

NMR-Analyse paramagnetischer Komplexe

der *d*- und *f*-Metalle:

Sauerstoffreduktion mit löslichen Eisen-

Phthalocyaninen und

Versuche zur Darstellung heteroleptischer Lanthanoid-

Doppeldecker

Christian Iwanov

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Gesamtfakultät für Mathematik,
Ingenieur- und Naturwissenschaften
der Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Christian Iwanov

aus Chemnitz

Tag der mündlichen Prüfung

21. Juli 2023

NMR-Analyse paramagnetischer Komplexe
der *d*- und *f*-Metalle:
Sauerstoffreduktion mit löslichen Eisen-
Phthalocyaninen und
Versuche zur Darstellung heteroleptischer Lanthanoid-
Doppeldecker

Gutachter: Prof. Dr. Markus Enders

Prof. Dr. Gerald Linti

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2017 bis Juli 2023 am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg unter der Betreuung von Prof. Dr. Markus Enders durchgeführt.

Teile der hier präsentierten Experimente und Ergebnisse wurden unter der Betreuung und Aufsicht im Rahmen von studienbegleitenden Forschungspraktika bzw. Bachelorarbeiten von Domenik Lorentz, Philipp Reischenbach, Pia Doll, Meriton Magashi und Moritz Hoppe durchgeführt. Die quantenchemischen Rechnungen wurden von Prof. Dr. Markus Enders durchgeführt.

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Stoffklasse der Lanthanoidborohydride mithilfe von paramagnetischer NMR-Spektroskopie untersucht und dabei der Anteil an *Fermi* und *pseudo contact shift* an der chemischen Verschiebung bestimmt.

Weiterhin werden Versuche zur Darstellung heteroleptischer Lanthanoid-Doppeldeckerverbindungen mit Phthalocyanin- und Cyclopentadienylliganden durchgeführt, die zur Darstellung einer gut löslichen Tripeldeckerverbindung bestehend aus einem Lanthanoid-Doppeldecker und einer Cyclopentadienyl-Zink-Einheit führt.

Zur Untersuchung der Sauerstoffreduktion wird ein gut löslicher vierfach koordinierter Eisen-Phthalocyaninkomplex synthetisiert, der sich aufgrund seiner freien axialen Koordinationsstellen in Lösung sehr reaktiv gegenüber Sauerstoff und anderen Reagenzien zeigt. Die axiale Koordination von Lösungsmittelmolekülen wird mittels Kristallstrukturanalyse, sowie anhand paramagnetischer NMR-Daten nachgewiesen.

Durch Reaktion mit Chlorierungsreagenzien kann reversibel eine einfach und zweifach chlorierte Eisen-Phthalocyaninverbindung erhalten werden. Bei der zweifach chlorierten Verbindung wurde der Phthalocyaninligand einfach oxidiert, sodass ein ligandzentriertes Radikal resultiert, welches charakteristische paramagnetische NMR-Verschiebungen aufweist.

Bei der Reaktion mit Ammoniak oder Isonitrilverbindungen werden axial substituierte diamagnetische Verbindungen erhalten, welche sich oxidationsstabil zeigen und bei höheren Temperaturen zurück in die Ausgangsverbindung überführt werden können.

In Gegenwart von Luftsauerstoff wird die Bildung einer Eisenhydroxoverbindung beobachtet und deren Bildung durch Kristallstrukturdaten bestätigt. Die Kinetik der Bildungsreaktion wird mittels UV-VIS-Spektroskopie untersucht und aus der Messung in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie aus der Reaktion mit Wasserstofftransferreagenzien Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus gezogen. Die Reversibilität der Oxidation und damit eine Eignung als Katalysator für die

Sauerstoffreduktion wird untersucht und kann durch Erhitzen der Verbindung erreicht werden.

Abstract

In this work, the substance class of lanthanoid borohydrides is investigated with paramagnetic NMR spectroscopy and the amount of Fermi and pseudo contact shift in the total chemical shift is determined.

