, geboren am 28.09.1998 in Krefeld
Rostock, 14.03.2025

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2021 bis März 2025 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, Universität Rostock
2. Gutachter: Prof. Dr. Jens Beckmann, Universität Bremen
3. Gutachter: Dr. Peter Coburger, Technische Universität München

Datum der Verteidigung: 01.07.2025

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, 14.03.2025

Yannic Pilopp (*aus Datenschutzgründen enthält diese Erklärung keine Originalunterschrift*)

Danksagungen

Zuerst möchte ich mich bei **Axel Schulz** dafür bedanken, diese Reihe an spannenden Forschungsvorhaben mit viel individuellem Gestaltungsfreiraum bearbeiten zu können. Besonders geschätzt habe ich hierbei die stets unkomplizierten und konstruktiven Gespräche und Diskussionen über den aktuellen Stand der Forschung, sowie seinen unermüdlichen Einsatz für Belange des Arbeitskreises aller Art. Ebenso danken möchte ich ihm für das Engagement in der Lehre, die Experimentalvorlesung aus dem ersten Semester bleibt in Erinnerung.

Ein besonderer Dank gilt der Unterstützung von **Jonas Bresien**, der für Fragestellungen unterschiedlichster Art ein offenes Ohr hatte und mir von Beginn an bei Problemen weiterhelfen konnte, die Bürotür stand wirklich immer offen. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei ihm für die Einarbeitung in verschiedenste quantenchemische Rechenmethoden bedanken. Es war schön dort immer wieder Neues zu lernen und sich konstant weiterentwickeln und verbessern zu können. Auch die Gespräche abseits des Labors und die Zeit auf Konferenzen haben das gemeinsame Arbeiten sehr angenehm gemacht.

Außerdem möchte ich **Lilli** für die Betreuung und Zusammenarbeit während der Bachelor- und Masterzeit danken. Auch hier habe ich viel Neues lernen können und es hat Spaß gemacht, sich gemeinsam an interessante Forschungsprojekte zu wagen und die ersten Ergebnisse zu veröffentlichen.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich der **Universität Rostock** danken, die dieses Promotionsprojekt im Rahmen Ihres **Stipendienprogramms** die gesamte Zeit über unterstützt hat.

Die Präsentation dieser Ergebnisse wäre ohne den Einsatz der Mitarbeitenden der analytischen Abteilung nicht möglich gewesen. Hier möchte ich mich besonders bei **Dirk Michalik** bedanken, der mir bei unzähligen NMR-spektroskopischen Experimenten zur Seite gestanden hat und stets eine Möglichkeit fand, Sondermessungen unter Bestrahlung oder bei tiefen Temperaturen durchzuführen. Hier gilt mein Dank ebenso **Heike Borgwaldt**. Auf den reibungslosen Ablauf der Routinemessungen in der NMR-Abteilung konnte man sich jederzeit verlassen!

Ein großes Dankeschön möchte ich auch an **Jana Pittner** richten, die für die Bereiche Elementaranalyse, Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie zu jeder Zeit eine verlässliche Ansprechpartnerin war. Ihr Einsatz für die Durchführung der Messungen und Wartung der Geräte ist hier besonders hervorzuheben.

Ich möchte mich außerdem bei dem gesamten **Arbeitskreis** und der **Abteilung Anorganische Chemie** für die angenehme Arbeitsatmosphäre und das konstruktive Miteinander bedanken. Im speziellen gilt der Dank hierbei **Nadja Kohlmann, Jana Unger, Ronald Wustrack** und **Jörg Harloff**, die für Fragestellungen unterschiedlichster Art offen waren und immer gern geholfen haben, wie z. B. bei der Planung der Dienstreisen oder Durchführung der Laborpraktika.

Allen **Freunden** und ehemaligen **Kollegen** im Labor, insbesondere **Liesa, Edgar, Basti, Philip, Lukas** und **Henrik** möchte ich für die zahlreichen nützlichen Gespräche, Tipps und Tricks sowie unterhaltsame Momente danken. Dies gilt auch für die aktuellen Kollegen **Pascal, Leon, Karsten, Jonas S.** und **Paul Goschnick**. Das gemeinsame Arbeiten hat jede Menge Spaß gemacht. **Franzi, Friederike, Jonas P., Malte** und **Paul** danke ich ebenfalls für die gemeinsame Zeit, den ein oder anderen abteilungsübergreifenden Impuls und gemeinsame Unternehmungen als Ausgleich zur Laborarbeit.

Ich möchte abschließend meiner **Familie** und insbesondere meinen **Eltern** danken, ohne die dieses Studium nicht möglich gewesen wäre. Ihr habt mich immer unterstützt, egal in welcher Hinsicht oder Lebenslage. Für die gemeinsame Zeit, Erlebnisse und Entspannungsphasen bin ich sehr dankbar. Ihr habt mich wieder aufgebaut, wenn es stressig oder frustrierend war und auch mal abgelenkt, wenn es an der Zeit war etwas runterzukommen, dafür danke ich euch wirklich sehr!

Vielen Dank!

Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit Untersuchungen zur Anwendbarkeit Phosphor-zentrierter Biradikaloide in Gebieten der Molekülaktivierung und Entwicklung neuartiger molekularer Schalter. Hierfür erfolgte zunächst die Synthese der gewünschten Cyclopentan-1,3-diyl-Analoga mittels Insertion von modifizierten Isonitrilen in Cyclobutan-1,3-diyl-Analoga. Die Stabilität der neuartigen Biradikaloide konnte in Abhängigkeit der Isonitril-Substitution in Hinblick auf intramolekulare C–H-Aktivierungsreaktionen untersucht werden. Auch die Aktivierung weiterer kleiner Moleküle, wie z. B. kovalenter Azide, wurde erfolgreich durchgeführt, wobei instabile Staudinger-Intermediate isoliert werden konnten. Die Anwendung von Biradikaloiden in mehrfach photoschaltbaren Systemen konnte durch Kombination mit einer photoschaltbaren Diazen-Einheit demonstriert werden. Im gesamten Verlauf der Arbeit wurden quantenchemische Berechnungen u. a. zur Beschreibung der Aromatizität synthetisierter Verbindungen, Aufklärung von Reaktionsmechanismen oder zur Isomerensuche eingesetzt.

Summary

This thesis deals with investigations on the applicability of phosphorus-centered biradicaloids in the areas of molecule activation and the development of novel molecular switches. For this the synthesis of cyclopentane-1,3-diyl analoga was carried out first via an insertion of modified isonitriles into cyclobutane-1,3-diyl analoga. The stability of the newly synthesized biradicaloids depending on the isonitrile substitution pattern was investigated with respect to intramolecular C–H-activation reactions. The activation of small molecules like covalent azides could be performed as well, which led to isolation of instable Staudinger intermediates. The application of biradicaloids in multiple photoswitchable systems was demonstrated by introducing a photoswitchable diazene. Quantum chemical calculations were used throughout this work e.g. to describe the aromatic character of synthesized compounds, clarify reaction mechanisms or perform isomer searches.

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung und Motivation.....	1
2	Einleitung	3
2.1	Theoretische Grundlagen der Biradikaloide.....	3
2.2	Synthese von Biradikaloid-Systemen.....	6
2.3	Anwendung von Biradikaloiden zur Aktivierung kleiner Moleküle und als molekulare Schalter	8
3	Ergebnisse und Diskussion.....	11
3.1	Intramolekulare Reaktionen von Biradikaloiden – Selbstaktivierung	11
3.1.1	Synthese von stabilen Heterocyclopentan-1,3-diolen	11
3.1.2	Synthese von Azaphospholen durch interne Aktivierung	12
3.1.3	Eigenschaften der Azaphosphole.....	15
3.1.4	Unterdrückung der Azaphosphol-Bildung.....	18
3.2	Intermolekulare Reaktionen von Biradikaloiden – Aktivierung kleiner Moleküle....	21
3.2.1	Aktivierung von Aziden und Isolation Staudinger-artiger Intermediate und Reaktionsprodukte	21
3.2.2	Mechanismus der Isonitril-Insertion und Azid-Addition	26
3.3	Biradikaloide als Bausteine für mehrfach photoschaltbare Systeme	29
3.3.1	Synthese mehrfach photoschaltbarer Systeme	29
3.3.2	Untersuchungen des Schaltverhaltens	32
3.3.3	Theoretische Betrachtung der Doppelschalter.....	37
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	39
5	Referenzen.....	43
6	Publikationen.....	51

6.1	Access to Benzo- and Naphtho-Azaphospholes via C–H Bond Activation of Aryl-Substituted Isonitriles	53
6.2	Isolation of a Staudinger-type Intermediate Utilizing a Five-membered Phosphorus-centered Biradicaloid	65
6.3	Designing a visible light-mediated double photoswitch: A combination of biradical and azobenzene structural motifs that can be switched independently	73

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl (C(=O)CH ₃)	Int	Intermediat
AO	Atomorbital	<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
Äq.	Äquivalent(e)	IR	Infrarot
ber.	berechnet	<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR)
cAAC	cyclisches (Alkyl) (Amino) Carben	<i>J</i>	Elektronenaustauschkopplungs- konstante
CAS	<i>complete active space</i>	kov.	kovalent
CENSO	<i>commandline energetic sorting</i> (Algorithmus)	LUMO	<i>lowest unoccupied MO</i> (tiefstes unbesetztes MO)
CI	<i>configuration interaction</i>	LUNO	<i>lowest unoccupied NO</i> (tiefstes unbesetztes NO)
CREST	<i>conformer-rotamer ensemble</i> <i>sampling tool</i> (Computercode)	<i>m</i>	meta
Dbmp	2,6-Dibrom-4-methylphenyl	μ -	verbrückend (in Formeln)
Dipp	2,6-Di(<i>iso</i> -propyl)phenyl	Mes	Mesityl (2,4,6- Trimethylphenyl)
Dmp	2,6-Dimethylphenyl	MO	Molekülorbital
η	Ausbeute	Mtp	2,6-Dimethyl-4- <i>tert</i> - butylphenyl
GGA	<i>generalized gradient</i> <i>approximation</i> (verallgemeinerte Gradientennäherung)	Naph	Naphthyl
GGW	Gleichgewicht	NEB	<i>nudged elastic band</i> (Algorithmus)
GIAO	<i>gauge-independent AO</i>	NICS	<i>nucleus independent chemical</i> <i>shift</i> (Methode)
GIMIC	<i>gauge-including magnetically</i> <i>induced current</i>	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernresonanz)
HOMO	<i>highest occupied MO</i> (höchstes besetztes MO)	NO	natürliches Orbital
HONO	<i>highest occupied NO</i> (höchstes besetztes NO)	<i>o</i>	ortho
		ORTEP	<i>oak ridge thermal ellipsoid plot</i>
		<i>p</i>	para

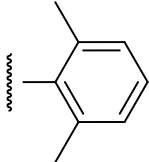
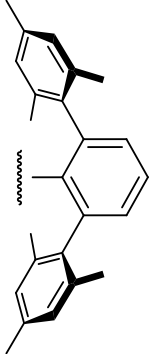
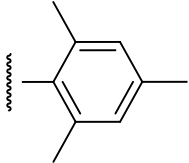
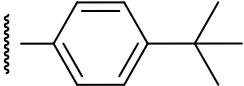
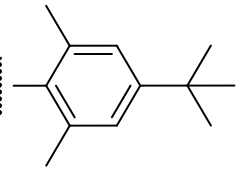
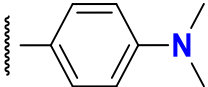
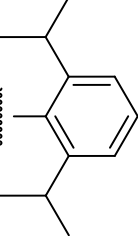
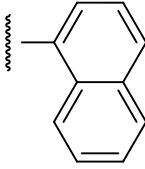
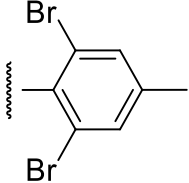
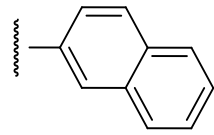
<i>p</i> TB	<i>p-tert</i> -Butylphenyl	THF	Tetrahydrofuran
Ref.	Referenz	TMS	Trimethylsilyl
RT	Raumtemperatur	UV	Ultraviolett
SCF	<i>self consistent field</i> (Methode)	ÜZ	Übergangszustand
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl	vdW	van-der-Waals
Ter	Terphenyl (2,6-Dimesitylphenyl)	Vis	<i>visible</i> (sichtbar)

Maßeinheiten

In dieser Arbeit werden die im Internationalen Einheitensystem (SI) gültigen Maßeinheiten verwendet. Alle davon abweichenden Einheiten und deren Umrechnung in SI-Einheiten sind im Folgenden aufgeführt:

Größe	Einheit	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheiten
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	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Magnetische Flussdichte	T	Tesla	$1 \text{ T} = 1 \text{ kg s}^{-2} \text{ A}^{-1}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$\vartheta/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15$
Volumen	L	Liter	$1 \text{ L} = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	$1 \text{ kJ} = 1 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$
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	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$

Substituentenverzeichnis

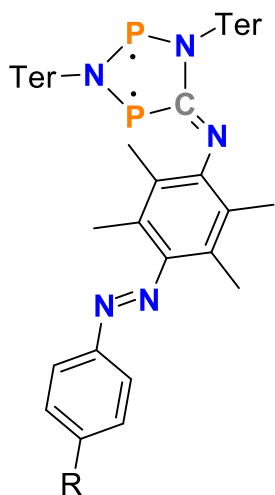
Abk.	Strukturformel	Abk.	Strukturformel
Dmp		Ter	
Mes		pTB	
Mtp		pNMe ₂	
Dipp		1Naph	
Dbmp		2Naph	

Verzeichnis synthetisierter Verbindungen

Abk.	Strukturformel	Abk.	Strukturformel
1		5-2Naph	
1•CNR		6R	
2R		7R	
3R		8R	
4R		9R	
5Benz-R'		10R	
5-1Naph			

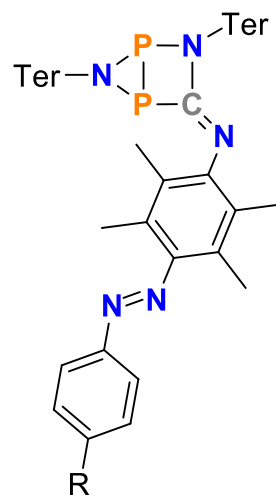
Abk. Strukturformel

E-11R-B

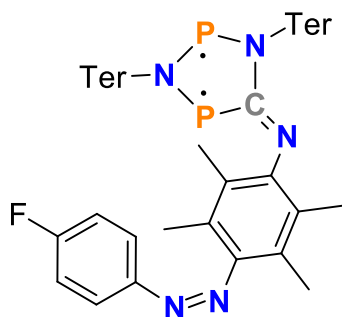


Abk. Strukturformel

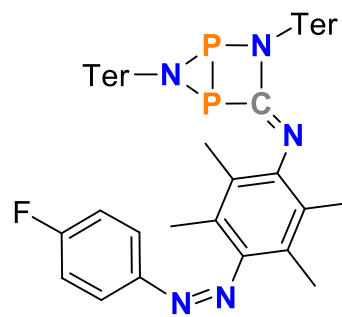
E-11R-H



Z-11F-B

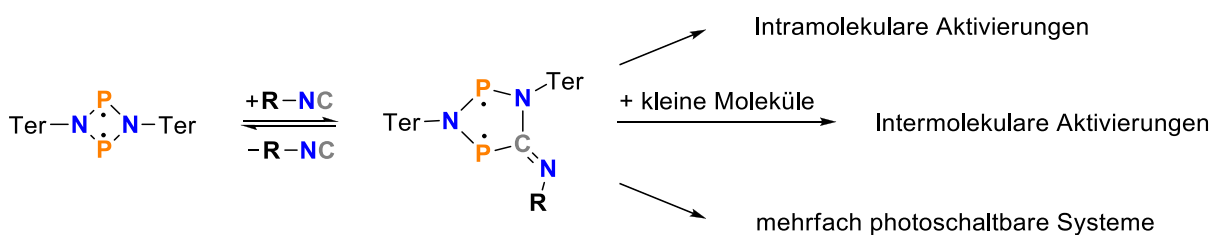


Z-11F-H



1 Zielsetzung und Motivation

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung und Modifizierung bereits bekannter Biradikaloid-Systeme (Heterocyclopentan-1,3-diyle) hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit in photoschaltbaren Systemen oder zur Aktivierung kleiner Moleküle. Hierfür wurde auf die von Schulz etablierten, P-zentrierten Biradikaloide zurückgegriffen, aus denen bereits stabile Heterocyclopentan-1,3-diyle durch Insertion von CO oder Isonitrilen in Cyclo-1,3-diphospha-2,4-diaza-1,3-diyle synthetisiert werden konnten.^[1-6] Durch die Modifikation der Substituenten der Isonitrile (R) sollte zunächst die Stabilität der fünfgliedrigen Biradikaloide, insbesondere im Hinblick auf intramolekulare Aktivierungsreaktionen untersucht werden (Schema 1). Für die Aktivierung kleiner Moleküle in intermolekularen Reaktionen hingegen waren bereits einige Beispiele bekannt, wie z. B. die Aktivierung von Aziden durch viergliedrige Biradikaloide (Bildung von Staudinger-artigen Reaktionsprodukten) sowie die Reaktionen von Isonitrilen oder CO mit fünfgliedrigen Biradikaloiden (Überbrückungsreaktionen).^[3,4,7,8] Dieses Anwendungsgebiet sollte durch weitere Aktivierungsversuche ausgebaut werden, unter anderem galt es die Umsetzung von Aziden mit Heterocyclopentan-1,3-diylen und die Isolation etwaiger Aktivierungsprodukte zu bewerkstelligen (Schema 1).



Schema 1. Generelle Syntheseroute und mögliche Reaktionspfade in Abhängigkeit vom Substituenten R des Isonitrils.

Die Anwendung von Heterocyclopentan-1,3-diylen als molekulare Photoschalter konnte bereits demonstriert werden.^[2-6,8,9] Hier sollte die Einführung weiterer photoschaltbarer Gruppen (z. B. Diazen) zur Synthese neuartiger, mehrfach schaltbarer Systeme durchgeführt werden, um das komplexe Schaltverhalten dieser Mehrschalter aufklären zu können und mögliche Anwendungen in zukünftigen Projekten (z. B. der Energiespeicherung) voranzutreiben.^[10-14]

2 Einleitung

2.1 Theoretische Grundlagen der Biradikaloide

Als Bi- oder Diradikale werden gemeinhin Moleküle aufgefasst, die zwei radikalische bzw. ungepaarte Elektronen besitzen.^[2,5,6,15-21] In der Vergangenheit wurden die Begriffe Bi- und Diradikal separat voneinander verwendet, um Verbindungen mit zwei radikalischen Elektronen hinsichtlich der Eigenschaften und Wechselwirkungen zwischen den ungepaarten Elektronen zu unterscheiden.^[2,5,6,22,23] Aktuell werden die Begriffe Biradikal und Diradikal in der Literatur zumeist synonym verwendet, die Präfixe Bi- und Di- unterscheiden sich demnach nur in der sprachlichen Herkunft (Latein bzw. Griechisch).^[2,5,6,24] Eine einheitlich festgelegte Nomenklatur für Systeme mit zwei radikalischen Elektronen existiert bisher nicht, weshalb sich im Verlauf dieser Arbeit auf das Bi-Präfix beschränkt wird.^[2,5,6,22-24] Auch die Begriffe Biradikal und Biradikaloid werden teilweise synonym zueinander verwendet, jedoch auch in einigen Arbeiten getrennt voneinander genutzt, um Verbindungsklassen bezüglich der Wechselwirkungen der ungepaarten Elektronen zu beschreiben.^[2,5,6,15-21] Als Biradikal wird nach dieser Betrachtung ein System aufgefasst, in dem nahezu keine Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen auftritt und die Grenzorbitale nahezu entartet sind. Die Elektronenaustauschkopplungskonstante J , die die Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen beschreibt, ist in diesem Falle ungefähr Null.^[2,5,6,15-21] Für solche Systeme wurde kürzlich die Bezeichnung als Dis-Biradikal vorgeschlagen, um klar darzulegen, dass sich die zwei Radikalzentren wie separate Monoradikalspezies verhalten.^[2,5,6] Bei signifikanten Wechselwirkungen zwischen den ungepaarten Elektronen und einer damit einhergehenden Elektronenaustauschkopplungskonstante J , die ungleich Null ist, können sowohl die Begriffe Biradikal als auch Biradikaloid zur Beschreibung des Systems verwendet werden.^[2,5,6,15-21] Diese Systeme zeichnen sich zusätzlich durch eine relative kleine HOMO-LUMO-Lücke und einen Biradikalcharakter aus, der unter 100 % liegt (im Gegensatz zu ca. 100 % Biradikalcharakter bei Dis-Biradikalen). Da der Übergang von Biradikalen zu Biradikaloiden und hin zu geschlossenschaligen Singulett-Spezies fließend ist, werden für eine bessere Übersichtlichkeit Systeme mit $J \neq 0$ im Verlauf der Arbeit als Biradikaloide bezeichnet.^[2,5,6,15-21]

Dis-Biradikale und Biradikaloide können auch nach einer spektroskopischen Betrachtungsweise charakterisiert werden. So kann ein Dis-Biradikal mit den zwei voneinander unabhängig agierenden Radikalzentren gemäß der Spinquantenzahl eines Elektrons ($S = \frac{1}{2}$) und der Regel zur Bestimmung der Spinnultiplizität ($2S+1$) als eine Zwei-Dublett-Spezies aufgefasst werden.^[2,5,6,17] Für Biradikaloide mit signifikanten Interaktionen zwischen den Radikalzentren können zwei Fälle unterschieden werden. Im Falle einer ferromagnetischen Kopplung zwischen den ungepaarten Elektronen ($S = 1$) mit einer Elektronenaustauschkopplungskonstante $J > 0$, resultiert ein Triplett-Spinzustand mit einer Spinnultiplizität von Drei.^[17] Für eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den ungepaarten Elektronen ($S = 0$) mit einer Elektronenaustauschkopplungskonstante $J < 0$, ergibt sich ein offenschaliger Singulett-Spinzustand mit einer Spinnultiplizität von Eins.^[17] Die Nomenklatur verschiedener Biradikal-Systeme und Charakterisierung hinsichtlich ihrer spektroskopischen Eigenschaften ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

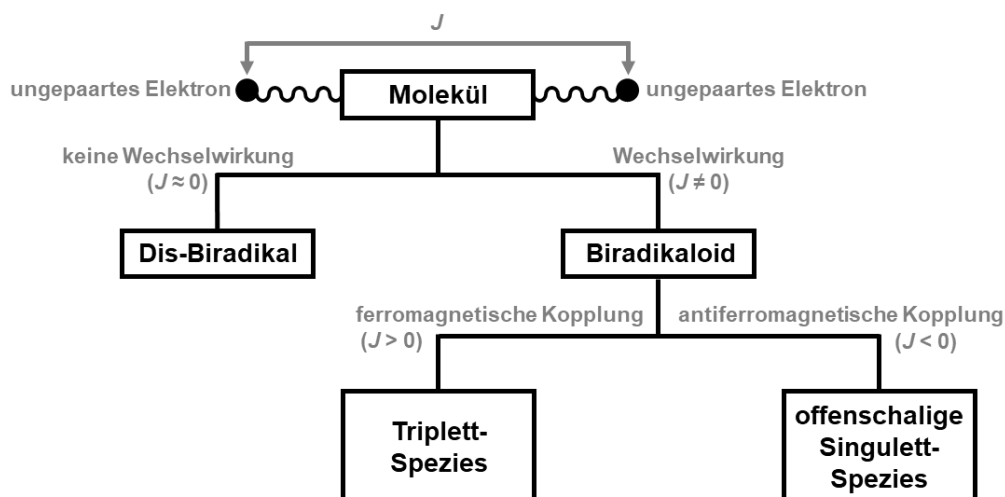


Abbildung 1. Nomenklatur von Biradikal-Systemen und Klassifizierung nach spektroskopischen Eigenschaften.^[2,5,6,17]

Die elektronische Struktur von Singulett-Biradikaloiden (welche im späteren Verlauf der Arbeit verwendet werden) kann nicht hinreichend mit einer Ein-Determinanten-Wellenfunktion beschrieben werden. Für die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation müssen zusätzliche Determinanten zur Beschreibung der Gesamt-Wellenfunktion eingeführt werden. Ein System bestehend aus zwei Elektronen in zwei Orbitalen muss folglich mit einer Zwei-Determinanten-Wellenfunktion beschrieben werden.^[2,5,6,15,17] Diese wird als Linearkombination unter Einführung von CI-Koeffizienten dargestellt, in der im elektronischen Grundzustand in der ersten Konfiguration das HONO und in der zweiten Konfiguration das LUNO jeweils mit den

zwei Elektronen besetzt sind. Die CI-Koeffizienten beschreiben dabei den Beitrag, den jede Determinante zur Zwei-Determinanten-Wellenfunktion (CAS(2,2)) gibt, wobei das Betragsquadrat der jeweiligen Koeffizienten das prozentuale Gewicht der Determinante ergibt. Über diese CI-Koeffizienten der CAS(2,2)-Wellenfunktion, im Speziellen die Besetzungszahl des LUNOs, lässt sich deshalb mittels CASSCF-Rechnungen^[25–32] der Biradikalcharakter dieser Systeme ermitteln.^[2,5,6,15,17] Dieser generelle Sachverhalt ist am Beispiel der Dissoziation von molekularem Wasserstoff H₂ in Abbildung 2 veranschaulicht.^[5,6] Die CAS-CI-Wellenfunktion ist dabei über die Konfigurationen Ψ_1 (doppelt besetztes HONO) und Ψ_2 (doppelt besetztes LUNO) sowie die zugehörigen CI-Koeffizienten nach $\Psi = \sum c_i \Psi_i$ definiert.^[5,6] Für die Gleichgewichtsstruktur des H₂ (am Energieminimum) liegt eine relativ große HOMO-LUMO-Lücke und eine kovalente Bindung zwischen den beiden H-Atomen vor (geschlossenschalige Spezies).^[5,6] Bei zunehmendem Abstand der H-Atome voneinander (z. B. $d(\text{H-H}) = 1.5 \text{ \AA}$) verkleinert sich die HOMO-LUMO-Lücke. Der Beitrag der zweiten Determinante Ψ_2 nimmt signifikant zu, wodurch sich dementsprechend auch der Biradikalcharakter deutlich erhöht (s. c_2 -Koeffizient). In diesem Fall kann von einem offenschaligen Biradikaloid gesprochen werden.^[5,6] Bei vollständiger Dissoziation ($d(\text{H-H}) \rightarrow \infty$) liegen zwei entartete Grenzorbitale vor (Überlappungsintegral von Null) und die beiden Determinanten gehen mit einem Anteil von jeweils 50 % in die CAS-CI-Wellenfunktion ein (perfektes, offenschaliges Dis-Biradikal). Der Biradikalcharakter erhöht sich während des Dissoziationsvorganges von H₂ kontinuierlich.^[5,6]

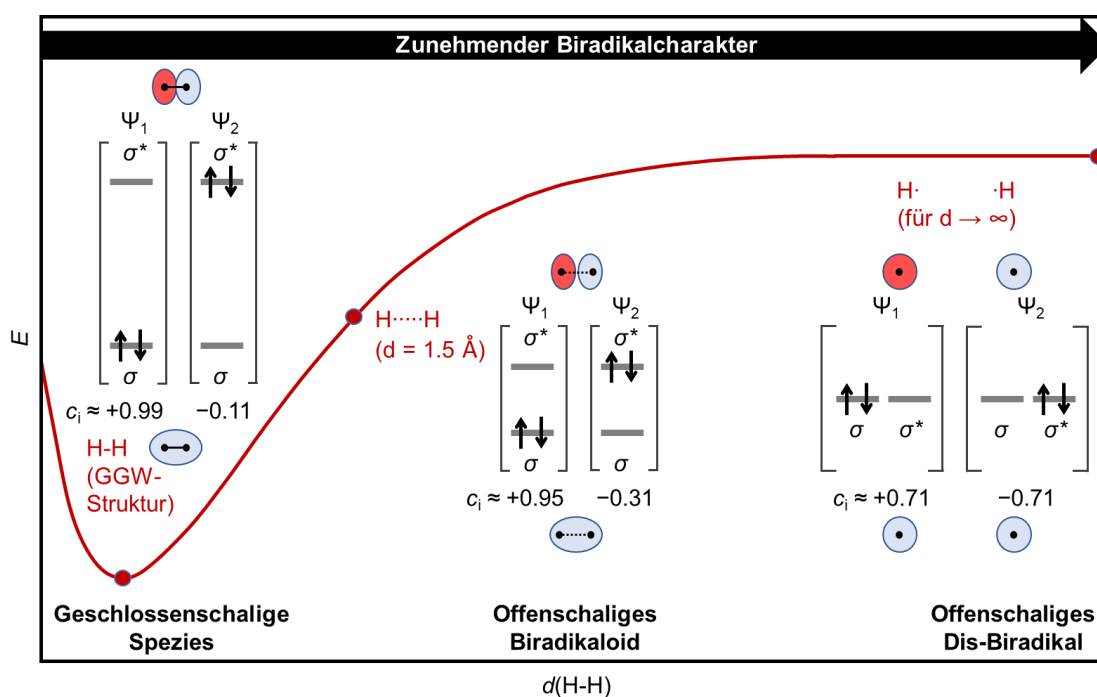


Abbildung 2. Dissoziation von molekularem Wasserstoff mit dem Übergang von der geschlossenschaligen Spezies mit kovalenter Bindung zu einem perfekten Dis-Biradikal.^[5,6]

2.2 Synthese von Biradikaloid-Systemen

Um Biradikaloide synthetisch zugänglich zu machen, bietet es sich unter Einbeziehung der vorangegangenen Betrachtungen an, Systeme zu generieren, in denen der Abstand zwischen zwei gewünschten Radikalzentren A und B über das Maß einer A–B-Einfachbindung erhöht wird. Über die entsprechende Summe der Kovalenz- und Van-der-Waals-Radien kann näherungsweise abgeschätzt werden, welcher A–B-Abstand für die Bildung von Biradikaloiden eingestellt werden sollte.^[5,6,17] Die Summe der Kovalenzradien als Maß für die Länge der A–B-Einfachbindung im geschlossenschaligen Zustand (GGW-Struktur) sollte hierbei deutlich überschritten und die Summe der Van-der-Waals-Radien (als Maß für die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Radikalzentren) unterschritten werden.^[5,6,17] Die quantenchemische Berechnung des Biradikalcharakters ist zur detaillierten Beschreibung der Biradikaloid-Systeme stets zusätzlich erforderlich.^[5,6,17] Experimentell kann ein vergrößerter Abstand der Radikalzentren z. B. über die Einführung von sterisch anspruchsvollen Substituenten realisiert werden. Diese Methode bietet den Vorteil, dass zusätzlicher Schutz vor Di- bzw. Polymerisierung gewährleistet werden kann. Auch der Aufbau gespannter heterocyclischer Ring-systeme ist für die Synthese von Biradikaloiden nutzbar (Beispiele in Abbildung 3).^[1,5,6,33–38]

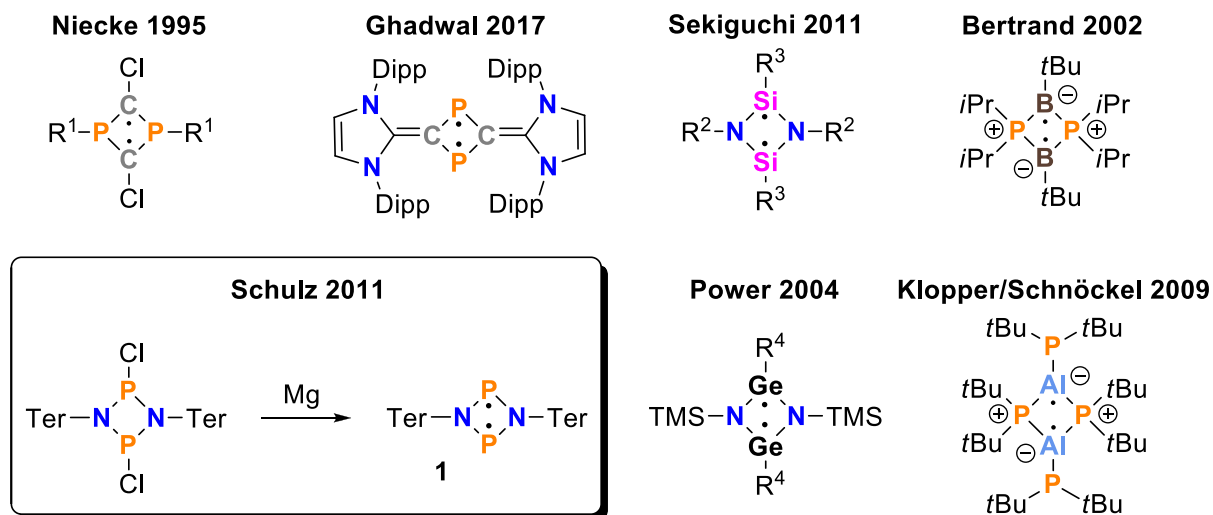


Abbildung 3. Auswahl an viergliedrigen Biradikaloiden der 13., 14. und 15. Gruppe.^[1,33–38]

Durch Schulz und Mitarbeitende konnte 2011 das Cyclo-1,3-diphospha-2,4-diaza-1,3-diyl **1** ausgehend von der chlorierten Ausgangsverbindung durch Reduktion mit elementarem Magnesium synthetisiert werden. Dieses viergliedrige, offenschalige Singulett-Biradikaloid **1** ist in planarer Form stabil und kann bei RT isoliert werden.^[1] Da das HOMO von **1** antibinden-

den und das LUMO bindenden Charakter aufweist, ist bei RT keine P–P-Bindungsbildung hin zur korrespondierenden gewinkelten Schmetterlingsstruktur beobachtbar.^[5] Die Struktur von **1** wird weiterhin durch eine geringere Ringspannung im Vergleich zur bicyclischen Schmetterlingsstruktur begünstigt, welche auf kleinere P–N–P Winkel im viergliedrigen Heterocyclus zurückzuführen ist.^[39] Der Biradikalcharakter von **1** beträgt ca. 25 %.^[1,5,6] Im Gegensatz zu den in Abbildung 3 präsentierten viergliedrigen Biradikaloid-Systemen sind in Abbildung 4 Vertreter fünf- bzw. sechsgliedriger heterocyclischer Biradikaloide dargestellt.^[3,4,40–43] Die Synthese kann hier ebenfalls über die Reduktion entsprechender Ausgangsverbindungen erfolgen. Es können aber z. B. auch Eliminierungsreaktionen unter Bestrahlung oder Insertionen in viergliedrige Ringsysteme zur Synthese genutzt werden.^[3,4,40–43]

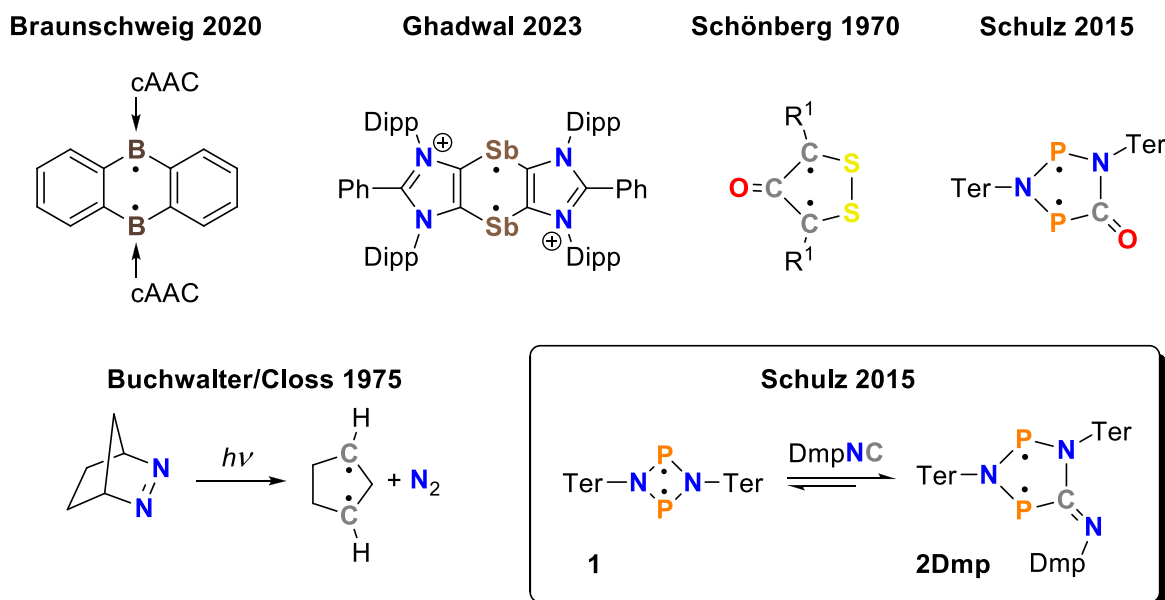
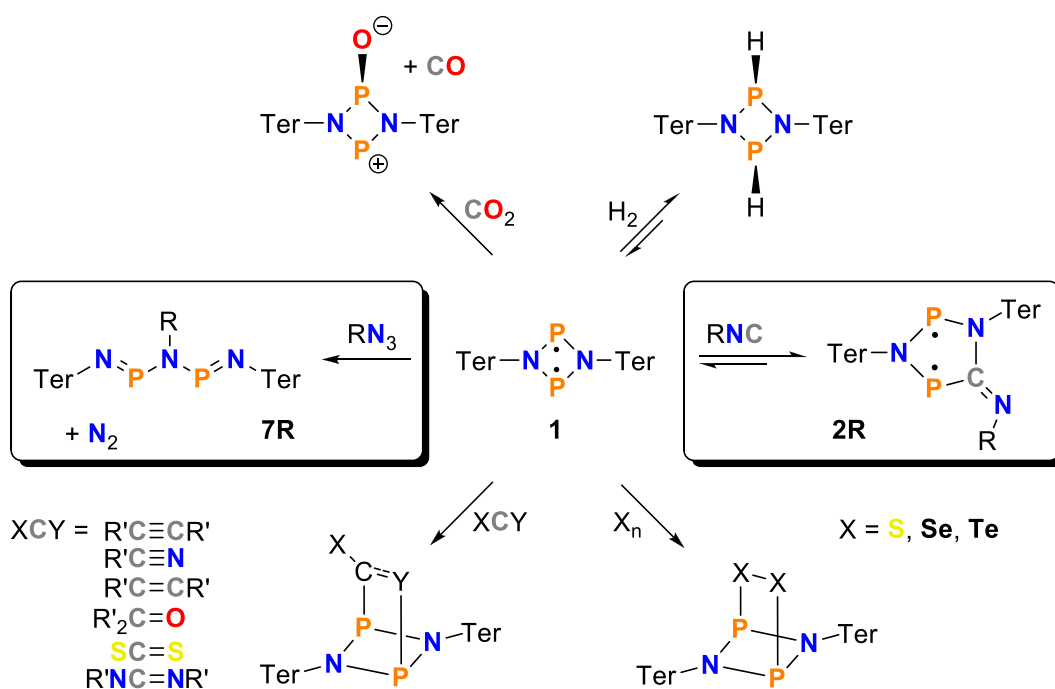


Abbildung 4. Auswahl an fünf- bzw. sechsgliedrigen Biradikaloiden (13., 14. und 15. Gruppe).^[3,4,40–43]

Wie von Schulz und Mitarbeitenden gezeigt, kann durch die Reaktion des Heterocyclobutan-1,3-diyls **1** mit Isonitrilen oder CO das Ringsystem auch um einen C₁-Baustein erweitert werden, um fünfgliedrige, heterocyclische Biradikaloide zu synthetisieren.^[3–6,9] Diese Cyclopentan-1,3-diyl-Analoga (**2**) sind ebenfalls bei RT zugänglich und zeigen eine planare Struktur des fünfgliedrigen Heterocyclus (z. B. in **2Dmp**). Wie auch bei Biradikaloid **1** beobachtet, erfolgt bei RT keine P–P-Bindungsbildung. Das HOMO weist erneut antibindenden und das LUMO bindenden Charakter auf.^[3–6,9] Der Biradikalcharakter dieser fünfgliedrigen, offenschaligen Singulett-Biradikaloide beträgt für **2Dmp** beispielsweise 27 %.^[4,9] Für die Verbindungsklassen **1** und **2** sind daher im Sinne der Reaktivität sowohl konzertiert ablaufende Reaktionen, als auch Vorgänge mit radikalischem Reaktionsmechanismus vorstellbar.^[16,17]

2.3 Anwendung von Biradikaloiden zur Aktivierung kleiner Moleküle und als molekulare Schalter

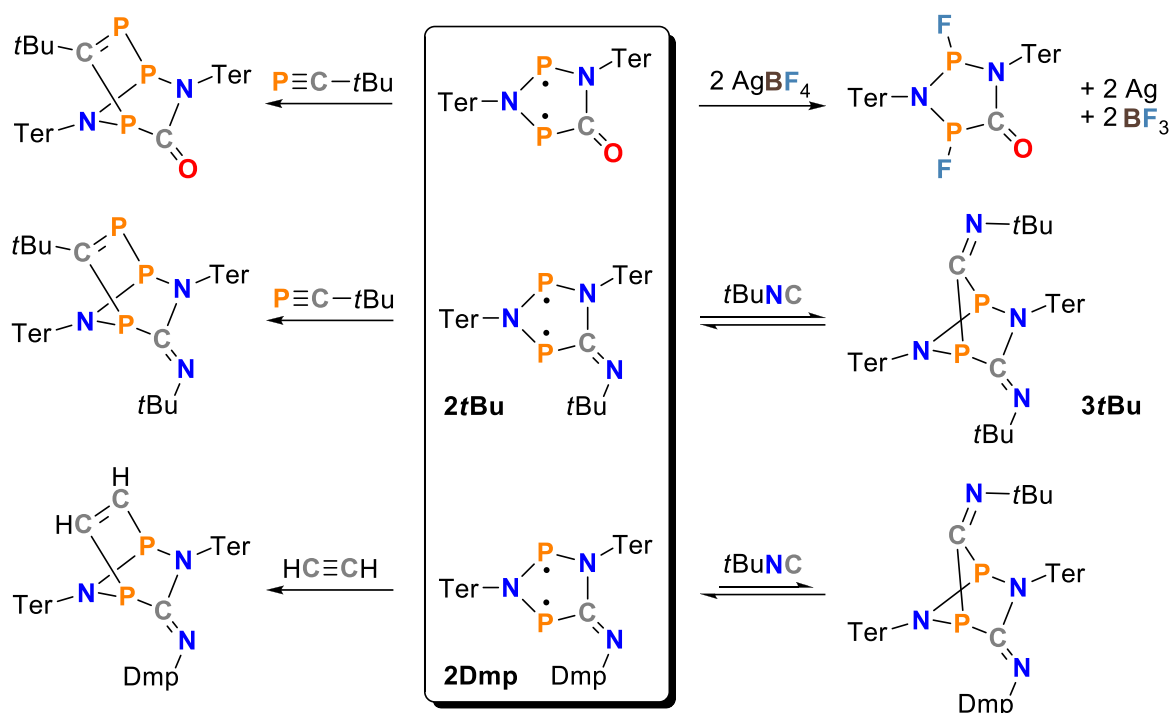
Die offenschaligen Singulett-Biradikaloide **1** und **2** konnten bereits für erste Anwendungen im Bereich der Molekülaktivierungen genutzt werden. Das Heterocyclobutan-1,3-diyl **1** wurde dafür im Rahmen früherer Untersuchungen mit einer Reihe kleiner Moleküle umgesetzt.^[2,5,6] So erfolgte z. B. die Aktivierung von verschiedenen Mehrfachbindungssystemen wie Alkinen, Alkenen, Nitrilen, Aldehyden und Ketonen.^[44,45] Das viergliedrige Ringsystem von **1** wird dabei mit den Mehrfachbindungssystemen über die P-Atome überbrückt, was zur Bildung der bicyclischen Aktivierungsprodukte führt.^[44,45] Auch die Aktivierung von CO₂ (Abstraktion eines Sauerstoff-Atoms unter Freisetzung von CO), H₂ (Ausbildung von zwei P–H-Bindungen) oder verschiedenen Chalkogenen ist durchführbar (Schema 2).^[44,46]



Schema 2. Auswahl an Aktivierungsreaktionen kleiner Moleküle mit dem Biradikaloid **1**.^[2–7,44–47]

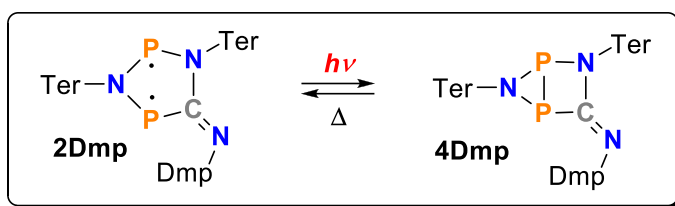
Im weiteren Verlauf der Arbeit spielen jedoch die Insertion von Isonitrilen zur Bildung von Heterocyclopentan-1,3-diylen (s. Abschnitt 2.2) und die Umsetzung von **1** mit Aziden eine hervorgehobene Rolle (Schema 2).^[3,4,7] Die Bildung der Triazadiphosphapentadiene **7R**, welche auch als Aktivierungsprodukte aus Staudinger-ähnlichen Reaktionen aufgefasst werden können, geht mit der Eliminierung von molekularem N₂ einher.^[7]

Die fünfgliedrigen Biradikaloide vom Typ **2** sind ebenfalls in der Lage, weitere kleine Moleküle zu aktivieren.^[2–6,8] Dabei können bei der Aktivierung von Mehrfachbindungssystemen gleichermaßen entsprechende bicyclische Überbrückungsprodukte isoliert werden (Schema 3, links).^[3,4] Beispielsweise ist eine Überbrückung des Biradikaloids **2Dmp** über die beiden P-Atome des heterocyclischen Ringsystems mit Acetylen möglich.^[4] Auch ein weiteres Äquivalent Isonitril, wie z. B. *t*BuNC, ist in der Lage das fünfgliedrige Ringsystem von **2R** zu überbrücken. Die Aktivierung erfolgt jedoch ausschließlich über das endständige C-Atom des Isonitrils unter Ausbildung von zwei P–C-Bindungen (Schema 3, rechts unten).^[4,8]



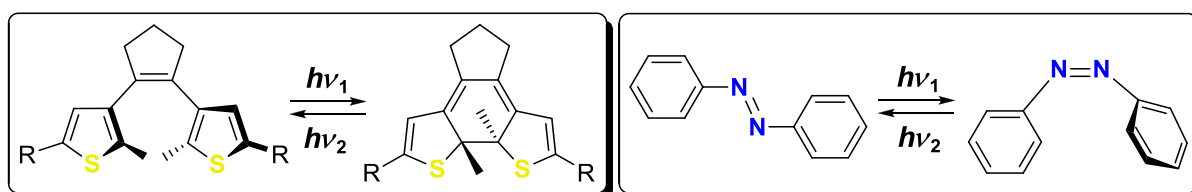
Schema 3. Auswahl an Aktivierungsreaktionen kleiner Moleküle ausgehend von fünfgliedrigen Biradikaloiden vom Typ **2**.^[2–6,8]

Auch erste Erkenntnisse zur Anwendbarkeit der fünfgliedrigen Biradikaloide (Typ **2**) als molekulare Photoschalter liegen bereits vor.^[2–6,8,9] So sind Heterocyclopentan-1,3-diyle in der Lage unter Bestrahlung mit rotem Licht ($\lambda = 638 \text{ nm}$) eine transannulare P–P-Bindung und somit eine korrespondierende bicyclische Hausan-artige Spezies zu bilden (s. Schema 4). Die anschließende Rückreaktion mit einem P–P-Bindungsbruch ausgehend von der Hausan-artigen Spezies kann thermisch ohne Bestrahlung durchgeführt werden und hat die erneute Bildung der fünfgliedrigen Biradikaloide zur Folge.^[2–6,8,9] Dies ist beispielhaft für den bereits untersuchten Monoschalter **2Dmp/4Dmp** in Schema 4 dargestellt.^[4,8,9]



Schema 4. Schaltvorgang von **2Dmp** zu **4Dmp** unter Bestrahlung mit rotem Licht ($\lambda = 638 \text{ nm}$) und thermische Rückreaktion als Beispiel für einen molekularen, photoschaltbaren Prozess.^[4,8,9]

Biradikaloid **2Dmp** zeigt im UV/Vis-Spektrum ein breites Absorptionsmaximum bei 643 nm, was mit einer tiefblauen Farbe der Verbindung einhergeht.^[4,8,9] Die Absorption in diesem Bereich des elektromagnetischen Spektrums geht laut quantenchemischen Rechnungen formal auf einen Übergang zwischen dem HOMO und dem LUMO von **2Dmp** zurück. Hierbei besitzt das HOMO transannular antibindenden und das LUMO transannular bindenden Charakter.^[4,8,9] Durch die elektronische Anregung im Rahmen des Bestrahlungsvorganges mit rotem Licht ($\lambda \approx 650 \text{ nm}$) und der damit einhergehenden Besetzung des LUMOs kann die P–P-Bindungs-bildung induziert werden.^[4,8,9] Weitere theoretische Untersuchungen zum Mechanismus anhand eines Modellsystems (**2^H**) konnten zeigen, dass während der Bestrahlung die Anregung des Systems ausgehend vom Singulett-Grundzustand (S_0) zum ersten angeregten Singulett-Zustand (S_1) stattfindet. Mit einer anschließenden Verzerrung des Moleküls und einer Verringerung des Abstandes der zwei P-Atome kann der S_1 -Zustand über eine konische Durchschneidung wieder in den S_0 -Zustand übergehen, wobei anteilig die Hausan-Spezies gebildet werden kann.^[4,8,9] Die Quantenausbeute für den Schaltprozess von **2Dmp** zu **4Dmp** liegt bei ca. 25 %, was für einen relativ effizienten Schaltprozess spricht. Außerdem konnte gezeigt werden, dass mit diesem Monoschalter zahlreiche Schaltzyklen ausgeführt werden können.^[4,8,9] Mit der Bindungsbildung bzw. dem Bindungsbruch beim Schaltvorgang kann der Schaltprozess auch als konstitutionelle Isomerisierung betrachtet werden (wie z. B. auch bei Diarylethenen).^[48–50] Eine andere Art molekularer Photoschalter basiert auf der Umwandlung verschiedener Stereoisomere (wie z. B. bei Azobenzolen, Schema 5 rechts).^[51–53]



Schema 5. Klassische Beispiele photoschaltbarer Systeme, die durch eine konstitutionelle Isomerisierung (links) oder durch eine Stereoisomerisierung (rechts) charakterisiert sind.^[48–53]

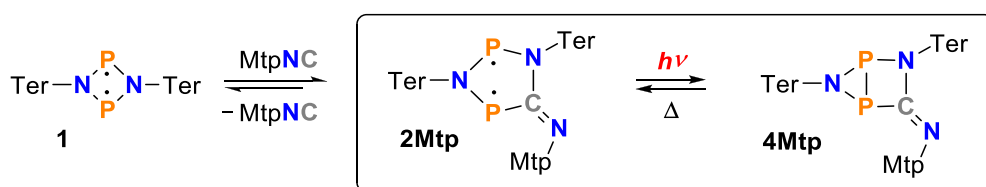
3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Intramolekulare Reaktionen von Biradikaloiden – Selbstaktivierung

Zu Beginn des Promotionsvorhabens wurde die intrinsische Stabilität fünfgliedriger Biradikaloide untersucht. Analog zu bereits bekannten Insertionsreaktionen von Isonitrilen in Cyclo-1,3-diphospha-2,4-diaza-1,3-diyle (Abschnitt 2.2),^[2,4-6,9] war das Ziel, die Synthese weiterer Heterocyclopentan-1,3-diyle zu bewerkstelligen. Dabei wurden verschieden substituierte Isonitrile eingesetzt, um den Einfluss der Substitution auf die Stabilität und die Eigenschaften der fünfgliedrigen Biradikaloide zu untersuchen.

