

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie

Fachgebiet: *Chemie*

Betreuer: Prof. Dr. rer. nat. Axel Schulz

M. Sc. Yannic Pilopp

(e-mail: yannic.pilopp@uni-rostock.de)

„Weiterführende Untersuchungen zu Biradikaloiden der 15. Gruppe“

Deutsche 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.

Englische Zusammenfassung

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.