Furthermore, experiments on the preparation of heteroleptic lanthanoid double-decker compounds with phthalocyanine and cyclopentadienyl ligands are carried out, leading to the preparation of a highly soluble triple-decker compound consisting of a lanthanoid double-decker and a cyclopentadienyl zinc moiety.

To study the oxygen reduction reaction, a highly soluble iron-phthalocyanine complex with the coordination number four is synthesised. It shows high reactivity towards oxygen and other reagents in solution due to its free axial coordination sites. The axial coordination of solvent molecules is detected by crystal structure analysis, as well as by paramagnetic NMR data.

By reaction with chlorinating reagents, a mono- and di-chlorinated iron phthalocyanine compound can be obtained. In the case of the di-chlorinated compound, the phthalocyanine ligand was oxidised once, resulting in a ligand-centred radical which exhibits characteristic paramagnetic NMR shifts.

When reacting with ammonia or isonitrile compounds, axially substituted diamagnetic compounds are formed, which show stability toward oxidation and can be converted back at higher temperatures.

In the presence of oxygen, the formation of an iron hydroxo compound is observed and its formation can be confirmed by crystal structure data. The kinetics of the reaction are investigated by UV-VIS spectroscopy and conclusions about the reaction mechanism are drawn by carrying out the reaction in different solvents and by adding hydrogen transfer reagents. The reversibility of the oxidation and thus its suitability as a catalyst for oxygen reduction is investigated and can be achieved by heating the compound.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VII
1. Einleitung.....	1
2. Kenntnisstand.....	3
2.1 Phthalocyanine.....	3
2.1.1 Darstellung.....	4
2.1.2 Eigenschaften und Anwendungen.....	7
2.1.3 UV-VIS-Spektroskopie der Phthalocyanine.....	8
2.1.4 Redoxverhalten der Phthalocyanine.....	10
2.1.5 FePc-Oxo-Komplexe.....	11
2.1.6 Oxygen Reduction Reaction (ORR).....	13
2.2 Paramagnetische NMR-Spektroskopie.....	16
2.2.1 Die Hyperfeinverschiebung.....	16
2.3 Einzelmolekülmagnete.....	20
3. Zielsetzung	25
4. Ergebnisse und Diskussion	27
4.1 Ligandensynthese.....	27
4.1.1 Synthese der Phthalocyaninderivate.....	27
4.1.2 Synthese der Lanthanoid(III)borohydride.....	30
4.1.3 Untersuchung des Paramagnetismus der Lanthanoid(III)borohydride.....	32
4.1.4 Synthese der Lanthanoid(III)cyclopentadienyl-Verbindungen.....	39
4.1.5 Synthese von Dizinkocen.....	40
4.2 Synthese der Lanthanoid-Phthalocyaninkomplexe.....	41
4.2.1 Synthese der einfach substituierten Lanthanoid-Phthalocyaninkomplexe.....	42
4.2.2 Synthese der Lanthanoid-Phthalocyanin-Doppeldeckerkomplexe.....	43
4.3 Synthese von PcDyPcZnCp* (24) und PcTbPcZnCp* (25).....	44
4.4 Synthese des Eisen-Phthalocyaninkomplexes FePc ^{OAr} (27).....	53

4.4.1	Indirekte Synthese über Phthalocyaninderivate	53
4.4.2	Direkte Synthese über die Templatreaktion	55
4.5	Reaktivität von 27	57
4.5.1	NMR-Untersuchungen an 27	57
4.5.2	Versuche zur Verbrückung von 27	66
4.5.3	Reaktion von 27 mit Chloridquellen	67
4.5.4	Reaktion von 27 mit Ammoniak	75
4.5.5	Reaktion von 27 mit Sauerstoffquellen.....	77
4.5.6	Untersuchung des Reaktionsmechanismus der Bildung von 35	90
5.	Zusammenfassung	95
6.	Experimenteller Teil	99
6.1	Generelle Arbeitstechniken	99
6.1.1	Verwendete Geräte	99
6.1.2	Chromatographische Methoden	101
6.2	Synthetic procedures.....	102
7.	Anhang	137
7.1	Verbindungsverzeichnis	137
7.2	Details der Kristallstrukturanalysen.....	139
7.3	NMR-Spektren.....	144
7.4	UV-VIS-Spektren.....	155
8.	Literaturverzeichnis	157