3.1.1 Synthese von stabilen Heterocyclopentan-1,3-diylen

Analog zur bereits bekannten Synthese des fünfgliedrigen Biradikaloids **2Dmp** erfolgte die Synthese von **2Mtp** (Mtp = 2,6-Dimethyl-4-*tert*-butylphenyl).^[4,9] Die zusätzliche *t*Bu-Gruppe im Substituenten des Isonitrils hat jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften des Biradikaloids. **2Mtp** konnte ebenfalls in sehr guten Ausbeuten isoliert ($\eta = 82\%$) und anschließend charakterisiert werden.^[4,9,54] Für **2Mtp** sind im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Dublett-Signale bei Verschiebungen von 222.7 und 258.7 ppm ($^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 136\text{ Hz}$) sichtbar. Außerdem ist **2Mtp** bemerkenswert temperaturbeständig (bis ca. 155 °C).^[54] **2Mtp** kann analog zu **2Dmp** unter Bestrahlung mit rotem Licht in die korrespondierende Hausan-Spezies **4Mtp** überführt werden und fungiert somit ebenfalls als molekularer Photoschalter (Schema 6).^[4,9,54]



Schema 6. Synthese von **2Mtp** und Bildung von **4Mtp** unter Bestrahlung mit rotem Licht ($\lambda = 638\text{ nm}$).^[54]

2Mtp kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ (monoklin) mit zwei Molekülen pro Elementarzelle in Form von tiefblauen Kristallen (Abbildung 5). Die Einkristallröntgenstrukturanalyse

der Kristalle ergab, dass sich der fünfgliedrige Heterocyclus in einer Tasche aus Ter-Substituenten befindet und so vor Dimerisierung geschützt wird. Der transannulare P1...P2-Abstand ist mit 2.9430(8) Å deutlich größer, als die Summe der Kovalenzradien für eine P–P-Einfachbindung ($\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{P–P}) = 2.22 \text{ \AA}$),^[55] was dem biradikalischen Charakter des Systems geschuldet ist.^[54]

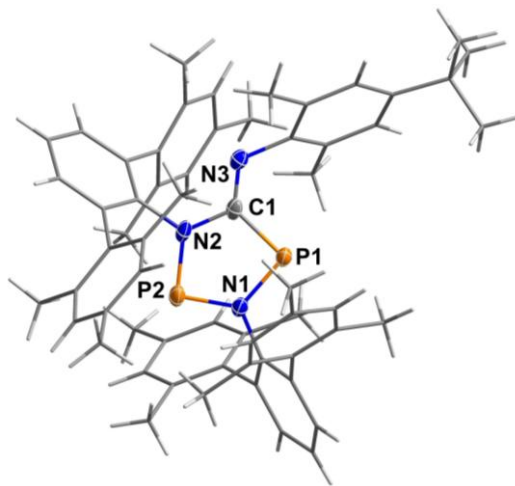


Abbildung 5. Molekülstruktur von **2Mtp** (A-Lage, ORTEP-Darstellung) im Einkristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123 K. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): P1...P2 2.9430(8), P1–N1 1.725(2), P2–N1 1.654(2), P1–P2 2.9430(8), C1–N3 1.286(3); N1–P2–C1 92.83(9), N1–P1–N2 94.37(9); N1–P2–P1–C1 178.8(2).^[54]

3.1.2 Synthese von Azaphospholen durch interne Aktivierung

Da die zusätzliche *t*Bu-Gruppe am Substituenten des Isonitrils (MtpNC) keinen spürbaren Einfluss auf die Stabilität und Eigenschaften der Biradikaloide hat, wurde im Folgenden der Einfluss des *p*TB-Substituenten getestet (*p*TB = *p-tert*-Butylphenyl). Im Vergleich zum in Abschnitt 3.1.1 verwendeten MtpNC handelt es sich beim *p*TB-NC zwar ebenfalls um ein Phenyl-basiertes Isonitril mit einer *t*Bu-Gruppe in 4-Position, es sind jedoch keine Methyl-Substituenten in 2- und 6-Position vorhanden. Diese Abwesenheit der Me-Gruppen im *p*TB-NC hat überraschenderweise einen enormen Einfluss auf die Stabilität der gewünschten Reaktionsprodukte. Nach einer 1:1 Umsetzung von *p*TB-NC mit dem viergliedrigen Biradikaloid **1** kann kein fünfgliedriges Biradikaloid **2pTB** aus der Reaktionslösung isoliert werden. Die Reaktion geht außerdem nicht mit dem erwarteten Farbwechsel von Rot (Farbe von **1**) zu Tiefblau (Farbe von **2**) einher, stattdessen findet innerhalb von 15 min ein Farbumschlag zu Braun statt. Die Reaktion kann über mehrere Tage mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt werden (Abbildung 6).^[54]

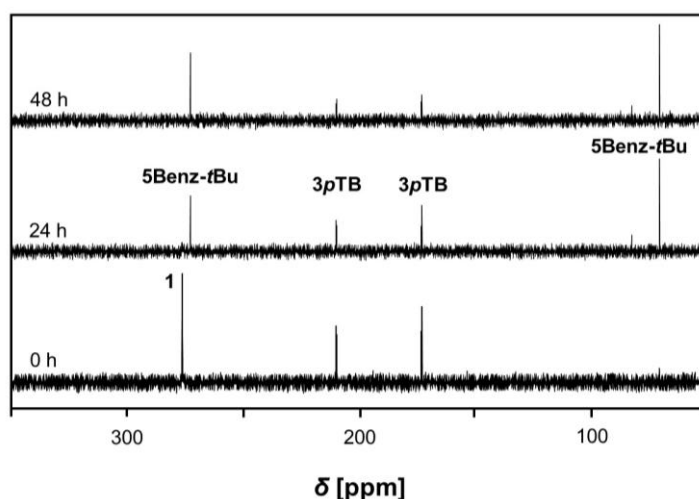
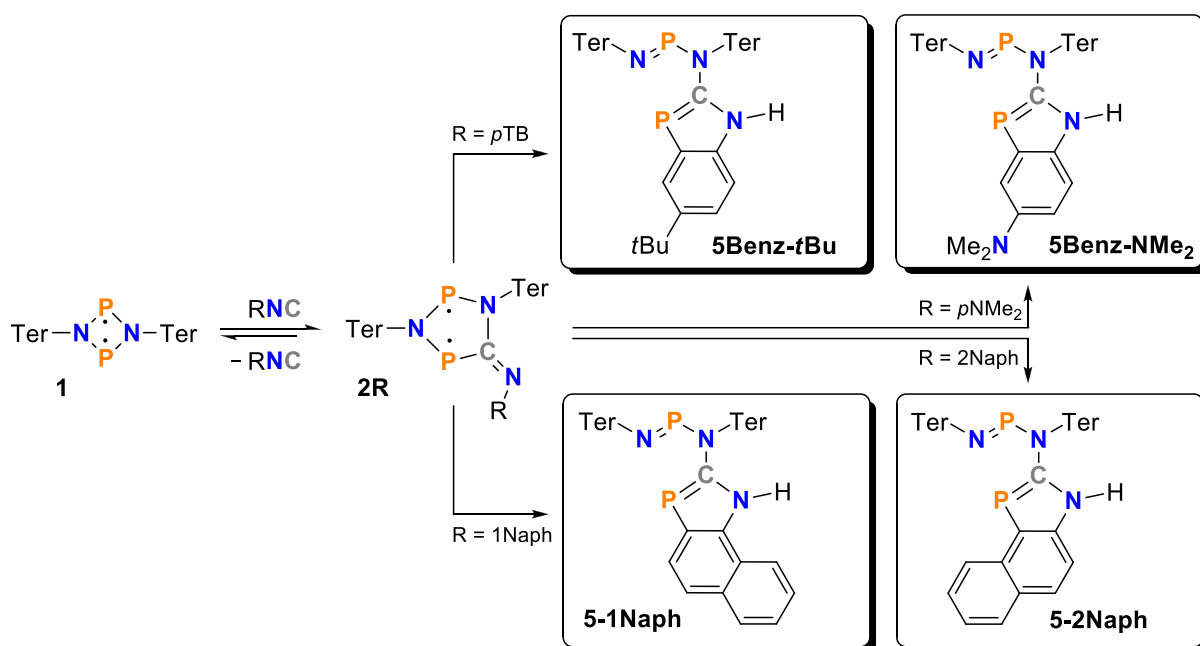


Abbildung 6. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionsverfolgung des Systems **1** + $p\text{TB-NC}$ (1:1 Verhältnis) nach $t = 0$ h (unten), $t = 24$ h (Mitte) und $t = 48$ h Reaktionszeit (oben) in C_6D_6 .^[54]

Dabei wird deutlich, dass im Laufe der Reaktion sowohl ein Intermediat (Dublett-Signale bei 172.7 und 209.7 ppm; $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 34$ Hz), als auch ein bisher unbekanntes Reaktionsprodukt (Singulett-Signale bei 69.7 ppm und 272.9 ppm) gebildet werden. Bei den isolierbaren Reaktionsprodukten handelt es sich um die bisher unbekannte Benzo-Azaphosphol-Spezies **5Benz-tBu** (s. Abschnitt 3.1.3). Diese generelle Syntheseroute zur Bildung von Azaphospholen lässt sich auch mit einer Reihe weiterer Phenyl- oder Naphthyl-basierter Isonitrile durchführen, die ebenfalls H-Substituenten in *ortho*-Position zur NC-Einheit besitzen (Schema 7).^[54]



Schema 7. Reaktion von Biradikaloid **1** mit jeweils einem Äquivalent verschiedener Isonitrile RNC, was zur Bildung der Azaphosphole **5** führt.^[54]

Das während der Reaktion beobachtete Intermediat (Abbildung 6) konnte im späteren Verlauf der Arbeit als Produkt der Überbrückungsreaktion von **2pTB** mit einem weiteren Isonitril-Molekül identifiziert werden (**3pTB**, s. Abschnitt 3.1.4). Dies belegt, dass auch das fünfgliedrige Biradikaloid **2pTB** als weiteres Intermediat während der Reaktion vorhanden sein muss. Spektroskopisch ist **2pTB** nicht direkt nachweisbar. Ein indirekter Nachweis konnte jedoch über die Unterdrückungsreaktion zur Hausan-artigen Spezies erbracht werden (s. Abschnitt 3.1.4).^[54] Für die Bildung der Azaphosphole **5** ausgehend vom Intermediat **2R** wurde anschließend der Reaktionsmechanismus am Beispiel von **2pTB**→**5Benz-tBu** genauer untersucht. Quantenchemische Rechnungen ergaben, dass es sich beim ersten Reaktionsschritt um eine elektrophile aromatische Substitution handelt, bei der ein P-Atom von **2pTB** den Isonitril-Substituenten angreift. Dabei wird die C–H-Bindung eines *ortho*-C-Atoms des Phenyl-Rings aktiviert (**2pTB**→**ÜZ-A**→**INT-A**); es erfolgt also eine Selbstaktivierung (Abbildung 7).^[54] Die Aktivierungsbarriere liegt hier mit ca. 107 kJ mol⁻¹ relativ hoch (DLPNO-CCSD(T)^[56–59]/def2-TZVP^[60–62]//PBE-D3^[63–67]/def2-TZVP-Niveau). Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass lange Reaktionszeiten für die Bildung von **5Benz-tBu** nötig sind (ca. 48 h). Anschließend erfolgt eine Wanderung des Protons **H** (C→P→C→N), bis das Azaphosphol **5Benz-tBu** in einem insgesamt exergonischen Vorgang (–81.2 kJ mol⁻¹) gebildet ist.^[54] Die höchste Aktivierungsbarriere für diesen Schritt liegt bei ca. 134 kJ mol⁻¹ (**ÜZ-D**) und kann vermutlich durch Tunneln des Protons überwunden werden.^[54,68–71] Ein klassisches Überwinden der Aktivierungsbarriere bei RT gilt als unwahrscheinlich (Abbildung 7).^[54,70,71]

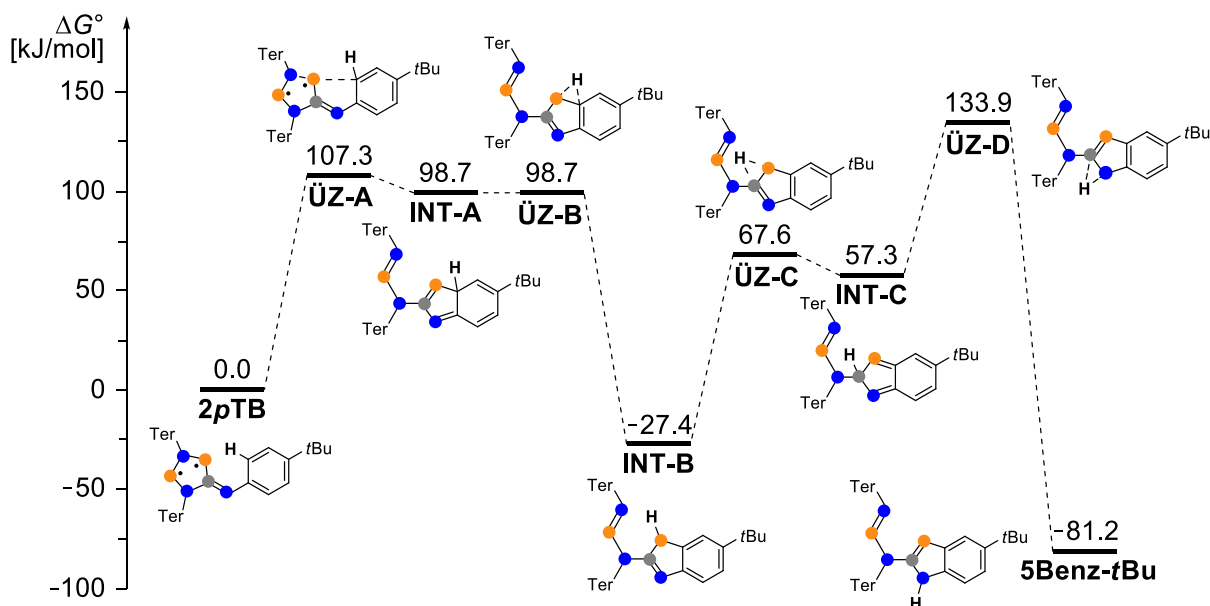


Abbildung 7. Berechneter Reaktionsmechanismus für die Reaktion von **2pTB** zu **5Benz-tBu** auf DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE-D3/def2-TZVP-Niveau.^[54]

3.1.3 Eigenschaften der Azaphosphole

Für die Azaphosphole **5Benz-*t*Bu**, **5Benz-NMe₂**, **5-1Naph** und **5-2Naph** als Produkte der intramolekularen Aktivierungsreaktionen konnten jeweils gelbe Einkristalle gewonnen werden.^[54] Interessanterweise sind für **5-1Naph** und **5-2Naph** nur die in Abbildung 8 als Molekülstrukturen im Einkristall dargestellten Verbindungen isolierbar. Andere Isomere, die durch den Angriff des radikalischen Phosphors an andere C_{Aren}-Atome der Naphthyl-Substituenten gebildet werden können, wurden nicht beobachtet.^[54]

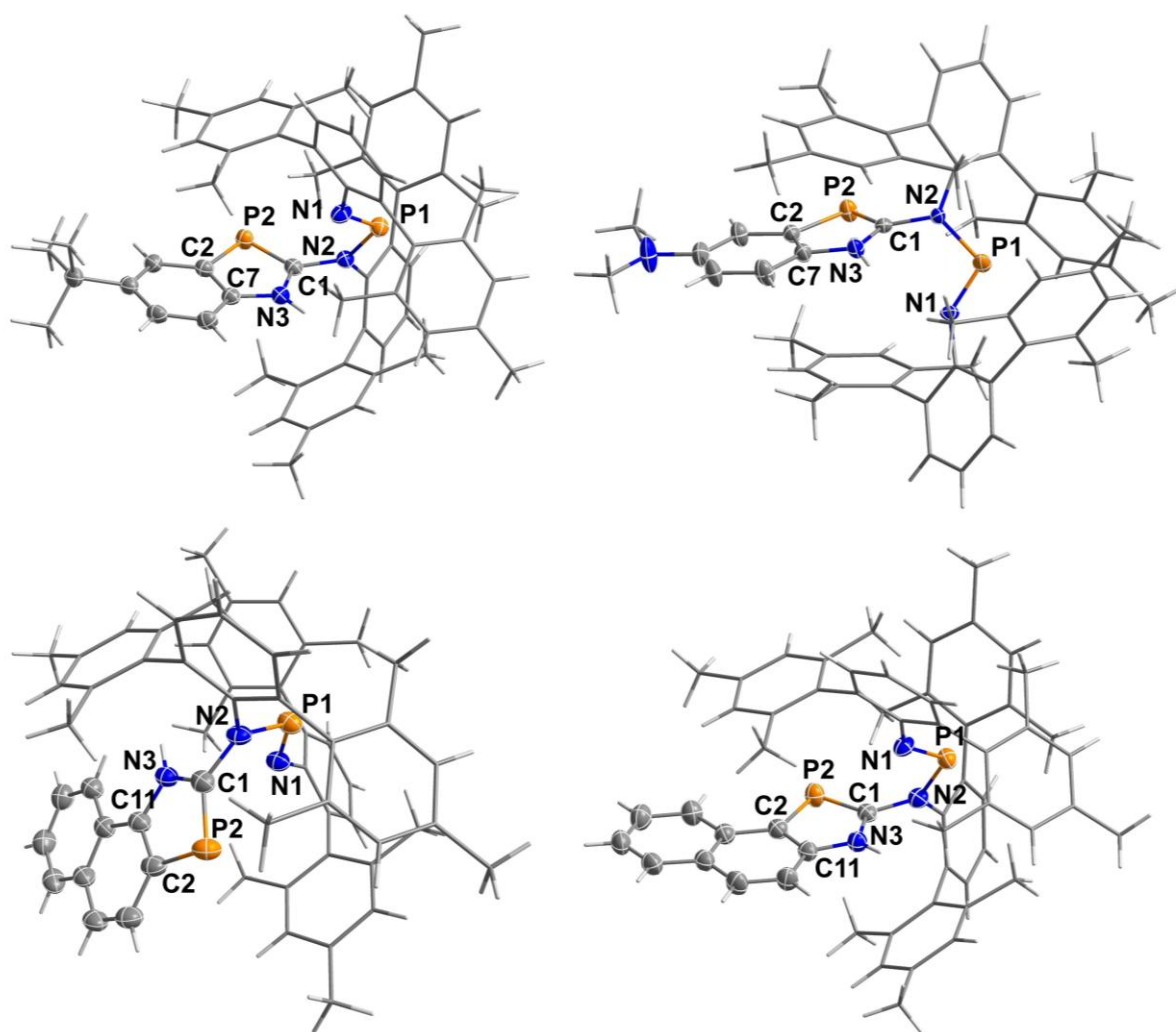


Abbildung 8. Molekülstrukturen von **5Benz-*t*Bu** (links oben), **5Benz-NMe₂** (rechts oben), **5-1Naph** (links unten) und **5-2Naph** (rechts unten) im Einkristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123 K bzw. 173 K für **5-2Naph** (ORTEP-Darstellung). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) **5Benz-*t*Bu**: N1–P1 1.539(2), N2–P1 1.683(2), P2–C1 1.721(2), N3–C1 1.364(3), N2–C1 1.438(3); N1–P1–N2 103.0(1), C1–P2–C2 88.4(1); **5Benz-NMe₂**: N1–P1 1.539(6), N2–P1 1.710(7), P2–C1 1.725(5), N3–C1 1.363(6), N2–C1 1.427(8); N1–P1–N2 101.7(3), C1–P2–C2 88.4(2); **5-1Naph**: N1–P1 1.542(2), N2–P1 1.683(2), P2–C1 1.717(3), N3–C1 1.368(4), N2–C1 1.435(3); N1–P1–N2 103.6(1), C1–P2–C2 88.3(1); **5-2Naph**: N1–P1 1.550(2), N2–P1 1.699(2), P2–C1 1.722(2), N3–C1 1.360(3), N2–C1 1.444(3); N1–P1–N2 101.4(1), C1–P2–C2 88.4(1).^[54]

Wie in Abbildung 8 ersichtlich, bilden die Ter-Substituenten der Azaphosphole **5** eine Tasche, innerhalb derer sich das heterocyclische Ringsystem befindet. Die P1–N1-Abstände sind in allen vier Vertretern **5Benz-*t*Bu**, **5Benz-NMe₂**, **5-1Naph** und **5-2Naph** vergleichsweise klein (1.539-1.550 Å) und liegen im Bereich von P=N-Doppelbindungen ($\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{P}=\text{N}) = 1.62 \text{ \AA}$).^[54,55] Die P1–N2-Bindungen hingegen sind deutlich verlängert (1.683-1.710 Å) und können als polarisierte P–N-Einfachbindungen aufgefasst werden ($\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{P}-\text{N}) = 1.82 \text{ \AA}$).^[54,55] Innerhalb der heterocyclischen Ringsysteme besitzen die P–C-Bindungen partiellen Doppelbindungscharakter. Die P2–C1-Bindungen (1.717-1.725 Å) und P2–C2-Bindungen (1.780-1.781 Å) sind im Vergleich zur Summe der Kovalenzradien für eine P=C-Doppelbindung etwas verlängert ($\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{P}=\text{C}) = 1.69 \text{ \AA}$).^[54,55] Die Benzo- bzw. Naphtho-Azaphosphol-Einheiten in **5** sind außerdem nahezu planar, die Abweichungen zur Planarität liegen in jedem Fall unter 6°. ^[54] Diese Eigenschaften der heterocyclischen Ringsysteme sprechen bereits für einen aromatischen Charakter der Azaphosphole. Eine Zunahme der Aromatizität bei der Bildung der Azaphosphole **5** ausgehend von den als Intermediat auftretenden, korrespondierenden Biradikaloiden **2** kann eine signifikante Triebkraft für diese Reaktion sein. Um zusätzlich zu zeigen, dass die Azaphosphole starken aromatischen Charakter besitzen, wurden verschiedene charakteristische magnetische Parameter durch quantenchemische Rechnungen ermittelt. Hierfür wurde zunächst für das H-substituierte Modellsystem **5^H** die magnetisch induzierte Ringstromdichte mittels GIMIC-Modell^[72–76] abgeschätzt und anschließend die effektiven induzierten Ströme^[72,73], sowie die NICS(1)_{zz}-Werte^[77–79] auf PBE-D3^[63–67]/def2-TZVP^[60–62]-Niveau berechnet (Tabelle 1).^[54] Aus früheren Untersuchungen war bereits bekannt, dass sich die Biradikaloide **2** (z. B. das Modellsystem **2^H**) als nicht-aromatische Verbindungen auffassen lassen, da nur ein vergleichsweise kleiner induzierter Strom von 3.5 nAT⁻¹ und ein relativ hoher NICS(1)_{zz}-Wert von -7.2 ppm zu beobachten sind.^[80,81]

Tabelle 1: Effektive induzierte Ringströme und NICS(1)_{zz}-Werte für Indol, C₆H₄P₂NH, **2^H** und **5^H**. Die Werte für fünfgliedrige (⑤) bzw. sechsgliedrige (⑥) Ringsysteme sind für kondensierte Systeme gesondert angegeben.^[54,80,81]

	Indol	C ₆ H ₄ P ₂ NH	2^H	5^H
Netto induzierter Strom [nAT ⁻¹]	13.1 (⑥)	11.2 (⑥)	3.5	13.2 (⑥)
	12.1 (⑤)	13.5 (⑤)		12.2 (⑤)
NICS(1) _{zz} [ppm]	-30.6 (⑥)	-24.9 (⑥)	-7.2	-30.2 (⑥)
	-30.3 (⑤)	-31.1 (⑤)		-28.3 (⑤)

Moleküle mit stark ausgeprägtem aromatischem Charakter, wie z. B. die Stammverbindung Indol oder ein bereits untersuchtes Azadiphosphaindan-1,3-diyl ($C_6H_4P_2NH$), weisen deutlich kleinere $NICS(1)_{zz}$ -Werte und größere induzierte Ströme auf (z. B. Indol: 13.1 nAT^{-1} für den sechsgliedrigen Ring und 12.1 nAT^{-1} für den fünfgliedrigen Ring).^[80,81] Für das Azaphosphol 5^H konnten induzierte Ströme von 13.2 nAT^{-1} für den sechsgliedrigen Ring und 12.2 nAT^{-1} für den fünfgliedrigen Ring berechnet werden.^[54] Diese Werte sind nahezu identisch zu denen des Indols und indizieren einen starken aromatischen Charakter der Azaphosphole.^[54,80,81]

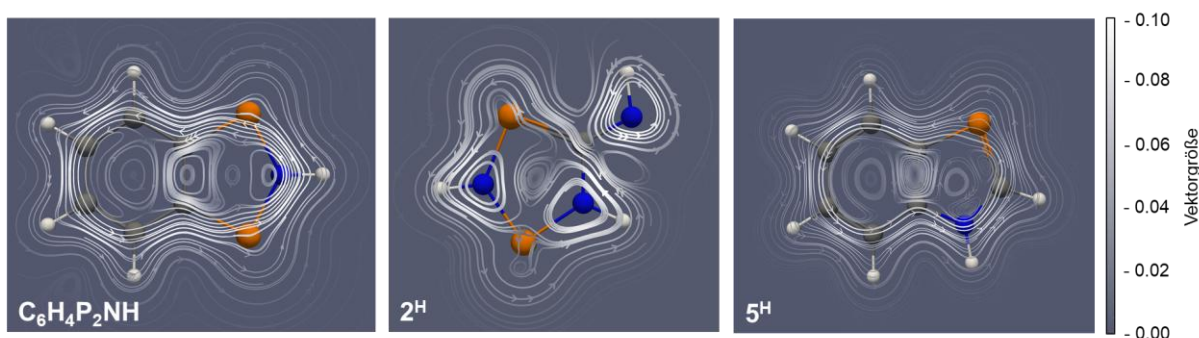


Abbildung 9. Suszeptibilität der Stromdichte für $C_6H_4P_2NH$ (links), 2^H (Mitte) und 5^H (rechts) als Stromliniendarstellung.^[54,73,80,81]

Auch an der graphischen Darstellung der Suszeptibilität der Stromdichte (Abbildung 9) lässt sich erkennen, dass in den aromatischen Systemen (Azadiphosphaindan-1,3-diyl und Azaphosphol 5^H) ein stark ausgeprägter diatroper π -Elektronen-Ringstrom vorhanden ist, der über- und unterhalb der Molekülebene zirkuliert. Für das nicht-aromatische System 2^H ist dies nicht beobachtbar, stattdessen sind die Ströme als einzelne atomare Wirbel ausgeprägt.^[54,80,81]

Eine weitere Eigenschaft der Azaphosphole **5** ist ihre Temperaturbeständigkeit. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte liegen bei ca. 200 bis 230 °C (**5Benz-*t*Bu**: 202.4 °C, **5-1Naph**: 228.1 °C und **5-2Naph**: 194.6 °C). Bei RT sind die Azaphosphole **5** stabil und können unter Argon-Atmosphäre ohne Zersetzungserscheinungen aufbewahrt werden.^[54] Auch NMR-spektroskopisch lassen sich die vier Vertreter der Azaphosphole **5** charakterisieren, wobei für jede der Verbindungen Signale bei ähnlichen chemischen Verschiebungen in den ^{31}P -NMR-Spektren beobachtet werden können. Für das P-Atom der CPC-Einheit des heterocyclischen Ringsystems sind breite Singulett-Signale bei ca. 70 ppm zu finden (**5Benz-*t*Bu**: 69.7 ppm, **5Benz-NMe₂**: 67.2 ppm, **5-1Naph**: 76.3 ppm und **5-2Naph**: 69.8 ppm), während für das P-Atom der NPN-Einheit breite Singulett-Signale bei 270-275 ppm beobachtbar sind (**5Benz-*t*Bu**: 272.9 ppm, **5Benz-NMe₂**: 272.4 ppm, **5-1Naph**: 275.2 ppm und **5-2Naph**: 273.6 ppm).^[54]

3.1.4 Unterdrückung der Azaphosphol-Bildung

Das bereits während der Synthese des Azaphospholes **5Benz-tBu** beobachtete Intermediat **3pTB** (Abbildung 6) zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum Dublett-Signale bei chemischen Verschiebungen von 172.7 ppm und 209.7 ppm ($^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 34$ Hz), was in guter Übereinstimmung mit bereits bekannten Überbrückungsprodukten fünfgliedriger Biradikaloide ist.^[8,9,54] Eine zielgerichtete Synthese von **3pTB** konnte durch Umsetzung des viergliedrigen Biradikaloids **1** mit einem Überschuss an *p*TB-NC durchgeführt werden. Das *in situ* gebildete fünfgliedrige Biradikaloid **2pTB** reagiert dabei mit einem weiteren Äquivalent Isonitril zu **3pTB** ab und die intramolekulare Aktivierungsreaktion zur Bildung des Azaphospholes wird unterdrückt. Von **3pTB** konnten farblose Einkristalle isoliert werden (Molekülstruktur s. Abbildung 10).^[54]

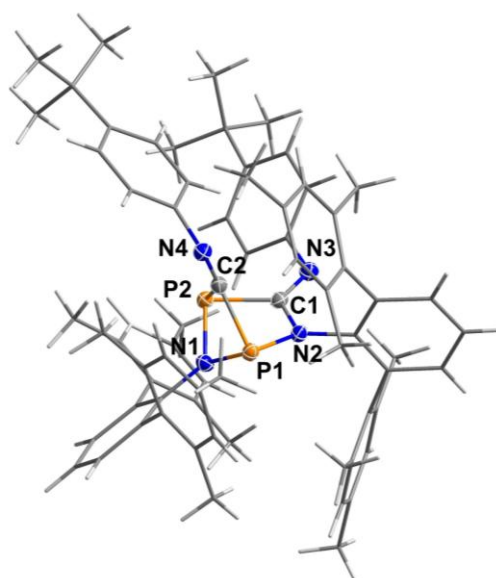


Abbildung 10. Molekülstruktur von **3pTB** (ORTEP-Darstellung) im Einkristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): P1–N1 1.748(1), P2–N1 1.752(1), P1–P2 2.6374(6), C1–N3 1.277(2); P1–N1–P2 97.80(7), P1–N2–C1 112.2(1); N1–P1–N2–C1 43.6(1).^[54]

In der Molekülstruktur von **3pTB** ist eindeutig erkennbar, dass die P1- und P2-Atome des fünfgliedrigen Heterocyclen durch ein weiteres Isonitril-Molekül überbrückt sind (C2-Atom) und dementsprechend ein [2.1.1] bicyclisches System vorliegt.^[54] Für den Nachweis des während der Synthese des Azaphospholes als Intermediat auftretenden fünfgliedrigen Biradikaloids **2pTB** konnte außerdem eine weitere Unterdrückungsreaktion genutzt werden. Wie bei dem in Abschnitt 3.1.1 untersuchten System **2Mtp/4Mtp** war es möglich **2pTB** indirekt durch die photochemische Reaktion zur Hausan-artigen Spezies **4pTB** nachzuweisen.^[54] Die Bestrahlung einer Lösung der Reaktion von **1** mit einem leichten Überschuss *p*TB-NC im

NMR-Spektrometer mit rotem Licht ($\lambda = 638 \text{ nm}$) unter Nutzung eines bereits etablierten Versuchsaufbaus führte bei Erwärmen von $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ bis auf RT zur Bildung von **4pTB**.^[9,54,82] Dabei können im ^{31}P -NMR-Spektrum Dublett-Signale bei für dieser Verbindungsklasse typischen chemischen Verschiebungen von -66.5 ppm und -127.3 ppm ($^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 55 \text{ Hz}$) identifiziert werden.^[8,9,54] Durch Bestrahlung kann also ebenfalls die Selbstaktivierung von **2pTB** und die Bildung der Azaphosphole unterdrückt werden. Des Weiteren sind bei derselben Reaktionsverfolgung (Abbildung 11) bis $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ Signale bei Verschiebungen von 301.6 ppm und 305.5 ppm beobachtbar, die der labilen Spezies **1•CNR** ($\text{R} = \text{pTB}$, Schema 8) zugeordnet werden konnten.^[3,4,47] Das finale Produkt bei Einsatz des Überschusses an Isonitril ist **3pTB**.^[54]

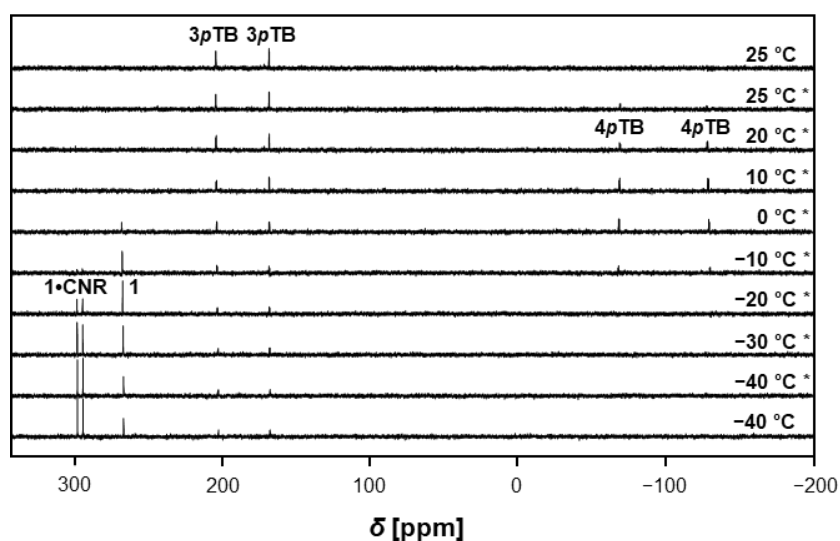


Abbildung 11. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionsverfolgung von **1** mit einem Überschuss an pTB-NC bei Temperaturen von $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Spektren unter Bestrahlung mit rotem Licht ($\lambda = 638 \text{ nm}$) sind mit * gekennzeichnet.^[54]

Zusätzlich wurden die freien molaren Enthalpien für das System in Bezug auf das Biradikaloid **1** auf DLPNO-CCSD(T)^[56–59]/def2-TZVP^[60–62]//PBE-D3^[63–67]/def2-TZVP-Niveau berechnet (Abbildung 12). Wie erwartet ist die Bildung von **2pTB** ausgehend von **1** ein exergonischer Vorgang ($-38.1 \text{ kJ mol}^{-1}$), wohingegen die Bildung der Hausan-artigen Spezies **4pTB** ausgehend von **2pTB** energetisch nicht begünstigt ist und nur photochemisch durchgeführt werden kann. Die Überbrückungsreaktion hin zu **3pTB** ist wiederum ein exergonischer Prozess. Der Energiegewinn ist bei der Verwendung von 2 Äq. RNC (nur **3pTB** als Produkt) mit $-117.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ deutlich größer als bei 1 Äq. RNC mit $-58.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (**3pTB** und **1** im System). **2pTB** kann nicht direkt spektroskopisch beobachtet werden, da zu jedem Zeitpunkt die (partielle) Bildung von **3pTB** begünstigt ist. Die finale, irreversible Bildung des Azaphospholes **5Benz-tBu** ist ein ebenfalls stark exergonischer Prozess ($-119.2 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[54]

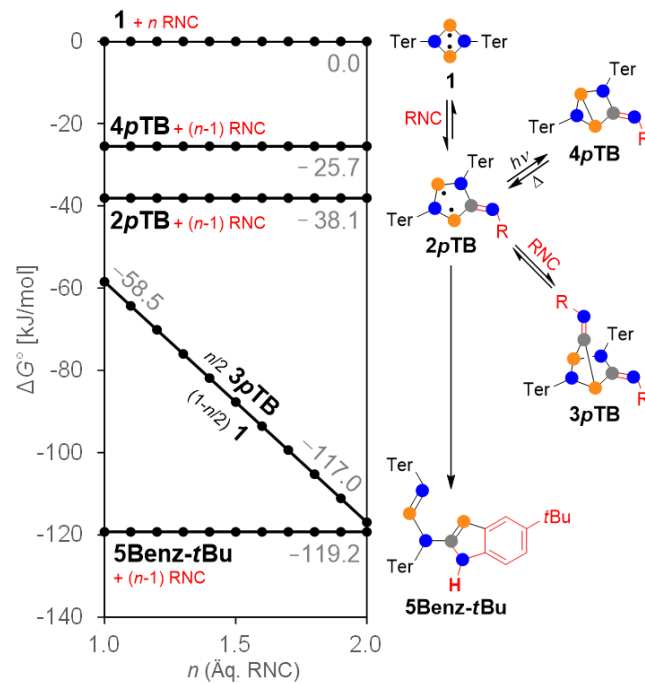
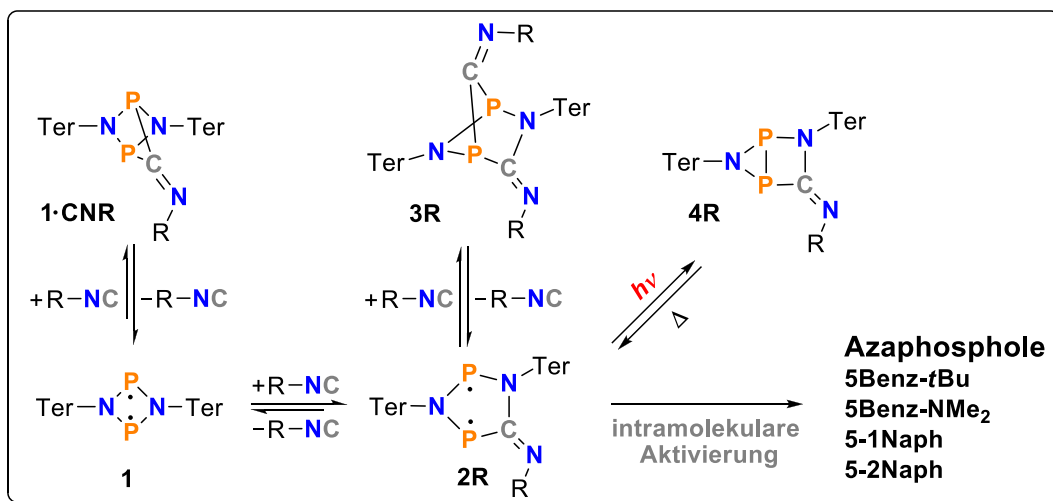


Abbildung 12. Freie molare Enthalpien für die Produkte und Intermediate der Reaktion von **1** mit n Äq. RNC ($R = pTB$) auf DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE-D3/def2-TZVP-Niveau ($c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$).^[54]

Basierend auf den vorangegangenen Untersuchungen und quantenchemischen Rechnungen konnte das Verhalten des untersuchten Systems am Beispiel des pTB -substituierten Isonitrils vollständig aufgeklärt werden. Das Reaktionsschema zur Bildung der Azaphosphole **5R** nach intramolekularer Aktivierung der fünfgliedrigen Biradikaloide **2R** ausgehend von **1** ist inklusive aller beobachtbaren Intermediate (**1•CNR** und **3R**) sowie aller durchführbaren Unterdrückungsreaktionen (zu **3R** bzw. **4R**) in Schema 8 dargestellt.^[54]



Schema 8. Bildung der Azaphosphole **5** ausgehend von Biradikaloid **1** und einem Äq. RNC inklusive aller auftretenden Intermediate und durchführbaren Unterdrückungsreaktionen.^[54]

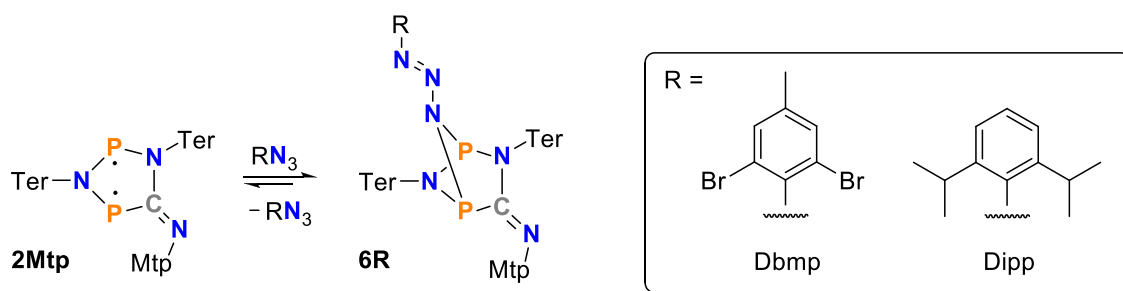
3.2 Intermolekulare Reaktionen von Biradikaloiden – Aktivierung kleiner Moleküle

Eine Reihe an kleinen Molekülen konnte bereits durch vier- und fünfgliedrige Biradikaloiden aktiviert und die Reaktionsprodukte isoliert werden.^[2–8,44,45,83] So wurde z. B. bereits das viergliedrige Biradikaloid **1** mit verschiedenen Aziden (z. B. Mes-N₃) umgesetzt, was zur Bildung von Staudinger-artigen Reaktionsprodukten führte.^[7] Die Umsetzung kovalenter Azide mit fünfgliedrigen Biradikaloiden zur Synthese neuartiger Aktivierungsprodukte und Struktur motive stand bisher allerdings noch aus und wurde im Rahmen dieser Arbeit bewerkstelligt. Für diese Untersuchungen war es erforderlich, Systeme zu wählen, die in ihrer Funktion als aktivierende Spezies keine Selbstaktivierung durchführen, sondern als Edukt in Lösung stabil sind. Hierfür wurde auf das im Abschnitt 3.1.1 bereits beschriebene Biradikaloid **2Mtp** zurückgegriffen. Wie bereits erwähnt, verhindern die Methylgruppen in 2- und 6-Position am Phenylring des Isonitril-Substituenten eine interne Molekülaktivierung und sorgen dafür, dass **2Mtp** in Lösung stabil bleibt und für Folgeexperimente genutzt werden kann.^[54]

3.2.1 Aktivierung von Aziden und Isolation Staudinger-artiger Intermediate und Reaktionsprodukte

Die Aktivierungsversuche wurden mit verschiedenen Aziden durchgeführt, wobei eine Umsetzung von **2Mtp** mit jeweils einem Äquivalent an TMS-N₃ oder 1-Azidoadamantan nicht die gewünschten Reaktionsprodukte hervorbrachte. Im Falle des TMS-N₃ konnte selbst unter erhöhter Temperatur (80 °C) nach mehreren Tagen keinerlei Reaktion beobachtet werden. Die Aktivierung von 1-Azidoadamantan erfolgte unter erhöhten Temperaturen (80 °C) sehr langsam und zudem unselektiv. Eine Reihe an Reaktions- oder Zersetzungsprodukten konnten beobachtet, jedoch nicht näher identifiziert werden. Anschließend wurde die Reaktivität von **2Mtp** gegenüber Phenyl-substituierten Aziden untersucht. Verwendet wurden hierfür Dbmp-N₃ sowie Dipp-N₃ (Schema 9), die sich in ihren elektronischen Eigenschaften erheblich unterscheiden. Bei der Reaktion von **2Mtp** mit jeweils einem Äquivalent an Dbmp-N₃ oder Dipp-N₃ in Benzol bei Raumtemperatur konnte in beiden Fällen bereits nach ca. 1 h Reaktionszeit eine Farbänderung von Dunkelblau nach Dunkelgrün beobachtet werden. Nach Entfernen des Benzols (ohne starkes Erwärmen) und Zugabe von *n*-Hexan konnte aus der Reaktionsmischung ein bisher unbekanntes Aktivierungsprodukt in Form von kleinen, farblosen Kristallen isoliert

werden. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse ergab, dass es sich dabei um Aktivierungsprodukte des Typs **6Dbmp** ($\eta = 53\%$) bzw. **6Dipp** ($\eta = 40\%$) handelt (Schema 9).^[84]



Schema 9. Reaktion von **2Mtp** mit Aziden RN_3 und Bildung der Aktivierungsprodukte **6R**.^[84]

Zentrales Strukturmotiv dieser Aktivierungsprodukte ist die intakte Azid-Einheit, die über das γ -Stickstoffatom den fünfgliedrigen Heterocyclus des vormaligen Biradikaloids **2Mtp** durch Bindungen zu den zwei P-Atomen überbrückt. Die Molekülstrukturen von **6Dbmp** und **6Dipp** im Einkristall sind in Abbildung 13 dargestellt. Aufgrund der niedrigen Qualität des Datensatzes von **6Dipp**, werden Bindungslängen und weitere Parameter im Folgenden nur für **6Dbmp** diskutiert. Der Datensatz von **6Dipp** konnte nichtsdestotrotz für den Strukturbeweis verwendet werden.^[84]

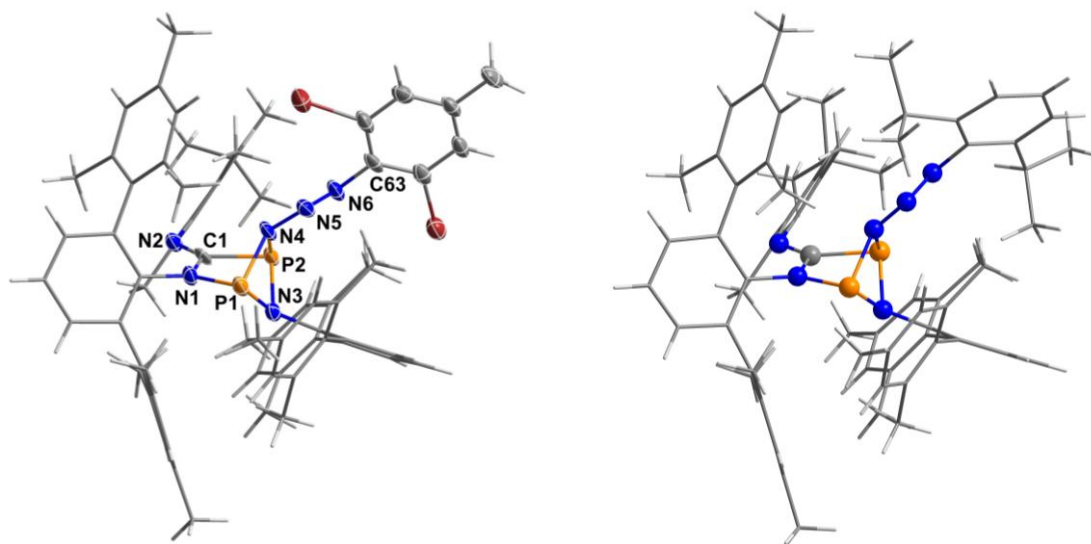


Abbildung 13. Molekülstrukturen von **6Dbmp** (links, ORTEP-Darstellung) und **6Dipp** (rechts, Kugel-Stab-Darstellung) im Einkristall. Thermische Ellipsoide für **6Dbmp** entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123 K. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von **6Dbmp**: N2–C1 1.252(6), N1–C1 1.417(6), P1–N1 1.716(4), P1–N3 1.775(5), P1–N4 1.804(4), P2–N4 1.796(5), P2–N3 1.778(4), N4–N5 1.346(5), N5–N6 1.275(5), P1...P2 2.561(2); N1–P1–N4 90.0(2), N1–P1–N3 92.5(2), N1–P1–N3 92.5(2), P2–N4–P1 90.7(2), N6–N5–N4 –112.5(4), N5–N6–C63 113.1(4); P1–N1–C1–P2 4.2(4), P1–N4–P2–N3 –26.5(2), C1–N1–P1–N4 38.9(4), N4–N5–N6–C63 174.7(4).^[84]

Das Aktivierungsprodukt **6Dbmp** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (triklin) mit zwei Molekülen pro Elementarzelle.^[84] Es können keine intermolekularen Wechselwirkungen beobachtet werden, jedoch treten schwache intramolekulare Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Br-Atomen und den π -C_{Aren}-Systemen der Ter-Substituenten auf ($d(\text{Br}\cdots\text{C}_{\text{Aren}}) = 3.5 - 4.0 \text{ \AA}$; vgl. $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{C}-\text{Br}) = 3.63 \text{ \AA}$).^[85] Die P1–N1–C1–P2-Einheit in **6Dbmp** bleibt nahezu planar ($\sphericalangle(\text{P1}-\text{N1}-\text{C1}-\text{P2}) = 4.2(4)^\circ$), während durch die Bildung von zwei neuen P–N_{Azid}-Bindungen die Planarität des fünfgliedrigen Ringsystems von **2Mtp** aufgehoben wird und zur Bildung eines [2.1.1] bicyclischen Ringsystems in **6Dbmp** führt.^[54] Die neu gebildeten P–N_{Azid}-Bindungen sind hierbei relativ lang (1.796(5) Å und 1.804(4) Å, vgl. $d(\text{P1}-\text{N1}) = 1.716(4) \text{ \AA}$), was auf einen schwachen Bindungscharakter hindeutet. Die N₃-Einheit in **6Dbmp** besitzt einen relativ kleinen N–N–N-Winkel (112.5(4)°) und ist räumlich in *trans*-Konfiguration angeordnet ($\sphericalangle(\text{N4}-\text{N5}-\text{N6}-\text{C63}) = 174.7^\circ$). Der N–N–N-Winkel beträgt in organischen Aziden zum Vergleich meist 160° bis 180°. ^[86–90] Die N–N-Bindungen der N₃-Einheit weisen unterschiedliche Eigenschaften auf. Die N4–N5-Bindung ist mit 1.346(5) Å deutlich länger als die Summe der Kovalenzradien für eine N=N-Doppelbindung ($\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{N}=\text{N}) = 1.20 \text{ \AA}$), während die N5–N6-Bindung mit einer Länge von 1.275(5) Å näher an diesem Wert liegt.^[55] Beide N–N-Bindungen sind jedoch deutlich kürzer als typische N–N-Einfachbindungen ($\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{N}-\text{N}) = 1.42 \text{ \AA}$).^[55] Auf Basis dieser Ergebnisse kann das zentrale Strukturmotiv von **6Dbmp** als ein zweifach P-substituiertes Amino-Diazen der Struktur (R'P)₂N–N=N–R (mit R = Dbmp und R' als cyclischem Biradikal-Fragment) aufgefasst werden.^[84]

Kristalle der Aktivierungsprodukte **6Dbmp** und **6Dipp** sind bis zu ca. 120 °C stabil, oberhalb dieser Temperaturen erfolgt Zersetzung unter N₂-Freisetzung.^[84] Im Gegensatz dazu sind **6Dbmp** und **6Dipp** in Lösung nicht stabil und reagieren bei RT unter Abspaltung des jeweiligen Azids größtenteils zurück zum Edukt **2Mtp** (Abbildung 14, rechts unten). Diese Zersetzungsreaktion kann bei tiefen Temperaturen unterdrückt werden, so können die Aktivierungsprodukte in Lösung bei –40 °C spektroskopisch charakterisiert werden. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei –40 °C in THF-*d*₈ sind für **6Dbmp** zwei breite Singulets bei chemischen Verschiebungen von 184.5 ppm (NPC) und 214.8 ppm (NPN) zu beobachten (Abbildung 14, rechts oben). Für **6Dipp** können die Signale analog bei ähnlichen Verschiebungen von 179.9 ppm (NPC) und 216.1 ppm (NPN) identifiziert werden.^[84] Aufgrund der Zersetzung der Aktivierungsprodukte **6R** in Lösung bei RT müssen diese bei der Synthese relativ zügig zum Zeitpunkt maximaler Konzentration in Form von Kristallen aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden, was zum Erhalt von Einkristallen minderer Qualität führt.

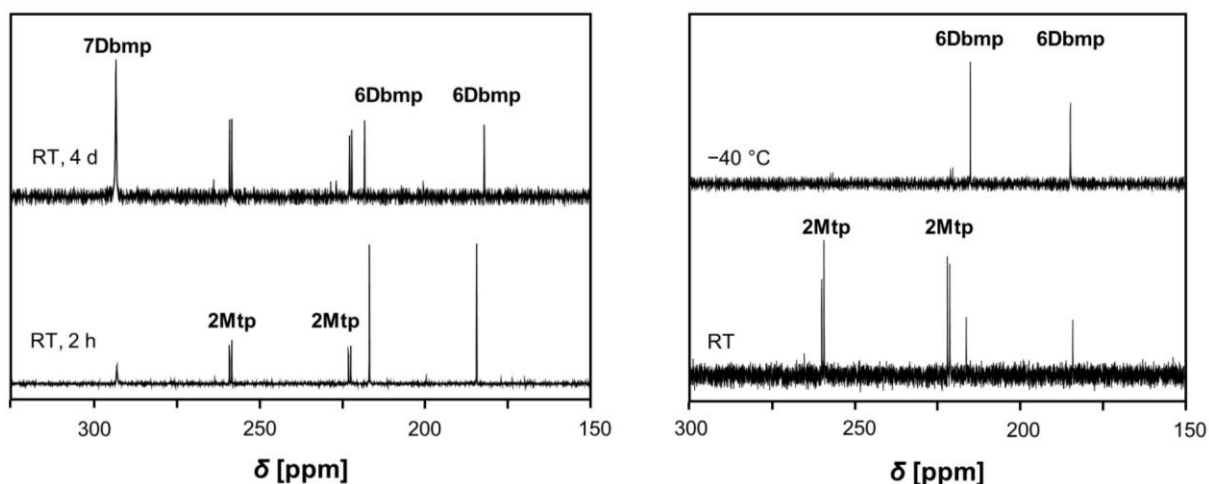
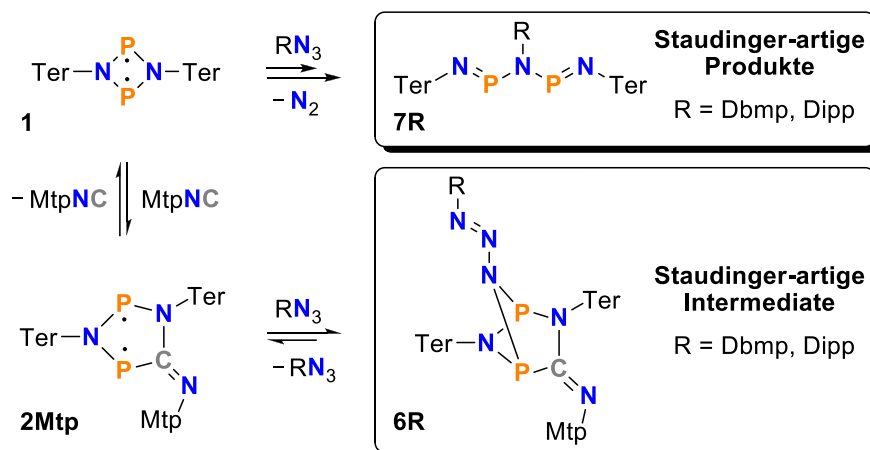


Abbildung 14. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktion von **2Mtp** mit Dbmp-N_3 (links) nach 2 h Reaktionszeit (links unten) und 4 d Reaktionszeit (links oben); sowie der isolierten Reinsubstanz **6Dbmp** in Lösung (THF-d_8) bei RT (rechts unten) und bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (rechts oben).^[84]

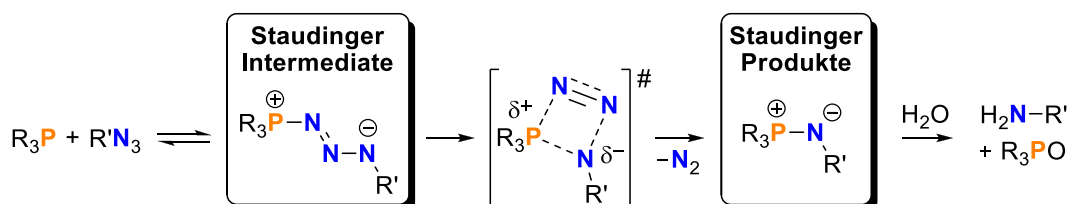
Der Reaktionsverlauf der Umsetzung von **2Mtp** mit den verschiedenen Aziden RN_3 kann dabei mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt werden, wobei deutlich wird, dass die Aktivierungsprodukte **6R** nach ca. 1-2 h Reaktionszeit zum Zeitpunkt maximaler Konzentration aus dem Gemisch isoliert werden müssen (s. Abbildung 14, links unten). Wird die Reaktion fortgesetzt, tritt die zunehmende Zersetzung von **6R** in Lösung ein. Hierbei konnte sowohl eine erhöhte Konzentration an **2Mtp**, als auch die fortschreitende Bildung der finalen Reaktionsprodukte **7R** beobachtet werden (s. Abbildung 14, links oben). Die Reaktion geht dabei mit der Eliminierung des Isonitrils aus **2Mtp** (nachweisbar mittels IR-Spektroskopie) und der Bildung des viergliedrigen Biradikaloids **1** als weiterem Zwischenprodukt einher.^[84] Die Verbindungsklasse der Triazadiphosphapentadiene **7R**, welche auch als Staudinger-artige Produkte bezeichnet werden, war hierbei bereits literaturbekannt.^[7] Es gelang im Rahmen dieser Arbeit, die bisher nicht näher untersuchten Vertreter **7Dbmp** und **7Dipp** zu isolieren.^[84] Die Produkte **7R** zeigen Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 293.8 ppm (**7Dbmp**; Abbildung 14, links oben) und 297.4 ppm (**7Dipp**), was in guter Übereinstimmung mit den Eigenschaften bereits bekannter Vertreter ist (vgl. 296.0 ppm für **7Mes**).^[7] Alle untersuchten Reaktionspfade dieses Systems sind in Schema 10 zusammengefasst.^[84]

Basierend auf dem untersuchten Reaktionsverhalten können die Aktivierungsprodukte **6R** auch als Staudinger-artige Intermediate aufgefasst werden, welche in Lösung instabil sind und unter N_2 -Eliminierung zu den Staudinger-artigen Reaktionsprodukten **7R** abreagieren.



Schema 10. Reaktionen von Biradikaloide **1** und **2Mtp** mit kovalenten Aziden RN_3 , die zur Bildung der Aktivierungsprodukte **6R** (Intermediate) und **7R** (finale Reaktionsprodukte) führen.^[84]

Im Vergleich dazu werden klassische Staudinger-Intermediate üblicherweise durch Reaktion eines Azids mit einer P(III)-Einheit gebildet und reagieren über einen viergliedrigen PNNN-Cyclus als Übergangszustand zu Staudinger-Produkten bzw. Azayliden ab.^[91–99] Die Bildung der klassischen Staudinger-Produkte geht dabei mit einer Abspaltung von molekularem Stickstoff und einer Zwei-Elektronen-Oxidation von P(III) zu P(V) einher (Schema 11). Die Hydrolyse klassischer Staudinger Produkte führt anschließend zur Bildung von Aminen.^[91–99]



Schema 11. Mechanistischer Ablauf einer klassischen Staudinger-Reaktion. Der Übergangszustand ist mit # gekennzeichnet.^[91–99]

Die in dieser Arbeit synthetisierten Staudinger-artigen Intermediate **6R** hingegen stellen eine neue Verbindungskategorie dar, bei der das Azid kovalent an zwei P-Atome gleichzeitig gebunden ist. Die Folgereaktion zu den Staudinger-artigen Produkten **7R** unter N_2 -Eliminierung geht dabei ebenfalls mit einer netto Zwei-Elektronen-Oxidation einher, jedoch werden in diesem Fall zwei P-Atome jeweils von der Oxidationsstufe +II (in **2Mtp**) zu +III (in **7R**) oxidiert. Die Staudinger-artigen Produkte **7R** können anschließend ebenfalls zu Aminen hydrolysiert werden, was jedoch nicht im Fokus dieser Arbeit stand.^[7,84]

3.2.2 Mechanismus der Isonitril-Insertion und Azid-Addition

Das im vorangegangenen Kapitel untersuchte System und die Bildung der Staudinger-artigen Intermediate **6R** bzw. Produkte **7R** wurde außerdem mithilfe quantenchemischer Rechnungen genauer untersucht. In Abbildung 15 (links) sind die freien molaren Enthalpien für das Dbmp-System auf DLPNO-CCSD(T)^[56–59]/def2-TZVP^[60–62]-Niveau dargestellt (Optimierungen auf PBE-D3^[63–67]/def2-TZVP-Niveau).^[84] Dabei wird deutlich, dass die Bildung des Aktivierungsproduktes **6Dbmp** ausgehend von **2Mtp** und Dbmp-N₃ leicht exergonisch erfolgt ($\Delta_R G^\circ = -33.5 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[84] Die Reaktion von **2Mtp** zu **1** unter Eliminierung des Isonitrils ist hingegen ein endergonischer Prozess ($\Delta_R G^\circ = 43.2 \text{ kJ mol}^{-1}$), was in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Systemen ist.^[3,9] Das Staudinger-artige Produkt **7Dbmp** bildet abschließend die thermodynamische Senke des Systems, da die Bildung unter Freisetzung von molekularem Stickstoff stark begünstigt ist ($\Delta_R G^\circ = -302.9 \text{ kJ mol}^{-1}$). Nach der Freisetzung von N₂ ist diese Reaktion außerdem irreversibel, eine Rückreaktion erfolgt nicht.^[84]

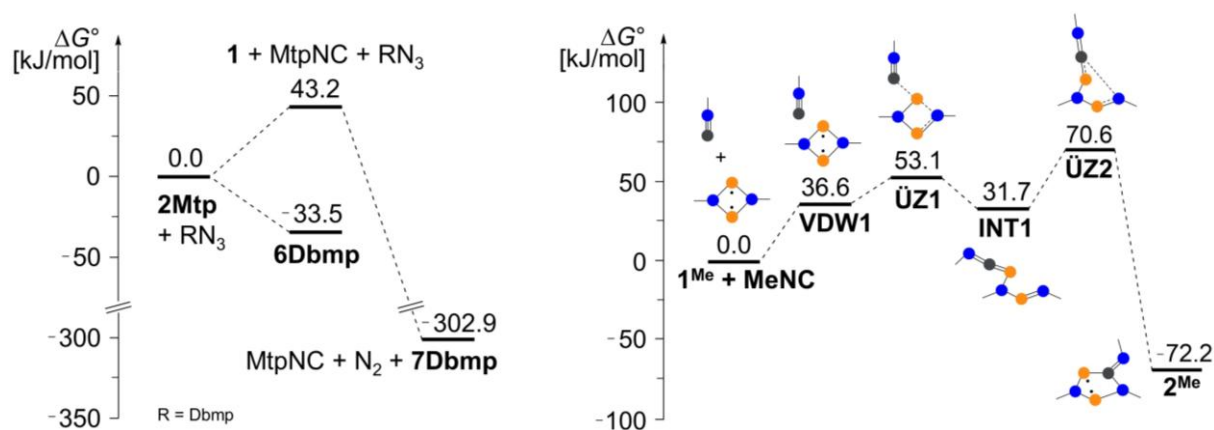


Abbildung 15. Freie molare Enthalpien für die Reaktion von **2Mtp** mit Dbmp-N₃ (links) und berechneter Reaktionsmechanismus für die Bildung von **2^{Me}** ausgehend von **1^{Me}** und Me-NC (rechts) auf DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE-D3/def2-TZVP-Niveau ($c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$).^[84]

In Abbildung 15 (rechts) ist außerdem der bevorzugte Mechanismus für den Reaktionsschritt der Isonitril-Insertion dargestellt. Für die Berechnung wurde ein Modellsystem verwendet, bei dem alle Substituenten durch Methylgruppen ersetzt wurden. Die Berechnungen erfolgten unter Verwendung des NEB-Algorithmus.^[100–105] Bei einem seitlichen Angriff des Me-NC an **1^{Me}** ausgehend vom Van-der-Waals-Komplex **VDW1** erfolgt die Bildung des fünfgliedrigen Biradikaloids **2^{Me}** über das offenkettige Intermediat **INT1** und die Übergangszustände **ÜZ1** und **ÜZ2** mit vergleichsweise geringen Aktivierungsbarrieren. Dies ist deutlich stärker begünstigt, als ein Angriff des Me-NC von oben an **1^{Me}** mit anschließender Umlagerung zu **2^{Me}**.^[3,84] Dies

stimmt gut mit den experimentellen Beobachtungen (wie in Abbildung 11 und Schema 8 zu sehen) überein. Die Überbrückungsprodukte vom Typ **1•CNR**, welche durch einen Angriff des Isonitrils von oben an das viergliedrige Biradikaloid gebildet werden können, sind zwar im Gleichgewicht beobachtbar und bei tiefen Temperaturen spektroskopisch nachweisbar (Abbildung 11, Schema 8),^[54] aufgrund der hohen Aktivierungsbarrieren erfolgt jedoch keine weitere Umlagerung von **1•CNR** zu den fünfgliedrigen Biradikaloiden vom Typ **2**.^[3,84]

Für die Bildung der Staudinger-artigen Produkte **7R** läuft der dargestellte bevorzugte Mechanismus für die Isonitril-Insertion (Abbildung 15, rechts) entsprechend in entgegengesetzter Richtung ab.^[84] Der relativ hohe Wert der berechneten Aktivierungsbarriere $2^{\text{Me}} \rightarrow \ddot{\text{U}}\text{Z2}$ (ca. 140 kJ mol⁻¹) ist dabei auf den Einfluss der Methyl-Gruppen des verwendeten Modellsystems zurückzuführen. Experimentell ist bekannt, dass die Isonitril-Insertion mit sterisch anspruchsvolleren Resten am Biradikaloid-Ringsystem (z. B. Terphenyl in Verbindung **1**) entsprechend einer GGW-Reaktion reversibel ist.^[2-6,8] Der Mechanismus für die Bildung von **7R** wurde in dieser Arbeit nicht näher betrachtet, da hierzu bereits umfangreiche Untersuchungen durchgeführt wurden.^[7]

Anschließend wurde die Bildung der Aktivierungsprodukte **6R** ausgehend von **2R** untersucht. Dies erfolgte ebenfalls an einem Modellsystem, bei dem alle Substituenten durch Methylgruppen ersetzt wurden. Unter Einbeziehung der Ter- und Dbmp-Substituenten konnte die potenzielle Energie-Hyperfläche aufgrund ihres sehr flachen Charakters nicht ordnungsgemäß untersucht und dementsprechend keine Intermediate oder Übergangszustände lokalisiert werden. Für das Modellsystem lässt sich jedoch ein Mechanismus berechnen (Abbildung 16, links), bei dem das Me-N₃ ausgehend vom Van-der-Waals-Komplex **VDW2** von oben an das fünfgliedrige Biradikaloid 2^{Me} angreift. Nach Durchlaufen des $\ddot{\text{U}}\text{Z3}$ wurde das Intermediat **INT2** lokalisiert, bei dem nur eine der P-N_{Azid}-Bindungen ausgebildet ist. Die Bildung des Additionsproduktes 6^{Me} erfolgt anschließend über $\ddot{\text{U}}\text{Z4}$.^[84] Auf PBE-D3/def2-TZVP-Niveau kann $\ddot{\text{U}}\text{Z4}$ optimiert und mittels Frequenzanalyse als Übergangszustand charakterisiert werden und liegt energetisch ca. 20 kJ mol⁻¹ höher als **INT2**.^[84] Auf DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP-Niveau (Single-Point-Rechnung) ist $\ddot{\text{U}}\text{Z4}$ jedoch um ca. 10 kJ mol⁻¹ gegenüber **INT2** begünstigt.^[84] Dies deutet möglicherweise auf einen konzertiert asynchron ablaufenden Mechanismus für die Addition des Azids an **2R** ohne weitere Intermediate nach Durchlaufen des Übergangszustandes $\ddot{\text{U}}\text{Z3}$ hin.

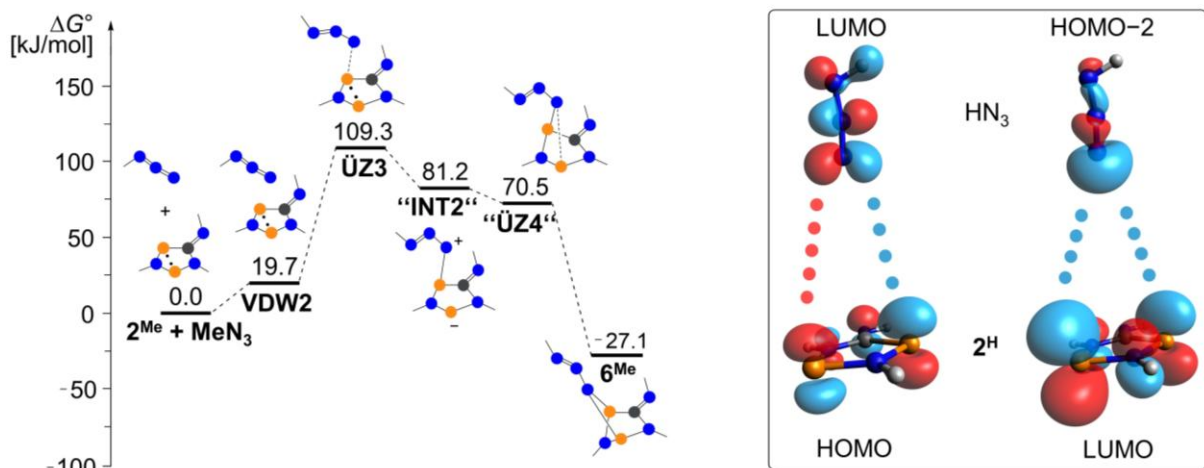


Abbildung 16. Berechneter Reaktionsmechanismus für die Bildung von 6^{Me} ausgehend von 2^{Me} und Me-N_3 auf DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE-D3/def2-TZVP-Niveau ($c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$), wobei „INT2“ und „ÜZ4“ nur auf PBE-D3/def2-TZVP-Niveau ordnungsgemäß charakterisiert werden können (links) und schematische Darstellung der HOMO-LUMO-Wechselwirkungen (rechts) von 2^{H} mit HN_3 (in C_s -Symmetrie).^[84]

Die Symmetrie der höchsten „besetzten“ und der niedrigsten „unbesetzten“ Molekülorbitale (HOMO bzw. LUMO) und die daraus ableitbaren Wechselwirkungen deuten ebenso möglicherweise auf einen konzertiert (asynchron) ablaufenden Reaktionsmechanismus hin. Dies ist schematisch in Abbildung 16 (rechts) am Beispiel des Modellsystems $2^{\text{H}} / \text{HN}_3$ dargestellt.^[84]

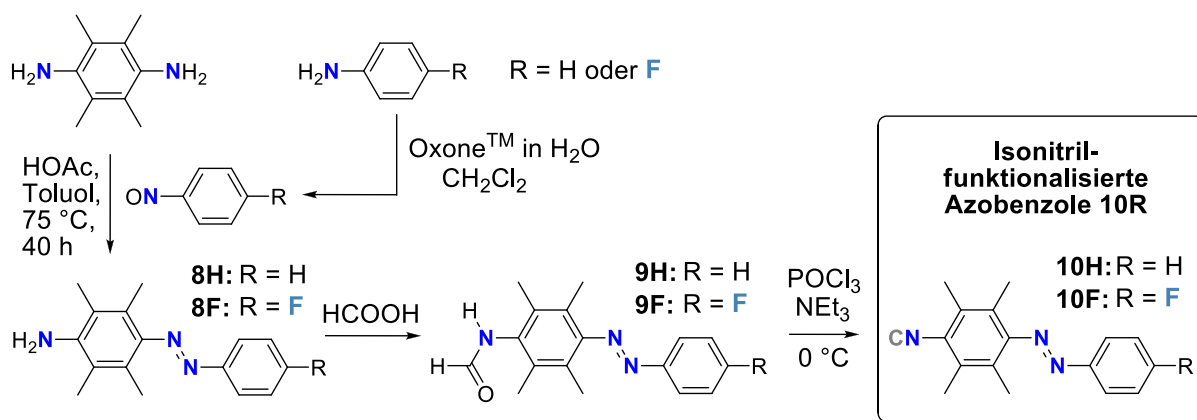
3.3 Biradikaloide als Bausteine für mehrfach photoschaltbare Systeme

Neben den Untersuchungen zur Aktivierungschemie wurde außerdem die Anwendbarkeit der P-zentrierten Biradikaloide auf dem Gebiet der molekularen Photoschalter untersucht. Wie in den Abschnitten 2.3 und 3.1.1 bereits erläutert, konnte in der Vergangenheit die Anwendung stabiler Heterocyclopentan-1,3-diyle als molekulare Photoschalter demonstriert werden. Die Systeme **2Dmp/4Dmp** bzw. **2Mtp/4Mtp** wurden hierbei detailliert untersucht.^[3,4,9,54] Da in diesen Systemen mit dem Biradikaloid-Fragment bisher nur eine photoschaltbare Einheit adressiert werden konnte, galt es nun, eine weitere photoschaltbare Gruppe einzuführen. Die gewünschten mehrfach photoschaltbaren Systeme sollten anschließend bezüglich ihres Schaltverhaltens genau untersucht werden, um ein generelles Verständnis der Wirkungsweise solcher Verbindungsklassen zu entwickeln.

3.3.1 Synthese mehrfach photoschaltbarer Systeme

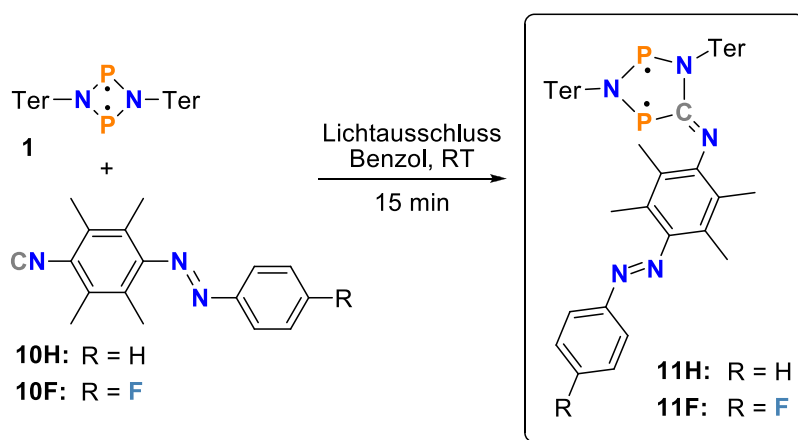
Als zweite photoschaltbare Gruppe für die Synthese mehrfach schaltbarer Systeme wurde auf Diazo-Verbindungen zurückgegriffen. Diese wurden bereits intensiv untersucht und können nach neuesten Erkenntnissen bei entsprechender Wahl der Substituenten auch durch Licht aus dem sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums zwischen der *E*- und der *Z*-Form geschaltet werden. Beispielsweise können mehrfach fluorierte Azobenzole unter Bestrahlung mit grünem Licht ($\lambda > 500$ nm) von der *E*- in die *Z*-Form und unter Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda > 470$ nm) von der *Z*- in die *E*-Form überführt werden. So führt der äußere Einfluss der Bestrahlung selektiv zur Bildung der verschiedenen Stereoisomere.^[53,106–108] Für die Synthese des gewünschten Doppelschalters wurden zunächst geeignete Azobenzole **10R** hergestellt. Diese wurden an einem der Phenyl-Substituenten mit einer Isonitril-Einheit funktionalisiert, um die Insertion in das Heterocyclobutan-1,3-diyl **1** bewerkstelligen zu können und auf diesem Wege die gewünschten fünfgliedrigen Biradikaloide herzustellen. In 2- und 6-Position zur Isonitril-Einheit wurde auf die Anwesenheit von Me-Gruppen geachtet, damit an diesen Positionen keine Selbstaktivierung durch Angriff des radikalischen Phosphors stattfinden kann (s. Abschnitt 3.1).^[54] Am zweiten Phenylring der Azobenzole wurde in einem Fall auf weitere Substituenten verzichtet (**10H**) und im zweiten Fall ein Fluor-Substituent in *para*-Position als NMR-Sonde eingeführt (**10F**).

Die Synthese der Azobenzole **8R** bis **10R** erfolgte mit Gesamtausbeuten von 10 % (**10H**) bzw. 11 % (**10F**) und ist in Schema 12 dargestellt.^[109]



Schema 12. Syntheseroute der funktionalisierten Azobenzole **8R** bis **10R**.^[109]

Die synthetisierten Azobenzole **10R** konnten anschließend für die Insertionsreaktionen in das viergliedrige Biradikaloid **1** verwendet werden. Eine Umsetzung in Benzol im Verhältnis 1:1 führte bereits nach wenigen Minuten zur Bildung der gewünschten fünfgliedrigen Biradikaloid-Systeme **11R**. Dies geht mit einer Farbänderung von Rot (Farbe der Edukte) zu einem intensiven Dunkelblau (Farbe von **11R**) einher. Die Insertionsreaktionen müssen bereits unter Lichtausschluss durchgeführt werden, um photo-induzierte Schaltprozesse zu vermeiden. Die potenziellen Doppelschalter können mittels dieser Reaktion (Schema 13) in sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden (**11H**: 90 % und **11F**: 92 %) und sind darüber hinaus mit Schmelzpunkten von 203 °C (**11H**) bzw. 200 °C (**11F**) relativ temperaturbeständig.^[109]



Schema 13. Synthese der potenziellen Doppelschalter **11H** und **11F** ausgehend von **10R** und **1**.^[109]

Die Struktur der potenziellen Doppelschalter **11H** und **11F** im Festkörper konnte außerdem mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse genauer untersucht werden. **11H** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ (monoklin) mit vier Molekülen pro Elementarzelle. **11F** kristallisiert ebenfalls mit vier Molekülen pro Elementarzelle, jedoch in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Molekülstrukturen im Einkristall sind in Abbildung 17 dargestellt.^[109]

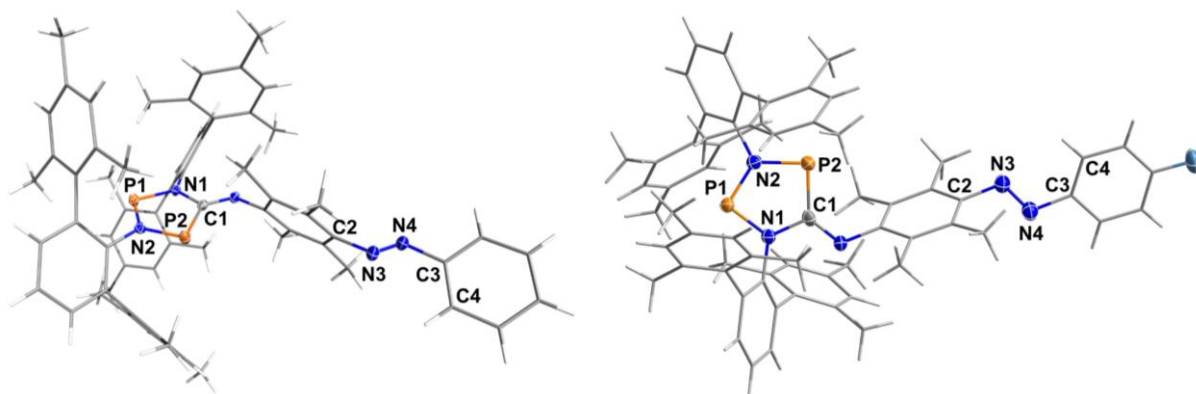


Abbildung 17. Molekülstrukturen (ORTEP-Darstellung) von **11H** (links) und **11F** (rechts) im Einkristall. Thermische Ellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit bei 123 K. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) von **11H**: P1...P2 2.9418(7), P1–N1 1.675(2), P1–N2 1.653(2), P2–N2 1.724(1), P2–C1 1.790(2), C1–N1 1.428(2), N3–N4 1.251(3); N2–P1–N1–C1 –0.5(1), C2–N3–N4–C3 –175.4(2), N3–N4–C3–C4 36.8(3); **11F**: P1...P2 2.945(2), P1–N1 1.678(3), P1–N2 1.642(4), P2–N2 1.737(3), P2–C1 1.773(3), C1–N1 1.441(5), N3–N4 1.258(4); N2–P1–N1–C1 0.8(3), C2–N3–N4–C3 174.7(3), N3–N4–C3–C4 –34.4(6).^[109]

Die fünfgliedrigen Ringsysteme in **11R** weisen eindeutig die Strukturmerkmale eines Biradikaloids auf. Der P...P-Abstand ist mit $d(\text{P1}\cdots\text{P2}) = 2.9418(7)$ Å für **11H** und $d(\text{P1}\cdots\text{P2}) = 2.945(2)$ Å für **11F** deutlich größer als die Summe der Kovalenzradien für eine P–P-Einfachbindung ($\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{P}–\text{P}) = 2.22$ Å).^[55] Für das Vorliegen einer Hausan-artigen Struktur mit einer P–P-Einfachbindung wäre eine deutlich kürzere P–P-Bindungslänge zu erwarten (ber.: 2.22 Å).^[9,55] Das fünfgliedrige Ringsystem ist zudem nahezu planar, wie an den N2–P1–N1–C1-Diederwinkeln zu erkennen ist (**11H**: $-0.5(1)^\circ$, **11F**: $0.8(3)^\circ$). Darüber hinaus sind die P–N-Bindungen als weiteres Strukturmerkmal deutlich verkürzt (**11H**: $d(\text{P1}–\text{N2}) = 1.653(2)$, $d(\text{P2}–\text{N2}) = 1.724(1)$; **11F**: $d(\text{P1}–\text{N2}) = 1.642(4)$, $d(\text{P2}–\text{N2}) = 1.737(3)$ Å).^[109] Dies spricht für stark polarisierte P–N-Bindungen mit partiellem Doppelbindungscharakter ($\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{P}–\text{N}) = 1.82$ Å und $\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{P}=\text{N}) = 1.62$ Å).^[55] Im Gegensatz dazu sind die N=N-Doppelbindungen der Diazen-Einheiten etwas länger (**11H**: $d(\text{N3}–\text{N4}) = 1.251(3)$ Å, **11F**: $d(\text{N3}–\text{N4}) = 1.258(4)$ Å) als die entsprechende Summe der Kovalenzradien ($\Sigma r_{\text{kov.}}(\text{N}=\text{N}) = 1.20$ Å),^[55] was jedoch auch bereits in den modifizierten Azobenzolen der Fall ist (z. B. 1.255 Å für **10H**).^[109]

Von Bedeutung ist außerdem die Betrachtung der Stereoisomerie an der Azobenzol-Einheit im Molekül. Die C2–N3–N4–C3-Diederwinkel (**11H**: $-175.4(2)^\circ$, **11F**: $174.7(3)^\circ$) zeigen eindeutig, dass in den untersuchten Kristallen der potenziellen Doppelschalter nur das *E*-Isomer vorliegt.^[109] Generell führt die in Schema 13 dargestellte Syntheseroute (unter Lichtausschluss) selektiv zur Bildung der Biradikaloid-Spezies, die ausschließlich mit den *E*-Isomeren der Azobenzole verknüpft ist. Dies ist auch in guter Übereinstimmung mit den NMR-Daten in Lösung (s. Abschnitt 3.3.2).^[109] Die auf diesem Wege hergestellten potenziellen Doppelschalter (Abbildung 17) werden im Folgenden als ***E*-11R-B** bezeichnet, wobei R die Substituenten an der Azobenzol-Einheit charakterisiert (H bzw. F). Das *E*- oder *Z*-Präfix zeigt in der folgenden Betrachtung, welche Konfiguration die Azobenzol-Einheit in **11R** besitzt, während B- bzw. H-Suffixe angeben, ob in **11R** die Biradikaloid- oder Hausan-Konstitution vorliegt.