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Ac	acetyl
acac	acetylacetonat
a.u.	arbitrary units
ber.	berechnet
BHT	Butylhydroxytoluol = 2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol
cal.	calculated
C.I.	colour index
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
DBN	1,5-Diazabicyclo(4.3.0)non-5-en
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]-malonsäuredinitril
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dia	diamagnetisch
DMAE	<i>N,N</i> -Dimethylaminoethanol
DMF	Dimethylformamid
DMPO	5,5-Dimethyl-1-pyrrolin- <i>N</i> -oxid
eq	equivalent
ESI	Elektronensprayionisation
EPR	electron paramagnetic resonance spectroscopy
exp.	experimentell
Exp.	Experiment
fc	Fermi contact
fcs	Fermi contact shift

h	Stunde
HAT	hydrogen atom transfer
hf	hyperfine
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
LIFDI	liquid injection field desorption ionisation
Ltd.	Limited
mCPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl
MOF	metal-organic framework
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
NMR	nuclear magnetic resonance spectroscopy
Orb	orbital
ORR	oxygen reduction reaction
para	paramagnetisch
Pc	Phthalocyanin
pc	pseudo contact
pcs	pseudo contact shift
Por	Porphyrin
SIM	single ion magnets
SMM	single molecule magnet
rt	Raumtemperatur
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
UV-VIS	ultraviolet and visible light spectroscopy

1. Einleitung

Porphyrin-Metallkomplexe sind essentielle Bestandteile biologischer Organismen,^[1] sei es bei der Atmung oder beim Abbau von Giftstoffen.^[2] Dies beruht auf ihrer Fähigkeit, Sauerstoff zu binden, weshalb sie gleichzeitig auch für industrielle Katalysen von großem Interesse sind. Aufgrund ihrer geringeren Stabilität und der aufwendigen Funktionalisierung^[3] stellen sie jedoch eine gewisse Herausforderung dar, weshalb die strukturell verwandten Phthalocyanine eine sehr gute Alternative darstellen. Sie stehen wegen ihrer einfachen Synthese, bei der vielerlei Substituenten^[4] eingeführt werden können, als Modellsystem für die schwer zu substituierenden Porphyrine ebenfalls im Zentrum des Interesses und wurden seit ihrer Entdeckung^[5-6] und Charakterisierung^[7-8] in den 30er bis 40er Jahren ausgiebig untersucht. Dank ihrer vielfältigen Eigenschaften erstreckt sich ihre Anwendung bereits von Farbpigmenten^[9] und optischen Leitern,^[10-12] Elektrodenmaterial in Brennstoffzellen, Einzelmolekülmagneten^[13-21] und *metal-organic frameworks* (MOFs)^[22] bis hin zur Tumortherapie (Abbildung 1).

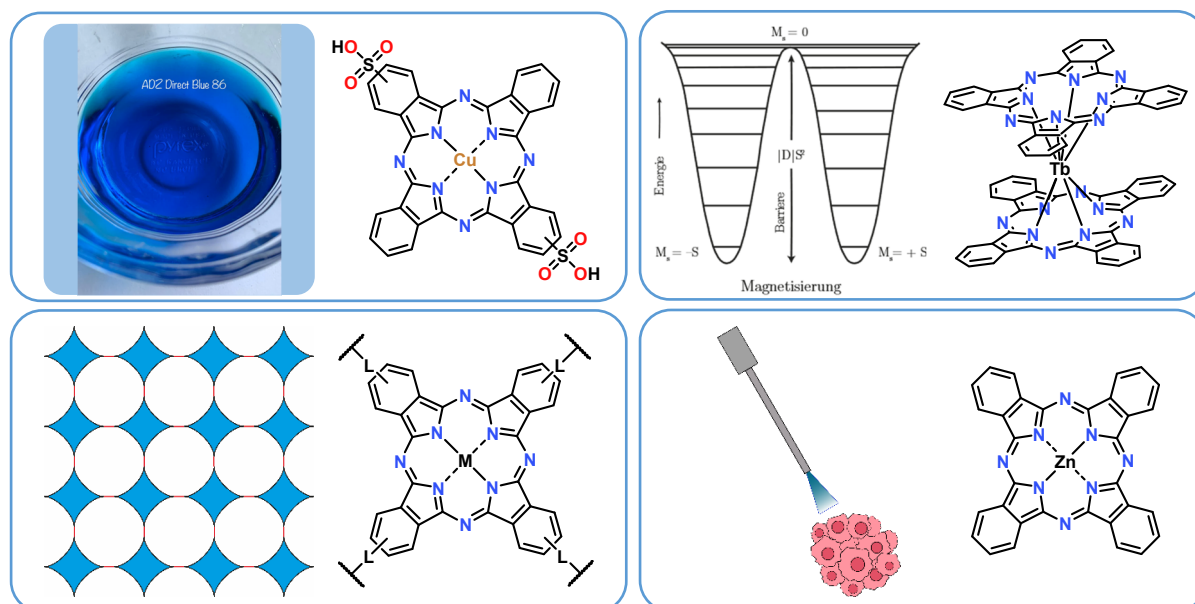
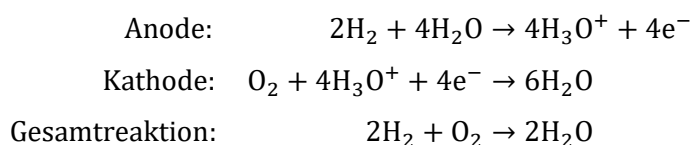


Abbildung 1: Anwendungsbereiche der Phthalocyanine. Einsatz als Farbstoff C.I. Direct Blue 86 (oben links), Ligand in Lanthanoid-Doppeldeckerverbindungen als Einzelmolekülmagnet (oben rechts), MOF (unten links), Mittel bei der Behandlung von Hauttumorzellen (unten rechts). Die Verwendung des Bildes für C.I. Direct Blue 86 erfolgte mit Genehmigung von YellowBee Packaging and Supplies Inc. Canada.^[23]

Besonders im Angesicht der steigenden Bedeutung erneuerbarer Energien^[24-26] und der Speicherung von Solarenergie nehmen vor allem Eisen-Phthalocyaninkomplexe eine wichtige Position als Teil der *oxygen reduction reaction* (ORR) ein, bei der der durch Solarenergie gewonnene Sauerstoff anschließend wieder zu Wasser reduziert wird.



Als aktives Zentrum von Hämoglobin und Cytochrom P450 sind Eisen-Porphyrinkomplexe schon länger bekannt dafür, als Sauerstoffüberträger zu fungieren, und hierhingehend ausreichend untersucht.^[27-28] Eisen-Phthalocyaninkomplexe zeigen ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften, sind aber aufgrund ihrer hohen Symmetrie und der Darstellung via Templatreaktion leichter zu substituieren und eröffnen so eine Vielzahl an synthetischen Möglichkeiten. Des Weiteren sind sie im Gegensatz zu Porphyrinen gegenüber thermischer und chemischer Belastung nahezu inert. Kupferphthalocyanin sublimiert beispielsweise bei 580°C^[29] und löst sich in Schwefelsäure ohne sich zu zersetzen.^[30-31] Beide Prozesse sind sogar integraler Bestandteil der Aufreinigung, wobei Vertreter der Porphyrinstoffklasse, wie zum Beispiel Hämin oder Chlorophyll sich schon bei geringer Zufuhr von Licht, Hitze oder milden chemischen Reagenzien zersetzen.^[32]