3.3.2 Untersuchungen des Schaltverhaltens

Eine Reihe UV/Vis- bzw. NMR-spektroskopischer Messungen wurde durchgeführt, um das Schaltverhalten der potenziellen Doppelschalter aufzuklären. Aufgrund der Fülle an durchgeführten Messungen wird im Folgenden nur auf die wichtigsten Experimente eingegangen. Für die Untersuchungen zum Schaltverhalten wurde zunächst das H-substituierte System **11H** in Lösung betrachtet. Die Stammverbindung ***E*-11H-B** (wie in Abbildung 17 dargestellt) zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum unter Lichtausschluss zwei Dublett-Signale bei chemischen Verschiebungen von 221.0 ppm (*NPC*) und 257.0 ppm (*NPN*) mit einer Kopplungskonstante von $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 127 \text{ Hz}$.^[109] Ähnliche Werte sind bereits für die monoschaltbaren Verbindungen (z. B. das Dmp-Analogon, s. Abschnitt 2.2 und 2.3) bekannt.^[4,5,9] Das Schaltverhalten verhält sich ebenfalls ähnlich und die Bestrahlung einer Lösung von ***E*-11H-B** mit rotem Licht ($\lambda = 638 \text{ nm}$) im NMR-Spektrometer unter Nutzung eines bereits etablierten Versuchsaufbaus^[9,82] führt zur Bildung der korrespondierenden Hausan-Spezies ***E*-11H-H** ($\delta(^{31}\text{P}) = -129.8 \text{ ppm}$ (*NPC*), -66.2 ppm (*NPN*); $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 65 \text{ Hz}$). In diesem Fall ist, wie bei den monoschaltbaren Biradikaloiden auch, nur die Biradikaloid-Einheit im Schaltprozess aktiv und die entsprechende Konstitutionsänderung zu beobachten.^[4,5,9] Die thermische Rückreaktion unter Lichtausschluss führt wieder zur Bildung der Biradikaloid-Spezies ***E*-11H-B**.^[109] Das Schaltverhalten der Azobenzol-Einheit konnte mit der H-substituierten Spezies nicht hinreichend genau untersucht werden. ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektroskopie waren nicht geeignet, um den Schaltprozess vom *E*- zum *Z*-Isomer unter Bestrahlung mit grünem Licht ($\lambda = 520 \text{ nm}$) zu verfolgen, da die verschiedenen Stereoisomere

(*E/Z*) sich in ihrer elektronischen Situation nicht ausreichend genug unterscheiden, um als separate Signale in ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren sichtbar zu sein.^[109] Auch mittels UV/Vis-Spektroskopie konnte die *E/Z*-Isomerie nicht hinreichend genau untersucht werden, da sich die relativ breiten Absorptionsmaxima der *E*- und *Z*-Isomere stark überlagern und nicht getrennt voneinander aufgelöst werden können.^[109] Aus diesem Grund wurde anschließend das einfach fluoridierte System **11F** betrachtet. Auch für dieses System wurden zunächst UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Stammverbindung *E*-**11F-B** zeigt im UV/Vis-Spektrum unter Lichtausschluss drei stark verbreiterte Absorptionsmaxima, wobei das Maximum mit einer Wellenlänge von 644 nm (ber.: 633 nm) der Biradikaloid-Einheit zugeordnet werden kann.^[109] Die Bestrahlung von *E*-**11F-B** mit rotem Licht sollte also auch hier die Hausan-Bildung induzieren können.^[9] Die beiden weiteren Absorptionsmaxima können dem Azobenzol-Schalter zugeordnet werden und sind bei Wellenlängen von 490 nm (ber.: 519 nm) für den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang und bei 358 nm für den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zu finden.^[53,106–108] Hierbei wird deutlich, dass die Kombination des Azobenzol-Schalters mit der Biradikaloid-Einheit die Lage des Absorptionsmaximums des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs signifikant beeinflusst. Im vorliegenden konjugierten System erfährt die Lage des Absorptionsmaximums des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs bei 490 nm eine signifikante Rotverschiebung im Vergleich zum reinen Azobenzol **10F** ($\lambda_{n \rightarrow \pi^*} = 451 \text{ nm}$).^[109] Nichtsdestotrotz sollte auch für das fluoridierte System die Bestrahlung mit grünem Licht die *E*→*Z*-Isomerisierung an der Azobenzol-Einheit induzieren können.^[53,106–108] Das größte Problem der UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen stellt jedoch auch hier die starke Überlappung der Absorptionsmaxima des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs der *E*- und *Z*-Isomere dar. Die Bestrahlung einer Lösung von *E*-**11F-B** führt zwar zu signifikanten Änderungen bezüglich der Intensität und Lage der Signale, jedoch können die charakteristischen Absorptionsmaxima der *E*- und *Z*-Isomere nicht in erforderlichem Maße aufgelöst und hinreichend genau voneinander unterschieden werden.^[109] Deshalb wurde anschließend das Schaltverhalten des Doppelschalters NMR-spektroskopisch untersucht. Der Fluor-Substituent beeinflusst einerseits aufgrund der hohen Elektronegativität die elektronische Situation im gesamten Molekül erheblich, sodass die verschiedenen Schaltprodukte auch mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden können. Andererseits kann mit dem System **11F** zusätzlich ^{19}F -NMR-Spektroskopie als weitere Analysemethode durchgeführt werden, um die Schaltprodukte zu identifizieren. Alle nachgewiesenen Schaltprodukte, die sich durch die Biradikaloid/Hausan-Konstitution oder die *E/Z*-Stereoisomerie am Azobenzol charakterisieren lassen, sind in Abbildung 18 (links) abgebildet.^[109]

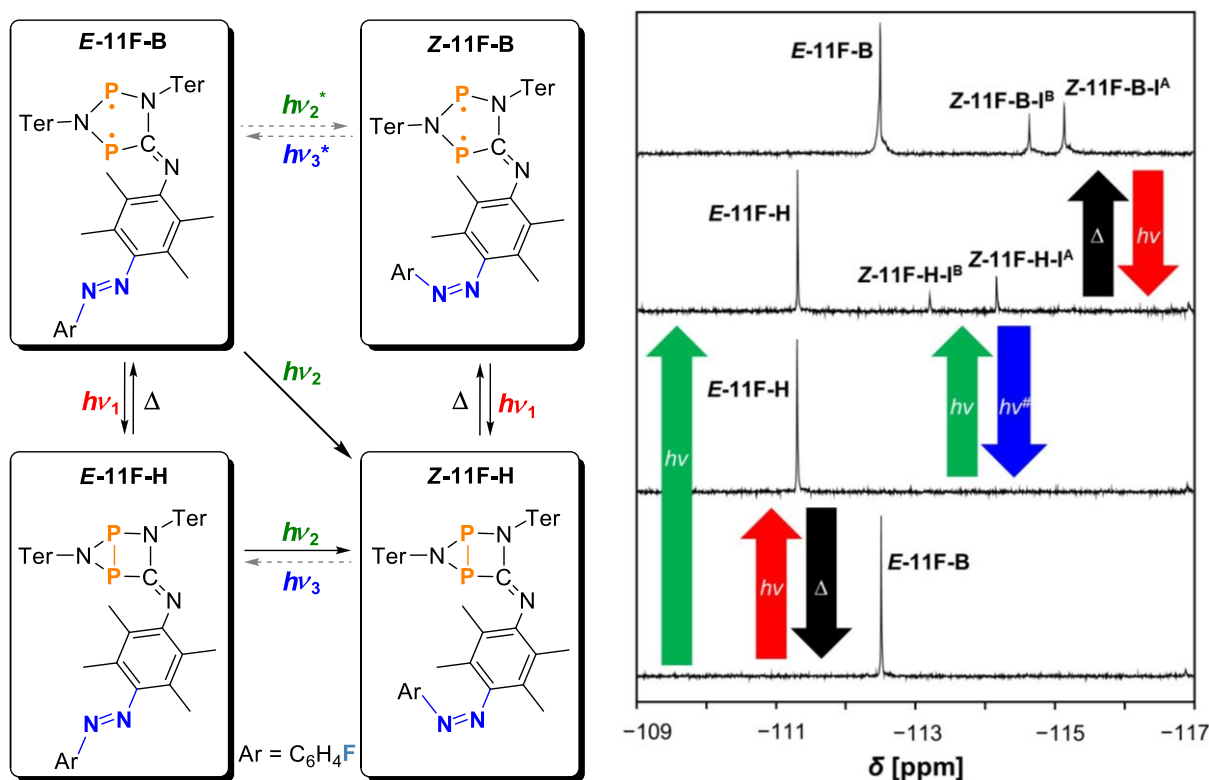


Abbildung 18. Schaltverhalten des Doppelschalters **11F** (links) unter Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlängen. * Reaktionen finden vermutlich statt, können jedoch spektroskopisch nicht verfolgt werden, da gleichzeitig die Bildung von Hausan-Spezies auftritt. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (rechts) von **E-11F-B** bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (in $\text{THF-}d_6$) unter Lichtausschluss (unten), nach Bestrahlung mit rotem Licht (Mitte unten), nach Bestrahlung mit grünem Licht (Mitte oben) und nach Erwärmen der Probe auf RT unter Lichtausschluss, sowie anschließender Kühlung auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (oben). # Die Rückreaktion von **Z-11F-H** zu **E-11F-H** unter Bestrahlung mit blauem Licht geht mit der Bildung eines stationären Zustandes einher, bei dem konstant erneut **Z-11F-H** gebildet wird. Das Spektrum (Mitte unten) zeigt kein Signal von **Z-11F-H**, da das Experiment mit einer frisch hergestellten, Isomeren-reinen Lösung von **E-11F-H** durchgeführt wurde. Für **Z-11F-H** und **Z-11F-B** sind je zwei Isomere sichtbar (**I^A** und **I^B**).^[109]

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen, um dynamische Effekte im System zu minimieren und die Schaltprodukte anhand schärferer Signale besser identifizieren zu können (Abbildung 18, rechts). Die Stammverbindung **E-11F-B** zeigt unter Lichtausschluss bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ein Singulett-Signal bei -112.6 ppm .^[109] Die Bestrahlung mit rotem Licht ($\lambda = 638\text{ nm}$) führt zum Schaltvorgang an der Biradikaloid-Einheit und die Hausan-artige Spezies **E-11F-H** wird gebildet ($\delta(^{19}\text{F}) = -111.4\text{ ppm}$).^[109] Die thermische Rückreaktion bei RT unter Lichtausschluss kann genutzt werden, um den Schaltprozess in die entgegengesetzte Richtung durchzuführen (Bildung von **E-11F-B**). Die Bestrahlung des Systems mit höher frequentem Licht (grün, $\lambda = 520\text{ nm}$) führt zur Anregung des Schaltprozesses an der Azobenzol-Einheit und es wird anteilig das *Z*-Stereoisomer des Hausans **Z-11F-H** gebildet ($\eta = 32\%$). Diese Reaktion kann sowohl ausgehend von der Stammverbindung **E-11F-B** erfolgen (simultanes Schalten der

Biradikaloid- und Azobenzol-Einheiten), als auch von der zuvor generierten Hausan-Spezies **E-11F-H** (schrittweises Schalten des Systems). Für Verbindung **Z-11F-H** sind im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Singulett-Signale für zwei verschiedene Isomere identifizierbar, welche mit **I^A** und **I^B** gekennzeichnet sind ($\delta(^{19}\text{F}) = -114.3$ (**I^A**), -113.3 ppm (**I^B**)).^[109] Der umgekehrte Schaltvorgang vom *Z*- zum *E*-Stereoisomer (**Z-11F-H** zu **E-11F-H**) konnte unter Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda = 445$ nm) nur bedingt ausgeführt werden. Die Konzentration von **Z-11F-H** nimmt während des Bestrahlungsvorganges zwar leicht ab, jedoch verbleiben signifikante Mengen im System. Hier führt die Bildung eines photostationären Zustandes dazu, dass unter Bestrahlung sowohl die gewünschte Reaktion von **Z-11F-H** zu **E-11F-H** abläuft, jedoch auch die erneute Bildung von **Z-11F-H** aus **E-11F-H** stattfindet. Für diesen Schaltvorgang scheinen die Absorptionsmaxima des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs der *E*- und *Z*-Stereoisomere nicht ausreichend voneinander getrennt zu sein. Die Bildung des vierten Schaltproduktes **Z-11F-B** konnte erfolgreich ausgehend von der Verbindung **Z-11F-H** durch die thermische Rückreaktion unter Lichtausschluss bei RT durchgeführt werden. Auch für **Z-11F-B** sind im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -40 °C zwei Singulett-Signale sichtbar, die den Isomeren **I^A** und **I^B** zugeordnet werden können ($\delta(^{19}\text{F}) = -114.9$ (**I^A**), -114.5 ppm (**I^B**)).^[109] Die Bestrahlung von **Z-11F-B** mit rotem Licht führt zur erneuten Bildung von **Z-11F-H** (Abbildung 18, rechts).^[109]

Weiterhin konnten die Schaltprodukte mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie identifiziert und charakterisiert werden. Die Spektren wurden ebenfalls bei Temperaturen von -40 °C aufgenommen, um dynamische Effekte im System zu minimieren und die Zuordnung der Signale zu vereinfachen. Interessanterweise zeigt die Stammverbindung **E-11F-B** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bereits vier statt der zu erwartenden zwei Dublett-Signale.^[109] Es liegen also auch für **E-11F-B** in Lösung zwei spektroskopisch unterscheidbare Isomere **I^A** und **I^B** vor, die jedoch nur im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, nicht aber im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum voneinander unterschieden werden können (vgl. $\delta(^{19}\text{F}) = -112.6$ ppm).^[109] Die zwei Isomere mit je zwei P-Atomen resultieren also in den insgesamt vier beobachtbaren Signalen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Die Signale der Isomere überlappen sich in den Spektren zum Teil stark, können jedoch mithilfe der sehr spezifischen Kopplungskonstanten $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ zugeordnet werden. **E-11F-B-I^A** zeigt Dublett-Signale bei chemischen Verschiebungen von 219.2 ppm (NPC) und 253.8 ppm (NPN) mit $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 120$ Hz, während die Signale für **E-11F-B-I^B** bei Verschiebungen von 221.3 ppm (NPC) und 255.1 ppm (NPN) mit $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 130$ Hz zu finden sind.^[109] Bestrahlung der Isomere von **E-11F-B** mit rotem Licht ($\lambda = 638$ nm) führt, wie bereits beschrieben, zur Bildung der Hausan-Spezies **E-11F-H** (ebenfalls zwei Isomere **I^A** und **I^B**), während die thermische Rückreaktion zur erneuten Bildung der Stammverbindung **E-11F-**

B genutzt werden kann. Auch für **E-11F-H** ist festzustellen, dass die entsprechenden Isomere **I^A** und **I^B** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum unterscheidbar sind, im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jedoch nicht (vgl. $\delta(^{19}\text{F}) = -111.4$ ppm). Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten J von **E-11F-H** und allen weiteren Schaltprodukten sind in Tabelle 2 aufgelistet.^[109]

Tabelle 2: Experimentelle $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] für alle beobachtbaren Isomere von **E-11F-B**, **E-11F-H**, **Z-11F-H** und **Z-11F-B** bei -40 °C.^[109] Die Vorzeichen von J wurden durch quantenchemische Rechnungen bestimmt.^[109,110]

	δ_{exp} NPN	δ_{exp} NPC	J_{exp}
E-11F-B-I^A	253.8	219.2	120
E-11F-B-I^B	255.1	221.3	130
E-11F-H-I^A	-67.1	-131.9	-62
E-11F-H-I^B	-67.7	-130.8	-62
Z-11F-H-I^A	-67.2	-132.5	-62
Z-11F-H-I^B	-55.9	-129.2	-62
Z-11F-B-I^A	253.3	219.5	120
Z-11F-B-I^B	255.2	221.5	130

Durch Bestrahlung der Isomere von **E-11F-B** (simultanes Schalten) bzw. **E-11F-H** (schrittweises Schalten) mit grünem Licht ($\lambda = 520$ nm) kann erneut die Konformationsänderung an der Azobenzol-Einheit initiiert werden und das *Z*-Stereoisomer **Z-11F-H** wird gebildet (Isomere **I^A** und **I^B**, s. Tabelle 2). Bei der Rückreaktion (*Z*→*E*) unter Bestrahlung mit blauem Licht ($\lambda = 445$ nm) kommt es auch hier zur Bildung eines photostationären Zustandes, sodass die Konzentration an **Z-11F-H** nur minimal abnimmt (s.o.).^[109] Auch das Schaltprodukt **Z-11F-B** kann im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nachgewiesen werden, nachdem die thermische Rückreaktion ausgehend von **Z-11F-H** durchgeführt wurde (Tabelle 2).^[109] Jedes der möglichen Schaltprodukte konnte so mittels ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie zweifelsfrei nachgewiesen werden. Auffällig ist, dass die Biradikaloid-Einheit unter Bestrahlung komplett zu den Hausan-Spezies umgewandelt werden kann, die Quantenausbeute hierfür befindet sich vermutlich im selben Bereich wie für bekannte Biradikaloid-Monoschalter (ca. 25 %).^[9] Der Schaltvorgang kann außerdem reversibel zahlreiche Male ohne Zersetzungserscheinungen des Systems durchgeführt werden. Dagegen ist der Schaltvorgang an der Azobenzol-Einheit deutlich ineffizienter ($\eta = 32$ %) im Vergleich zu bekannten Systemen ($\eta \approx 80$ %)^[53,106–108] und muss für die *Z*→*E*-Isomerisierung unter blauem Licht in Zukunft weiter optimiert werden.^[109]

3.3.3 Theoretische Betrachtung der Doppelschalter

Für die einzelnen Schaltprodukte des Systems **11F** wurde rechnerisch eine Isomerensuche durchgeführt, um die Eigenschaften der spektroskopisch unterscheidbaren Isomere **I^A** und **I^B** genauer untersuchen zu können. Dies erfolgte mithilfe des CREST^[111–113]-Computercodes auf GFN2-xTB-Niveau^[111,114] und anschließender Optimierung mittels CENSO^[115]-Algorithmus. Nach einem Vergleich der so gefundenen Isomere wurde eine Auswahl der energetisch günstigsten Isomere getroffen, die im Folgenden weiter diskutiert werden (Anzahl s. Tabelle 3).^[109]

Tabelle 3: Anzahl berechneter Isomere für **E-11F-B**, **E-11F-H**, **Z-11F-H** und **Z-11F-B**.^[109]

	E-11F-B	E-11F-H	Z-11F-H	Z-11F-B
#(CREST)^[a]	75	54	96	73
#(CENSO)^[b]	63	20	22	49
#(diskutiert)^[c]	6	4	3	7

[a] Anzahl der durch CREST gefundenen Isomere; [b] Anzahl der verbleibenden Isomere nach CENSO-Optimierung; [c] Anzahl der diskutierten, energetisch günstigsten Isomere.

Für die Schaltprodukte von **11F** wurden jeweils bis zu sieben verschiedene Isomere berechnet, die im Folgenden mit **Iⁿ** (n = 1 - 7) bezeichnet werden. Diese energetisch günstigsten Isomere weisen erkennbare Unterschiede in der räumlichen Struktur auf. Für das Schaltprodukt **Z-11F-H** konnten z. B. drei verschiedene Isomere gefunden werden, in denen der terminale Phenyl-Ring der Azobenzol-Einheit entweder zur linken Seite des Moleküls (**Z-11F-H-I¹**, **Z-11F-H-I³**) oder zur rechten Seite des Moleküls (**Z-11F-H-I²**) zeigt (s. Abbildung 19). **Z-11F-H-I¹** und **Z-11F-H-I³** unterscheiden sich durch eine Verdrehung dieses Phenyl-Ringes um ca. 90°. ^[109]

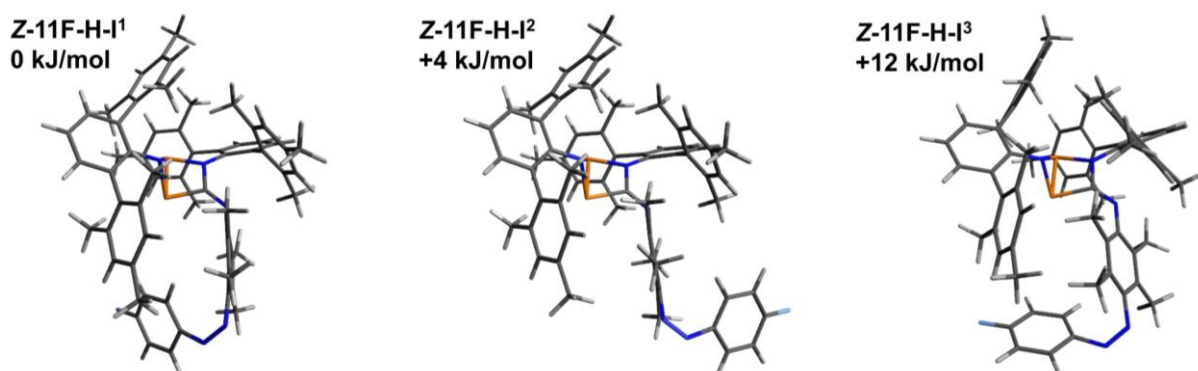


Abbildung 19. Graphische Darstellung der betrachteten Isomere von **Z-11F-H**. Dargestellt sind die energetisch tief liegendsten Isomere (freie molare Enthalpien auf energetisch tief liegendstes Isomer bezogen).^[109]

Diese Unterschiede in der räumlichen Struktur der Isomere korrelieren auch mit veränderten elektronischen Situationen und führen zu leicht voneinander abweichenden Werten der chemischen Verschiebungen.^[109] Die berechneten ¹⁹F-NMR-Verschiebungen von **Z-11F-H** weichen bis zu 10 ppm voneinander ab (selbiges gilt für **Z-11F-B**), was in guter Übereinstimmung damit ist, dass auch im ¹⁹F-NMR-Spektrum verschiedene Isomere (**I^A** und **I^B**) beobachtet werden können. Die Werte der ¹⁹F-NMR-Verschiebungen der Isomere von **E-11F-B** weichen hingegen nicht mehr als 1 ppm voneinander ab (Tabelle 4), was belegt, dass die Isomere dieser Spezies im ¹⁹F-NMR-Spektrum nicht voneinander unterscheidbar sind (ebenso für **E-11F-H**).^[109]

Tabelle 4: Berechnete ¹⁹F-NMR-Verschiebungen [ppm] für ausgewählte Isomere von **E-11F-B**, **E-11F-H**, **Z-11F-H** und **Z-11F-B**^[109] (PBE0-D3^[63–67]/def2-SVP-Niveau,^[60–62] GIAO-Methode).^[116–120]

Isomer	E-11F-B	E-11F-H	Z-11F-H	Z-11F-B
I¹	-98.4	-96.2	-99.2	-104.8
I²	-98.3	-96.1	-96.1	-104.8
I³	-98.4	-95.9	-105.9	-109.1
I⁴	-98.9	-95.7		-109.1
I⁵	-98.8			-100.7
I⁶	-98.8			-106.4
I⁷				-106.4

Zusätzlich wurden die Aktivierungsbarrieren für die *E/Z*-Isomerisierung an der Azobenzol-Einheit berechnet. Generell ist das *E*- dem *Z*-Isomer gegenüber um ca. 35 kJ mol⁻¹ bevorzugt. Die Aktivierungsbarrieren betragen ca. 105 (*E*→*Z*) bzw. ca. 75 kJ mol⁻¹ (*Z*→*E*, Tabelle 5)^[109], wobei GGAs wie PBE die Aktivierungsbarrieren unterschätzen.^[121] Dies ist in gutem Einklang mit experimentellen Beobachtungen: Es wird nur **E-11F-B** bei der Synthese an RT als Stammverbindung erhalten. Die *Z*→*E*-Reaktion wird hingegen bei -40 °C nicht beobachtet.^[109]

Tabelle 5: Berechnete freie molare Enthalpien [kJ mol⁻¹] der *E/Z*-Isomerisierungen von **10F**, **11F-B** und **11F-H** und der zugehörigen Übergangszustände^[109] ((U)PBE-D3^[63–67]/def2-TZVP-Niveau).^[60–62]

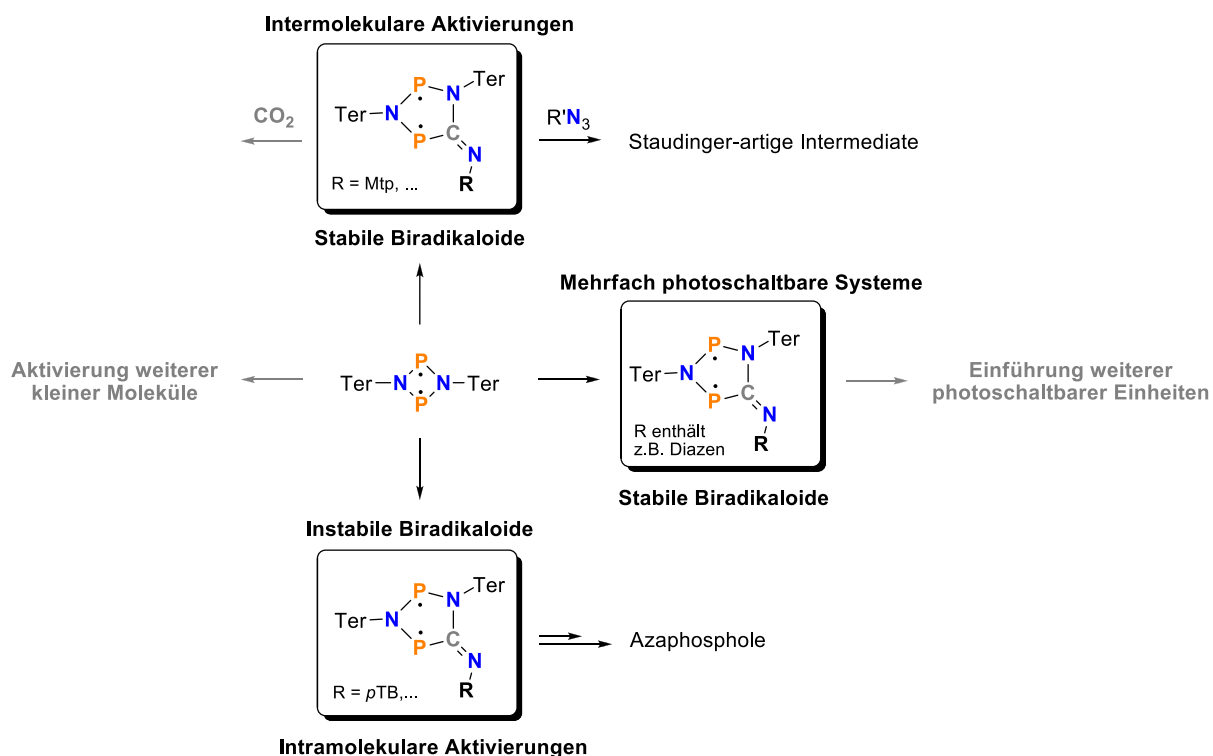
	10F	11F-B	11F-H
ΔG° (<i>E</i> → <i>Z</i>)	33	34	34
ΔG^\ddagger (<i>E</i> → <i>Z</i>)	107	104	109
ΔG^\ddagger (<i>Z</i> → <i>E</i>)	74	70	75

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Verlauf dieser Arbeit konnten Biradikaloid-Systeme hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit in molekularen Photoschaltern und Molekülaktivierungen untersucht werden. Dabei gelang zunächst die Synthese neuartiger fünfgliedriger Biradikaloide durch Insertion modifizierter Isonitrile in Cyclo-1,3-diphospha-2,4-diaza-1,3-diyle. Werden dabei Phenyl-substituierte Isonitrile verwendet, die keine schützenden Gruppen (z. B. Methylgruppen) in 2- und 6-Position besitzen, findet an den instabilen fünfgliedrigen Biradikaloiden **2R** eine intramolekulare Aktivierungsreaktion statt (Schema 14). Durch den Angriff eines P-Atoms am Phenyl-Substituenten des Isonitrils, wird eine C–H-Bindung aktiviert. Nach weiteren Umlagerungen konnten die entstandenen Azaphosphole **5Benz-*t*Bu**, **5Benz-NMe₂**, **5-1Naph** und **5-2Naph** erfolgreich isoliert und charakterisiert werden. Triebkraft für die Bildung der Azaphosphole ist unter anderem der starke Anstieg der Aromatizität. Der Reaktionsmechanismus für diese neuartige Syntheseroute zur Herstellung von Azaphospholderivaten konnte durch den Einsatz von Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie unter Bestrahlung und quantenchemischen Rechnungen aufgeklärt werden.^[54]

Werden für die Insertion Phenyl-substituierte Isonitrile verwendet, die schützende Methylgruppen in 2- und 6-Position besitzen (wie bei bekannten Dmp-Systemen),^[3,4,9] so können die fünfgliedrigen Biradikaloide auch mit anderen Substituentenmustern isoliert werden (z. B. Mtp-Systeme, **2Mtp**).^[54] Die Fähigkeit dieser Heterocyclopentan-1,3-diyle zur Aktivierung weiterer kleiner Moleküle und insbesondere die Einführung von Stickstoff in das heterocyclische Ringsystem konnte ebenfalls aufgezeigt werden. Die Umsetzung von **2Mtp** mit verschiedenen Aziden RN₃ führte zur Bildung bisher unbekannter Staudinger-artiger Intermediate **6Dbmp** und **6Dipp**, die unter den richtigen Reaktionsbedingungen ohne Verlust von N₂ isoliert werden konnten. Die Folgereaktionen zu den Staudinger-artigen Reaktionsprodukten **7Dbmp** und **7Dipp** wurde ebenfalls untersucht und die Reaktionsmechanismen mithilfe quantenchemischer Rechnungen aufgeklärt.^[84]

Auch die Einführung weiterer photoschaltbarer Verbindungen für die Kombination zu einem Doppelschalter konnte erfolgreich bewerkstelligt werden. Hierfür gelang es zunächst eine Reihe von Diazenen derart zu funktionalisieren, dass diese für die Insertionsreaktion in **1** geeignet sind (**8R** bis **10R**). Die anschließende Synthese eines Systems, welches sowohl eine biradikalisch photoschaltbare Einheit, als auch ein photoschaltbares Diazen besitzt, wurde erfolgreich durchgeführt (**11H** und **11F**). NMR-spektroskopische Untersuchungen des fluorierten Systems **11F** bei tiefen Temperaturen unter Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlängen (638 nm, 520 nm und 445 nm) konnte das komplexe Schaltverhalten dieses molekularen Doppelschalters aufklären. Hierbei wurden alle herstellbaren Schaltprodukte (*E*-**11F-B**, *E*-**11F-H**, *Z*-**11F-B** und *Z*-**11F-H**) erfolgreich nachgewiesen. Quantenchemische Rechnungen konnten außerdem zum Verständnis der komplexen räumlichen Struktur dieses schaltbaren Systems und der daraus resultierenden Fülle an unterschiedlichen Stereoisomeren beitragen.^[109]



Schema 14. Durchgeführte (schwarz) und geplante (grau) Reaktionspfade von Biradikaloid-Systemen in Abhängigkeit von Substituent **R**.

Die Ergebnisse (Schema 14) sollen dazu beitragen, in Zukunft Verbesserungen bei Molekülaktivierungen oder optimierten Photoschaltern erzielen zu können. Insbesondere die Aktivierung von CO₂ (als klimaschädliches Treibhausgas) stellt eine Herausforderung von großer aktueller Relevanz dar.^[122–124] Deshalb soll untersucht werden, wie CO₂ mithilfe der beschriebenen Biradikaloide **2Mtp** aktiviert und als Baustein in elementorganische Strukturen eingeführt werden kann. Ähnliches ist für Stickstoff-basierte Moleküle denkbar, da auch die Funktionalisierung von Stickstoffverbindungen von großem Interesse ist.^[125,126] Die Ergebnisse der Aktivierung von Aziden sollen hier als Grundlage dienen. Auch die Verwendung von viergliedrigen Biradikaloiden für die Aktivierung weiterer kleiner Moleküle kann weiter untersucht werden.

Wie bereits erläutert, werden auch photoschaltbare Moleküle immer öfter für Anwendungen wie z. B. der Energiespeicherung genutzt.^[10–14] Insbesondere Diazen-basierte Systeme eignen sich hierfür gut. Unsere Untersuchungen sollen hier das Verständnis solcher Mehrfachschalter verbessern und in Zukunft für das Design noch effizienterer Strukturen genutzt werden. In Bezug auf das präsentierte System **11F** wäre vor allen Dingen das Verhalten von mehrfach fluorierten Systemen untersuchenswert, da hier vermutlich ein effizienteres Schaltverhalten der Diazen-Einheit zu beobachten ist.^[106] Auch die Einführung weiterer photoschaltbarer Gruppen wie zusätzlicher Diazen-Einheiten oder Diarylethenen verspricht hier die Entwicklung weiterer, mehrfach photoschaltbarer Systeme mit interessanten Eigenschaften.^[48,53,127]

5 Referenzen

- [1] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8974–8978.
- [2] A. Schulz, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12827–12837.
- [3] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2776–2779.
- [4] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9953–9962.
- [5] A. Hinz, J. Bresien, F. Breher, A. Schulz, *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 10468–10526.
- [6] J. Bresien, L. Eickhoff, A. Schulz, E. Zander, in *Comprehensive Inorganic Chemistry III* (Eds.: J. Reedijk, K.R. Poeppelemeier), Elsevier, **2023**, pp. 165–233.
- [7] A. Schulz, A. Hinz, A. Rölke, A. Villinger, R. Wustrack, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, *647*, 245–257.
- [8] H. Beer, J. Bresien, D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 13986–13992.
- [9] J. Bresien, T. Kröger-Badge, S. Lochbrunner, D. Michalik, H. Müller, A. Schulz, E. Zander, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3486–3493.
- [10] A. Leistner, Z. L. Pianowski, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202101271.
- [11] Z. Zhang, D. Dong, T. Bösking, T. Dang, C. Liu, W. Sun, M. Xie, S. Hecht, T. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202404528.
- [12] R. J. Salthouse, K. Moth-Poulsen, *J. Mater. Chem. A* **2024**, *12*, 3180–3208.
- [13] C. Sun, C. Wang, R. Boulatov, *ChemPhotoChem* **2019**, *3*, 268–283.
- [14] D. Dong, T. Li, *ChemPhotoChem* **2024**, *8*, e202400007.
- [15] L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 92–111.
- [16] T. Stuyver, B. Chen, T. Zeng, P. Geerlings, F. De Proft, R. Hoffmann, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 11291–11351.
- [17] M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011–7088.

- [18] F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1007–1043.
- [19] G. Gryn'ova, M. L. Coote, C. Corminboeuf, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2015**, *5*, 440–459.
- [20] E. Miliordos, K. Ruedenberg, S. S. Xantheas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5736–5739.
- [21] W. T. Borden (Ed.), *Diradicals*, John Wiley & Sons Ltd, New York, Brisbane, Chichester, Toronto, Singapore, **1982**.
- [22] Biradical, A. D. McNaught, A. Wilkinson (Eds.), in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, (“*The Gold Book*”), Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- [23] Diradicals, A. D. McNaught, A. Wilkinson (Eds.), in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, (“*The Gold Book*”), Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- [24] S. E. Braslavsky, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 293–465.
- [25] D. Hegarty, M. A. Robb, *Mol. Phys.* **1979**, *38*, 1795–1812.
- [26] R. H. A. Eade, M. A. Robb, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *83*, 362–368.
- [27] H. B. Schlegel, M. A. Robb, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *93*, 43–46.
- [28] P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *109*, 417–423.
- [29] F. Bernardi, A. Bottoni, J. J. W. McDouall, M. A. Robb, H. B. Schlegel, *Faraday Symp. Chem. Soc.* **1984**, *19*, 137–147.
- [30] M. Frisch, I. N. Ragazos, M. A. Robb, H. Bernhard Schlegel, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *189*, 524–528.
- [31] N. Yamamoto, T. Vreven, M. A. Robb, M. J. Frisch, H. Bernhard Schlegel, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *250*, 373–378.
- [32] M. Klene, M. A. Robb, M. J. Frisch, P. Celani, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5653–5665.
- [33] E. Niecke, A. Fuchs, F. Baumeister, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 555–557.
- [34] D. Scheschkewitz, H. Amii, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, D. Bourissou, G. Bertrand, *Science* **2002**, *295*, 1880–1881.
- [35] P. Henke, T. Pankewitz, W. Klopper, F. Breher, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8141–8145.

- [36] D. Rottschäfer, B. Neumann, H. Stammeler, R. S. Ghadwal, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 9044–9047.
- [37] K. Takeuchi, M. Ichinohe, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12478–12481.
- [38] C. Cui, M. Brynda, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6510–6511.
- [39] R. Grande-Aztatzi, J. M. Mercero, J. M. Ugalde, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 11879–11884.
- [40] A. Schönberg, E. Frese, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 3885–3895.
- [41] C. Saalfrank, F. Fantuzzi, T. Kupfer, B. Ritschel, K. Hammond, I. Krummenacher, R. Bertermann, R. Wirthensohn, M. Finze, P. Schmid, V. Engel, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 19338–19343.
- [42] H. Steffenauseweh, D. Rottschäfer, Y. V. Vishnevskiy, B. Neumann, H. Stammeler, D. W. Szczepanik, R. S. Ghadwal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202216003.
- [43] S. L. Buchwalter, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3857–3858.
- [44] A. Hinz, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14659–14673.
- [45] J. Rosenboom, A. Villinger, A. Schulz, J. Bresien, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 13479–13487.
- [46] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12214–12218.
- [47] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 745–751.
- [48] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174–12277.
- [49] H. Tian, S. Yang, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 85–97.
- [50] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685–1716.
- [51] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *140*, 281–281.
- [52] J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1939**, 232–236.
- [53] D. Bléger, S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11338–11349.
- [54] Y. Pilopp, J. Bresien, D. T. Gschwind, A. Villinger, D. Michalik, A. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202300764.

- [55] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [56] C. Riplinger, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 034106.
- [57] D. G. Liakos, Y. Guo, F. Neese, *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 90–100.
- [58] D. G. Liakos, M. Sparta, M. K. Kesharwani, J. M. L. Martin, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 1525–1539.
- [59] C. Riplinger, P. Pinski, U. Becker, E. F. Valeev, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 024109.
- [60] A. Hellweg, C. Hättig, S. Höfener, W. Klopper, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 587–597.
- [61] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [62] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [63] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [64] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396–1396.
- [65] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [66] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [67] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [68] M. J. Gillan, *J. Phys. C Solid State Phys.* **1987**, *20*, 3621–3641.
- [69] J. Kästner, *Bunsen-Magazin* **2013**, *15*, 221–225.
- [70] K. Jana, B. Ganguly, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 28049–28058.
- [71] P. R. Schreiner, *Trends Chem.* **2020**, *2*, 980–989.
- [72] H. Fliegl, S. Taubert, O. Lehtonen, D. Sundholm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20500–20518.
- [73] D. Sundholm, H. Fliegl, R. J. F. Berger, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2016**, *6*, 639–678.
- [74] J. Jusélius, D. Sundholm, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3952–3963.
- [75] S. Taubert, D. Sundholm, J. Jusélius, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 054123.
- [76] M. Rauhalhti, S. Taubert, D. Sundholm, V. Liégeois, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 7124–7131.
- [77] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888.

- [78] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [79] H. Fallah-Bagher-Shaidaei, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 863–866.
- [80] J. Bresien, D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, E. Zander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 1507–1512.
- [81] T. Suhrbier, J. Bresien, A. Villinger, A. Schulz, *Cell Rep. Phys. Sci.* **2022**, *3*, 100777.
- [82] C. Feldmeier, H. Bartling, E. Riedle, R. M. Gschwind, *J. Magn. Reson.* **2013**, *232*, 39–44.
- [83] H. Beer, A. Linke, J. Bresien, G. Mlostoń, M. Celeda, A. Villinger, A. Schulz, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 2031–2038.
- [84] Y. Pilopp, J. Bresien, K. P. Lüdtke, A. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2025**, *31*, e202403893.
- [85] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8617–8636.
- [86] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 511–520.
- [87] Z. Dori, R. F. Ziolo, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 247–254.
- [88] E. F. V. Scriven, K. Turnbull, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 297–368.
- [89] P. Portius, M. Davis, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1011–1025.
- [90] L. Zhu, R. Kinjo, *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 5563–5606.
- [91] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 635–646.
- [92] H. Staudinger, E. Hauser, *Helv. Chim. Acta* **1921**, *4*, 861–886.
- [93] J. E. Leffler, R. D. Temple, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5235–5246.
- [94] M. W. P. Bebbington, D. Bourissou, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1248–1261.
- [95] F. L. Lin, H. M. Hoyt, H. Van Halbeek, R. G. Bergman, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2686–2695.
- [96] Y. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 437–472.
- [97] Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1353–1406.
- [98] M. Desamparados Velasco, P. Molina, P. M. Fresneda, M. A. Sanz, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4079–4084.

- [99] R. Mülhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *116*, 1072–1080.
- [100] G. Mills, H. Jónsson, G. K. Schenter, *Surf. Sci.* **1995**, *324*, 305–337.
- [101] H. Jónsson, G. Mills, K. W. Jacobsen, in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* (Eds.: B.J. Berne, G. Ciccotti, D.F. Coker), World Scientific, Singapore, **1998**, pp. 385–404.
- [102] G. Henkelman, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9978–9985.
- [103] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9901–9904.
- [104] E. Maras, O. Trushin, A. Stukowski, T. Ala-Nissila, H. Jónsson, *Comput. Phys. Commun.* **2016**, *205*, 13–21.
- [105] V. Ásgeirsson, B. O. Birgisson, R. Bjornsson, U. Becker, F. Neese, C. Riplinger, H. Jónsson, *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17*, 4929–4945.
- [106] D. Bléger, J. Schwarz, A. M. Brouwer, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20597–20600.
- [107] A. A. Beharry, O. Sadovskii, G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19684–19687.
- [108] P. Lenters, E. Stadler, F. Röhricht, A. Brahm, J. Gröbner, F. D. Sönnichsen, G. Gescheidt, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13592–13600.
- [109] Y. Pilopp, H. Beer, J. Bresien, D. Michalik, A. Villinger, A. Schulz, *Chem. Sci.* **2025**, *16*, 876–888.
- [110] W. Deng, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 1028–1037.
- [111] C. Bannwarth, E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, P. Pracht, J. Seibert, S. Spicher, S. Grimme, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2021**, *11*, 1–49.
- [112] S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 2847–2862.
- [113] P. Pracht, F. Bohle, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 7169–7192.
- [114] C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 1652–1671.
- [115] S. Grimme, F. Bohle, A. Hansen, P. Pracht, S. Spicher, M. Stahn, *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 4039–4054.
- [116] F. London, *J. Phys. le Radium* **1937**, *8*, 397–409.
- [117] R. McWeeny, *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 1028–1034.

- [118] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789–807.
- [119] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251–8260.
- [120] J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5497–5509.
- [121] M. Bursch, J. Mewes, A. Hansen, S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *134*, e202205735.
- [122] A. Álvarez, M. Borges, J. J. Corral-Pérez, J. G. Olcina, L. Hu, D. Cornu, R. Huang, D. Stoian, A. Urakawa, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 3135–3141.
- [123] C. Vogt, M. Monai, E. B. Sterk, J. Palle, A. E. M. Melcherts, B. Zijlstra, E. Groeneveld, P. H. Berben, J. M. Boereboom, E. J. M. Hensen, F. Meirer, I. A. W. Filot, B. M. Weckhuysen, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5330.
- [124] G. J. Kramer, M. Haigh, *Nature* **2009**, *462*, 568–569.
- [125] H.-P. Jia, E. A. Quadrelli, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 547–564.
- [126] H. Iriawan, S. Z. Andersen, X. Zhang, B. M. Comer, J. Barrio, P. Chen, A. J. Medford, I. E. L. Stephens, I. Chorkendorff, Y. Shao-Horn, *Nat. Rev. Methods Prim.* **2021**, *1*, 56.
- [127] C. Brieke, F. Rohrbach, A. Gottschalk, G. Mayer, A. Heckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8446–8476.

6 Publikationen

In diesem Kapitel werden die Originalpublikationen präsentiert, die ich während meiner Promotionsphase verfasst habe und die in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert wurden.

Axel Schulz war mein Hauptbetreuer und hat die Infrastruktur für Arbeiten im Labor und zur Durchführung von quantenchemischen Rechnungen bereitgestellt. Er koordinierte und betreute außerdem die Forschungsvorhaben, wobei die Ergebnisse regelmäßig diskutiert und das weitere Vorgehen geplant wurde. Außerdem wirkte er an der Erstellung der Manuskripte mit und koordinierte den Publikationsprozess.

Alle jeweils genannten Autoren waren an der Diskussion der Ergebnisse und an der Fertigstellung bzw. Revision der Publikationen beteiligt.

1. **Access to Benzo- and Naphtho-Azaphospholes via C–H Bond Activation of Aryl-Substituted Isonitriles** (Y. Pilopp, J. Bresien, D. T. Gschwind, A. Villinger, D. Michalik, A. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202300764, DOI: 10.1002/chem.202300764)

Ich habe den Großteil der präparativen Arbeiten durchgeführt. Daniel Gschwind analysierte das Schaltverhalten des Systems **2Mtp/4Mtp**. Jonas Bresien hat mit mir gemeinsam die quantenchemischen Rechnungen durchgeführt und das Projekt zusätzlich betreut. Alexander Villinger löste die Einkristallröntgenstrukturdaten. Dirk Michalik übernahm die Messung der NMR-Spektren. Das ESI wurde von mir erstellt und ich habe am Manuskript mitgeschrieben. Mein Gesamtbeitrag zu dieser Veröffentlichung beträgt ca. 60 %.

2. **Isolation of a Staudinger-type Intermediate Utilizing a Five-membered Phosphorus-centered Biradicaloid** (Y. Pilopp, J. Bresien, K. P. Lüdtkke, A. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2025**, *31*, e202403893, DOI: 10.1002/chem.202403893)

Ich habe die gesamten präparativen Arbeiten durchgeführt. Jonas Bresien hat mit mir gemeinsam die quantenchemischen Rechnungen durchgeführt und das Projekt zusätzlich betreut. Karsten Lüdtkke löste die Einkristallröntgenstrukturdaten. Das ESI wurde von mir erstellt und ich habe am Manuskript mitgeschrieben. Mein Gesamtbeitrag zu dieser Veröffentlichung beträgt ca. 80 %.

3. **Designing a visible light-mediated double photoswitch: A combination of biradical and azobenzene structural motifs that can be switched independently** (Y. Pilopp, H. Beer, J. Bresien, D. Michalik, A. Villinger, A. Schulz, *Chem. Sci.* **2025**, *16*, 876–888, DOI: 10.1039/D4SC07247B)

Ich habe die Fluor-substituierten Verbindungen **8F** bis **11F** synthetisiert. Henrik Beer stellte die H-substituierten Verbindungen **8H** bis **11H** her. Jonas Bresien hat mit mir gemeinsam die quantenchemischen Rechnungen durchgeführt und das Projekt zusätzlich betreut. Alexander Villinger löste die Einkristallröntgenstrukturdaten. Dirk Michalik übernahm mit mir gemeinsam die Messung der NMR-Spektren und Synthese der Schaltprodukte **E-11R-B**, **E-11R-H**, **Z-11F-B** und **Z-11F-H**. Das ESI wurde von mir erstellt und ich habe am Manuskript mitgeschrieben. Mein Gesamtbeitrag zu dieser Veröffentlichung beträgt ca. 60 %.

6.1 Access to Benzo- and Naphtho-Azaphospholes via C–H Bond Activation of Aryl-Substituted Isonitriles

Y. Pilopp, J. Bresien, D. T. Gschwind, A. Villinger, D. Michalik, A. Schulz*

Chem. Eur. J. **2023**, *29*, e202300764.

DOI: 10.1002/chem.202300764

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial License CC BY-NC 4.0, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

© 2023 The Authors. Chemistry – A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

Access to Benzo- and Naphtho-Azaphospholes via C—H Bond Activation of Aryl-Substituted Isonitriles

Special
Collection

Yannic Pilopp,^[a] Jonas Bresien,^[a] Daniel T. Gschwind,^[a] Alexander Villinger,^[a] Dirk Michalik,^[a, b] and Axel Schulz^{*[a, b]}

This work is dedicated to Dietrich Gudat, Evamarie Hey-Hawkins, Manfred Scheer, Rainer Streubel, and Werner Uhl, the masters of main group chemistry of the past three decades.

Abstract: Differently substituted phenyl isonitriles (with C—H bonds in *ortho*-position) and naphthyl isonitriles were reacted with the cyclic biradical [^{*}P(μ -N-Ter)₂P^{*}] (1). Insertion of the isonitrile formed a cyclic five-membered biradical [^{*}P(NTer)₂C-(R)P^{*}] (2R, R=phenyl, naphthyl) in the first step, followed by C—H activation at the aryl substituent, resulting in novel azaphospholes (5R), which could be isolated and fully characterized. The formation of the azaphospholes can be prevented by the addition of a second equivalent of isonitrile,

which causes the blocking of the radical centers in 2R by adduct formation (3R). Quantum mechanical calculations showed that a significant increase in the aromaticity of the benzo- and naphtho-azaphospholes is one of the driving forces for the activation process leading to the formation of thermodynamically favored azaphospholes. Targeted activation of C—H bonds using biradical systems represents a new synthetic approach to generate benzo- and naphtho-azaphospholes.

Introduction

Molecule activation has become a growing area of research in synthetic chemistry and can be achieved by a number of different approaches. In the last two decades, concepts have been developed for this purpose in main group molecular chemistry, such as the use of Frustrated Lewis Pairs (FLPs) or biradicals, to name but two, besides the classical use of transition metal-based catalysts.^[1–14] With regard to the activation of molecules, C—H activation also plays a major role as a widely used method for the introduction of special building blocks. It is therefore not surprising that a number of different and unusual examples are known.^[15–21] Recently, so-called open-shell singlet biradicals have been increasingly used for small molecule activation because they have interesting electronic

properties and their reactivity can be designed with activation in mind.^[8–10,22–25] Depending on the strength of the interaction between the two radical centres, biradicals (diradicals) are also called biradicaloids.^[8,26] In some cases, if a bond can be reversibly formed between the two radical centres, for example under irradiation with light or by thermal regime, these species are also referred to as molecular switches, which are becoming increasingly popular.^[27–33]

Currently, the use of molecular switches as photo actuators or in catalytic applications is in the foreground.^[34–36] Recently, we have succeeded in using the four-membered cyclic biradical [^{*}P(μ -N-Ter)₂P^{*}] (1) (Scheme 1, Ter=2,6-dimesityl-phenyl) to activate molecules.^[8,14,37–41] For example, isonitriles interact with one of the P—N bonds of 1 to form a new five-membered biradical 2R.^[42] This in turn represents a molecular switch, i.e., on irradiation with red light a *trans*-annular P—P bond is formed, resulting in a housane-like species 4R.^[43–45] However, this species can thermally re-open the P—P bond and the biradical 2R is regenerated. Furthermore, in addition to housane formation, the biradical 2R can add another isonitrile equivalent, leading to the formation of a hetero-bicyclo[2.1.1]hexane (3R).^[42,44]

Here we show that the biradical 2R is also capable of reacting with isonitriles under selective C—H activation to form novel benzo- and naphtho-azaphospholes in a straightforward, high-yielding procedure.^[47] Finally, azaphospholes (with a condensed benzene ring also called phospho-indoles), for which we have accidentally discovered a new synthesis, represent a class of compounds that has been extensively studied in terms of their preparation and further use.^[47–55] For example, the classical routes to prepare these compounds start with *o*-amino-phenyl phosphanes and involve the use of a cyclizing

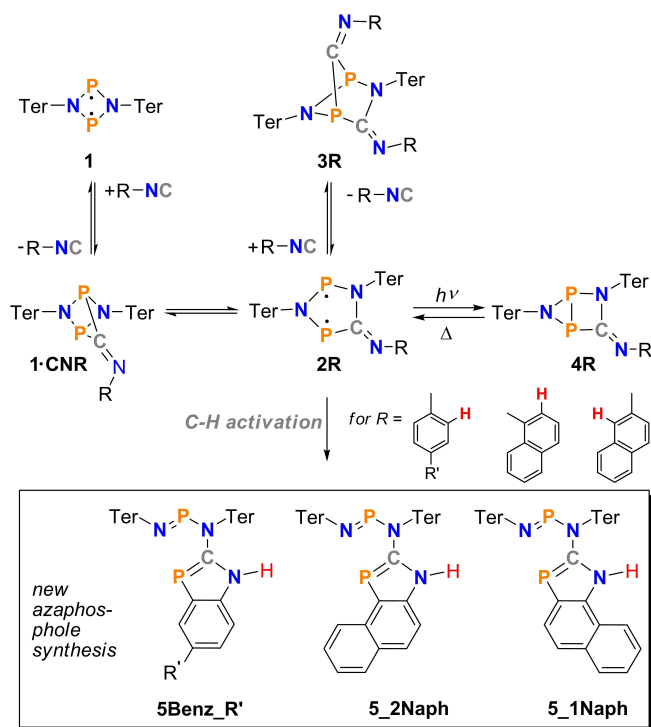
[a] Y. Pilopp, Dr. J. Bresien, D. T. Gschwind, Dr. A. Villinger, Dr. D. Michalik, Prof. Dr. A. Schulz
Institut für Chemie
Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Germany)
E-mail: axel.schulz@uni-rostock.de
Homepage: <http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/>

[b] Dr. D. Michalik, Prof. Dr. A. Schulz
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Germany)

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/chem.202300764>

Part of a Special Collection on the p-block elements.

© 2023 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

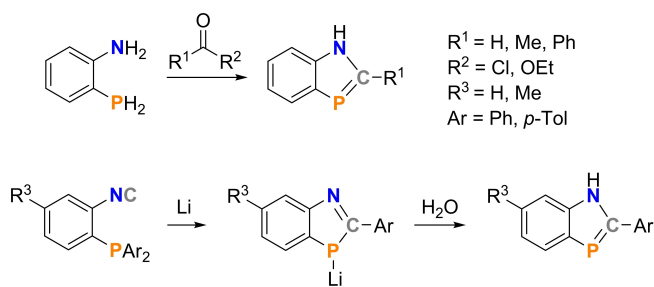


Scheme 1. Synthesis of the hetero-cyclopentenediyls **2** and utilisation as a molecular switch to generate **4** ($R' = t\text{Bu}, \text{Me}_2\text{N}, \text{H}$). Adduct products **3** can be formed in a reversible equilibrium reaction^[45,46] and in the case of aryl substituted isonitriles (bearing C–H bonds in *ortho*-position) biradical **2** can undergo C–H activation leading to the formation of azaphospholes **5**.

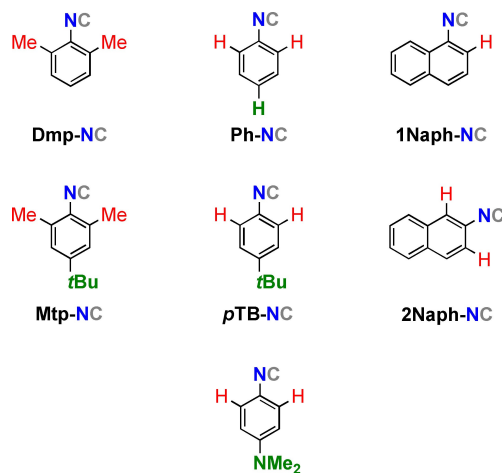
agent such as acid chlorides or esters (Scheme 2).^[48,52,55] Other routes use variously substituted phenyl isonitriles as starting materials, and reaction with elemental lithium can yield the corresponding aza-phospholes (Scheme 2).^[50,54]

Results and Discussion

As previously shown, a variety of isonitriles are able to insert into a P–N bond of biradical **1** yielding the corresponding five-membered hetero-cyclopentenediyls (**2R**, for example $R = 2,6$ -dimethylphenyl = **Dmp**, Scheme 1 and Scheme 3).^[42,45,46] To investigate the various equilibrium reactions and housane



Scheme 2. Selection of known synthetic approaches to obtain azaphospholes.^[48,50,52,54,55]



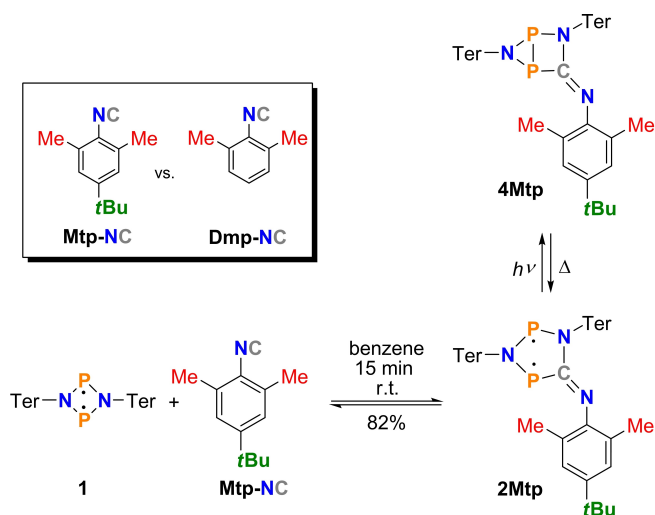
Scheme 3. Isonitriles used in the reaction with biradical **1**.

formation (**4R**) under irradiation (Scheme 1), depending on the phenyl substituent of the isonitrile, both electron-withdrawing and electron-donating functional groups were used in *para*-position of the phenyl substituent ($R' = t\text{Bu}, \text{NMe}_2$). As depicted in Scheme 3, a set of seven differently aryl-substituted isonitriles were used in the reaction with biradical **1**. Since we used only slightly modified synthesis routes to generate the isonitriles, they are not discussed here. All isonitrile syntheses together with the full set of analytical data can be found in the Supporting Information file. Furthermore, since we happened to observe a completely different reaction pathway depending on the substitution in 2- and 6-position at the aryl, we split the following discussion into two parts: (i) We start with aryl substituents having a methyl group in 2- and 6-position and (ii) then show in the second part that in case of a C–H substitution in 2- and 6-position a C–H activation happens which can even be controlled with light. This C–H activation on the aromatic leads to the formation of an azaphosphole (**5R**).

Reaction with phenyl isonitriles featuring methyl groups in 2- and 6-position

Synthesis of **2Mtp**

We started this project with the reaction of **1** with 2,6-dimethyl-4-*tert*-butyl-phenylisonitrile, **Mtp-NC**, in benzene at ambient temperatures yielding dark blue crystals of **2Mtp** (Scheme 4) in good yields (82%). Blue crystals of **2Mtp** are thermally stable up to 155 °C but are extremely oxygen and moisture sensitive. In the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum, two doublet resonances are observed at 222.7 and 258.7 ppm with $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 136 \text{ Hz}$ (Figure 2, cf. 222.3 and 258.4 with $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 141 \text{ Hz}$ for **2Dmp**).^[42] Single-crystal X-ray structure analysis of **2Mtp** revealed a monoclinic space group $P2_1/n$ with $Z=4$. As depicted in Figure 1, both terphenyl-substituents form a pocket, in which the planar 5-membered heterocycle sits. Both P–N bond lengths are in the typical range of a highly polarized bond



Scheme 4. Synthesis of **2Mtp** and generation of housane species **4Mtp** upon irradiation with red light.

featuring only a small amount of double bond character ($d(\text{P1-N1})=1.725(2)$ and $d(\text{P2-N1})=1.654(2)$, cf. $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P-N})=1.82 \text{ \AA}$ and $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P=N})=1.62 \text{ \AA}$).^[56]

Photoisomerization of **2Mtp**

With blue biradical **2Mtp** in hand, we investigated the photoisomerization process affording the colourless housane-type [2.1.0] bicyclic isomer **4Mtp**. NMR spectra under irradiation were recorded at 101.27 MHz, using our previously published setup, which was adopted from a setup published by the Gschwind group using a fibre-coupled laser diode.^[45,57] The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of the blue solution were first recorded in the dark showing only signals of the biradical species **2Mtp**. Continuous irradiation with a red laser diode (638 nm, 500 mA) for approximately two minutes, led to full conversion to the colourless housane-type species **4Mtp** (two doublets at -63.5 and -126.5 ppm) as depicted in Figure 2.

To investigate the conversion of **4Mtp** back to the biradical species **2Mtp**, temperature and time variable $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR experiments were carried out. Once the laser diode was turned off, the thermal reverse reaction was traced in situ by recording $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra (Figures S23–S26). According to these experiments, the thermal reverse reaction was found to be a first-order reaction with a half-life of about 7 min at ambient temperature ($k=1.42(2)\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), leading to quantitative recovery of **2Mtp** (Figure S22, cf. **2Dmp/4Dmp**: $T_{1/2}=7$ min, $k=1.73(3)\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).^[45] The activation barrier was determined utilising Eyring theory by re-determination of the rate constants at several temperatures, giving a Gibbs free energy of activation $\Delta^\ddagger G^\ddagger=87(4) \text{ kJ mol}^{-1}$ (Figure S27, cf. **2Dmp/4Dmp**: $88(4) \text{ kJ mol}^{-1}$).^[45] This means that the introduction of a *t*Bu group has no measurable effect on the equilibrium between biradical **2R** and housane **4R** ($R=\text{Mtp, Dmp}$).

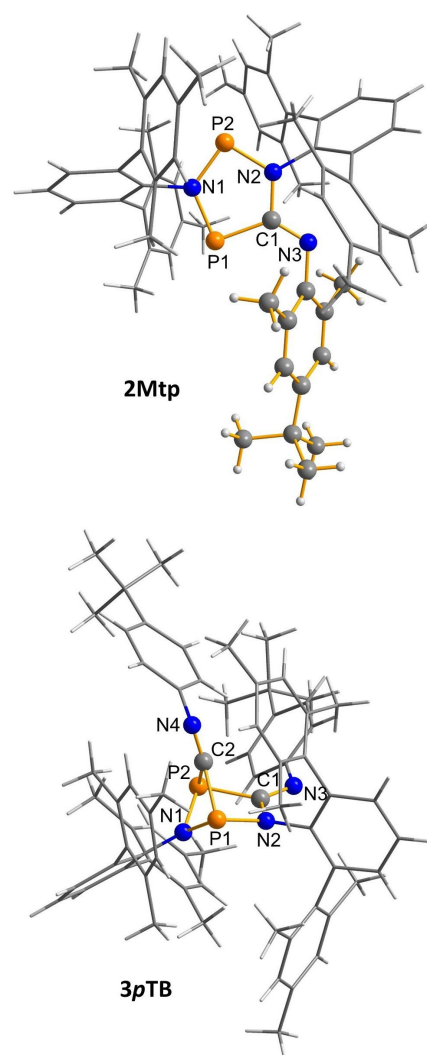


Figure 1. Molecular structures of **2Mtp** and **3pTB** in the single crystal (123 K). Colour code: grey = carbon; white = hydrogen; blue = nitrogen; orange = phosphorus. Disorder of the *t*Bu group omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (°): **2Mtp**: P1–N1 1.725(2), P2–N1 1.654(2), P1–P2 2.9430(8); C1–N3 1.286(3); N1–P2–C1 92.83(9); N1–P1–N2 94.37(9); N1–P2–P1–C1 178.8(2). **3pTB**: P1–N1 1.748(1), P2–N1 1.752(1), P1–P2 2.6374(6), C1–N3 1.277(2), P1–N1–P2 97.80(7), P1–N2–C1 112.2(1); N1–P1–N2–C1 43.6(1).

Reaction with phenyl isonitriles featuring hydrogen atoms in 2- and 6-position

In further experiments, we used aryl-substituted isonitriles with either electron-withdrawing or electron-donating groups attached to the aryl system to study the electronic influence on housane formation (see above). Since the synthesis of the corresponding isonitriles is easier (see Supporting Information) when no methyl groups are present in the 2- and 6-positions of the aryl substituent, we chose the corresponding aryl-substituted isonitriles. For reasons of comparability we started the investigations by using *p*-*tert*-butylphenyl isonitrile (*p*TB-NC, Scheme 3) to see what influence the two missing methyl groups

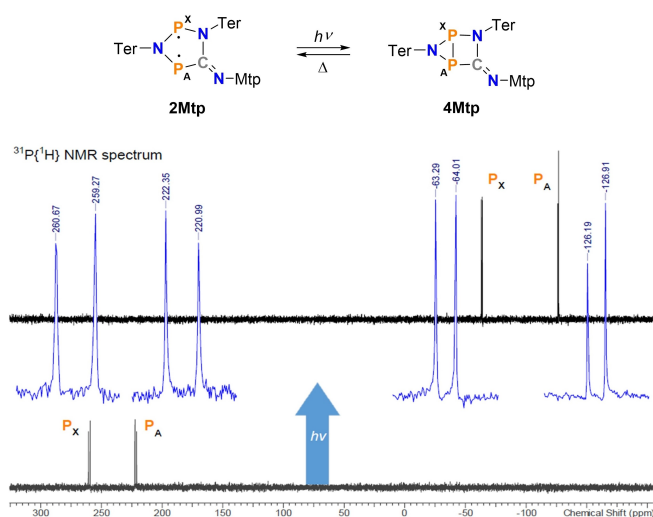


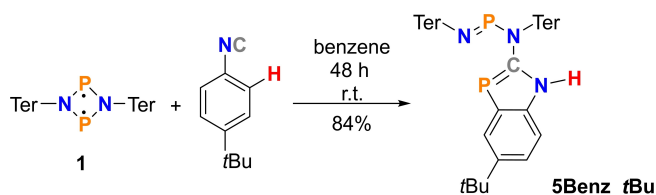
Figure 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the biradical **2Mtp** recorded at 25 °C in the dark (bottom) and the housane species **4Mtp** under continuous irradiation (top).

in the 2- and 6-position (compared to Mtp-NC) would have. This led to the discovery of a new reaction channel.

Synthesis of azaphospholes (5R)

The reactions of biradical **1** with *p*TB-NC were performed exactly as described above for the reaction with Mtp-NC, but with completely different results: Upon treatment of biradical **1** with *p*TB-NC, in fact a variety of products (**1-CNtBu**, **3pTB**, **4pTB** and **5Benz_tBu**; cf. Scheme 1 and Scheme 5) could be observed in solution according to ^{31}P NMR studies, depending on the stoichiometry and irradiation. In particular, the formation of **5Benz_tBu** was somewhat surprising to us, as it represents a new reaction channel, i.e., C–H bond activation, which was facilitated by the missing *ortho*-Me groups of the organic aryl-substituted isonitrile. Compounds **3pTB** (Figure 1) and **5Benz_tBu** (Figure 3, top) could be isolated and fully characterized, depending on the reaction conditions.

To further investigate the formation of the different (intermediate) products, the reaction of **1** with one and two equivalents of *p*TB-NC was carried out in the dark as well as under irradiation with red laser light (see below). After addition of one equivalent of *p*TB-NC to a solution of biradical **1** in benzene in the dark, a change of colour from red to brown



Scheme 5. Synthesis of **5Benz_tBu** when an exact 1:1 ratio is used.

occurred within 15 min (Scheme 5). The reaction can be easily followed by ^{31}P NMR spectroscopy and after about 48 h, a nearly complete conversion to a new compound was observed, which could be isolated in 84% yield (Table S3). After recrystallisation from cyclopentane yellow single crystals were obtained. Single crystal X-ray structural analysis clearly showed the presence of the benzo-azaphosphole **5Benz_tBu** (Figure 3, top). The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of **5Benz_tBu** shows two broad singlets with chemical shifts of 69.7 and 272.9 ppm. During the reaction, the formal di-addition product **3pTB** with a chemical shift of 172.7 and 209.7 ppm (two broad doublets and a coupling constant of $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 34$ Hz) could be observed by in situ ^{31}P NMR spectroscopy, which, however, slowly disappeared at the expense of **5Benz_tBu** (Figure 4). Only when the isonitrile was completely consumed, **3pTB** slowly converted to the final product **5Benz_tBu** under release of one equivalent of *p*TB-NC, which then reacted with the remaining, unreacted **1**. In contrast, in case of the reaction of **1** with Mtp-NC, only the biradical **2Mtp** was observed and isolated, but not **3Mtp** (see above). For a targeted synthesis of the intermediate **3pTB**, biradical **1** was treated with two equivalents of *p*TB-NC, resulting in the formation of a yellow solution within 15 min from which colourless crystals were obtained overnight ($\eta = 80\%$). Single crystal structure elucidation revealed unequivocally the presence of the desired product, the diadduct **3pTB** (Scheme 1, Figure 1 bottom). Apparently, in the presence of an excess of isonitrile, the formation of **5Benz_tBu** is suppressed, as the formation of **3pTB** is much faster, in agreement with ^{31}P NMR studies.

NMR spectroscopy under irradiation

Finally, to get further insight into the rather complex equilibrium chemistry, we added an excess of isonitrile to **1** at very low temperatures under irradiation with red light (for details see Supporting Information Table S3, Figure 5). Interestingly, at -40°C in the dark, immediately after addition of R-NC to **1**, we observed the very labile intermediate **1-CNR** (at 301.6 and 305.5 ppm, R = *p*-tert-butyl-phenyl, Scheme 1). With the onset of irradiation (638 nm, 500 mA) accompanied by slow warming, the concentration of **1-CNR** decreased rapidly while the concentration of **3pTB** increased. At -10°C , only traces of **1-CNR** were observed, while the housane **4pTB** appeared simultaneously (-66.5 and -127.3 ppm, cf. -63.4 and -129.2 ppm for **4Dmp**).^[45] The formation of the housane **4pTB** is a clear indication of the in situ formation of the five-membered cyclic biradical **2pTB**.^[42,45] Between -10 and $+25^\circ\text{C}$, only **3pTB** and **4pTB** were now present, but neither biradical **2pTB** nor azaphosphole **5Benz_tBu**, which is the thermodynamically favoured product (see below). When the irradiation was switched off, **4pTB** disappeared immediately and only **3pTB** was observed. From these NMR experiments we have learned that the formation of **5Benz_tBu** is prevented either by adduct formation (**3pTB**) in the presence of an excess of isonitrile or by housane formation upon irradiation.

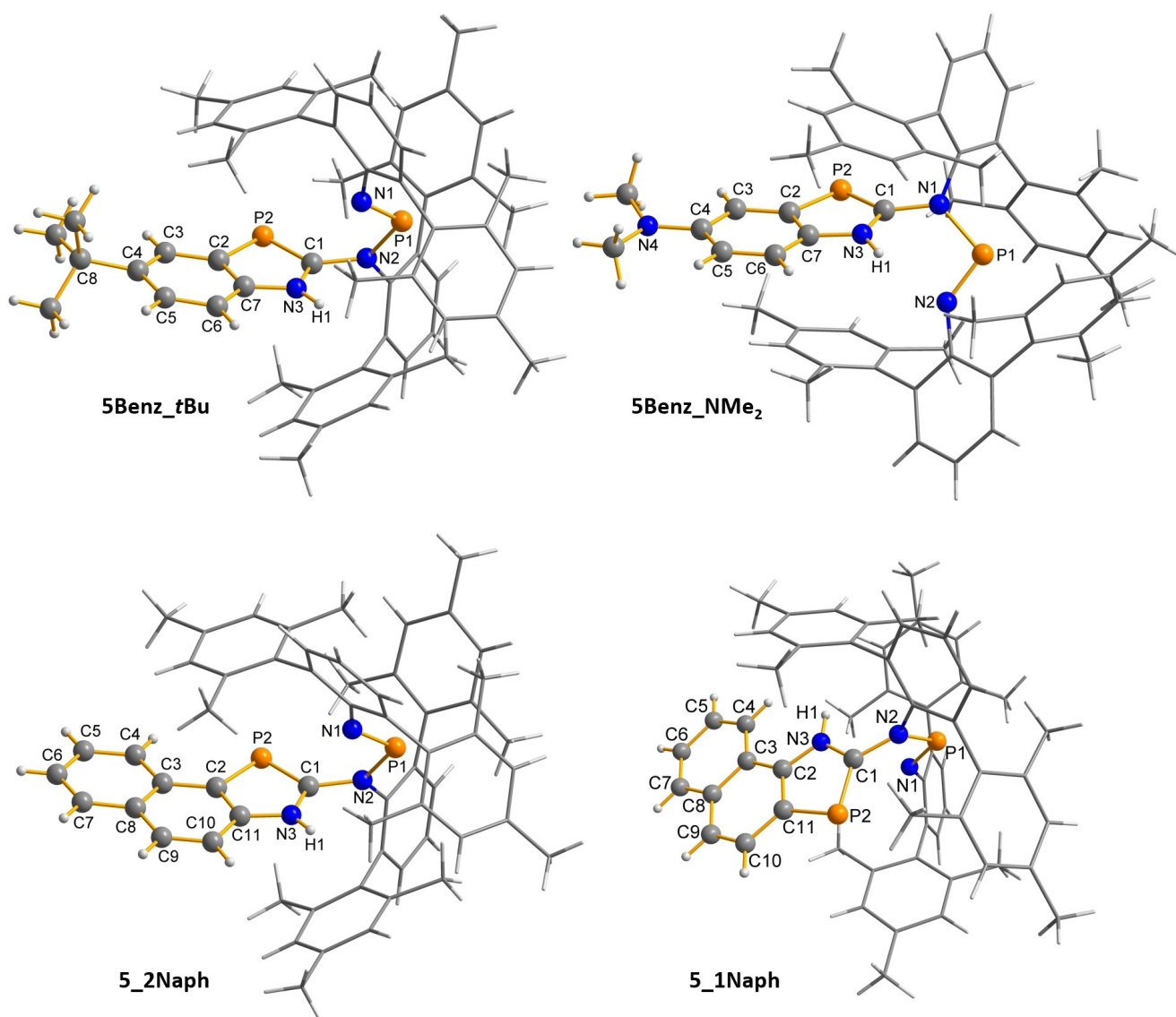


Figure 3. Molecular structure of different azaphospholes in the single crystal. Selected bond lengths (Å) and angles (°): **5Benz_tBu**: N1–P1 1.539(2), N2–P1 1.683(2), P2–C1 1.721(2), N3–C1 1.364(3), N2–C1 1.438(3); N1–P1–N2 103.0(1), C1–P2–C2 88.4(1). **5Benz_NMe₂**: N1–P1 1.539(6), N2–P1 1.710(7), P2–C1 1.725(5), N3–C1 1.363(6), N2–C1 1.427(8); N1–P1–N2 101.7(3), C1–P2–C2 88.4(2). **5_2Naph**: N1–P1 1.550(2), N2–P1 1.699(2), P2–C1 1.722(2), N3–C1 1.360(3), N2–C1 1.444(3); N1–P1–N2 101.4(1), C1–P2–C2 88.4(1). **5_1Naph**: N1–P1 1.542(2), N2–P1 1.683(2), P2–C1 1.717(3), N3–C1 1.368(4), N2–C1 1.435(3); N1–P1–N2 103.6(1), C1–P2–C2 88.3(1).

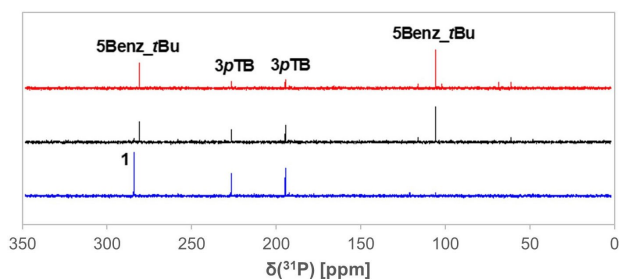


Figure 4. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of the conversion of **3pTB** with one equivalent of biradical **1** to form **5Benz_tBu** as stable product in C_6D_6 at $t = 0$ h (blue), $t = 24$ h (black) and $t = 48$ h (red).

Synthesis of Naphtho- and further Benzo-Azaphospholes

After understanding the rather complex reaction that produces **5Benz_tBu**, we performed ^{31}P NMR experiments to show whether other substitutions on the phenyl ring also lead to the formation of the azaphospholes (Scheme 1 and Scheme 3). For $\text{R}' = \text{Me}_2\text{N}$ and H , the formation of the corresponding benzo-azaphosphole (phosphaindoles, **5Benz_NMe₂** and **5Benz_H**) was also observed (Table S3) and for **5Benz_NMe₂** we succeeded in isolating single crystals (Figure 3).

To broaden the scope, naphthyl-substituted isonitriles were also studied to see if they show the same C–H activation chemistry. Therefore, biradical **1** was first treated with 2-naphthyl isonitrile in benzene at a 1:1 ratio in the dark

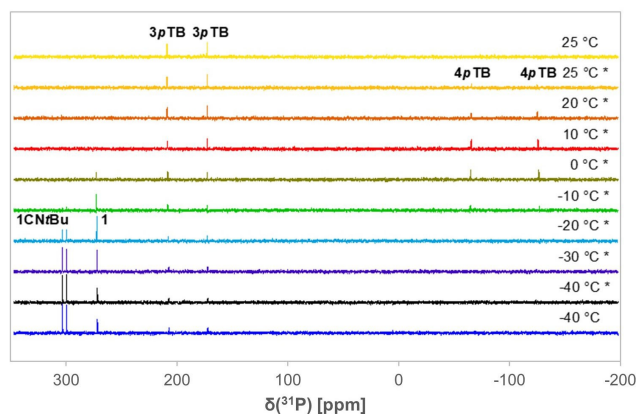
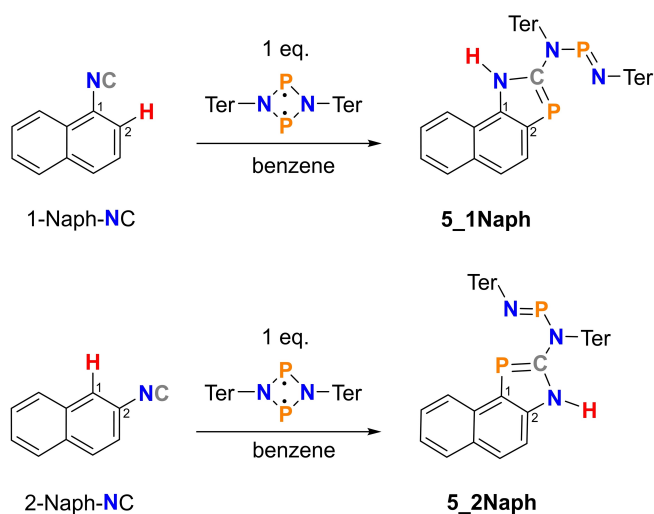


Figure 5. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of reaction of **1** with an excess of *p*TB-NC from -40°C to 25°C (spectra recorded under irradiation of the sample are indicated by asterisks).

(Scheme 6). After 24 h of stirring and recrystallisation from a saturated benzene solution, yellow crystals could be isolated (yield 87 %), which were investigated by single-crystal structural elucidation that revealed the presence of **5_2Naph** as desired (Figure 3). Like **5Benz_tBu**, **5_2Naph** can be synthesized in large quantities, has a high melting point (195°C , cf. **5Benz_tBu** 202°C), is readily soluble in benzene and stable for long periods in a sealed glass tube. As expected, two broad ^{31}P signals were detected at $\delta = 69.8$ (CPC) and 273.6 ppm (NPN, Table S3). Interestingly, the reaction of biradical **1** with 2-naphthylisonitrile selectively led only to the one product; no other isomers were observed. A very similar situation is found when 1-naphthylisonitrile is reacted with biradical **1**. When using 1-naphthylisonitrile for the reaction with **1** (1:1 ratio, Scheme 6), full conversion leads to the exclusive formation of **5_1Naph**, which can be isolated in 80% yield as yellow single crystals (Figure 3) with a melting point of 228°C . In the ^{31}P NMR spectrum two signals at 76.3 and 275.2 ppm were observed (for comparison



Scheme 6. Synthesis of **5_1Naph** and **5_2Naph**.

see Table S3). Again, only one isomer was observed, indicating a highly selective reaction as found for **5_2Naph** (see above).

Structure elucidation

The molecular structures of **2Mtp**, **3pTB**, **5Benz_R'** ($\text{R}' = \text{tBu}$, NMe_2) and **5Naph** in the crystal are depicted in Figure 1 and Figure 3. When the isonitrile is inserted into the 4-membered ring of biradical **1**, a planar 5-membered ring is formed as exemplified by **2Mtp**. When a second equivalent of isonitrile is added, as for example in **3pTB** the bridging occurs along the P1–P2 axis of the 5-membered ring by formal adduct formation (angles N1–P1–N2–C1 $43.6(1)^\circ$).^[8,26,42,44,45] The P–N distances are all in the range of strongly polarized single bonds (also see discussion below). Probably the most striking structural motif of the species of type **5** (the azaphosphole ring) is that it is nearly planar, as are the condensed rings (maximum deviation from planarity $< 6^\circ$). The exocyclic $\text{N}(\text{Ter})\text{PN-Ter}$ unit is almost perpendicular to the phosphole ring system, creating a pocket formed by the bulky terphenyl substituents, into which the heterocycle fits very well. The N1–P1 bonds ($1.539\text{--}1.550 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P–N}) = 1.82 \text{ \AA}$ and $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P=N}) = 1.62 \text{ \AA}$)^[56] are rather short and are in the range of a double bond, whereas the P1–N2 distances ($1.683\text{--}1.709 \text{ \AA}$) are significantly longer and in the range of a polarized P–N single bond. The bond lengths within the azaphosphole ring are all in the range of partial double bonds (e.g., C1–P2 : $1.721\text{--}1.724$; P2–C2 $1.780\text{--}1.781$; cf. $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{C=P}) = 1.69 \text{ \AA}$),^[56] as expected for aromatics (see below).

Computational studies

To better understand the results of the NMR experiments discussed above, we calculated both thermodynamic and kinetic data at the DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE–D3/def2-TZVP level of theory.^[58–63] As illustrated in Figure 6, all additions of isonitrile to **1** are exergonic. Irrespective of the amount of isonitrile used, the formation of **2pTB** is thermodynamically less favorable than the (partial) formation of the adduct **3pTB**. For example, with one equivalent of isonitrile ($n = 1$), the formation of 0.5 equiv. of **3pTB** and 0.5 equiv. of unreacted **1** is favored by about 20.4 kJ mol^{-1} . This explains why we could not observe **2pTB** even when using only one equivalent of isonitrile.

Consequently, using two equivalents of isonitrile leads to quantitative formation of **3pTB**. The final product **5Benz_tBu** is the thermodynamically most stable product, in agreement with experimental observation. To understand its relatively slow formation, the reaction pathway from the biradical **2pTB** to the azaphosphole **5Benz_tBu** was investigated, since we assume that the biradical should be the active species for C–H activation (Figure 7). The activation process begins with an electrophilic attack of a phosphorus atom at the *ortho*-carbon atom of the aromatic substituent. This leads to the transient intermediate **Int1**, with an activation barrier of 107 kJ mol^{-1} . The proton migration from the aromatic ring to the phosphorus atom is almost barrier-free (**TS2**). Further proton migration steps

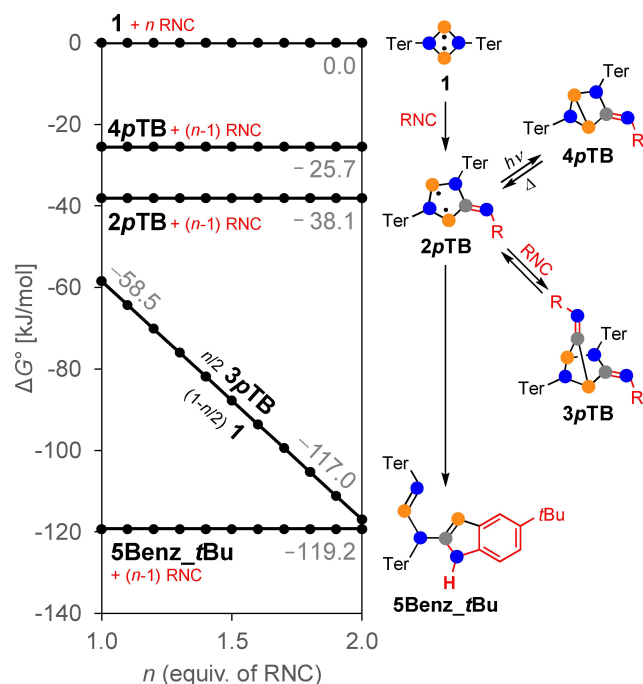


Figure 6. Gibbs free energy of the reaction of n RNC with **1** with $R = (p\text{-}t\text{Bu})\text{C}_6\text{H}_4$ at the DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE-D3/def2-TZVP level of theory ($c^\circ = 1$ mol/L).

follow along the reaction pathway (**TS3**→**Int3**→**TS4**) until the final product **5Benz_tBu** is formed in an overall exergonic step. The relatively high barrier of **TS4** for the proton migration^[64,65] that occurs here can probably be overcome through tunnelling as indicated by the transition temperature $T_c = 33.6^\circ\text{C}$ (accord-

ing to an imaginary frequency of 1339 i cm^{-1} at the barrier top).^[66–68]

Since we assumed that one of the driving forces for the formation of azaphosphole **5** is its larger aromaticity as opposed to the five-membered biradical **2**, NICS(1)_{zz} values (Nucleus-Independent Chemical Shifts) and magnetically induced ring current susceptibilities, which represent common parameters to describe aromaticity, were calculated for the model compounds **2H** and **5H** (Figure 8, Table 1).^[70–77] The net induced ring current ($13.2/12.2\text{ nAT}^{-1}$ for 6- and 5-membered rings, resp.) and NICS(1)_{zz} values ($-30.2/-28.3$ ppm) of **5H** are in the range of other related aromatic ring systems, such as indole and azadi-phosphaindane-1,3-diyl, indicating that compound **5H** possesses significant aromatic character. In contrast, values for **2H** (which was previously investigated by us) differ notably and are significantly smaller (3.5 nAT^{-1} , -7.2 ppm), implying that **2H** is best regarded as a non-aromatic compound.^[69,70] In Figure 8 the current density susceptibility of the model system **5H** is depicted as streamline representation. The diatropic π ring current is clearly visible above (and below) the ring system of the azaphosphole. Similar representations of the model systems listed in Table 1 may be found in the Supporting Information (Figure S35).

Conclusion

A new route for the synthesis of azaphospholes starting from four-membered biradicals of the type $[\text{*P}(\mu\text{-N-Ter})_2\text{P*}]$ (**1**) and aryl-substituted isonitriles was developed. It was shown that two different reaction channels exist in the reaction of biradical **1** with aryl-substituted isonitriles, depending on the substitu-

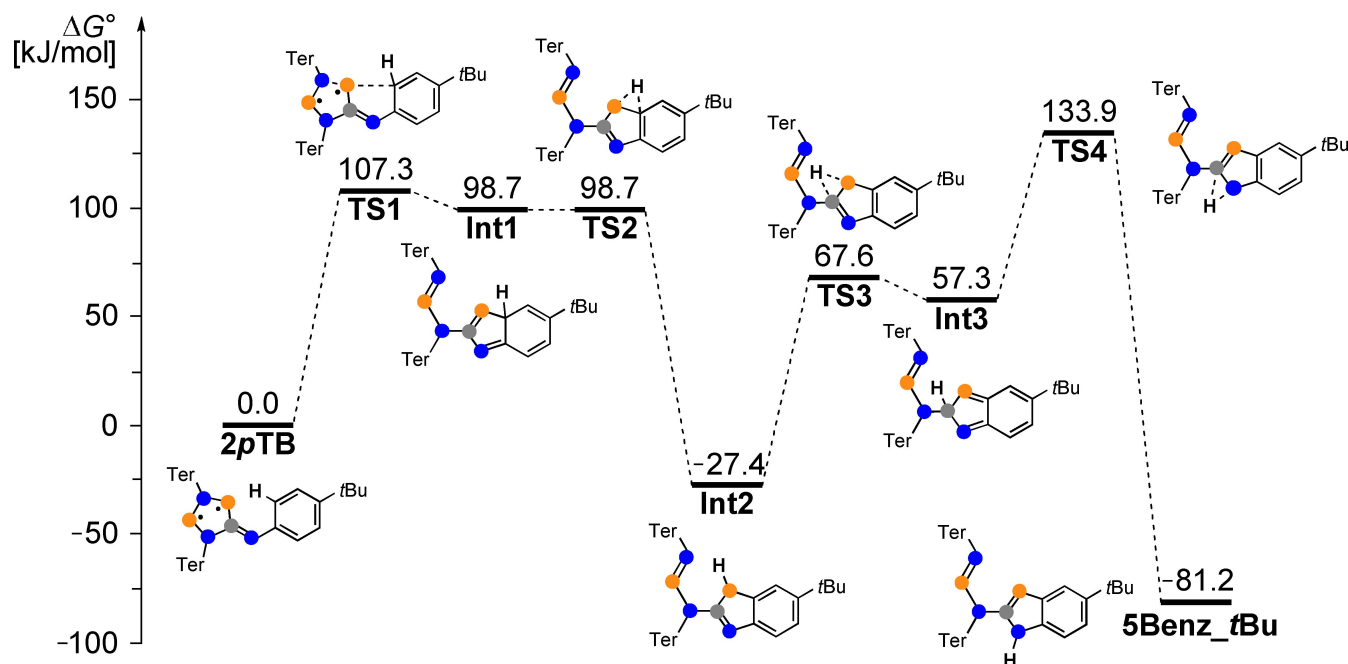


Figure 7. Mechanism for the reaction from **2pTB** to **5Benz_tBu** at the DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE-D3/def2-TZVP level of theory.

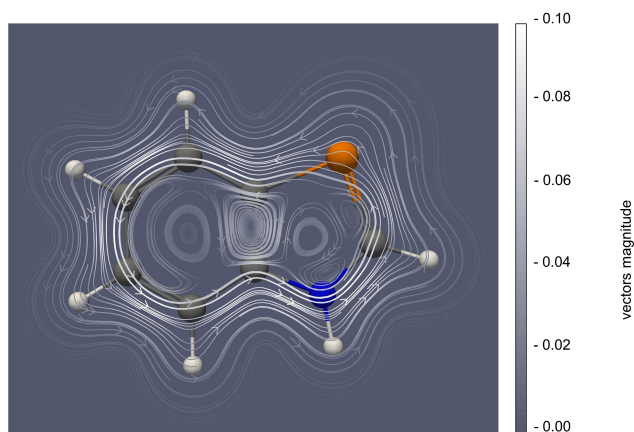


Figure 8. Streamline plot of the current density susceptibility in a plane placed 1 a.u. above the molecular plane of model system 5H. The diatropic π ring currents circle around the system counter clockwise.

Table 1. Net induced currents and NICS(1)_{zz} values of model systems 2H, 5H and further reference molecules.^[69,70] Except for 2H the values are assigned to the five-membered (⑤) and six-membered ring system (⑥). For further details see Supporting Information.

	indole	C ₆ H ₄ P ₂ NH	2H	5H
Net induced current [nAT ⁻¹]	13.1 (⑥) 12.1 (⑤)	11.2 (⑥) 13.5 (⑤)	3.5	13.2 (⑥) 12.2 (⑤)
NICS(1) _{zz} [ppm]	-30.6 (⑥) -30.3 (⑤)	-24.9 (⑥) -31.1 (⑤)	-7.2	-30.2 (⑥) -28.3 (⑤)

tion on the aryl. When methyl groups are present in the 2- and 6-positions on the aryl, an insertion into the 4-ring occurs in the first step, resulting in the formation of a five-membered planar biradical [**P**(NTer)₂C(R)P] (**2**), and a bridging addition in the second step, which leads to a cage compound, a heterobicyclo[2.1.1]hexane. When the 2- and 6-positions are not blocked by a methyl group, C–H activation occurs, which is highly selective. Again, in the first step of the reaction, an insertion of the isonitrile into a P–N bond of the biradical occurs, leading to the formation of a five-membered biradical **2** as found for the methyl-substituted aryls. However, now the *ortho*-C–H bond of the aryl substituent of the isonitrile can be activated by the five-membered biradical in an electrophilic substitution reaction, resulting in a condensed azaphosphole ring after further proton migration. This electrophilic attack is relatively slow due to high activation barriers, but is highly exergonic. However, when the biradical is blocked, for example by adduct formation with excess of isonitrile or by irradiation with red light triggering subsequent housane formation, the formation of an azaphosphole is suppressed. Hence, the aromatic substitution reaction can be controlled both by stoichiometry and light. Further investigations into the use of other isonitriles as building blocks for the synthesis of azaphospholes are part of ongoing research.