Porphyrinkomplexe zeichnen sich somit zwar durch ihre hohe Selektivität und ihre außergewöhnlichen katalytischen Eigenschaften aus, lassen sich jedoch nur aufwändig substituieren und somit anpassen. Des Weiteren sind sie chemisch und physikalisch labil. Phthalocyaninkomplexe hingegen zeigen wegen der strukturellen Ähnlichkeit vergleichbare Reaktivitäten, sind durch ihre Syntheseroute leichter durch Substituenten anzupassen und chemisch und physikalisch stabil. Daher befasst sich diese Arbeit mit Eisen-Phthalocyaninsystemen, da sich deren Stabilität und Substitutionsmöglichkeiten deutlich von denen der Porphyrinkomplexen abheben.

2. Kenntnisstand

In den folgenden Abschnitten sollen die theoretischen Grundlagen erläutert werden, die zum Verständnis dieser Arbeit von Bedeutung sind.

2.1 Phthalocyanine

Unter Phthalocyaninen (Pc) werden aromatische Makrocyclen mit 18 π -Elektronen, welche aus vier stickstoffverbrückten Isoindoleinheiten bestehen, verstanden.^[33] Strukturell ähneln sie dem in der Natur vorkommenden Porphyrin (Por) und unterscheiden sich durch die vier Benzoluntereinheiten und die Stickstoffverbrückung (siehe Abbildung 2).

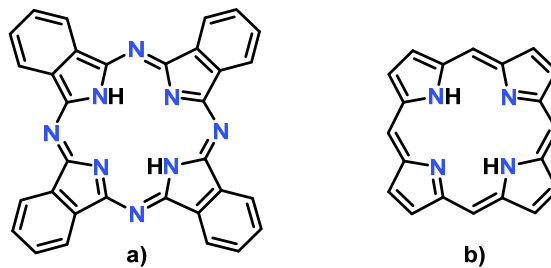


Abbildung 2: a) Struktur von Phthalocyanin (Pc) b) Struktur von Porphyrin (Por).

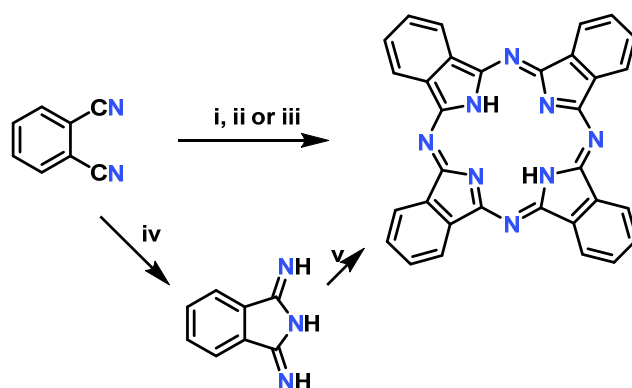
Der Name Phthalocyanin setzt sich aus den griechischen Wörtern naphtha (Erdöl) und cyanos (blau) zusammen und wurde von Reginald P. Linstead für diese Stoffklasse eingeführt, nachdem er diese als erste strukturell untersuchte. Die erste erwähnte Darstellung fand 1928, während der industriellen Darstellung von Phthalimid aus Phthalsäureanhydrid und Ammoniak, in der Industrieanlage der Scottish Dye Ltd. in Grangemouth statt, nachdem ein emaillierter Reaktor durch einen Riss im Stahlmantel der Reaktionsmischung ausgesetzt wurde, wodurch sich eine blaue eisenhaltige Verunreinigung bildete.^[34-35] Nach vorläufigen Untersuchungen, bei denen sich die Verunreinigung als äußerst stabil und mögliches Pigment herausstellte, wurde eine Probe der Substanz an Prof. Linstead weitergeleitet. Die Darstellung und Eigenschaften wurden 1928 in einem Patent

festgehalten.^[36] Die Synthese von Phthalocyanin und Kupferphthalocyanin konnten rückblickend bereits 1907^[5] und 1927^[6] beobachtet werden, die strukturelle Aufklärung jedoch erfolgte erst später durch ein erhöhtes Interesse an diesen stark farbigen Nebenprodukten. 1934 veröffentlichte Linstead sechs Publikationen,^[7-8, 30, 37-39] in denen die Synthese einiger Metallkomplexe beschrieben wurde und die vorgeschlagene Struktur konnte 1936 durch Robertson via Röntgenstrukturaufklärung bestätigt werden.^[37, 40-41]

2.1.1 Darstellung

Phthalocyanin H_2Pc

Phthalocyanin kann ausgehend von verschiedenen 1,2-disubstituierten Benzolderivaten hergestellt werden, von denen Phthalsäurenitrile im Labormaßstab die besten Ausbeuten zeigten (siehe Schema 1).



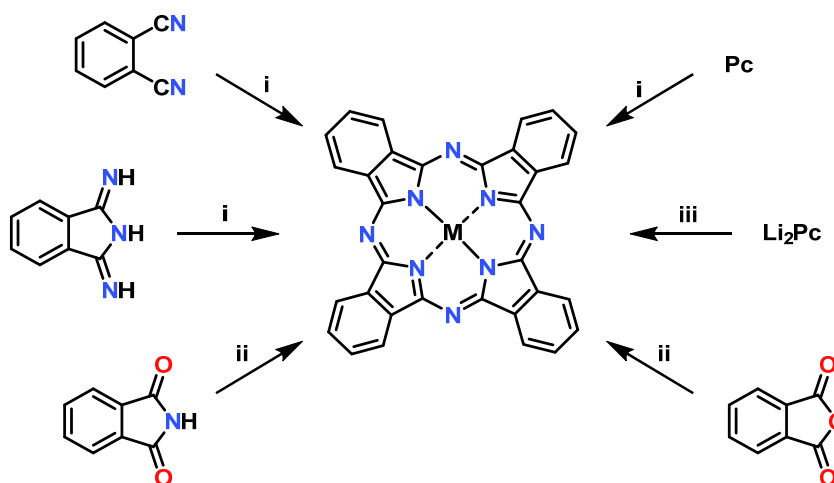
Schema 1: Syntheseroute für H_2Pc . Reaktanden und Bedingungen: i) Lithium und Erhitzen unter Reflux in *n*-Hexan-1-ol, saure Hydrolyse ii) Erhitzen mit DBU, DBN oder NH_3 in *n*-Hexan-1-ol unter Rückfluss oder Erhitzen in DMAE iii) Schmelze mit Hydrochinon iv) NH_3 , MeOH unter Rückfluss, NaOMe v) Erhitzen unter Rückfluss in hochsiedendem Alkohol.

Diese Cyclotetramerisierung bedarf der Anwesenheit einer Base (DBU, DBN) in einem hochsiedenden Lösungsmittel, wie zum Beispiel *n*-Hexan-1-ol^[42] oder basischen Lösungsmitteln wie *N,N*-Dimethylaminoethanol (DMAE).^[43] Alkalimetallalkoxide, welche sich aus Lithium in primären Alkoholen *in situ* bilden, können ebenfalls als Base zur Bildung der Alkalimetall-Phthalocyanine verwendet werden. Durch saure

Aufarbeitung können diese leicht in die protonierte Form überführt werden.^[44] Oberhalb von 180°C lässt sich die Cyclotetramerisierung ohne Lösungsmittel in der Schmelze durchführen, wobei als Reduktionsmittel meistens Hydrochinon beigesetzt wird.^[45] Des Weiteren kann Phthalsäurenitril durch Reaktion mit Ammoniak zu Diimidoisindol umgesetzt werden,^[46] welches unter relativ milden Bedingungen zu H₂Pc kondensiert.^[47]

Phthalocyanin-Metallkomplexe

Phthalocyanin-Metallkomplexe werden hauptsächlich via Templatreaktion aus einem Präkursor und dem gewünschten Metallsalz als Templat für die Tetramerisierung dargestellt (siehe Schema 2).