Experimental Section

All manipulations were carried out under oxygen- and moisture free conditions under argon atmosphere using standard Schlenk or glovebox techniques. The reported reaction products are mostly sensitive toward oxygen and moisture and need to be handled carefully to prevent decomposition reactions. All starting materials were produced using literature procedures as stated in the Supporting Information. The reactants and solvents from commercial sources were dried and purified. If not stated otherwise, experiments and crystallisation attempts were carried out at ambient temperature (25 °C). The removal of solvents *in vacuo* was carried out at 1×10^{-3} mbar and at 25 °C if not stated otherwise. Further information on experimental procedures, data acquisition and processing, purification of starting materials and solvents, and on computational investigations as well as a full set of analytical data for each compound and crystallographic information can be found in the Supporting Information.

Synthesis of [P**(NTer)₂C(Mtp)P] (**2Mtp**):** In an argon filled dry box one equivalent of [TerNP]₂ (**1**) (0.22 g, 0.31 mmol) and one equivalent of MtpNC (0.057 g, 0.31 mmol) were combined in a vial and benzene (5 mL) was added. An immediate change of colour from orange to dark blue was observed. After stirring the solution for 15 min the solvent was left to evaporate directly in the dry box over a period of 2–3 days. **Yield:** 0.23 g (0.25 mmol, 82%). **Mp:** 155 °C (decomposition). **EA:** calc. (found) in %: C 81.03 (80.06), H 7.47 (7.08), N 4.65 (4.56). ³¹P{¹H} NMR (298 K, C₆D₆, 202.46 MHz): δ = 222.7 (d, 1 P, ²J(³¹P,³¹P) = 136 Hz, NPC); 258.7 (d, 1 P, ²J(³¹P,³¹P) = 136 Hz, NPN). ¹H NMR (298 K, C₆D₆, 500.13 MHz): δ = 1.28 (s, 9H, tBu-CH₃); 1.72 (s, 6H, Mes *o*-CH₃); 1.74 (s, 6H, Mes *o*-CH₃); 1.95 (s, 12H, Mes *o*-CH₃); 2.27 (s, 6H, CH₃); 2.29 (s, 6H, CH₃); 2.30 (s, 6H, CH₃); 6.72–7.10 (m, 16H, Ph-CH). ¹³C{¹H} NMR (THF-d₈, 298 K, 125.77 MHz): δ = 19.3 (s, CH₃); 19.4 (s, CH₃); 21.3 (s, CH₃); 21.4 (s, CH₃); 21.6 (s, CH₃); 21.6 (s, CH₃); 21.7 (s, CH₃); 21.8 (s, CH₃); 32.2 (s, C-(CH₃)₃); 34.5 (s, C-(CH₃)₃); 125.6 (s, PhCH); 128.3 (s, PhCH); 128.4 (s, PhCH); 129.2 (s, PhCH); 129.3 (s, PhC); 129.5 (s, PhCH); 130.3 (s, PhCH); 132.1 (s, PhCH); 132.9 (s, PhCH); 136.4 (s, PhC); 137.0 (s, PhC); 137.4 (s, PhC); 137.6 (s, PhC); 137.7 (s, PhC); 138.0 (s, PhC); 138.2 (s, PhC); 139.8 (s, PhC); 141.0 (d, PhC, *J* = 4 Hz); 143.7 (s, PhC); 149.2 (s, PhC); 149.2 (s, PhC).

Synthesis of TerN(CN(H)PC₆H₄tBu)PNTer (5Benz_tBu**):** [TerNP]₂ (**1**) (0.184 g, 0.257 mmol) was dissolved in benzene (5 mL). Afterwards a solution of 4-*tert*-butylphenyl isocyanide in benzene (1.85 mL, 0.139 mol/L, 0.257 mmol) was added at ambient temperature, whereupon an immediate change of colour from red to brown (over a period of 15 min) occurred. After stirring for two hours and storage of the reaction mixture for 48 h (at 25 °C) the solvent was removed *in vacuo* (1×10^{-3} mbar, 60 °C, water bath) yielding the corresponding azaphosphole **Yield:** 0.189 g (0.216 mmol, 84%). **Mp:** 202.4 °C. **EA:** calc. (found) in %: C 80.88 (80.33), H 7.25 (7.58), N 4.80 (4.02). ³¹P{¹H} NMR (C₆D₆, 298 K, 121.5 MHz): δ = 69.7 (br. s, 1P, CPC); 272.9 (br. s, 1P, NPN). ¹H NMR (C₆D₆, 300 K, 250 MHz): δ = 1.38 (s, 9H, tBu-CH₃); 1.76 (s, 12H, *o*-Ter-CH₃); 1.93 (br. s, 12H, *o*-Ter-CH₃); 2.20 (s, 6H, *p*-Ter-CH₃); 2.32 (s, 6H, *p*-Ter-CH₃); 6.60–7.03 (m, 17H, Ph-H); 7.31 (s, 1H, NH). ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 298 K, 62.9 MHz): δ = 20.9 (s, Ter-CH₃); 21.6 (s, Ter-CH₃); 21.8 (s, Ter-CH₃); 22.1 (br. s, Ter-CH₃); 32.3 (s, tBu-CH₃); 35.0 (s, tBu-C); 112.9 (s, PhCH); 122.7 (s, PhCH); 123.2 (s, PhCH); 124.9 (s, PhCH); 128.7 (s, PhCH); 129.0 (s, PhCH); 131.6 (s, PhCH); 131.9 (s, PhCH); 132.0 (s, PhCH); 136.4 (s, PhC); 137.0 (s, PhC); 137.6 (s, PhC); 137.8 (m, PhC); 138.4 (s, PhC); 139.0 (s, PhC); 139.1 (s, PhC); 142.0 (s, PhC); 142.2 (s, PhC); 142.7 (s, PhC); 143.5 (s, PhC); 143.9 (s, PhC).

Synthesis of [P(μ -NTer)]₂[tBuC₆H₄NC]₂ (3pTB**):** [TerNP]₂ (**1**) (0.178 g, 0.248 mmol) was dissolved in benzene (5 mL). Afterwards a solution of 4-*tert*-butylphenyl isocyanide in benzene (2.19 mL, 0.226 mol/L,

0.496 mmol) was added at ambient temperature, whereupon an immediate change of colour from red to brown ongoing to yellow (over a period of 15 min) occurred. After stirring for two hours the solvent was removed *in vacuo* (1×10^{-3} mbar, 60 °C, water bath) yielding the adduct compound. **Yield:** 0.205 g (0.198 mmol, 80%). **Mp:** 195.7 °C. **EA:** calc. (found) in %: C 81.21 (80.21), H 7.40 (6.81), N 5.41 (5.45). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 298 K, 121.5 MHz): $\delta = 172.7$ (br. d, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 34$ Hz, 1P, NPC); 209.7 (br. d, $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) = 34$ Hz, 1P, NPN). ^1H NMR (C_6D_6 , 298 K, 300 MHz): $\delta = 1.16$ (s, 9H, tBu-H); 1.37 (s, 9H, tBu-H); 1.65–2.55 (m, 36H, Ter-CH₃); 6.50 (m, 2H, CH); 6.54 (m, 1H, CH); 6.67 (d, 2H, CH); 6.76 (m, 4H, CH); 6.87 (m, 3H, CH); 6.99 (s, 1H, CH); 7.05 (m, 2H, CH); 7.17 (m, 5H, CH); 7.27 (m, 2H, CH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 298 K, 75.47 MHz): $\delta = 21.4$ (s, CH₃); 21.7 (s, CH₃); 21.9 (s, CH₃); 21.9 (s, CH₃); 22.1 (s, CH₃); 22.3 (s, CH₃); 22.5 (s, CH₃); 22.6 (s, CH₃); 31.7 (s, tBu-CH₃); 32.1 (s, tBu-CH₃); 34.7 (s, tBu-C); 34.8 (s, tBu-C); 122.1 (s, PhCH); 122.4 (s, PhCH); 123.2 (s, PhCH); 126.0 (s, PhCH); 126.2 (s, PhCH); 128.1 (s, PhCH); 128.3 (s, PhC); 128.5 (s, PhC); 128.7 (s, PhCH); 128.9 (s, PhCH); 129.2 (s, PhCH); 129.4 (s, PhCH); 129.5 (s, PhCH); 130.0 (s, PhCH); 130.2 (s, PhCH); 131.9 (s, PhCH); 136.4 (s, PhC); 136.5 (s, PhC); 136.6 (s, PhC); 137.4 (s, PhC); 137.8 (s, PhC); 137.9 (s, PhC); 138.3 (s, PhC); 138.8 (s, PhC); 141.4 (s, PhC); 142.9 (s, PhC); 145.8 (s, PhC); 149.5 (s, PhC); 150.4 (s, PhC); 150.4 (s, PhC).

Synthesis of TerN(CPN(H)Naph)PNTer (5_2Naph): [TerNP]₂ (1) (0.18 g, 0.25 mmol) was dissolved in benzene (5 mL) together with 2-naphtylisocyanide (0.038 g, 0.25 mmol) whereupon an immediate change of colour from red to brown and back to red (over a period of 5 min) occurred. After stirring for 24 h the solvent was removed and the residue dried *in vacuo* (1×10^{-3} mbar, 60 °C, water bath) yielding the product as a yellow/orange coloured powder. **Yield:** 0.19 g (0.22 mmol, 87%). **Mp:** 194.6 °C. **EA:** calc. (found) in %: C 81.45 (80.64), H 6.60 (6.37), N 4.83 (4.75). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 298 K, 121.5 MHz): $\delta = 69.8$ (br. s, 1P, CPC); 273.6 (br. s, 1P, NPN). ^1H NMR (C_6D_6 , 300 K, 500 MHz): $\delta = 1.73$ (s, 12H, o-Ter-CH₃); 1.92 (br. s, 12H, o-Ter-CH₃); 2.20 (s, 6H, p-Ter-CH₃); 2.25 (s, 6H, p-Ter-CH₃); 6.68 (s, 4H, Ph-H); 6.77–7.01 (m, 10H, Ph-H); 7.32 (m, 1H, Ph-H); 7.40–7.49 (m, 2H, Ph-H); 7.57 (s, 1H, NH); 7.78 (d, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8$ Hz, Ph-H); 8.50 (d, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 8$ Hz, Ph-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 298 K, 125.8 MHz): $\delta = 21.0$ (s, Ter-CH₃); 21.6 (s, Ter-CH₃); 21.7 (s, Ter-CH₃); 114.1 (s, PhCH); 123.2 (s, PhCH); 124.8 (s, PhCH); 125.5 (s, PhCH); 125.7 (s, PhCH); 125.8 (s, PhCH); 126.9 (s, PhCH); 127.1 (s, PhCH); 128.7 (s, PhCH); 128.9 (br. s, PhC); 129.0 (s, PhCH); 129.4 (s, PhCH); 129.5 (s, PhCH); 131.6 (s, PhCH); 132.0 (m, PhC); 136.3 (s, PhC); 136.5 (s, PhC); 136.7 (s, PhC); 136.9 (s, PhC); 137.0 (s, PhC); 137.3 (m, PhC); 137.6 (s, PhC); 138.3 (s, PhC); 138.7 (s, PhC).

Synthesis of TerN(CPN(H)Naph)PNTer (5_1Naph): [TerNP]₂ (1) (0.18 g, 0.25 mmol) was dissolved in benzene (5 mL). Afterwards a solution of 1-naphtylisocyanide in benzene (0.30 mL, 0.83 mol/L, 0.25 mmol) was added at ambient temperature, whereupon an immediate change of colour from red to brown and back to red (over a period of 5 min) occurred. After stirring for 2 h the solvent was removed and the residue dried *in vacuo* (1×10^{-3} mbar, 60 °C, water bath) yielding the product as a yellow/orange coloured powder. **Yield:** 0.17 g (0.20 mmol, 80%). **Mp:** 228.1 °C. **EA:** calc. (found) in %: C 81.45 (81.49), H 6.60 (6.64), N 4.83 (4.93). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 298 K, 121.5 MHz): $\delta = 76.3$ (br. s, 1P, CPC); 275.2 (br. s, 1P, NPN). ^1H NMR (C_6D_6 , 298 K, 300 MHz): $\delta = 1.68$ (s, 12H, o-Ter-CH₃); 1.86–2.17 (m, 12H, o-Ter-CH₃); 2.29 (m, 12H, p-Ter-CH₃); 6.69 (s, 4H, Ph-H); 6.83 (m, 8H, Ph-H); 6.93 (m, 2H, Ph-H); 7.29 (m, 2H, Naph-H); 7.38 (m, 2H, Naph-H); 7.74 (m, 1H, Naph-H); 7.87 (dd, 1H, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 9$ Hz, Naph-H); 8.24 (s, 1H, NH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 298 K, 125.8 MHz): $\delta = 21.1$ (s, Ter-CH₃); 21.6 (s, Ter-CH₃); 21.8 (s, Ter-CH₃); 120.5 (s, PhCH); 120.6 (s, PhCH); 121.0 (s, PhCH); 122.8 (s, PhCH); 123.5 (s, PhCH); 125.0 (s, PhCH); 125.6 (s, PhCH); 127.1 (s, PhCH); 127.3 (s, PhCH); 128.7 (s, PhCH); 128.7 (s, PhCH); 129.0 (s, PhCH); 129.2 (m, PhCH); 129.4 (s, PhCH); 131.6 (s, PhCH); 132.3 (m, PhC);

136.2 (s, PhC); 136.5 (s, PhC); 136.9 (s, PhC); 137.3 (m, PhC); 137.6 (s, PhC); 137.9 (s, PhC); 138.4 (s, PhC); 138.9 (m, PhC).

Deposition Number(s) 2204253 (for **2Mtp**), 2157618 (for **5Benz_tBu**), 2157619 (for **3pTB**), 2204254 (for **5_2Naph**), 2244148 (for **5_1Naph**), 2169321 (for **5Benz_NMe₂**) contain(s) the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service.

Acknowledgements

Y. P. wishes to thank the University of Rostock for financial support via the PhD Scholarship Program. This research was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, SCHU 1170/12-2). The University of Rostock and Malte Willert are acknowledged for access to the cluster computer and support with software installations. We also wish to thank Johanna Winkler for her investigations on the NMe₂ substituted compounds and Henrik Beer for his help with the Mtp derivatives. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

Keywords: aromaticity · biradicals · C–H activation · nitrogen heterocycles · phosphorus

- [1] K. A. Miller, J. M. Bartolin, R. M. O'Neill, R. D. Sweeder, T. M. Owens, J. W. Kampf, M. M. Banaszak Holl, N. J. Wells, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8986–8987.
- [2] A. H. Cowley, *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 617–634.
- [3] N. Szykiewicz, Ł. Ponikiewski, R. Grubba, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 16885–16894.
- [4] N. A. Giffin, A. D. Hendsbee, J. D. Masuda, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 12636–12638.
- [5] S. Ishida, F. Hirakawa, T. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12968–12971.
- [6] R. Edge, R. J. Less, E. J. L. McInnes, K. Müther, V. Naseri, J. M. Rawson, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2009**, *2*, 1691–1693.
- [7] K. Schwedtmann, S. Schulz, F. Hengersdorf, T. Strassner, E. Dmitrieva, J. J. Weigand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11054–11058; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11206–11210.
- [8] A. Schulz, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12827–12837.
- [9] F. Breher, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1007–1043.
- [10] M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011–7088.
- [11] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
- [12] J. Bresien, Y. Pilopp, A. Schulz, L. S. Szych, A. Villinger, R. Wustrack, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 13561–13571.
- [13] D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 3129–3136.
- [14] J. Bresien, K. Faust, A. Schulz, *Rev. Inorg. Chem.* **2022**, *42*, 1–20.

- [15] M. M. Konnick, B. G. Hashiguchi, D. Devarajan, N. C. Boaz, T. B. Gunnoe, J. T. Groves, N. Gunsalus, D. H. Ess, R. A. Periana, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10490–10494; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10658–10662.
- [16] K. Godula, D. Sames, *Science* **2006**, *312*, 67–72.
- [17] G. Ménard, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4409–4412; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4485–4488.
- [18] J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507–514.
- [19] B. Ritschel, J. Poater, H. Dengel, F. M. Bickelhaupt, C. Lichtenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3825–3829; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 3887–3891.
- [20] J. Du, L. Wang, M. Xie, L. Deng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12640–12644; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12831–12835.
- [21] C. A. Laskowski, G. R. Morello, C. T. Saouma, T. R. Cundari, G. L. Hillhouse, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 170–174.
- [22] G. Gryn'ova, M. L. Coote, C. Corminboeuf, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2015**, *5*, 440–459.
- [23] M. Abe, J. Ye, M. Mishima, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3808.
- [24] H. Grützmacher, F. Breher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4006–4011; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4178–4184.
- [25] L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 92–111.
- [26] J. Bresien, L. Eickhoff, K. Schulz, E. Zander, in *Ref. Modul. Chem. Mol. Sci. Chem. Eng.*, Elsevier, **2021**, pp. 1–68.
- [27] A. T. Buck, J. T. Paletta, S. A. Khindurangala, C. L. Beck, A. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10594–10597.
- [28] M. Nakano, T. Minami, K. Yoneda, S. Muhammad, R. Kishi, Y. Shigeta, T. Kubo, L. Rougier, B. Champagne, K. Kamada, K. Ohta, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1094–1098.
- [29] P. Ravat, T. Šolomek, D. Häussinger, O. Blacque, M. Juríček, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10839–10847.
- [30] H. Li, A. C. Fahrenbach, A. Coskun, Z. Zhu, G. Barin, Y.-L. Zhao, Y. Y. Botros, J.-P. Sauvage, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6782–6788; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6914–6920.
- [31] E. Niecke, A. Fuchs, M. Nieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3028–3031; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3213–3216.
- [32] M. Abe, E. Kubo, K. Nozaki, T. Matsuo, T. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7828–7831; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7992–7995.
- [33] S. Yoshidomi, M. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3920–3933.
- [34] T. Ube, T. Ikeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10290–10299; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10456–10465.
- [35] R. S. Stoll, S. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5054–5075; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5176–5200.
- [36] S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Nature* **2007**, *446*, 778–781.
- [37] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8974–8978; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9136–9140.
- [38] V. V. Zhivonitko, H. Beer, D. O. Zakharov, J. Bresien, A. Schulz, *ChemPhysChem* **2021**, *22*, 813–817.
- [39] V. V. Zhivonitko, J. Bresien, A. Schulz, I. V. Koptuyug, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 5890–5893.
- [40] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3913–3916.
- [41] A. Hinz, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14659–14673.
- [42] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9953–9962.
- [43] T. Völzer, H. Beer, A. Schulz, S. Lochbrunner, J. Bresien, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 7434–7441.
- [44] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2776–2779; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2815–2819.
- [45] J. Bresien, T. Kröger-Badge, S. Lochbrunner, D. Michalik, H. Müller, A. Schulz, E. Zander, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3486–3493.
- [46] H. Beer, J. Bresien, D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 13986–13992.
- [47] W. Rösch, T. Facklam, M. Regitz, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 3247–3256.
- [48] K. Issleib, R. Vollmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *481*, 22–32.
- [49] B. R. Aluri, M. K. Kindermann, P. G. Jones, I. Dix, J. Heinicke, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6900–6912.
- [50] L. Zhang, W. Yu, C. Liu, Y. Xu, Z. Duan, F. Mathey, *Organometallics* **2015**, *34*, 5697–5702.
- [51] J. Heinicke, K. Steinhauser, N. Peulecke, A. Spannenberg, P. Mayer, K. Karaghiosoff, *Organometallics* **2002**, *21*, 912–919.
- [52] M. R. Mazieres, K. Rauzy, J. Bellan, M. Sanchez, G. Pfister-guillouzo, A. Senio, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, *76*, 45–48.
- [53] R. K. Bansal, R. Gupta, M. Kour, *Chem. Informationsdienst* **2015**, *46*, 294–303.
- [54] J. Heinicke, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, C17–C21.
- [55] K. Rauzy, M. R. Mazieres, P. Page, M. Sanchez, J. Bellan, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4463–4466.
- [56] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [57] C. Feldmeier, H. Bartling, E. Riedle, R. M. Gschwind, *J. Magn. Reson.* **2013**, *232*, 39–44.
- [58] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2022**, *12*, 1–15.
- [59] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 224108.
- [60] C. Riplinger, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 034106.
- [61] D. G. Liakos, M. Sparta, M. K. Kesharwani, J. M. L. Martin, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 1525–1539.
- [62] C. Riplinger, P. Pinski, U. Becker, E. F. Valeev, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 024109.
- [63] D. G. Liakos, Y. Guo, F. Neese, *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 90–100.
- [64] K. Jana, B. Ganguly, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 28049–28058.
- [65] P. R. Schreiner, *Trends Chem.* **2020**, *2*, 980–989.
- [66] M. J. Gillan, *J. Phys. Chem. C* **1987**, *20*, 3621–3641.
- [67] J. Kästner, *Bunsen-Magazin* **2013**, *15*, 221–225.
- [68] The Transition Temperature T_c Describes the Crossover between the Quantum and Classical Regimes and Can Be Estimated by $T_c = \hbar/\Theta/2\pi k_B$ with Θ Being the (Imaginary) Frequency of the Barrier Top.
- [69] T. Suhrbier, J. Bresien, A. Villinger, A. Schulz, *Cell Rep. Phys. Sci.* **2022**, *3*, 100777.
- [70] J. Bresien, D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, E. Zander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 1507–1512; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 1530–1535.
- [71] D. Sundholm, H. Fliegl, R. J. F. Berger, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2016**, *6*, 639–678.
- [72] H. Fallah-Bagher-Shaidaei, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 863–866.
- [73] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–88.
- [74] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [75] H. Fliegl, S. Taubert, O. Lehtonen, D. Sundholm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20500.
- [76] M. Rauhalahhti, S. Taubert, D. Sundholm, V. Liégeois, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 7124–7131.
- [77] S. Taubert, D. Sundholm, J. Jusélius, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 054123.

Manuscript received: March 9, 2023
Accepted manuscript online: March 22, 2023
Version of record online: April 27, 2023

6.2 Isolation of a Staudinger-type Intermediate Utilizing a Five-membered Phosphorus-centered Biradicaloid

Y. Pilopp, J. Bresien, K. P. Lüdtkke, A. Schulz*

Chem. Eur. J. **2025**, *31*, e202403893.

DOI: 10.1002/chem.202403893

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License CC BY 4.0, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

© 2024 The Authors. Chemistry – A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

Isolation of a Staudinger-type Intermediate Utilizing a Five-Membered Phosphorus-Centered Biradicaloid

Y. Pilopp,^[a] J. Bresien,^[a] K. P. Lüdtkke,^[a] and A. Schulz^{*,[a, b]}

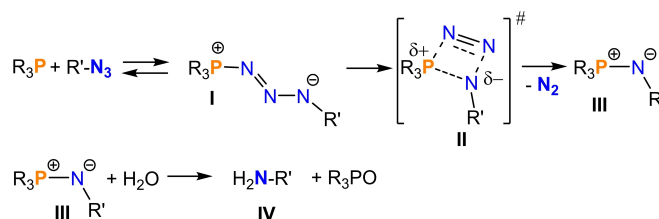
In memory of Prof. Ian Manners

The Staudinger reaction provides chemists with a valuable tool for the reduction of azides, which are notoriously unstable and can decompose explosively. By providing a controlled method for the conversion of azides to amines, the reaction opened up new avenues for the synthesis of various amine-containing compounds that are widely used in natural products, pharmaceuticals and polymers. The Staudinger reaction begins with the nucleophilic attack of a trivalent phosphine (usually

triphenylphosphine), leading to the formation of a triazenide intermediate, a highly reactive species. Here we report how a divalent phosphorus-centered biradicaloid reacts with covalent azides and show that it is possible to capture and fully characterize the transient intermediate. The experimental data is supported by quantum chemical calculations of the reaction paths and in terms of thermodynamics and chemical bonding.

Introduction

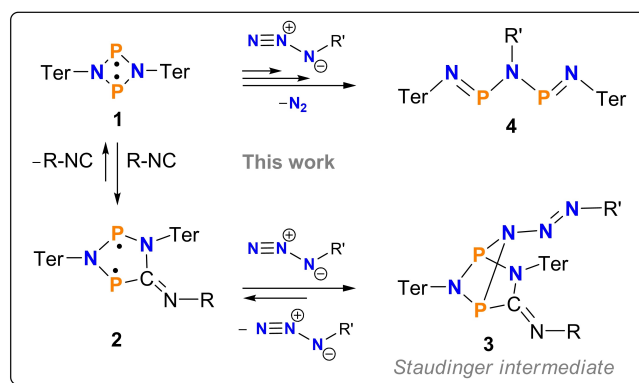
The Staudinger reaction, named after the German chemist Hermann Staudinger, who discovered it in 1919, is a cornerstone in the field of organic chemistry.^[1–8] The reaction not only revolutionized synthetic organic chemistry by providing a direct method to produce amines from azides but also laid the groundwork for the subsequent discovery of the Staudinger ligation, a bioorthogonal reaction that has found widespread application in chemical biology.^[5,8,9] From a mechanistic point of view, the Staudinger reaction can be divided into three steps (Scheme 1):^[10] (i) The azide addition to the trivalent phosphorus to form a triazenide (I), which (ii) rearranges in the transition state to form a PNNN four-membered ring (II), which then decomposes to form an azaylide (III) with N₂ elimination, whereby the phosphorus becomes formally pentavalent, i.e. it is an oxidation of the phosphorus from +III to +V. (iii) The subsequent hydrolysis of the azaylide, which is also known as an iminophosphorane, leads to the formation of the amine (IV).^[3,11] Due to the flat potential energy surface in the second step, the Staudinger reaction essentially requires one step to release N₂, which means that Staudinger intermediates of type I are transient species and can only be isolated if they are



Scheme 1. Mechanism of the Staudinger reaction (# = transition state).

stabilized by bulky substituents^[6,10,12–15] or by using an additional Lewis acid that forms an FLP assembly together with the R₃P moiety.^[16–23] Metal cations can also be used as Lewis acids in the stabilization of the R'-N₃-PR₃ (I) species.^[24,25]

Recently, we studied the reaction of cyclic phosphorus-centered biradicaloid **1** with covalent azides which displayed reaction channels with multiple reaction steps to form Staudinger-type products **4** (Scheme 2).^[26] Cyclic phosphorus-centered biradicaloids of type **1** and **2**, which were used



Scheme 2. Reaction of biradicaloids **1** and **2** with a covalent azide (R always Mtp = 2,6-dimethyl-4-tert-butyl-phenyl; Ter = 2,6-dimesityl-phenyl).

[a] Y. Pilopp, Dr. J. Bresien, K. P. Lüdtkke, Prof. Dr. A. Schulz
Anorganische Chemie, Institut für Chemie, Universität Rostock
A.-Einstein-Str. 3a, 18059 Rostock
E-mail: axel.schulz@uni-rostock.de

[b] Prof. Dr. A. Schulz
Leibniz Institut für Katalyse e.V.
Albert-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock

Supporting information for this article is available on the WWW under
<https://doi.org/10.1002/chem.202403893>

© 2024 The Author(s). Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

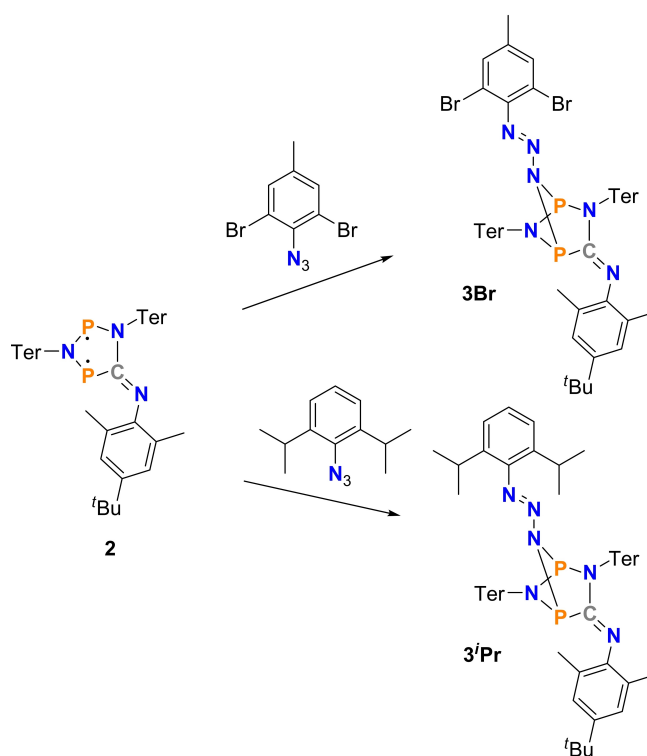
throughout this work, have been intensely investigated,^[27–33] especially for their use in small molecule activation or as molecular photoswitches.^[34–39]

In contrast to the classical Staudinger reaction, which involves one phosphorus(III) center, biradicaloids of type **1** and **2** feature two phosphorus atoms, each with radical character. Therefore, no oxidation to a P^(V) species takes place upon reaction with azides, but the formation of a triaza-diphosphapentadiene (**4**) with two P^(III) atoms is observed. Since both P atoms in the biradicaloid can be described with the formal oxidation state +II, each P atom is oxidized by the loss of an electron. This also means a total loss of two electrons in agreement with the oxidation of P^(III) to P^(V) in the common Staudinger reaction (Scheme 1) when only one P^(III) atom is involved. So far, along the biradicaloid/azide reaction pathway it was impossible to isolate any of the Staudinger-type intermediates of type I known for the classical Staudinger reaction.^[26] Therefore, we changed to a five-membered biradicaloid (**2**) to reduce ring tension and steric hindrance, which in turn should lead to a stabilization of a Staudinger-type intermediate product (**3**), now with two phosphorus centers, as depicted in Scheme 2. Here we report the successful isolation of a transient Staudinger-type intermediate that is stabilized by a diphosphorus-centered biradicaloid at low temperatures.

Results and Discussion

Synthesis

The synthesis of the five-membered heterocyclic P-centered biradicaloid **2** succeeds in very good yields (82%) when biradicaloid **1**, dissolved in benzene, is mixed with an equivalent of 2,6-dimethyl-4-*tert*-butyl-phenylisocyanide (Mtp-NC, Mtp = 2,6-dimethyl-4-*tert*-butyl-phenyl, Scheme 2).^[40] This results in an immediate color change from orange to deep blue, the intrinsic color of biradical **2**. With the easily isolated, blue biradicaloid **2** in hand, we began our investigations into the reaction with covalent organic azides. For this purpose, biradicaloid **2** was reacted with two different organic azides in benzene (Scheme 3). A solution of 2,6-dibromo-4-methylphenyl azide, Dbmp-N₃, in benzene was added to a solution of **2** in benzene, and the blue color changed to deep green indicating the formation of a new azide adduct species (**3Br**). The same color change was observed when **2** was reacted with 2,6-diisopropylphenyl azide. The use of benzene as solvent for the reaction instead of toluene has the advantage that the removal of the solvent can be carried out relatively quickly without extensive heating of the solution. This is essential to keep the addition products **3R'** intact (see below). After removal of the solvent and recrystallization from *n*-hexane, colorless crystals could be isolated in both cases, which were identified as Staudinger-type intermediates **3R'** (yields: **3Br** 53%, **3'Pr** 40%). Single-crystal X-ray studies of both species unequivocally revealed the formation of a Staudinger-type adduct, in which the γ nitrogen atom of the azide is now bound to both biradical phosphorus atoms, in contrast to the classical Staudinger



Scheme 3. Synthesis of Staudinger-type adducts **3R'**.

intermediate, in which only one atom is involved in the adduct formation (cf. species **I** in Scheme 1 vs. **3** in Scheme 2).

Structure

As only the SCXRD data set for **3Br** was usable, the structural data is only discussed for this species in the following. However, the other data set for **3'Pr**—although very poor—was sufficient for structural proof (Figure S2). The isolation of single crystals of low quality can be ascribed to the fact that the crystals must be formed as quickly as possible, ideally within the first 1–2 h after starting the reaction. As the addition products **3R'** are unstable in solution with respect to the loss of molecular nitrogen at ambient temperatures, prolonged reaction times lead to decomposition and formation of species **4R'** (see below). Colorless crystals of **3Br** crystallized in the triclinic space group $P\bar{1}$ with two molecules per unit cell (Figure 1). There are no significant intermolecular interactions, however, small intramolecular π -C_{arene} bromine van der Waals interactions ($d(\text{Br}\cdots\text{C}_{\text{arene}}) = 3.5 - 4.0 \text{ \AA}$; cf. $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{C}-\text{Br}) = 3.63 \text{ \AA}$) are present.^[41] Probably the most prominent structural motif is the angled five-membered ring, whereby the P1–N1–C1–P2 fragment remains almost planar ($\angle(\text{P1}-\text{N1}-\text{C1}-\text{P2}) = 4.2(4)^\circ$). The planarity of the five-membered heterocycle in **2** is destroyed by the formation of two new P–N_{azide} bonds (1.796(5) and 1.804(4) \AA , cf. $d(\text{P1}-\text{N1}) = 1.716(4) \text{ \AA}$), although the P–N_{azide} bond lengths are relatively long and already indicate weak P–N_{azide} bonds. The addition of the azide thus leads to the formation of a [2.1.1] bicyclic compound. The *trans*-bent azide unit (\angle

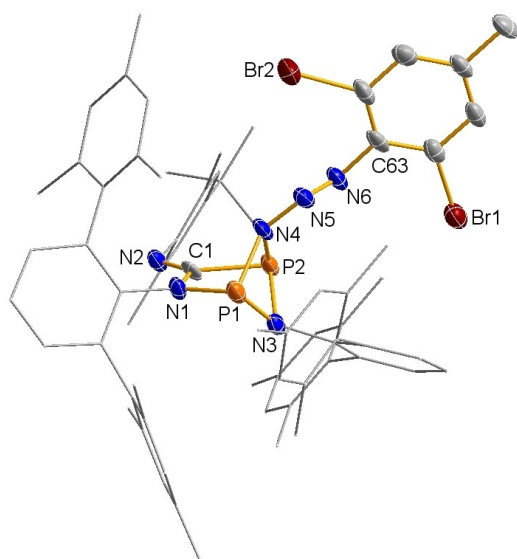


Figure 1. Molecular structure (ORTEP) of **3Br** in the single crystal ($T = 123$ K, ellipsoids set at 50% probability). Hydrogen atoms are omitted for clarity. Ter and Mtp substituents shown as wireframe. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: N2–C1 1.252(6), N1–C1 1.417(6), P1–N1 1.716(4), P1–N3 1.775(5), P1–N4 1.804(4), P2–N4 1.796(5), P2–N3 1.778(4), N4–N5 1.346(5), N5–N6 1.275(5), P1...P2 2.561(2), N1–P1–N4 90.0(2), N1–P1–N3 92.5(2), N1–P1–N3 92.5(2), P2–N4–P1 90.7(2), N6–N5–N4 112.5(4), N5–N6–C63 113.1(4), P1–N1–C1–P2 4.2(4), P1–N4–P2–N3 –26.5(2), C1–N1–P1–N4 38.9(4), N4–N5–N6–C63 174.7(4).

(N4–N5–N6–C63) = 174.7°) has a relatively small N–N–N angle with 112.5(4)°, which is usually between 160–180° in organic azides,^[42–46] and two distinctly different N–N bonds. While the N4–N5 distance is clearly increased with 1.346(5) Å upon adduct formation, the N5–N6 distance with 1.275(5) Å is in the range of a N=N double bond ($\Sigma r_{\text{cov}}(\text{N}=\text{N}) = 1.20$ Å, $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{N}-\text{N}) = 1.42$ Å),^[47] so that the P₂N₃R fragment can also be formally referred to as an amino-diazene (R₂N=N–R', R = biradicaloid fragment, R' = organic substituent, Scheme 3).

Decomposition

Crystals of both azide adducts (**3Br** and **3ⁱPr**) are thermally stable up to just over 120 °C. At this temperature, decomposition takes place with the release of N₂. In solution, both adducts are not stable with respect to N₂ release. This prompted us to investigate the decomposition pathway in solution in more detail. Experimentally, we knew that due to the instability of **3** in solution, the yield of isolated **3** is best when the reaction is monitored by ³¹P NMR spectroscopy and rapid recrystallization is performed at the maximum concentration of **3**.

When colorless pure crystals of **3** were dissolved in THF at temperatures below –40 °C, only the signals of **3** (**3Br**: $\delta = 184.5$ and 214.8, **3ⁱPr**: 179.9 and 216.1 ppm; Figure 2 and Figure 3) were detected in the ³¹P NMR spectrum. As time passed or the temperature raised slowly to 20 °C, the colorless solution slowly turned deep blue and the reaction back to the free azide and biradicaloid **2** ($\delta = 222.7$ and 258.7 ppm, Figure S8) was observed (Scheme 2). The concentration of **2** then slowly

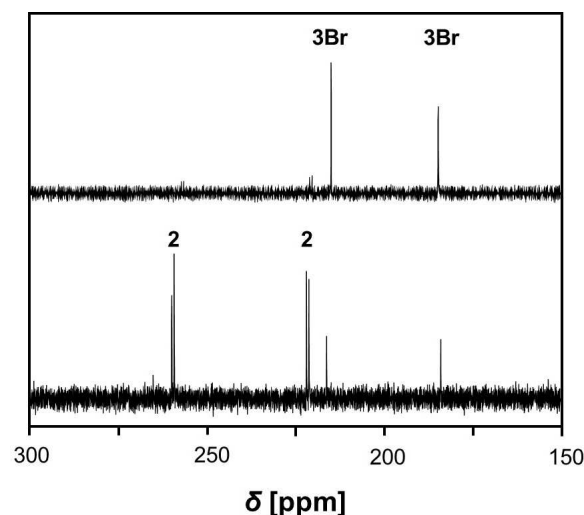


Figure 2. ³¹P{¹H} NMR spectra of freshly dissolved **3Br** at room temperature (bottom) and at –40 °C (top) in THF-*d*₆.

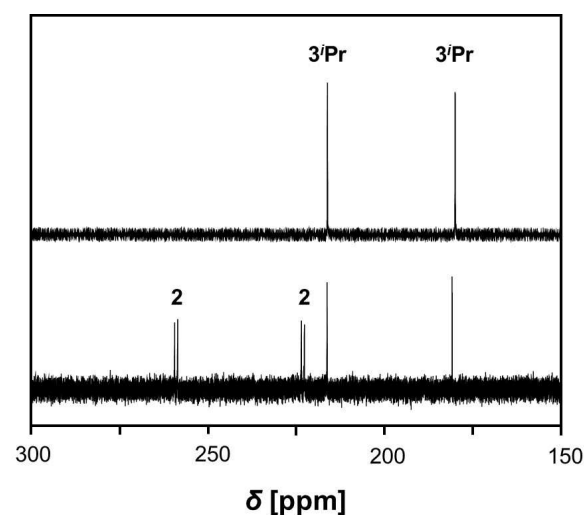


Figure 3. ³¹P{¹H} NMR spectra of freshly dissolved **3ⁱPr** at room temperature (bottom) and at –40 °C (top) in THF-*d*₆.

decreased over time, while a new signal was observed at 293.8 ppm (decomposition of **3Br**, Figure 4) or 297.4 ppm (decomposition of **3ⁱPr**), respectively, which we were able to clearly assign to the Staudinger-type products **4Br** and **4ⁱPr** (cf. 296.0 ppm for R' = mesityl; Scheme 2).^[26] These signals (together with other analytical data after isolation, see ESI) showed us that triaza-diphospha-pentadienes, Ter–N=P–N(R')–P=N–Ter (**4**, Scheme 2), had formed, which we also recently observed in the reaction of the four-membered biradicaloid **1** with covalent azides.^[26] This in turn means that our five-membered biradical is also always in equilibrium with biradicaloid **1** and free CN–R, although we did not observe free **1**, as it always continues to react immediately with the free azide in a Staudinger-type reaction with spontaneous N₂ release (Scheme 2). The test reactions of biradicaloid **1** with both azides, R'-N₃, led to a spontaneous vigorous reaction, in which N₂ release and the formation of triaza-diphospha-pentadienes **4R'** was observed

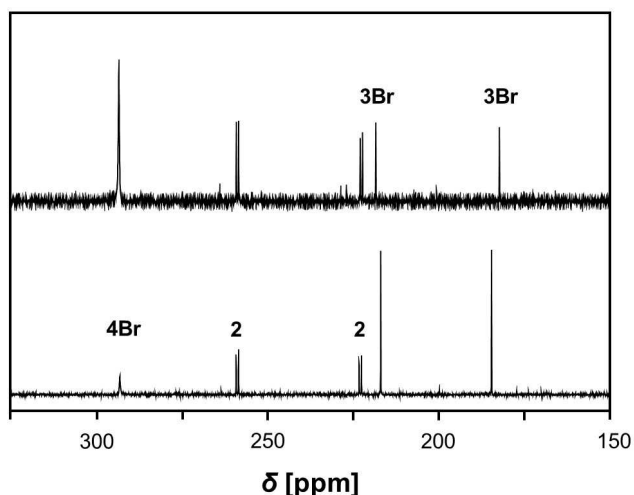


Figure 4. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of the reaction mixture of **2** with Dbmp-N_3 after 2 h (bottom) and after 4 days (top) at room temperature.

(see ESI sections 4.3 and 4.4). The first triaza-diphosphapentadiene was described by Niecke et al. which was obtained in the reaction of chloro(aryl-imino)phosphanes with an 1,3-diaza-2-phosphaallylic species.^[48,49]

Computations

Since, we have recently studied the reaction of biradicaloid **1** with organic azides in detail both theoretically and experimentally, we would like to refer to the literature at this point.^[26] Using quantum chemical calculations at the PBE-D3/def2-TZVP (for geometry optimization)^[50–56] and single-point DLPNO-CCSD(T) (for accurate energies) level of theory,^[57–60] we therefore only focused on the kinetics and thermodynamics of the azide addition reaction resulting in the formation of **3**.

First, we looked at the formation of the five-membered ring starting from **1**. The reaction mechanism of the isonitrile insertion reaction was initially studied using a simple model system in which all bulky substituents (Ter and Mtp) were replaced by methyl groups. Two different reaction pathways were found: (i) The addition of the isonitrile group via the C atom to both P atoms, followed by a rearrangement reaction with insertion of the CN group into a P–N bond (path A, Figure 5). However, the activation energies here are very high at 204.0 kJ/mol (TS2) for the second step. Therefore, it seems more likely that the second reaction pathway is used as depicted in Figure 6 (path B), which leads from a van der Waals adduct of the isonitrile on the biradicaloid via an open chain intermediate to the five-membered heterocyclic product **2Me**. Here, the highest activation barrier is only 70.6 kJ/mol (TS4). For both reaction channels, the overall process is exergonic with -72.2 kJ/mol.

In a second series of calculations, we looked at the addition reaction of the covalent azide to biradicaloid **2**. The symmetry of the frontier orbitals (Figure 7 for the model system **2H** / HN_3) indicated a concerted mechanism for the addition of 3Br HN_3 to **2H**.

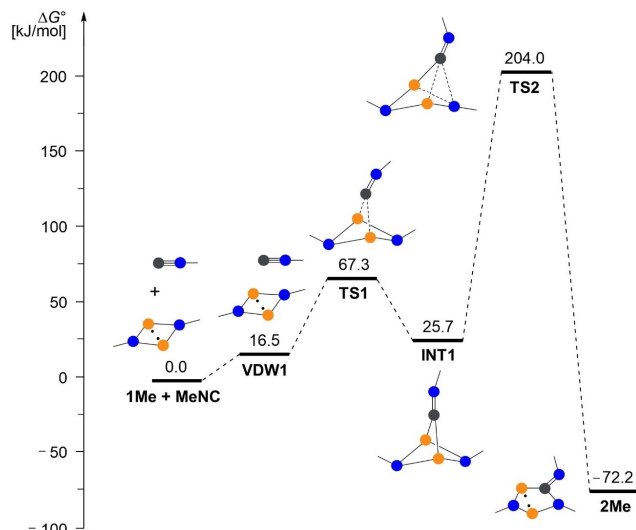


Figure 5. Computed reaction path (A) for the formation of **2Me** at the DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE-D3/def2-TZVP level of theory ($c^\circ = 1$ mol/L).

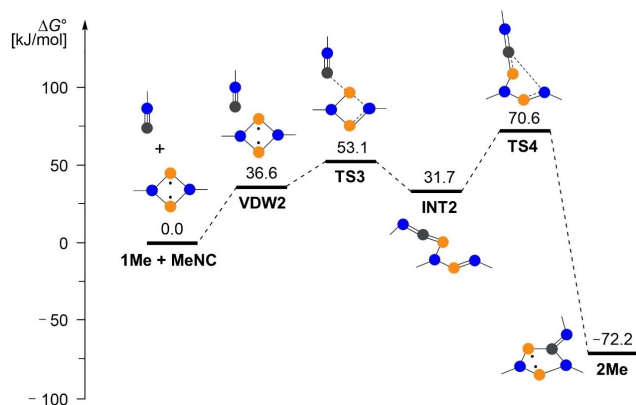


Figure 6. Computed reaction path (B) for the formation of **2Me** at the DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE-D3/def2-TZVP level of theory ($c^\circ = 1$ mol/L).

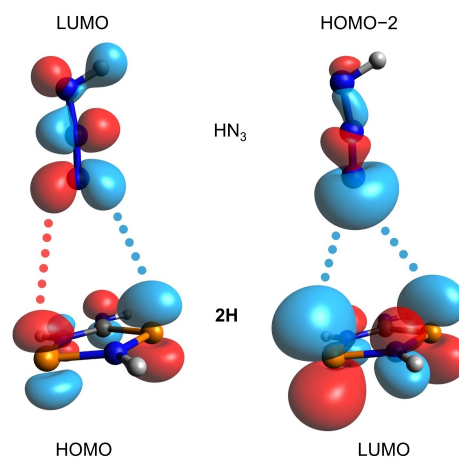


Figure 7. Schematic representation of the interaction of the frontier MOs of the model system **2H** (C_3 symmetry) and HN_3 (C_3 symmetry).

The search for a transition state (TS), however, proved to be rather difficult. For the model system **2Me** / MeN_3 , we could

only find a two-step mechanism with relatively small activation barriers of 109.3 and 70.5 kJ/mol, respectively (Figure 8). At this theoretical level (DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE-D3/def2-TZVP), the overall process is slightly exergonic with -27.1 kJ/mol.

In order to obtain more accurate and meaningful thermodynamic data, we performed single point calculations for the experimentally observed system **3Br** at the DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE-D3/def2-TZVP level of theory (Figure 9). Unfortunately, it was not possible to scan the entire potential energy surface at this level for the real system, as it is significantly flatter and, above all, not feasible with so many atoms. However, in comparison with the model system, it is noticeable that (i) the bulky substituents destabilize the five-membered biradicaloid compared to the reverse reaction ($1 + \text{CN-Mtp}$), probably due to the larger Pauli repulsion (cf. **3Br**: -43.2 vs. **3Me**: -72.2 kJ/mol) and (ii) the azide adduct **3Br** is thermodynamically slightly more stabilized compared to the starting compounds with -33.5 kJ/mol. In agreement with the experimental observations, the Staudinger-type products **4Br** +

Mtp-NC + N_2 are the thermodynamic sink with -302.9 kJ/mol compared to -33.5 kJ/mol for the azide adduct **3Br**.

The NBO analysis of compound **3Br** finds the Lewis representation shown in Scheme 3 as one of the energetically preferred formula, i.e. trivalent P atoms and a formal amino function of the terminal N atom of the previous azide group. The P–N bonds are all strongly polarized, and the charge transfer from the biradicaloid to the azide is 0.9 electrons, i.e. the biradicaloid moiety is almost monocationic in the adduct **3Br**.

Conclusions

In summary, we have succeeded for the first time in binding an intact organic azide to a P-centered biradicaloid. The addition products can be considered as Staudinger-type intermediates involving two P atoms. Both P atoms are oxidized from the formal oxidation state +II to +III when the azide releases molecular nitrogen. This represents a novel reaction behavior, in contrast to the classical Staudinger intermediates, which consist of only one P^{III} atom bound to the azide (see Schemes 1 and 2) that is oxidized to P^{V} when N_2 is eliminated. However, both in the formation of our Staudinger intermediates and in the classical Staudinger intermediates, the azide fragment remains intact, and a 2-electron-oxidation takes place to form the Staudinger or Staudinger-type products, respectively. Experiments show that when the azide is added to biradicaloid **2**, azide adduct **3** is formed, which is, however, in equilibrium with **2** and the azide. The biradicaloid **2** in turn is in equilibrium with the four-membered biradicaloid **1** and isonitrile CN-R . It is known that the biradicaloid **1** reacts very rapidly with the azide at ambient temperatures and forms a triaza-diphosphapentadiene **4** in a strongly exergonic reaction with elimination of molecular nitrogen. Therefore, this reaction dominates at ambient temperatures and azide adduct **3** must be isolated quickly as it is only reasonably stable in terms of N_2 release in the solid state at low temperatures.

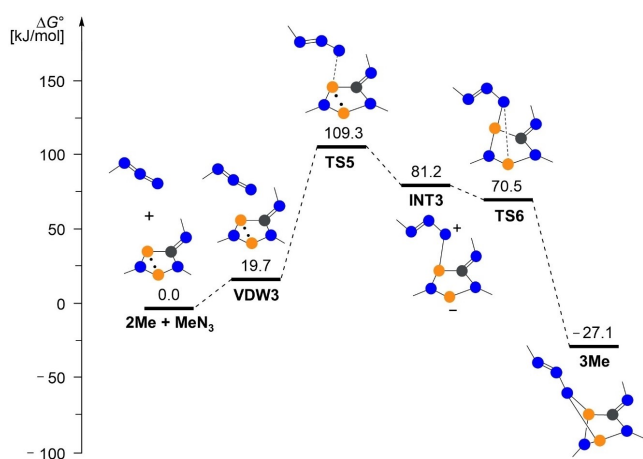


Figure 8. Computed reaction path for the reaction of MeN_3 with **2Me** at the DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE-D3/def2-TZVP level of theory ($c^\circ = 1$ mol/L).

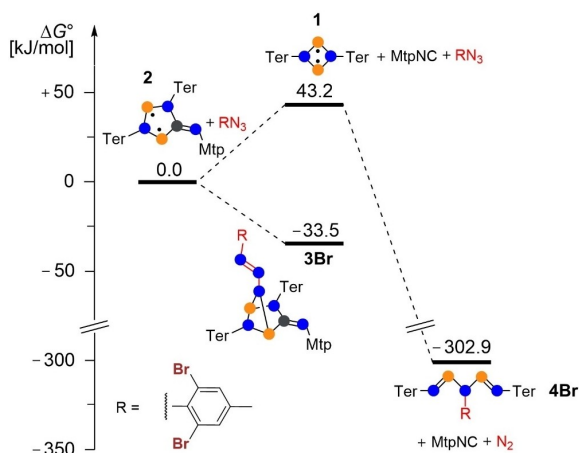


Figure 9. Gibbs free energies of the reaction of Dbmp-N_3 with **2** at the DLPNO-CCSD(T)/def2-TZVP//PBE-D3/def2-TZVP level of theory ($c^\circ = 1$ mol/L).

Supporting Information

The authors have cited additional references within the Supporting Information^[61–91] alongside deposition numbers for supplementary crystallographic data.^[92]

Acknowledgements

Y. P. wishes to thank the University of Rostock for financial support via the PhD Scholarship Program. This research was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, SCHU 1170/11-2). The University of Rostock and Malte Willert are acknowledged for access to the cluster computer and support with software installations. We also wish to thank Edgar Zander for providing small amounts of Dbmp-N_3 for initial test

reactions. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interests

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

Keywords: azides · biradical · Staudinger reaction · reaction mechanism · structure

- [1] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 635–646.
- [2] H. Staudinger, E. Hauser, *Helv. Chim. Acta* **1921**, *4*, 861–886.
- [3] J. E. Leffler, R. D. Temple, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5235–5246.
- [4] Y. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 437–472.
- [5] Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1353–1406.
- [6] M. Desamparados Velasco, P. Molina, P. M. Fresneda, M. A. Sanz, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4079–4084.
- [7] R. Mülhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *116*, 1072–1080.
- [8] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188–5240.
- [9] S. S. van Berkel, M. B. van Eldijk, J. C. M. van Hest, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8806–8827.
- [10] M. W. P. Bebbington, D. Bourissou, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1248–1261.
- [11] F. L. Lin, H. M. Hoyt, H. Van Halbeek, R. G. Bergman, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2686–2695.
- [12] P. M. Fresneda, M. Castañeda, M. A. Sanz, P. Molina, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1655–1657.
- [13] R. D. Kennedy, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4782.
- [14] A. V. Alexandrova, T. Mašek, S. M. Polyakova, I. Čišarová, J. Saame, I. Leito, I. M. Lyapkalo, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *1811*–1823.
- [15] J. F. Kögel, N. C. Abacilar, F. Weber, B. Oelkers, K. Kovačević, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5994–6009.
- [16] D. H. A. Boom, A. R. Jupp, M. Nieger, A. W. Ehlers, J. C. Slootweg, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 13299–13308.
- [17] C. M. Mömmling, G. Kehr, B. Wibbeling, R. Fröhlich, G. Erker, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7556.
- [18] A. Stute, L. Heletta, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11739.
- [19] X. Xu, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6465–6476.
- [20] J. Schneider, K. M. Krebs, S. Freitag, K. Eichele, H. Schubert, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9812–9826.
- [21] L. Keweloh, H. Klöcker, E. Würthwein, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3212–3215.
- [22] L. Elmer, G. Kehr, C. G. Daniliuc, M. Siedow, H. Eckert, M. Tesch, A. Studer, K. Williams, T. H. Warren, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6056–6068.
- [23] J. Backs, M. Lange, J. Possart, A. Wollschläger, C. Mück-Lichtenfeld, W. Uhl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3094–3097.
- [24] T. K. K. Dickie, P. G. Hayes, *Organometallics* **2022**, *41*, 278–283.
- [25] T. K. K. Dickie, C. S. MacNeil, P. G. Hayes, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 578–582.
- [26] A. Schulz, A. Hinz, A. Rölke, A. Villinger, R. Wustrack, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, *647*, 245–257.
- [27] T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8974–8978.
- [28] A. Hinz, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14659–14673.
- [29] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3913–3916.
- [30] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2776–2779.
- [31] A. Hinz, A. Schulz, A. Villinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9953–9962.
- [32] A. Schulz, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12827–12837.
- [33] J. Bresien, L. Eickhoff, A. Schulz, E. Zander, in *Comprehensive Inorganic Chemistry III* (Eds.: J. Reedijk, K. R. Poeppelmeier), Elsevier, **2021**, pp. 1–68.
- [34] J. Bresien, T. Kröger-Badge, S. Lochbrunner, D. Michalik, H. Müller, A. Schulz, E. Zander, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3486–3493.
- [35] J. Rosenboom, A. Villinger, A. Schulz, J. Bresien, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 13479–13487.
- [36] J. Bresien, D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, E. Zander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 1507–1512.
- [37] E. Zander, J. Bresien, V. V. Zhivonitko, J. Fessler, A. Villinger, D. Michalik, A. Schulz, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 14484–14497.
- [38] A. Hinz, J. Bresien, F. Breher, A. Schulz, *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 10468–10526.
- [39] M. Abe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011–7088.
- [40] Y. Pilopp, J. Bresien, D. T. Gschwind, A. Villinger, D. Michalik, A. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202300764.
- [41] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8617–8636.
- [42] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 511–520.
- [43] Z. Dori, R. F. Ziolo, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 247–254.
- [44] E. F. V. Scriven, K. Turnbull, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 297–368.
- [45] P. Portius, M. Davis, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1011–1025.
- [46] L. Zhu, R. Kinjo, *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 5563–5606.
- [47] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [48] E. Niecke, R. Detsch, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 797–799.
- [49] R. Detsch, E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 321–330.
- [50] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [51] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396–1396.
- [52] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [53] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [54] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [55] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [56] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [57] C. Riplinger, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 034106.
- [58] D. G. Liakos, Y. Guo, F. Neese, *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 90–100.
- [59] D. G. Liakos, M. Sparta, M. K. Kesharwani, J. M. L. Martin, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 1525–1539.
- [60] C. Riplinger, P. Pinski, U. Becker, E. F. Valeev, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 024109.
- [61] H. Braunschweig, F. Hupp, I. Kruppenacher, L. Mailänder, F. Rauch, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17844–17849.
- [62] A. A. Ageshina, G. A. Chesnokov, M. A. Topchiy, I. V. Alabugin, M. S. Nechaev, A. F. Asachenko, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 4523–4534.
- [63] K. Tanaka, A. R. Pradipta (RIKEN), *EP423916 A1*, **2023**.
- [64] B. L. Small, R. Rios, E. R. Fernandez, D. L. Gerlach, J. A. Halfen, M. J. Carney, *Organometallics* **2010**, *29*, 6723–6731.
- [65] S. Wu, J. Huang, S. Gazzarrini, S. He, L. Chen, J. Li, L. Xing, C. Li, L. Chen, C. G. Neochoritis, G. P. Liao, H. Zhou, A. Dömling, A. Moroni, W. Wang, *ChemMedChem* **2015**, *10*, 1837–1845.
- [66] F. Reiß, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9962.
- [67] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- [68] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- [69] G. M. Sheldrick, *SADABS Version 2*, University of Göttingen, Germany, **2004**.
- [70] *Gaussian 09, Revision E.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, **2013**.

- [71] F. Neese, *The ORCA program system*, Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. **2012**, 2, 1, 73–78.
- [72] E. D. Glendening, J. K. Badenhop, 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**.
- [73] F. Weinhold, J. E. Carpenter, in *The Structure of Small Molecules and Ions* (Eds.: R. Naaman, Z. Vager), Springer, Boston, MA, **1988**, pp. 227–236.
- [74] F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, **2005**.
- [75] F. London, *J. Phys. Radium* **1937**, 8, 397–409.
- [76] R. McWeeny, *Phys. Rev.* **1962**, 126, 1028–1034.
- [77] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, 27, 789–807.
- [78] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8251–8260.
- [79] J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 5497–5509.
- [80] A. Hellweg, C. Hättig, S. Höfener, W. Klopper, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, 117, 587–597.
- [81] C. J. Jameson, A. De Dios, A. Keith Jameson, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 167, 575–582.
- [82] C. van Wüllen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 2137–2144.
- [83] W. Deng, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, 2, 1028–1037.
- [84] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2004**.
- [85] G. Mills, H. Jónsson, G. K. Schenter, *Surf. Sci.* **1995**, 324, 305–337.
- [86] H. Jónsson, G. Mills, K. W. Jacobsen, in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* (Eds.: B. J. Berne, G. Ciccotti, D. F. Coker), World Scientific, Singapore, **1998**, pp. 385–404.
- [87] G. Henkelman, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 9978–9985.
- [88] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 9901–9904.
- [89] E. Maras, O. Trushin, A. Stukowski, T. Ala-Nissila, H. Jónsson, *Comput. Phys. Commun.* **2016**, 205, 13–21.
- [90] V. Ásgeirsson, B. O. Birgisson, R. Björnsson, U. Becker, F. Neese, C. Riplinger, H. Jónsson, *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, 17, 4929–4945.
- [91] J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct.* **1988**, 169, 41–62.
- [92] Deposition number 2371934 (for **3Br**), contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service.

Manuscript received: October 22, 2024

Accepted manuscript online: November 27, 2024

Version of record online: December 13, 2024

6.3 Designing a visible light-mediated double photoswitch: A combination of biradical and azobenzene structural motifs that can be switched independently

Y. Pilopp, H. Beer, J. Bresien, D. Michalik, A. Villinger, A. Schulz*

Chem. Sci. **2025**, *16*, 876–888.

DOI: 10.1039/D4SC07247B

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution CC BY 3.0 Unported License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided that the correct acknowledgement is given.

© 2025 The Authors. Reproduced from Ref. [109] with permission from the Royal Society of Chemistry.

Cite this: *Chem. Sci.*, 2025, 16, 876

All publication charges for this article have been paid for by the Royal Society of Chemistry

Designing a visible light-mediated double photoswitch: a combination of biradical and azobenzene structural motifs that can be switched independently†

Yannic Pilopp,^a Henrik Beer,^a Jonas Bresien,^a Dirk Michalik,^{ab}
Alexander Villinger^a and Axel Schulz^{a*}

A new molecular switch is presented that combines both biradical and azobenzene motifs to perform visible light-induced constitutional and stereo-isomerisation within the same molecule. The insertion of isonitrile-functionalised azobenzenes into the four-membered biradical [$^{\cdot}\text{P}(\mu\text{-Nter})_2\text{P}^{\cdot}$] (**1**), yielding a phosphorus-centred cyclopentane-1,3-diyl (*E*-**4B** and *E*-**5B**), represents a straightforward method to generate the desired double switches (*E*-**4B** and *E*-**5B**) in excellent yields (>90%). The switching properties are demonstrated for the fluorinated species *E*-**5B** and, interestingly, can occur either stepwise or simultaneously, depending on the order in which the sample is irradiated with red and/or green light. All possible isomerisation reactions, *i.e.*, housane formation in the phosphorus-centred cyclopentane-1,3-diyl fragment and *E/Z* isomerisation at the azobenzene, can be switched by irradiation and the reaction products *E*-**5H**, *Z*-**5H** and *Z*-**5B** (when performing the thermal reverse reaction in the dark) are identified using $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy. Results from quantum chemical calculations contribute to the understanding and visualisation of the different isomers of each of the observed compounds (*E*-**5B**, *E*-**5H**, *Z*-**5H**, and *Z*-**5B**) caused by the unique structure of the double switches.

Received 25th October 2024
Accepted 1st December 2024

DOI: 10.1039/d4sc07247b

rsc.li/chemical-science

Introduction

The basic concept of switchable molecules, their reaction behavior towards an external influence as well as their use in various applications has been the subject of intense investigations in the past.^{1–6} Especially the development of new photochromic switches has produced a wide range of compounds containing multiple switchable units.^{7–14} Systems based on hemithioindigo, which can undergo several spatial changes, or molecules based on dithienylethene fulgimide, which undergo several constitutional changes upon irradiation, are just two examples from this field of research.^{7–9} Dithienylethene based photochromic switches have been used further to design novel molecular motors using light from the visible part of the electromagnetic spectrum for operation.^{10,15} Also the use for the invention of photochromic polymeric, chiral, liquid crystal or supramolecular switches has made dithienylethenes a substantial building block when designing new photochromic

materials.^{16–19} Moreover, new photochromic materials and polymeric switches can also be designed on the basis of other switchable molecules such as azobenzenes.^{16,20} For example, multiphotochromic diazenes or azobenzenes play an increasing part in the research field of solar energy storage. The concept of capturing energy from photons with the conversion from the *E*- to the *Z*-isomer of azobenzenes and the release of energy *via* thermal radiation for the *Z* to *E* switching promises groundbreaking innovations in the future.^{16,21–27}

Also, the use of functionalised azobenzene based photoswitches in the area of biomedicine has received a lot of attention lately.^{28–33} The convenient synthesis of azobenzene compounds, their stability towards air and moisture and possibilities for further modification of the parent azobenzene to enhance the switching properties has made these types of compounds extremely popular. However, for biomedical applications the use of visible light-mediated azobenzene photoswitches is essential, as UV-light can cause damage to biological tissue and penetrates poorly.^{28–33} In general the selective switching between *E*- and *Z*-isomers of the parent azobenzene with light of the visible part of the electromagnetic spectrum is not possible due to the heavily overlapping absorption bands for the $n \rightarrow \pi^*$ transition of both isomers.^{4,34–36} In recent years, this problem was solved by modifying the azobenzene parent system, *e.g.*, fluorine atoms were introduced at the phenyl ring

^aInstitut für Chemie, Universität Rostock, Albert-Einstein-Straße 3a, Rostock, D-18059, Germany. E-mail: axel.schulz@uni-rostock.de

^bLeibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock, Albert-Einstein-Straße 29a, Rostock, D-18059, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available. CCDC 2291635–2291639. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: <https://doi.org/10.1039/d4sc07247b>



systems to separate the absorption maxima of the $n \rightarrow \pi^*$ bands further (*E*-3 and *Z*-3, Scheme 1). With this method, differences of about 40 nm between the absorption maxima of the *E*-3 and *Z*-3 species can be achieved. Therefore, the isomerisation of *E* to *Z* can be performed with green light (>500 nm) and the reverse reaction (*Z* to *E*) with blue light (<470 nm, Scheme 1).^{34–36}

Another class of molecular switches are photoswitchable biradicals, which are also called biradicaloids, if there are significant interactions between the two radical sites. Some of these systems have been intensively studied in the past and were applied for example in molecular electronics or non-linear optics.^{37–46} We recently introduced and studied a class of photoswitchable phosphorus-centred, heterocyclic biradicals (cyclopentane-1,3-diyl analogues) that can undergo constitutional isomerisation upon irradiation with red light (*ca.* 640 nm,

e.g., **2B** and **2H**, Scheme 1).^{47–52} In this particular case, the stable five-membered cyclic biradicals with radical centres at two phosphorus atoms can form a transannular P–P covalent single bond when irradiated, giving rise to the corresponding bicyclic housane species (bicyclo[2.1.0]pentane analogue). The P–P bond formation can also be thermally reversed in the dark, resulting in the recovery of the five-membered biradical. The Ter- and Dmp-substituted compound **2B** (Ter = 2,6-dimesitylphenyl and Dmp = 2,6-dimethylphenyl) is one of the most stable representatives of this type of air and moisture sensitive biradicals, with the sterically demanding terphenyl substituents preventing the dimerisation of the biradical. The reversible switching process to form **2H** is depicted in Scheme 1.^{47–52}

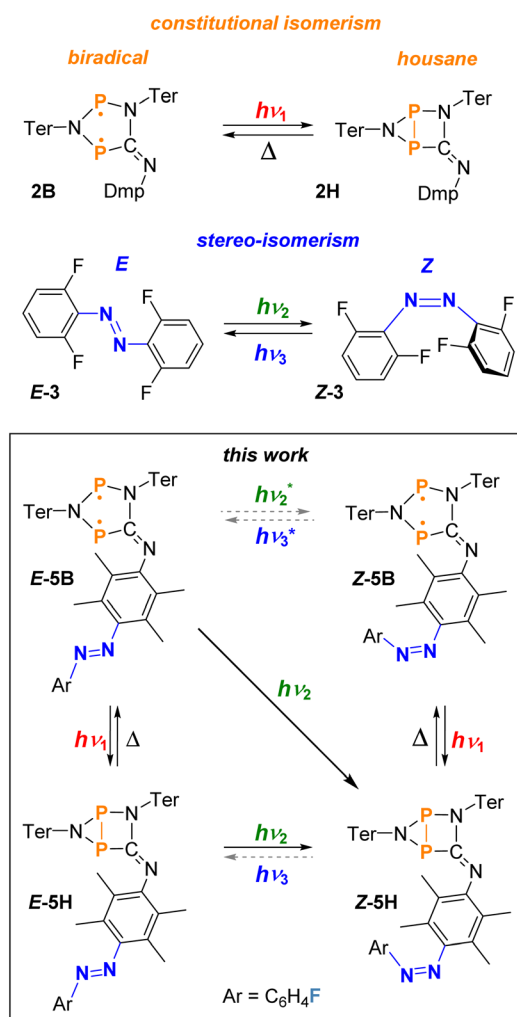
Here, we now demonstrate the combination of biradical and azobenzene units in the same molecule, resulting in a novel molecular double switch that can perform either a constitutional or stereo-isomerisation process depending on the frequency of the visible light irradiation.

Results and discussion

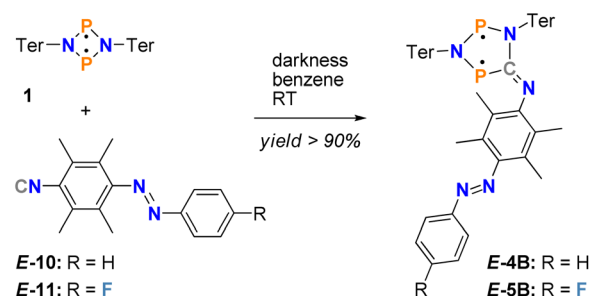
Design of the double switch

Since our goal was to combine a biradical with an azobenzene switch, we first had to synthesise the corresponding azobenzenes with an isonitrile function (species *E*-10 and *E*-11, Scheme 2). However, the arylc 2- and 6-positions next to the isonitrile group had to be protected with methyl groups, which is essential to prevent the target compound, the five-membered biradicals *E*-4B and *E*-5B, from undergoing C–H activation at the 2- or 6-position of the phenyl ring system. This is a well-known process, resulting in the formation of benzo-azaphospholes.⁵³ Moreover, it quickly became clear that a fluorine atom in para-position to the 2,6-dimethylphenyl substituent (species *E*-11), was advantageous as it provided another analytical tool, in addition to ³¹P{¹H} NMR and UV/vis spectroscopy, to study the switching processes in detail using ¹⁹F{¹H} NMR spectroscopy.

In a second step, starting from the isonitrile-functionalised azobenzene, the biradical double switches should be generated by insertion into a four-membered biradical [³P(μ-NTer)₂P[•]] (**1**) (Scheme 2, species *E*-4B and *E*-5B). This is a well-known insertion reaction, which has been intensively investigated for the Dmp derivative **2B** (Scheme 1).^{49,50} In addition, to achieve



Scheme 1 Examples of molecular switches undergoing either constitutional or stereo-isomerisation upon irradiation with visible light (top) and the combination of these types of switches to a novel visible light-mediated double photoswitch as part of this work (bottom). Reactions indicated by asterisks are presumed to take place under irradiation but cannot be traced spectroscopically as always housane formation occurs.^{35,49}



Scheme 2 Synthesis of the double switches *E*-4B and *E*-5B with yields >90%.



maximum steric shielding in the biradical switch, we chose to use the terphenyl substituent in the four-membered biradical **1**.

Note: for better understanding, we labelled all biradical species with the letter **B** and all housanes with **H**. The orientation of the azobenzene unit is indicated by the according *E*- or *Z*-prefix. As we also observed different isomers (mostly rotamers) of each possible switching product in the experiments, these are labelled **I^A** and **I^B** (superscript letters for experimentally observed isomers) for better differentiation. The calculated isomers as part of the computational investigations, on the other hand, are labelled **I¹**, **I²**, *etc.*, where superscript numbers are used for differentiation.

Synthesis of the biradical-azobenzene-based double switch

The functionalised azobenzenes were synthesised according to modified literature procedures.^{54,55} At first a reaction of a methylated *p*-phenylenediamine with a (fluorinated) nitroso benzene produces the desired amino-azobenzenes **E-6** and **E-7**. The following reactions to form the corresponding formamides **E-8** and **E-9** and subsequently the isonitriles **E-10** and **E-11** (Scheme 2) were carried out successfully. A detailed synthesis protocol for each compound (**E-6** to **E-11**) can be found in the ESI† alongside the molecular structures of **E-6**, **E-8** and **E-10** in the single crystal (Fig. S1–S3†). The most prominent feature of all synthesised azobenzenes is the *E*-orientation in the solid state.

With pure *E*-isomer of azobenzenes **E-10** and **E-11** in hand, we now investigated the insertion reaction into **1** to form the five-membered biradicals attached to an azobenzene (Scheme 2). In fact, the reaction of **E-10** or **E-11** with biradical **1** in a 1 : 1 ratio in benzene forms the desired five-membered biradicals **E-4B** or **E-5B** within 15 minutes (Scheme 2). The formation of **E-4B** and **E-5B** is accompanied by a colour change from red, the colour of both starting materials, to an intense blue, which appears black in just slightly higher concentrations. In addition, the course of the reaction can be easily followed by ³¹P NMR spectroscopy (**1**: 276.4 ppm,⁴⁹ **E-4B**: 221.0/257.0 ppm, **E-5B-I^A**: 219.7/257.5 ppm and **E-5B-I^B**: 222.0/258.8 ppm at 202.5 MHz). Note: for **E-5B**, two sets of signals are observed for two different isomers of the compound (assigned to **I^A** and **I^B**).

Interestingly, no *E* → *Z*-isomerisation is observed in the diazene scaffold during the insertion reaction, *i.e.*, when the reaction is carried out in the dark, starting from the *E*-azobenzene, only the *E*-isomer bound to the biradical form of the five-membered heterocycle is obtained. However, as soon as light is present, isomerisation occurs (see below). Therefore, the reaction must be carried out in the dark to avoid photo-switching. Moreover, since all reactants show extreme sensitivity to air and moisture, the reaction should be carried out in an argon-filled drybox. Both synthesised derivatives of the biradical double switch are dark blue, possess high melting points (**E-4B**: 203 °C, **E-5B**: 200 °C) and can be synthesised with excellent yields of over 90% (**E-4B**: 90%, **E-5B**: 92%). These compounds are stored in a sealed glass vial wrapped in aluminum foil in an argon-filled drybox at –20 °C in the dark, ensuring stability for several weeks.

Structure elucidation

Both **E-4B** and **E-5B** can be re-crystallised to obtain dark blue crystals suitable for single-crystal X-ray structural analysis. **E-4B** crystallises from a saturated benzene solution at 25 °C in the monoclinic space group *P2₁/c* with four formula units per unit cell. The fluorinated species **E-5B** can be crystallised from a saturated *n*-hexane solution at 25 °C in the monoclinic space group *P2₁/n* with four formula units per unit cell. The molecular structures of **E-4B** and **E-5B** are depicted in Fig. 1 along with selected structural parameters.

As in the Dmp analogue of the five-membered biradical (**2B**, Scheme 1), the terphenyl substituents in both **E-4B** and **E-5B** form a pocket containing the well-protected, planar five-membered heterocyclic ring system (**E-4B**: N2–P1–N1–C1 –0.5(1)°, **E-5B**: 0.8(3)°), clearly showing the presence of the biradical structures^{49,50} as indicated by a rather large transannular P⋯P distance with *d*(P1⋯P2) = 2.9418(7) Å for **E-4B** and *d*(P1⋯P2) = 2.945(2) Å for **E-5B** (*cf.* Σ*r*_{cov}(P–P) = 2.22 Å).⁵⁶ Housane formation can be ruled out, since in this case a short P–P distance of 2.220 Å (calculated) is expected.⁴⁹ All P–N bonds are rather short (**E-4B**: *d*(P1–N2) = 1.653(2), *d*(P2–N2) = 1.724(1);

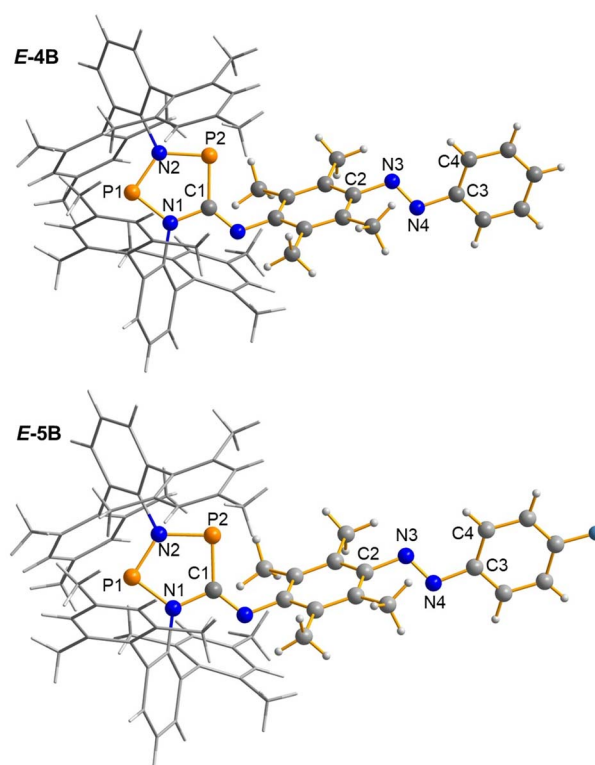


Fig. 1 Ball-and-stick representations of the molecular structures of **E-4B** and **E-5B** in the single crystal (123 K). Terphenyls shown as wireframe. Colour code: grey = carbon; white = hydrogen; blue = nitrogen; orange = phosphorus; turquoise = fluorine. Selected bond lengths (Å) and angles (°): **E-4B**: P1⋯P2 2.9418(7); P1–N1 1.675(2); P1–N2 1.653(2); P2–N2 1.724(1); P2–C1 1.790(2); C1–N1 1.428(2); N3–N4 1.251(3); N2–P1–N1–C1 –0.5(1); C2–N3–N4–C3 –175.4(2); N3–N4–C3–C4 36.8(3); **E-5B**: P1⋯P2 2.945(2); P1–N1 1.678(3); P1–N2 1.642(4); P2–N2 1.737(3); P2–C1 1.773(3); C1–N1 1.441(5); N3–N4 1.258(4); N2–P1–N1–C1 0.8(3); C2–N3–N4–C3 174.7(3); N3–N4–C3–C4 –34.4(6). ORTEPs are shown in the ESI.†



E-5B: $d(\text{P1-N2}) = 1.642(4)$, $d(\text{P2-N2}) = 1.737(3)$ Å), indicating the presence of highly polarised P–N bonds with a small amount of double bond character (cf. $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P-N}) = 1.82$ Å and $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P=N}) = 1.62$ Å).⁵⁶ The second structural motif of interest is the situation around the N=N double bond. In agreement with solution NMR data, only the *E*-isomer is found in the solid state (**E-4B**: C2–N3–N4–C3 $-175.4(2)^\circ$, **E-5B**: $174.7(3)^\circ$). Again, the N=N double bonds are slightly elongated (**E-4B**: $d(\text{N3-N4}) = 1.251(3)$ Å, **E-5B**: $d(\text{N3-N4}) = 1.258(42)$ Å, cf. $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{N=N}) = 1.20$ Å),⁵⁶ but still in the range of typical values for isonitrile-functionalised diazobenzenes, e.g., 1.255 Å in **E-10**.

Photoswitching

To investigate the switching capabilities of these new potential dual photoswitches, we performed a series of UV/vis as well as $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ and $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopic experiments in the dark and under irradiation with light of specific wavelengths (for the set-up of the device see ESI†).^{49,57} The experiments were carried out for both the fluorinated and non-fluorinated compounds at different temperatures. For reasons of clarity, only experiments at low temperature -40 (°C) and using the fluorinated compounds are discussed here. The data for the non-fluorinated compounds can be found in the ESI (Sections 5.1, 5.3 and 5.5†). The introduction of fluorine into the azobenzene moiety brings two major advantages that simplify the identification of the switching products by spectroscopic measurements. First, the electron density withdrawing fluorine atom changes the general electronic situation in **E-11** and **E-5B** in such a way that isomerisation products can be more easily identified (*vide infra*). The second and more obvious advantage is, of course, that all switching processes can be additionally traced by $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy.

UV/vis spectroscopic investigation of double photoswitch E-5B. We studied double photoswitch **E-5B** by means of UV/vis spectroscopy under irradiation with light (Fig. 2). It should be noted that, when housanes are formed from the blue biradical upon irradiation, the broad band at around 650 nm associated with the presence of the biradical disappears, as a transannular P–P bond is present and housanes are colourless. This means that in such a case only the diazo switch is active. Its decisive UV/vis band is observed at approx. 450–470 nm. UV/vis spectroscopic measurements of the pure isonitrile-functionalised azobenzenes **E-10** and **E-11** were conducted as well, the according spectra are depicted in the ESI (Fig. S14 and S15†). It is also worth noting that an isomerisation at the C=N bond of the former isonitrile can be ruled out. According to computations, rotation around the C=N double bond has a high activation barrier due to the large steric hindrance in these compounds. Possible switching products of this isomerisation would feature the azobenzene unit sitting in between the bulky terphenyl substituents. The methyl groups of the azobenzene would overlap with the terphenyl systems, leading to a large Pauli repulsion, which in turn is energetically very unfavourable. Isomerisation at the C=N double bond could also not be observed in earlier experimental studies with the pure biradical switch **2B/2H**.⁴⁹

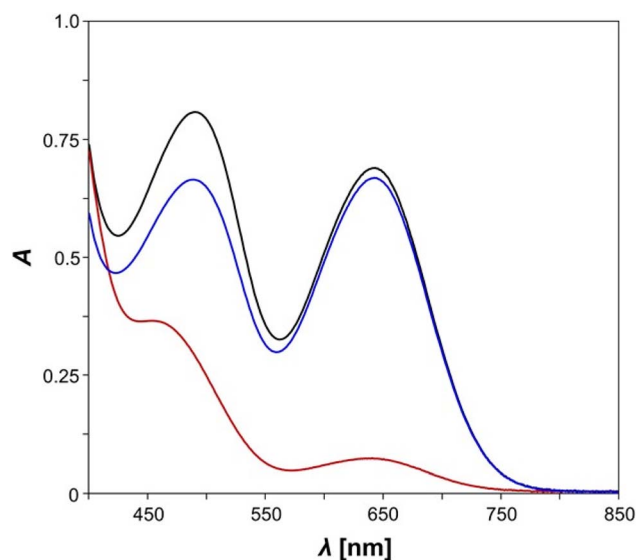


Fig. 2 UV/vis spectra of **E-5B** before (black line), directly after irradiation with light (red line) and after 30 minutes in the dark, i.e., after the thermal reverse reaction (blue line), $c = 0.14$ mmol L⁻¹, benzene.

In our experiments, measurements of pure **E-5B** were conducted in the dark at first, revealing that **E-5B** exhibits two broad absorption maxima at wavelengths of 644 nm (biradical switch, calcd 633 nm) and 490 nm (diazo switch, calcd 519 nm, Fig. 2). It becomes evident, that the absorption maximum for the $n \rightarrow \pi^*$ transition of the azobenzene moiety experiences a significant red shift of about 40 nm when compared to species **E-11** (cf. 451 nm). However, irradiation of **E-5B** with red light at 644 nm should undoubtedly lead to housane formation (**E-5H**) as the absorption maximum is in the exact same range as the one for the Dmp monoswitch analogue **2B** (cf. 643 nm, Scheme 1).⁴⁹ Indeed, irradiation of the solution of **E-5B** with light leads to a significant change of the absorption maxima in the UV/vis spectrum (red line). The absorption band at 644 nm almost completely disappears indicating the formation of housane type species (**E-5H**, **Z-5H**). The absorption maximum for the $n \rightarrow \pi^*$ transition of the azobenzene exhibits a significant blue shift and is now located around 454 nm with less intensity. As with the isonitrile **E-11**, it is assumed that a mixture of *E*- and *Z*-isomers is present after irradiation, however, the different absorption maxima for the *E*- and *Z*-species cannot be distinguished. For further details regarding the different transitions at 644 nm and 490 nm ($n \rightarrow \pi^*$) and a graphical representation of the corresponding natural transition orbitals (NTOs) for the most important states, please refer to the Computational studies.

When the mixture is left in the dark for a period of 30 minutes, the thermal reverse reaction takes place, as was found for the Dmp-substituted monoswitch analogue **2B/2H**,⁴⁹ and the corresponding biradical species **E-5B** and presumably **Z-5B** are formed. The UV/vis spectrum (blue line) now shows the characteristic absorption maximum at 644 nm for the biradical species again; the maximum for the $n \rightarrow \pi^*$ band of the azobenzene experiences a red shift to 488 nm. A notable difference



to the spectrum of pure *E*-5B (cf. 490 nm) is observed, probably caused by small amounts of *Z*-isomer (*Z*-5B) in the mixture. To summarise, a clear change in the UV/vis spectra of the analysed species can be seen upon irradiation and the biradical-housane switching is observed. However, a detailed discussion of the *E/Z* isomerisation process of the azobenzene is not possible because the main problem, the overlapping broad $n \rightarrow \pi^*$ absorption bands of the *E*- and *Z*-isomers of the azobenzene unit, could not be solved. For this reason, variable temperature and time-controlled NMR spectroscopic investigations were carried out.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopic investigation of double photo-switch *E*-5B. Since UV/vis spectroscopy turned out to be unsuitable for unambiguous detection of the different switching products, we tried to induce the isomerisation process under irradiation in the NMR spectrometer. We started by investigating the pure isonitrile *E*-11 by using an already well-established experimental setup.^{49,57} The data are presented in the ESI (Fig. S17[†]) and show that switching between *E*- and *Z*-isomers of the azobenzene is possible depending on the irradiation conditions. To also get further spectroscopical evidence for the formation of switching products *E*-5H, *Z*-5H and *Z*-5B, we performed a series of irradiation experiments with double switch *E*-5B in the NMR spectrometer. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of a sample of *E*-5B in THF-*d*₈ were recorded in the dark first, followed by irradiation with red light (638 nm), green light (520 nm) and blue light (445 nm). In the end, the thermal reverse reaction was carried out in the dark. As shown in Fig. 3, the switching processes of double switch *E*-5B can be carried out either stepwise or simultaneously.

The first $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of starting material *E*-5B recorded in the dark shows one singlet at -112.6 ppm at -40 (°C) as expected for pure *E*-5B. If irradiation with red light is turned on in the first part of the stepwise reaction, only the biradical switch responds and performs the formation of the housane type species *E*-5H (one singlet at -111.4 ppm). If the red light is switched off and irradiation is continued with green light, the *E*-to-*Z* isomerisation of the azobenzene is triggered and two new singlets at -114.3 ppm and -113.3 ppm can be observed in the $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum, which can be assigned to two different isomers of compound *Z*-5H labelled as *Z*-5H-*I*^A and *Z*-5H-*I*^B. A detailed discussion of the different isomers of each species is included in the Computational studies (*vide infra*). This stepwise switching process (irradiation with red light, then green light) can also be carried out simultaneously by irradiating starting material *E*-5B directly with green light, as both the housane formation as well as the *E*-to-*Z* isomerisation at the azobenzene occur at the same time (forming *Z*-5H) in this case. As already known from the investigations with isonitrile *E*-11, no complete conversion to the housane-*Z* species *Z*-5H can be achieved. With the mixture of *E*-5H and *Z*-5H in hand, the thermal reverse reaction can now take place in the dark after switching off the light. To this end, the sample was heated to room temperature, left in the dark for 15 minutes and subsequently re-cooled to -40 °C for better comparability of the spectra. Indeed, after the thermal reverse reaction took place only biradical species could be observed in the $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum. As expected, *E*-5H reacts back to starting material *E*-5B and the housane-*Z*-isomer *Z*-

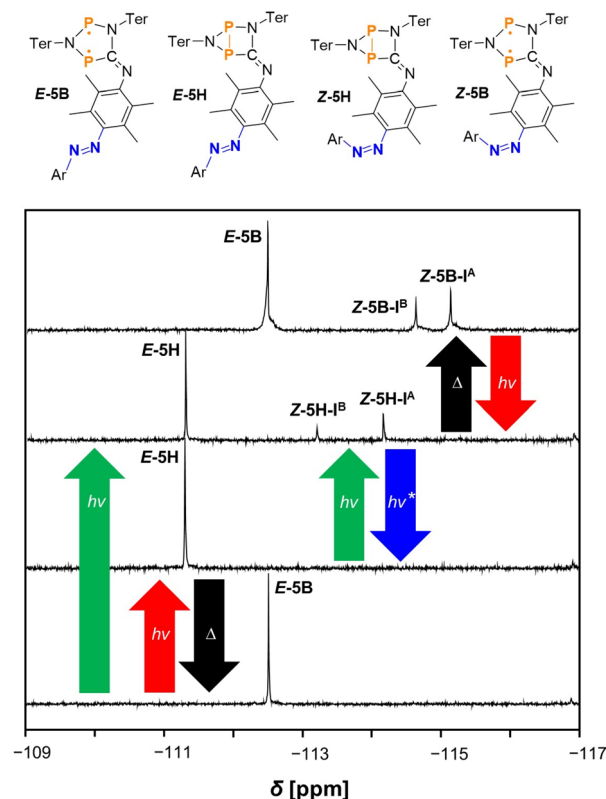


Fig. 3 $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of *E*-5B at -40 °C (in THF-*d*₈) before irradiation (bottom), after irradiation with red light (bottom middle), after irradiation with green light (top middle) and after heating the sample to room temperature (in the dark) with re-cooling (top). *The reverse reaction from *Z*-5H to *E*-5H under blue light occurs in a steady state with constant re-formation of *Z*-5H. Therefore, always traces of *Z*-5H are present in solution at this point. The spectrum (bottom middle) shows no signal of *Z*-5H as the experiment was conducted with a freshly prepared, isomer-pure solution of *E*-5H. For *Z*-5H and *Z*-5B signals for two different isomers can be observed assigned with *I*^A and *I*^B.