Schema 2: Syntheserouten für MPc. Reaktanden und Bedingungen: i) Erhitzen in hochsiedendem Lösungsmittel mit Metallsalz, ii) Erhitzen in hochsiedendem Lösungsmittel mit Metallsalz und Urea, iii) Erhitzen in Ethanol mit Metallsalz.

Bei der Verwendung von Phthalsäureanhydrid^[48] oder Phthalsäureimid^[49] muss zwingend eine Stickstoffquelle (Urea) hinzugefügt werden. Oftmals kann auch von H₂Pc oder Li₂Pc ausgegangen werden, welche in Anwesenheit des Metallsalzes unter Rückfluss erhitzt werden.^[30, 33, 44] Durch die Anwesenheit des Metallkations können axiale Liganden eingeführt werden, womit sich die Löslichkeit erhöhen lässt, da so die, aufgrund der starken π - π -Interaktionen begünstigte, cofaciale Aggregation verhindert wird. Neben den axialen Positionen gibt es 16 weitere Möglichkeiten zur

Funktionalisierung an der Alpha und Beta Position (H_α und H_β) der Benzoluntereinheiten (siehe Abbildung 3).^[50]

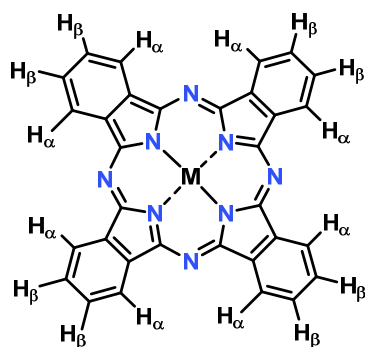


Abbildung 3: Nomenklatur der Substitutionsstellen von Metall-Phthalocyaninkomplexen mit Darstellung der Alpha- (H_α) und Beta-Position (H_β).

Die Funktionalisierung erfolgt bevorzugt vor der Cyclotetramerisierung und ermöglicht eine Feinabstimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften. Durch Einführen von Sulfonsäuregruppen lassen sich wasserlösliche^[51] Metallkomplexe darstellen, und durch Einführen von langen Alkylketten in unpolare Lösungsmitteln lösliche (siehe Abbildung 4).^[52] Je länger die Alkylketten, desto höher die Löslichkeit in unpolare Lösungsmitteln, jedoch kann dadurch ebenfalls eine Neigung zur Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen entstehen.^[33, 53]