5H reacts to the biradical *Z*-species *Z*-5B in the process as indicated by the appearance of two new singlets at -114.9 ppm and -114.5 ppm (at the expense of the signals caused by compound *Z*-5H). Another irradiation cycle using red light then of course leads to repeated switching of the biradical unit, converting *E*-5B and *Z*-5B back to housane type species *E*-5H and *Z*-5H. This switching process demonstrates the ability of converting the double switch *E*-5B to the other three possible products *E*-5H, *Z*-5H and *Z*-5B, when performing the switching process at the biradical and azobenzene centres. Irradiation of the mixture of housane type species *E*-5H and *Z*-5H with blue light to induce *Z*-to-*E* isomerisation at the azobenzene moiety, yielding *E*-5H, represents a special case. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra before and after irradiation with blue light show only a slight decrease of the amount of *Z*-5H, whereas significant amounts of *Z*-5H remain in solution next to *E*-5H (see Fig. S37[†]). As the switching process is undoubtedly possible (as demonstrated with *E*-11, see ESI[†]), it seems that a steady state within the reaction mixture is formed. The influence of blue light induces both the *Z*-to-*E*- as well as the *E*-to-*Z*-reactions at the same time leading to the constant



presence of specific amounts of both *E*-5H and *Z*-5H in solution (*i.e.*, leading to no substantial change in the $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra). Note that in Fig. 3 the associated spectrum (bottom middle) shows no signal of *Z*-5H as the experiment was conducted with a freshly prepared, isomer-pure solution of *E*-5H.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopic investigation of double photo-switch *E*-5B. With the knowledge obtained from the discussed $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra, we now focused on $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy as an additional method to verify the observed behaviour of the double switch. We were especially driven by the question, whether the switching between *E*- and *Z*-isomers at the azobenzene sufficiently alters the electronic situation of the switch in order to distinguish signals of the different isomers in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra. The irradiation process was conducted in the same way as described above for the recorded $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra, starting with measurements of pure *E*-5B in the dark at -40°C followed by irradiation with red, green, and blue light. Finally, the thermal reverse reaction was studied again. As the signals for the different species occasionally overlap, the spectra are depicted in separate figures and the signals are assigned with different colours for better understanding. The spectrum of the double switch *E*-5B (pure starting material) shows a total of four doublets resonances in the dark at -40°C . However, since only two signals are expected for the two inequivalent phosphorus atoms, this means that two different isomers of double switch *E*-5B are present in solution (assigned with **I^A** and **I^B**), as can be seen in the lower spectrum in Fig. 4. Interestingly, these two isomers *E*-5B-**I^A** and *E*-5B-**I^B** are distinguishable in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum but not in the $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum (one broad singlet at -112.6 ppm, *vide supra*). A detailed discussion on the nature of these isomers **I^A** and **I^B** may be found in the section on Computational studies, a clear identification of the doublet signals can be made based on the $J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ coupling constants. In detail, *E*-5B-**I^A** shows doublet resonances at 219.2 ppm with a coupling constant of $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 120$ Hz for the NPC phosphorus atom and at 253.8 ppm with a coupling constant of $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 120$ Hz for the NPN phosphorus atom. In addition, doublet resonances are also observed for isomer *E*-5B-**I^B**, however, at 221.3 ppm with $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 130$ Hz for the NPC and 255.1 ppm with $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 130$ Hz for the NPN phosphorus atom (Table 1).

In the following stepwise irradiation process, compound *E*-5H can be generated again by irradiating the sample solution with red light, leading to the appearance of four new doublet resonances which can be assigned to two different isomers (**I^A** and **I^B**) of housane *E*-5H. These isomers show significantly different chemical shifts compared to *E*-5B as can be seen in Table 1. In general, it can be said that the biradical species (here *E*-5B) show doublet resonances at around 210 to 260 ppm and the housane type species (here *E*-5H) at around -50 to -150 ppm. The spectra of this switching process are depicted in Fig. 4.

If the sample is now irradiated with green light in the second part of the stepwise reaction, the *E*-to-*Z* isomerisation at the azobenzene is partially triggered again, resulting in the appearance of four new doublets that can be assigned to switching product *Z*-5H (again formation of two different

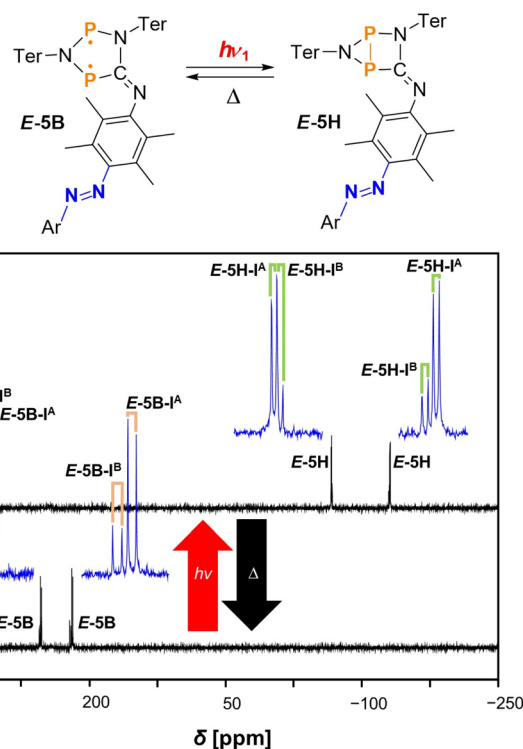


Fig. 4 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of the switching process of *E*-5B to *E*-5H at -40°C (in $\text{THF-}d_8$) under irradiation with red light. Enlarged signals are depicted in blue for better recognisability of the coupling pattern. The doublet resonances for *E*-5B are indicated by orange labels and for *E*-5H by green labels.

Table 1 Experimental $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR shifts [ppm] and coupling constants J [Hz] for all observed isomers of *E*-5B, *E*-5H, *Z*-5H and *Z*-5B at -40°C . The sign of J was determined by computations

	δ_{exp} NPN	δ_{exp} NPC	J_{exp}
<i>E</i> -5B- I^A	253.8	219.2	120
<i>E</i> -5B- I^B	255.1	221.3	130
<i>E</i> -5H- I^A	-67.1	-131.9	-62
<i>E</i> -5H- I^B	-67.7	-130.8	-62
<i>Z</i> -5H- I^A	-67.2	-132.5	-62
<i>Z</i> -5H- I^B	-55.9	-129.2	-62
<i>Z</i> -5B- I^A	253.3	219.5	120
<i>Z</i> -5B- I^B	255.2	221.5	130

isomers **I^A** and **I^B**), while compound *E*-5H is still present in solution. Again, the signals of *Z*-5H can be assigned using the $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ coupling constants and show slightly different chemical shifts compared to *E*-5H (Table 1). The spectra recorded during this switching process can be seen in Fig. 5. Of course, the stepwise irradiation with red light at first, followed by green light can be carried out simultaneously again by irradiating starting material *E*-5B directly with green light, affording the mixture of *E*-5H and *Z*-5H.

Irradiation of a mixture of *E*-5H and *Z*-5H with blue light to induce the *Z*-to-*E* reverse reaction at the azobenzene again just leads to a slight decrease of the amount of *Z*-5H in the reaction



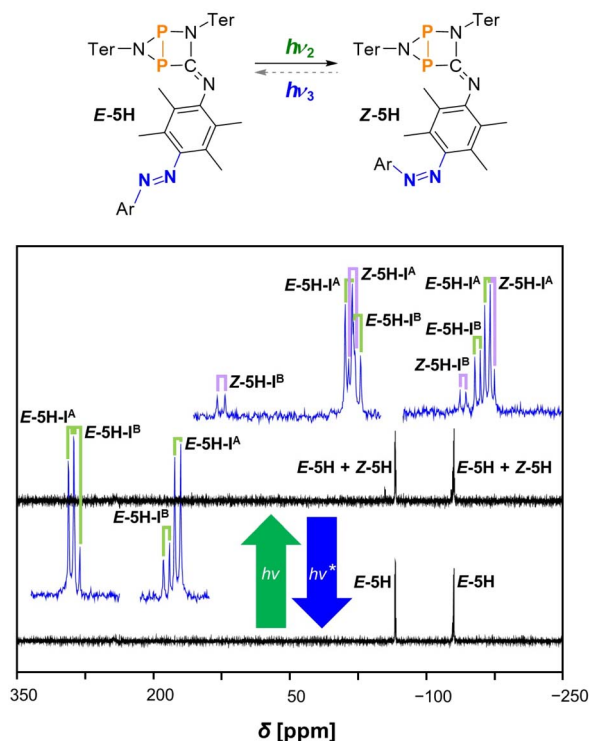


Fig. 5 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of the switching process from *E*-5H to *Z*-5H at $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (in $\text{THF}-d_6$) under irradiation with green light. *The reverse reaction from *Z*-5H to *E*-5H under blue light leads to a steady state with constant re-formation of *Z*-5H. Therefore, always traces of *Z*-5H are present in solution at this point. The spectrum (bottom) shows no signal of *Z*-5H as the experiment was conducted with a freshly prepared, isomer-pure solution of *E*-5H. Enlarged signals are depicted in blue for better recognisability of the coupling pattern. The doublet resonances for *E*-5H are indicated by green labels and for *Z*-5H by purple labels.

mixture; significant amounts of *Z*-5H remain next to *E*-5H. The influence of blue light again induces both the *Z*-to-*E* as well as the *E*-to-*Z* isomerisations at the same time, leading to the formation of a steady state with a constant presence of specific amounts of both *E*-5H and *Z*-5H in solution. Note that in Fig. 5 the associated spectrum (bottom) shows no signal of *Z*-5H as the experiment was conducted with a freshly prepared, isomer-pure solution of *E*-5H (*cf.* $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra).

The biradical species *Z*-5B can be generated in the same manner as described above (*vide supra*). The thermal reverse reaction in the dark leads to formation of the starting material *E*-5B from *E*-5H and the newly formed *Z*-5B from *Z*-5H. The corresponding $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum displays eight doublet resonances in total: four resonances attributed to I^{A} and I^{B} of starting material *E*-5B and four doublet resonances for two isomers (I^{A} and I^{B}) of newly formed compound *Z*-5B. The chemical shifts and coupling constants of compound *Z*-5B are listed in Table 1 and differ slightly compared to those of *E*-5B. The spectra recorded before and after the thermal reverse reaction are depicted in Fig. 6. As already discussed earlier, subsequent irradiation of the mixture of *E*-5B and *Z*-5B with red

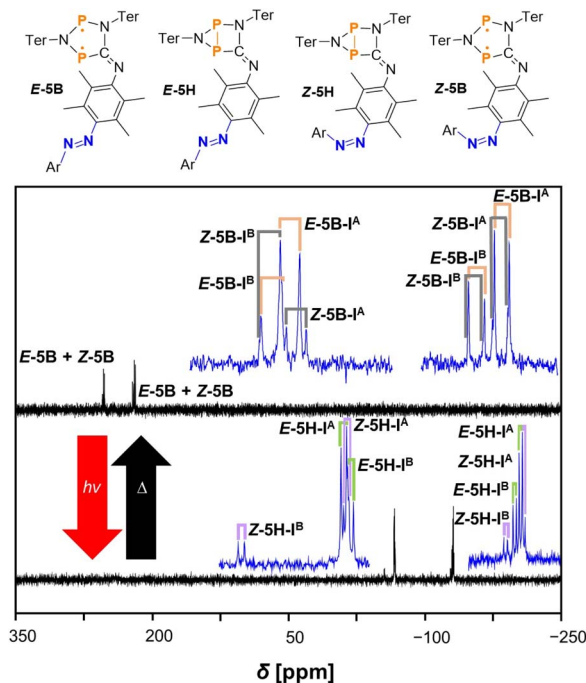


Fig. 6 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of the switching process from *Z*-5H to *Z*-5B and *E*-5H to *E*-5B at $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (in $\text{THF}-d_6$) after performing the thermal reverse reaction in the dark at room temperature. Enlarged signals are depicted in blue for better recognisability of the coupling pattern. The doublet resonances for *E*-5B are indicated by orange labels, for *E*-5H by green labels, for *Z*-5H by purple labels and for *Z*-5B by grey labels.

light leads to re-formation of the housane type species *E*-5H and *Z*-5H.

In summary, these experiments have provided a detailed insight into the complex character of the newly designed visible light-mediated double photoswitch *E*-5B. Furthermore, it was shown that there are interesting possibilities to influence the specific isomerisation processes at the biradical and azobenzene moieties depending on the irradiation conditions. The biradical switch performs well with a full conversion to the housane-type species upon irradiation, while the quantum yield is estimated to be similar to that of the Dmp-analogue **2B** (24.6(8)%).⁴⁹ The *Z*-isomers of the azobenzene switch (*Z*-5B and *Z*-5H) can be generated with a yield of 32% in the PSS, which is somewhat less efficient than already established azobenzene monoswitches ($\sim 80\%$).^{35,36} One reason for this is the strong influence of the attached biradical unit in our conjugated double photoswitch (see Computational details, Fig. 7) since the pure azobenzene *E*-11 can be switched to *Z*-11 with a yield of about 56% (ESI, Fig. S17[†]). Parent compound *E*-5B shows a very high thermal stability (up to $200\text{ }^\circ\text{C}$), the housane type species *E*-5H and *Z*-5H, however, need to be handled either at low temperatures ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) or under constant irradiation with light (*e.g.*, 638 nm) as otherwise the backward reaction to the biradical species takes place. Species *Z*-5B is thermally stable for several hours since a slow reaction to *E*-5B seems to progress at room temperature (also see Computational details). Finally,



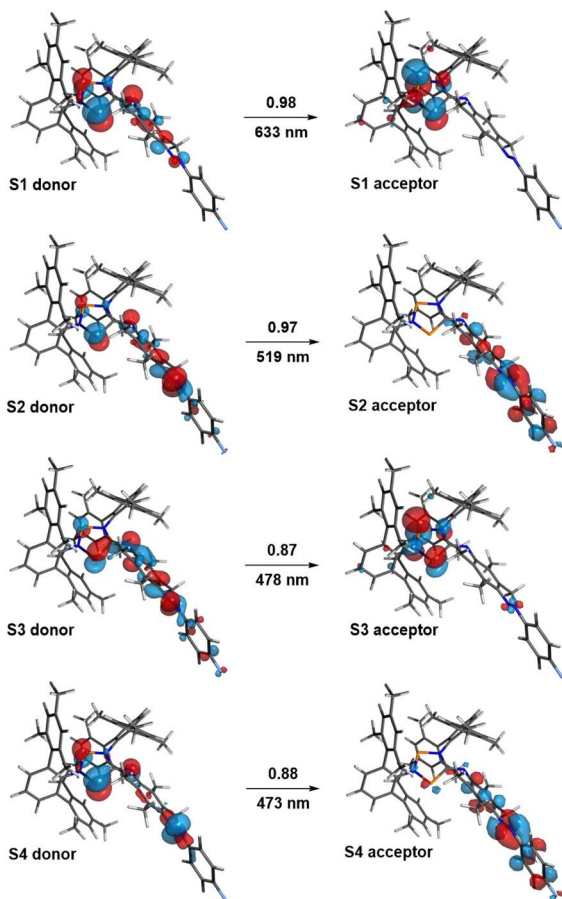


Fig. 7 Natural transition orbitals (NTOs) of *E*-5B. States S1 to S4 (with contributing coefficients) are depicted alongside the corresponding wavelengths.

a short comment on the fatigue resistance: The switching processes of the biradical switch (as shown in Scheme 1) can be carried out numerous times without decomposition of the switch and the switching capabilities are still present after several months if *E*-5B is stored properly. Switching of the azobenzene isomers is also possible with a large number of irradiation cycles as observed with the azobenzene monoswitch *E*-11 (Fig. S17†). However, the azobenzene switch needs to be improved further in the future to perform *Z*-5H to *E*-5H isomerisation with satisfying yields under irradiation with blue light for continuously carrying out numerous irradiation cycles.

Computational studies

At first, we performed calculations to compare our experimentally observed UV/vis absorption maxima to calculated values. The corresponding natural transition orbitals (NTOs) of biradical *E*-5B are shown in Fig. 7 (see also ESI Section 6.3† for further details). In general, the computed transitions are in good agreement with experimentally observed UV/vis absorption bands.

For example, the transition for the S1 state, experimentally observed as broad absorption maximum at 644 nm for the housane formation (Fig. 2), corresponds well with a calculated

wavelength of 633 nm. The S2 state can be regarded as an $n \rightarrow \pi^*$ transition with the NTOs located mostly at the azobenzene fragment. This transition comes along with a calculated wavelength of 519 nm (*cf.* Experimental value: 490 nm). It also becomes evident, that the shown NTOs of the donor states are delocalized across the biradical and azobenzene fragments indicating electronic conjugation along these molecular entities. This also explains the red shift of the absorption maximum for the $n \rightarrow \pi^*$ transition of *E*-5B (490 nm) compared to *E*-11 (451 nm).

As we encountered a variety of different isomers for the different switching products *E*-5B, *E*-5H, *Z*-5H and *Z*-5B as described above, we conducted an isomer search employing the xTB software (GFN2-xTB level of theory)^{58,59} as well as the CREST computer code^{60,61} and CENSO algorithm⁶² to better understand the complex three-dimensional structure of the double switch. All switching products *E*-5B, *E*-5H, *Z*-5H and *Z*-5B were investigated and the identified isomers were further optimized followed by calculation of ¹⁹F and ³¹P NMR shifts according to the methods describes in the ESI.† A full set of data of the calculated isomers can also be found in the ESI.† Since many different isomers for compound 5 were found in the various theoretical calculations (Table 2 and Fig. 8–11), we have limited our discussion to a few, namely the most thermodynamically stable isomers.

As shown in Fig. 8–11, the structural differences between the various isomers are very small, mostly due to rotations in the backbone. The energy differences are also very small (only

Table 2 Number of computed isomers for *E*-5 and *Z*-5

	<i>E</i> -5B	<i>E</i> -5H	<i>Z</i> -5H	<i>Z</i> -5B
#(CREST) ^a	75	54	96	73
#(CENSO) ^b	63	20	22	49
#(discussed) ^c	6	4	3	7

^a Number of isomers identified by CREST. ^b Number of isomers remaining after optimization using CENSO. ^c Number of discussed isomers which represent the energetically lowest lying isomers.

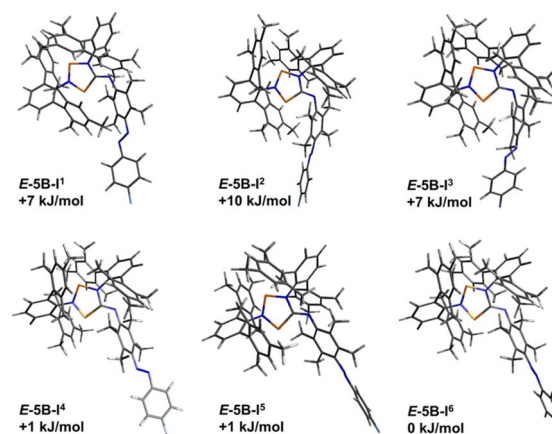


Fig. 8 Graphical representation of the significant calculated isomers of *E*-5B, which were identified as the six lowest lying isomers (standard Gibbs free energies in relation to the lowest energy isomer).



isomers within 12 kJ mol^{-1} are shown). In the following, we would like to briefly discuss the structural differences of the three isomers of **Z-5H** as examples (Fig. 10). Computationally, for housane **Z-5H** a variety of different isomers was found of which the isomers **I**¹, **I**² and **I**³ represent the lowest energy isomers as depicted in Fig. 10. These three isomers differ by less than 12 kJ mol^{-1} , which again underlines that these isomers might be observed at ambient temperature, which is consistent with the NMR experiments where we observed signals for two different isomers of **Z-5H**.

Although the energetic differences between these three isomers of switching product **Z-5H** are relatively small, the structural parameters show clear differences. For example, while in **Z-5H-I**¹ the terminal phenyl ring of the azobenzene moiety takes an orientation pointing to the left side of the molecule in **Z-5H-I**² the same phenyl ring is orientated into the opposite direction pointing to the right side of the molecule. And while in **Z-5H-I**³ the orientation of the terminal phenyl ring matches the one in **Z-5H-I**¹ the phenyl ring itself is twisted by roughly 90° as opposed to the situation in **Z-5H-I**¹.

Similar structural differences, which mainly indicate rotamers, are found in the species **E-5B**, **E-5H**, **Z-5B** (Fig. 8–11). These structural differences in the isomers of **Z-5H** also come along with differences in the calculated ^{19}F NMR shifts of up to 10 ppm between the isomers, explaining why multiple signals appear in the corresponding $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum for

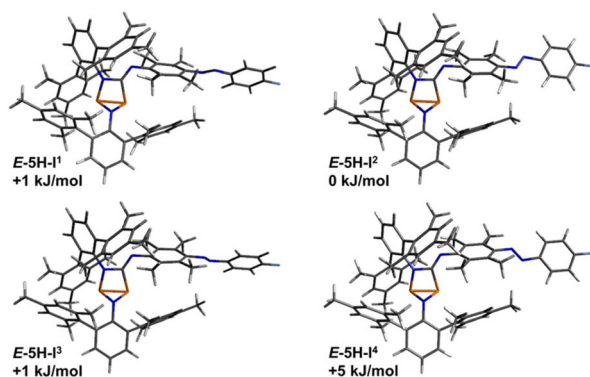


Fig. 9 Graphical representation of the significant calculated isomers of **E-5H**, which were identified as the four lowest lying isomers (standard Gibbs free energies in relation to the lowest energy isomer).

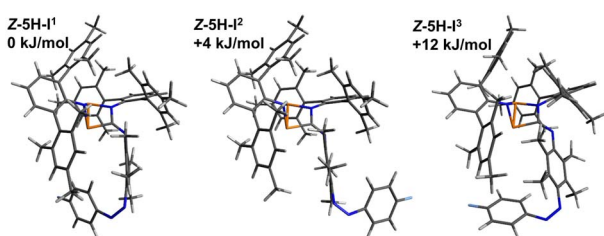


Fig. 10 Graphical representation of the significant calculated isomers of **Z-5H**, which were identified as the three lowest lying isomers (standard Gibbs free energies in relation to the lowest energy isomer).

Table 3 Calculated ^{19}F NMR shifts [ppm] for selected isomers of **E-5B**, **E-5H**, **Z-5H** and **Z-5B** (PBE0-D3/def2SVP level of theory,^{63–69} see ESI† for further details on calculations)

	E-5B	E-5H	Z-5H	Z-5B
I ¹	−98.4	−96.2	−99.2	−104.8
I ²	−98.3	−96.1	−96.1	−104.8
I ³	−98.4	−95.9	−105.9	−109.1
I ⁴	−98.9	−95.7		−109.1
I ⁵	−98.8			−100.7
I ⁶	−98.8			−106.4
I ⁷				−106.4

compound **Z-5H**. A summary of all calculated ^{19}F NMR shifts (298 K) for the different isomers are listed in Table 3.

For the biradical-**Z**-isomer **Z-5B**, the calculated ^{19}F NMR shifts of the possible isomers also show differences of up to 10 ppm. The calculated ^{19}F NMR shifts for the *E*-azobenzene species **E-5B** and **E-5H** almost show no difference at all and are in the same range of -98 ppm for starting material **E-5B** and -96 ppm for switching product **E-5H**. This also explains why in the $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum only one singlet can be observed for compounds containing the *E*-azobenzene isomer, although different isomers of the species are present in solution as proven by the recorded $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra. The ^{31}P NMR shifts of all discussed isomers were calculated as well and are in good agreement with our experimental findings (see ESI† for further information). In contrast to the calculated ^{19}F shifts for isomers of **E-5B** and **E-5H**, where the different isomers are indistinguishable, the calculated ^{31}P NMR shifts of the same isomers show significant differences of up to 7 ppm, in agreement with the experimental observation that the different isomers are distinguishable in the corresponding $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra. The differences observed also apply for the *Z*-isomers **Z-5H** and **Z-5B**, underlining the fact that these species can be distinguished in both $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ and $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra. For further details on the calculated isomers and a summary of calculated ^{31}P NMR shifts for every discussed isomer please refer to the ESI, Tables S5 and S6.†

To better understand the *E/Z* isomerisation process, we also optimized the transition states (TS) between *E*- and *Z*-isomers of the investigated species to estimate the Gibbs free activation energies in relation to the *E*- and *Z*-isomers (Table 4). The isomerisation process is mainly a rotation around the $\text{N}=\text{N}$ axis of the diazo unit. Starting with pure isonitrile **E-11**, the *E*-isomer is energetically favoured with about 33 kJ mol^{-1} in comparison to the *Z*-isomer **Z-11**. For the *E*-to-*Z* isomerisation an approximate energy barrier of 107 kJ mol^{-1} must be overcome, for the reverse reaction (*Z*-to-*E*) the energy barrier is considerably smaller with about 74 kJ mol^{-1} (note that these values are only estimates; GGAs such as PBE are known to underestimate the activation barriers).⁷⁰ These values underline that especially the *Z*-to-*E* isomerisation might progress slowly at ambient temperature and explain why after freshly synthesizing **E-11**, only the *E*-isomer is obtained.

The transition states for the *E*-to-*Z* isomerisation process of biradical **E-5B** and housane type species **E-5H** were also calculated utilising only the lowest-lying isomers of each species (Table



Table 4 Calculated Gibbs free energies [kJ mol^{-1}] of the *E*-to-*Z* isomerisation process along with the activation barriers ((U)PBE-D3/def2-TZVP level of theory)^{63–68}

	Azobenzene 11	Biradical 5B	Housane 5H
$\Delta G^\circ (E \rightarrow Z)$	33	34	34
$\Delta G^\ddagger (E \rightarrow Z)$	107	104	109
$\Delta G^\ddagger (Z \rightarrow E)$	74	70	75

4). For the biradical species, the *Z*-isomer **Z-5B-I⁵** (Fig. 11) lies 34 kJ mol^{-1} higher in energy than the *E*-isomer (**E-5B-I⁶**, Fig. 8). The *E*-to-*Z* isomerisation is associated with an estimated energy barrier of 104 kJ mol^{-1} while the reverse reaction (*Z* to *E*) has an energy barrier of 70 kJ mol^{-1} . For the housane type species, the *E*-isomer **E-5H-I²** (Fig. 9) is also favoured by about 34 kJ mol^{-1} in comparison the *Z*-isomer (compound **Z-5H-I¹**, Fig. 10) and the energy barriers for the isomerisation reactions have approximate values of 109 kJ mol^{-1} (*E* to *Z*) and 75 kJ mol^{-1} (*Z* to *E*), respectively. This means that the activation barriers and isomerisation energies for both compounds of the double switch **E-5H** and **E-5B** differ very little from those of pure diazo-isonitrile (**E-11**, Table 4). This in turn means that a slow *Z*-to-*E* isomerisation is likely to be observed for all three classes of compounds, which is consistent with our experimental observations. This also explains why only the *E*-isomers are obtained after synthesis, as they are the thermodynamically most favourable isomers and are protected from rapid isomerisation to the *Z*-isomer by a relatively high barrier (Table 3). In the irradiation experiments carried out at -40°C , *Z*-to-*E* isomerisation could not be observed because the (calculated)

energy barrier (70 to 75 kJ mol^{-1}) is too high to be overcome at such low temperatures.

Conclusions

In summary, we developed a new class of molecular double switches by combining biradical and azobenzene moieties in the same molecule. These double switches mediated by visible light can undergo either constitutional isomerisation, *i.e.*, housane formation, or stereo isomerisation (*E/Z* isomerisation on azobenzene) upon irradiation. Two such molecular double switches were synthesised in good yields and fully characterised (**E-4B** and **E-5B**).

While irradiation of the double switch with red light only triggers the housane formation, irradiation with green light also leads to *E*-to-*Z* isomerisation at the azobenzene moiety. Both molecular switches can be switched independently or simultaneously, depending on the wavelength of the irradiated light. Therefore, depending on the chronological order of irradiation with light of different wavelengths, all four different states of the molecular double switch are accessible (**E-5B**, **E-5H**, **Z-5H** and **Z-5B**; *cf.* Scheme 1) and can be detected by $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy. Different rotational isomers of the investigated species **E-5B**, **E-5H**, **Z-5H** and **Z-5B** were also discussed and quantum chemical calculations provided additional information to understand the unique three-dimensional structure of the double switches. These results will further broaden the scope for the understanding and development of new visible light-mediated multicomponent molecular switches.

Experimental

All manipulations were carried out under oxygen- and moisture free conditions under argon atmosphere using standard Schlenk or drybox techniques. The reported reaction products are extremely sensitive toward oxygen and moisture in most cases and need to be handled carefully to prevent decomposition reactions. All starting materials were produced using literature procedures as stated in the ESI.† The reactants and solvents from commercial sources were dried and purified. If not stated otherwise, experiments and crystallisation attempts were carried out at room temperature (approximately 25°C). The removal of solvents *in vacuo* was carried out at 1×10^{-3} mbar and at room temperature if not stated otherwise. Further information on experimental procedures, data acquisition and processing, purification of starting materials and solvents, and on computational investigations as well as a full set of analytical data for each compound and crystallographic information can be found in the ESI.†

NMR spectroscopy under irradiation

NMR spectra under irradiation were recorded using our previously published setup, which was adopted from a setup published by the Gschwind group using a fibre-coupled (10 m multimode fibre, 0.39 NA, high OH, 1000 μm core diameter, Thorlabs FT1000UMT) laser diode (red: Oclaro HL63193MG, 638 nm, bandwidth 632–643 nm, 700 mW; green: Osram PL520,

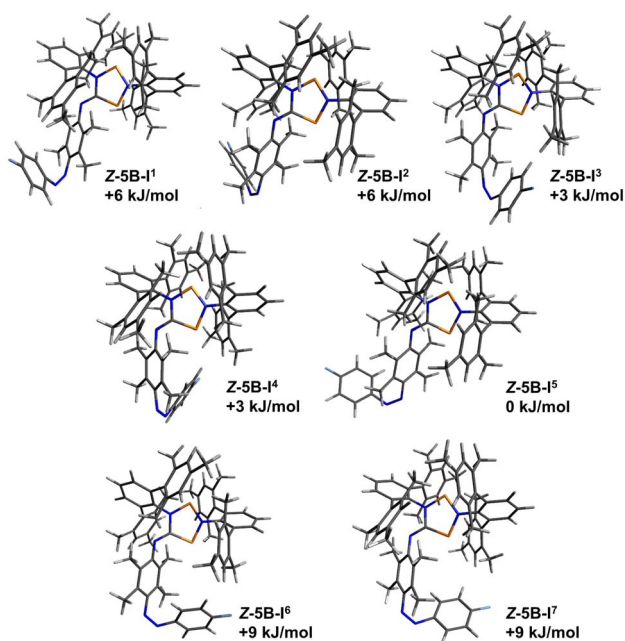


Fig. 11 Graphical representation of the significant calculated isomers of **Z-5B**, which were identified as the seven lowest lying isomers (standard Gibbs free energies in relation to the lowest energy isomers).



520 nm, bandwidth 510–530 nm, 50 mW; blue: Nichia NDB7875, 445 nm, bandwidth 435–455 nm, 1600 mW).^{49,57}

Synthesis of E-4B

Note, in order to prevent housane formation the reaction must be carried out in the dark, thoroughly covering the reaction vessels with aluminium foil! Biradical **1** [$^{\cdot}\text{P}(\mu\text{-N}^{\cdot}\text{Ter})_2\text{P}^{\cdot}$] (0.18 g, 0.25 mmol) and **E-10** (0.066 g, 0.25 mmol) were added together in a glass vessel inside an argon filled drybox and dissolved in 10 mL of benzene. The colour of the solution turned from red to an intense blue/black immediately and the mixture was stirred for 30 min at room temperature with a glass stir bar. Subsequently, the solvent of the solution was removed *in vacuo* (1×10^{-3} mbar, 50 °C, water bath) yielding product **E-4B** as a blue/black solid. Yield: 0.221 g (0.225 mmol, 90%). Mp. 203 °C (decomp.). CHN calc. (found) in % (deviations due to extreme sensitivity of compound towards moisture): C 79.65 (76.04), H 6.89 (6.45), N 7.14 (6.52). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (25 °C, C_6D_6 , 101.3 MHz): $\delta = 221.0$ (d, 1 P, NPC, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 127$ Hz), 257.0 (d, 1 P, NPN, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 127$ Hz). ^1H NMR (25 °C, C_6D_6 , 500.1 MHz): $\delta = 1.64$ (s, 6H, azo- CH_3), 1.74 (s, 6H, azo- CH_3), 1.96 (s, 12H, Mes-*o*- CH_3), 2.28 (s, 6H, *p*- CH_3), 2.31 (s, 12H, Mes-*o*- CH_3), 2.35 (s, 6H, *p*- CH_3), 6.64–7.03 (m, 19H, TerCH).

Synthesis of E-5B

Note, in order to prevent housane formation the reaction must be carried out in the dark, thoroughly covering the reaction vessels with aluminium foil! Biradical **1** [$^{\cdot}\text{P}(\mu\text{-N}^{\cdot}\text{Ter})_2\text{P}^{\cdot}$] (0.18 g, 0.25 mmol) and **E-11** (0.071 g, 0.25 mmol) were added together in a glass vessel inside an argon filled drybox and dissolved in 10 mL of benzene. The colour of the solution turned from red to an intense blue/black immediately and the mixture was stirred for 30 min at room temperature with a glass stir bar. Subsequently, the solvent of the solution was removed *in vacuo* (1×10^{-3} mbar, 50 °C, water bath) yielding product **E-5B** as a blue/black solid. Yield: 0.23 g (0.23 mmol, 92%). Compound **E-5B** is present in two sets of isomers (**I^A** and **I^B**). Mp. 200.1 °C. CHN calc. (found) in %: C 78.21 (78.14), H 6.66 (6.59), N 7.02 (5.73). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (25 °C, THF- d_8 , 202.5 MHz): $\delta = 219.7$ (br. d, 1P, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 127$ Hz, **I^A-NPC**), 222.0 (br. d, 1P, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 136$ Hz, **I^B-NPC**), 257.5 (br. d, 1P, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 127$ Hz, **I^A-NPN**), 258.8 (br. d, 1P, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 136$ Hz, **I^B-NPN**). ^1H NMR (25 °C, THF- d_8 , 500.1 MHz): $\delta = 1.16$ – 1.32 (m, 6H, azo- CH_3), 1.57 (m, 6H, Mes-*p*- CH_3), 1.82 (m, 12H, Mes-*o*- CH_3), 1.98 (s, 6H, Mes-*p*- CH_3), 2.13 (s, 6H, azo- CH_3), 2.34 (m, 12H, Mes-*o*- CH_3), 6.67–6.81 (m, 8H, TerCH), 6.90–6.98 (m, 2H, TerCH), 7.01–7.07 (m, 2H, TerCH), 7.22 (t, 2H, FC(CH)₂), 7.33 (m, 1H, TerCH), 7.39–7.47 (m, 1H, TerCH), 7.83 (m, 2H, N₂C(CH)₂). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (25 °C, THF- d_8 , 470.6 MHz): $\delta = -112.3$ (s, FC).

Generation of E-5H

50 mg of **E-5B** (50 mmol) were dissolved in 0.4 mL of THF- d_8 in an NMR tube equipped with a coaxial insert. The sample was prepared inside an argon filled drybox in the dark, covering the NMR tube thoroughly with aluminium foil. Afterwards the sample was transferred to the spectrometer, cooled to -40 °C

and irradiated with light from a red laser diode (638 nm) yielding **E-5H** in solution. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (-40 °C, THF- d_8 , 101.25 MHz): $\delta = -131.9$ (br. d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 62$ Hz, **I^A-NPC**), -130.8 (br. d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 62$ Hz, **I^B-NPC**), -67.7 (br. d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 62$ Hz, **I^B-NPN**), -67.1 (br. d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 62$ Hz, **I^A-NPN**). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (-40 °C, THF- d_8 , 235.36 MHz): $\delta = -111.4$ (s, FC).

Generation of Z-5H

50 mg of **E-5B** (50 mmol) were dissolved in 0.4 mL of THF- d_8 in an NMR tube equipped with a coaxial insert. The sample was prepared inside an argon filled drybox in the dark, covering the NMR tube thoroughly with aluminium foil. Afterwards the sample was transferred to the spectrometer, cooled to -40 °C and irradiated with light from a green laser diode (520 nm) yielding a mixture of **E-5H** and **Z-5H** in solution. Analytical data for **Z-5H** is presented. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (-40 °C, THF- d_8 , 101.25 MHz): $\delta = -132.5$ (br. d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 62$ Hz, **I^A-NPC**), -129.2 (br. d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 62$ Hz, **I^B-NPC**), -67.2 (br. d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 62$ Hz, **I^A-NPN**), -55.9 (br. d, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 62$ Hz, **I^B-NPN**). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (-40 °C, THF- d_8 , 235.36 MHz): $\delta = -114.3$ (s, **I^A-FC**), -113.3 (s, **I^B-FC**).

Generation of Z-5B

A solution containing **E-5H** and **Z-5H** (*vide supra*) is left in the dark at room temperature for approx. 30 minutes, yielding a mixture of **E-5B** and **Z-5B** in solution. Analytical data for **Z-5B** is presented. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (-40 °C, THF- d_8 , 101.25 MHz): $\delta = 219.4$ (br. d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 120$ Hz, **I^A-NPC**), 221.5 (br. d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 130$ Hz, **I^B-NPC**), 253.3 (br. d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 120$ Hz, **I^A-NPN**), 255.2 (br. d, $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}) = 130$ Hz, **I^B-NPN**). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (-40 °C, THF- d_8 , 235.36 MHz): $\delta = -114.9$ (s, **I^A-FC**), -114.5 (s, **I^B-FC**).

Data availability

Further information on experimental procedures, data acquisition and processing, purification of starting materials and solvents, and on computational investigations as well as a full set of analytical data for each compound and crystallographic information can be found in the ESI.†

Author contributions

Y. P. carried out the experimental work on the fluorinated and H. B. on the non-fluorinated compounds. Y. P. and J. B. performed the computational studies. Y. P. and D. M. performed the photoswitching reactions. A. V. recorded the SCXRD data and solved the structures. Y. P., H. B., J. B. and A. S. conceptualised the project. Y. P. wrote the ESI,† Y. P. and A. S. wrote the manuscript. All authors contributed for further revision of the ESI† and manuscript.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.



Acknowledgements

Y. P. wishes to thank the University of Rostock for financial support via the PhD Scholarship Program. This research was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, SCHU 1170/11-2). The University of Rostock and Malte Willert are acknowledged for access to the cluster computer and support with software installations. We also wish to thank Peter Fritz for his help with measuring UV/vis spectra under irradiation and access to his measurement setup.

Notes and references

- P. C. Knipe, S. Thompson and A. D. Hamilton, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 1630–1639.
- J. L. Zhang, J. Q. Zhong, J. D. Lin, W. P. Hu, K. Wu, G. Q. Xu, A. T. S. Wee and W. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 2998–3022.
- M.-M. Russew and S. Hecht, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 3348–3360.
- D. Bléger and S. Hecht, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 11338–11349.
- E. Orgiu, N. Crivillers, M. Herder, L. Grubert, M. Pätzelt, J. Frisch, E. Pavlica, D. T. Duong, G. Bratina, A. Salleo, N. Koch, S. Hecht and P. Samorì, *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 675–679.
- M. El Gemayel, K. Börjesson, M. Herder, D. T. Duong, J. A. Hutchison, C. Ruzié, G. Schweicher, A. Salleo, Y. Geerts, S. Hecht, E. Orgiu and P. Samorì, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 1–8.
- E. Uhl, P. Mayer and H. Dube, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2020, **59**, 5730–5737.
- J. Andréasson, U. Pischel, S. D. Straight, T. A. Moore, A. L. Moore and D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 11641–11648.
- A. Gerwien, B. Jehle, M. Irmeler, P. Mayer and H. Dube, *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144**, 3029–3038.
- S. Kassem, T. van Leeuwen, A. S. Lubbe, M. R. Wilson, B. L. Feringa and D. A. Leigh, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 2592–2621.
- J. Andréasson and U. Pischel, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 1053–1069.
- N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada and B. L. Feringa, *Nature*, 1999, **401**, 152–154.
- M. Li, S. Yang, W. Liang, X. Zhang and D. Qu, *Dyes Pigm.*, 2019, **166**, 239–244.
- S. Pu, D. Jiang, W. Liu, G. Liu and S. Cui, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 3517.
- D. Roke, C. Stuckhardt, W. Danowski, S. J. Wezenberg and B. L. Feringa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, **57**, 10515–10519.
- A. Leistner and Z. L. Pianowski, *Eur. J. Org. Chem.*, 2022, e202101271.
- H. Tian and S. Wang, *Chem. Commun.*, 2007, 781–792.
- S. Jia, H. Ye, P. He, X. Lin and L. You, *Nat. Commun.*, 2023, **14**, 7139.
- H. Tian and S. Yang, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, **33**, 85.
- M. Yamada, M. Kondo, J. I. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C. J. Barrett and T. Ikeda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 4986–4988.
- D. Dong and T. Li, *ChemPhotoChem*, 2024, **8**, e202400007.
- A. H. Heindl and H. A. Wegner, in *Molecular Photoswitches*, ed. Z. L. Pianowski, Wiley, Weinheim, 2nd edn, 2022, pp. 477–498.
- G. Cabré, A. Garrido-Charles, M. Moreno, M. Bosch, M. Porta-de-la-Riva, M. Krieg, M. Gascón-Moya, N. Camarero, R. Gelabert, J. M. Lluch, F. Busqué, J. Hernando, P. Gorostiza and R. Alibés, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 907.
- C. Sun, C. Wang and R. Boulatov, *ChemPhotoChem*, 2019, **3**, 268–283.
- R. J. Salthouse and K. Moth-Poulsen, *J. Mater. Chem. A*, 2024, **12**, 3180–3208.
- J. Volarić, W. Szymanski, N. A. Simeth and B. L. Feringa, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 12377–12449.
- Z. Zhang, D. Dong, T. Bösking, T. Dang, C. Liu, W. Sun, M. Xie, S. Hecht and T. Li, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2024, **63**, e202404528.
- M. Gao, D. Kwaria, Y. Norikane and Y. Yue, *Nat. Sci.*, 2023, **3**, e220020.
- O. Bozovic, B. Jankovic and P. Hamm, *Nat. Rev. Chem.*, 2021, **6**, 112–124.
- H. Cheng, S. Zhang, J. Qi, X. Liang and J. Yoon, *Adv. Mater.*, 2021, **33**, 2007290.
- M. Dong, A. Babalhavaeji, C. V. Collins, K. Jarrah, O. Sadowski, Q. Dai and G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 13483–13486.
- A. Kerckhoffs, K. E. Christensen and M. J. Langton, *Chem. Sci.*, 2022, **13**, 11551–11559.
- I. Tochitsky, M. A. Kienzler, E. Isacoff and R. H. Kramer, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 10748–10773.
- P. Lentès, E. Stadler, F. Röhrich, A. Brahm, J. Gröbner, F. D. Sönnichsen, G. Gescheidt and R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 13592–13600.
- D. Bléger, J. Schwarz, A. M. Brouwer and S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 20597–20600.
- A. A. Beharry, O. Sadowski and G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 19684–19687.
- H. Li, A. C. Fahrenbach, A. Coskun, Z. Zhu, G. Barin, Y.-L. Zhao, Y. Y. Botros, J.-P. Sauvage and J. F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 6782–6788.
- A. T. Buck, J. T. Paletta, S. A. Khindurangala, C. L. Beck and A. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 10594–10597.
- P. Ravat, T. Šolomek, D. Häussinger, O. Blacque and M. Juriček, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 10839–10847.
- J. Sun, Y. Wu, Y. Wang, Z. Liu, C. Cheng, K. J. Hartlieb, M. R. Wasielewski and J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 13484–13487.
- K. Okuno, Y. Shigeta, R. Kishi and M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 2418–2422.
- Y. Tsuji, R. Hoffmann, M. Strange and G. C. Solomon, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2016, **113**, E413–E419.
- T. Stuyver, T. Zeng, Y. Tsuji, P. Geerlings and F. De Proft, *Nano Lett.*, 2018, **18**, 7298–7304.



- 44 T. Stuyver, D. Danovich and S. Shaik, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123**, 7133–7141.
- 45 M. Nakano and B. Champagne, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 3236–3256.
- 46 B. Alexander Voigt, T. Steenbock and C. Herrmann, *J. Comput. Chem.*, 2019, **40**, 854–865.
- 47 A. Schulz, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 12827–12837.
- 48 A. Hinz, A. Schulz and A. Villinger, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 745–751.
- 49 J. Bresien, T. Kröger-Badge, S. Lochbrunner, D. Michalik, H. Müller, A. Schulz and E. Zander, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 3486–3493.
- 50 A. Hinz, A. Schulz and A. Villinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 9953–9962.
- 51 A. Hinz, A. Schulz and A. Villinger, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 2776–2779.
- 52 H. Beer, J. Bresien, D. Michalik, A. Schulz and A. Villinger, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 13986–13992.
- 53 Y. Pilopp, J. Bresien, D. T. Gschwind, A. Villinger, D. Michalik and A. Schulz, *Chem.–Eur. J.*, 2023, **29**, e202300764.
- 54 B. Priewisch and K. Rück-Braun, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 2350–2352.
- 55 S. Wu, J. Huang, S. Gazzarrini, S. He, L. Chen, J. Li, L. Xing, C. Li, L. Chen, C. G. Neochoritis, G. P. Liao, H. Zhou, A. Dömling, A. Moroni and W. Wang, *ChemMedChem*, 2015, **10**, 1837–1845.
- 56 P. Pyykkö and M. Atsumi, *Chem.–Eur. J.*, 2009, **15**, 12770–12779.
- 57 C. Feldmeier, H. Bartling, E. Riedle and R. M. Gschwind, *J. Magn. Reson.*, 2013, **232**, 39–44.
- 58 C. Bannwarth, S. Ehlert and S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.*, 2019, **15**, 1652–1671.
- 59 C. Bannwarth, E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, P. Pracht, J. Seibert, S. Spicher and S. Grimme, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2021, **11**, 1–49.
- 60 S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.*, 2019, **15**, 2847–2862.
- 61 P. Pracht, F. Bohle and S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 7169–7192.
- 62 S. Grimme, F. Bohle, A. Hansen, P. Pracht, S. Spicher and M. Stahn, *J. Phys. Chem. A*, 2021, **125**, 4039–4054.
- 63 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 1396.
- 64 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 65 C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158–6170.
- 66 S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 154104.
- 67 S. Grimme, S. Ehrlich and L. Goerigk, *J. Comput. Chem.*, 2011, **32**, 1456–1465.
- 68 F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297.
- 69 A. Hellweg, C. Hättig, S. Höfener and W. Klopper, *Theor. Chem. Acc.*, 2007, **117**, 587–597.
- 70 M. Bursch, J. Mewes, A. Hansen and S. Grimme, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2022, **134**, e202205735.