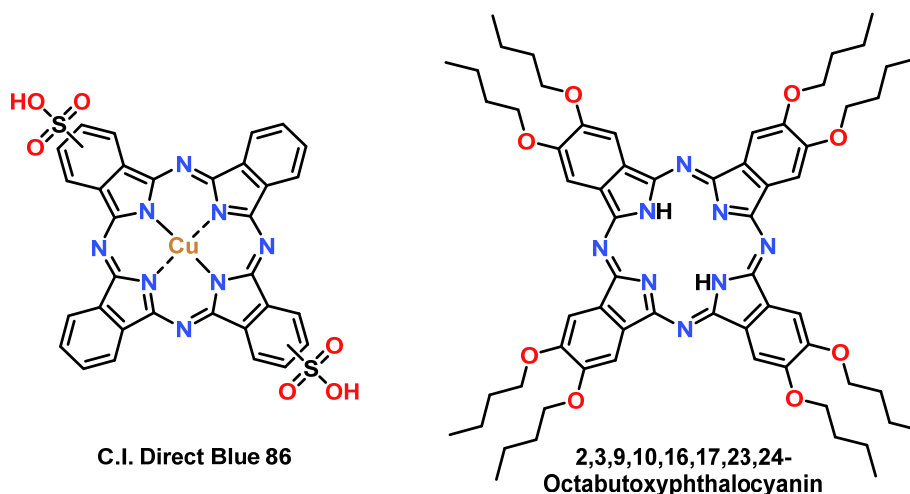


Abbildung 4: Beispiele für unterschiedliche Substituenten und deren Einfluss auf die Löslichkeit der Verbindung. Wasserlöslichkeit wird durch Sulfonsäuregruppen begünstigt (links), die Löslichkeit in unpolare Lösungsmitteln dagegen von langkettigen Alkoxy substituenten (rechts).

Die octaalkoxysubstituierten Metallkomplexe finden zum Beispiel bei der Darstellung von Lanthanoid-Einzelmolekülmagneten Verwendung, da sie wegen der Alkoxygruppen eine sehr gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln aufweisen und deshalb mithilfe der paramagnetischen NMR-Spektroskopie detailliert untersucht werden können.^[21, 54-59]

Durch Wechsel des Dinitrilpräkursors lassen sich auch größere delokalisierte Systeme aufbauen (siehe Abbildung 5).^[60]

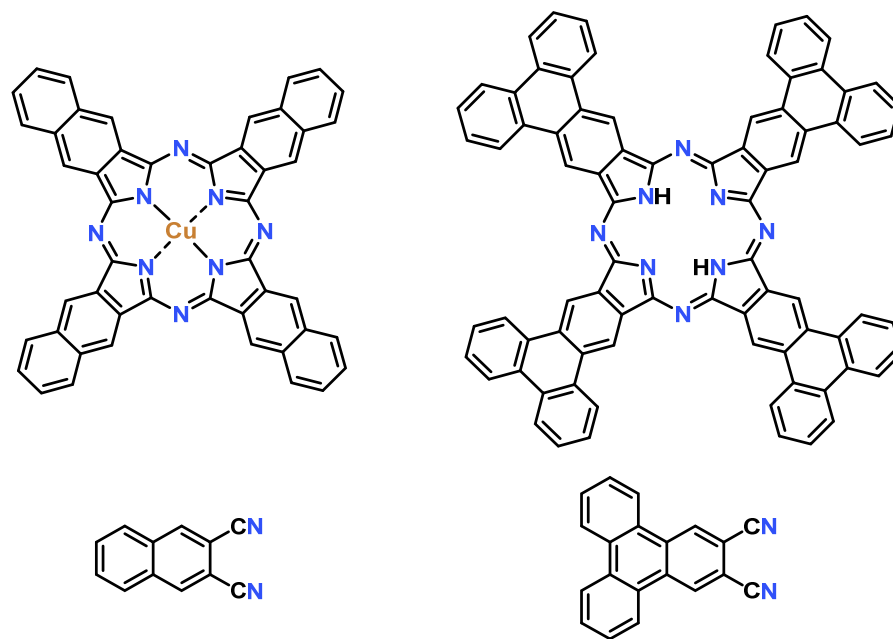


Abbildung 5: Möglichkeiten der Variation durch andere Dinitrilpräkursoren am Beispiel von Naphthalin-2,3-dicarbonitril (links) und Triphenylen-2,3-dicarbonitril (rechts).

2.1.2 Eigenschaften und Anwendungen

Phthalocyaninderivate wurden aufgrund ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften, welche besonders durch die hohe Delokalisation der π -Elektronen geprägt werden, in großem Umfang untersucht. Seit der Entdeckung wurden Phthalocyaninderivate als blaue und grüne Farbstoffe^[7] und seit geraumer Zeit immer häufiger im Bereich der nichtlinearen Optik zur Verwendung im Bereich der Photoleiter,^[61-63] optischer Datenspeicher,^[64-65] Konvertierung von Solarenergie,^[66-68]

Katalyse^[69-70] und als aktive Komponente von Gassensoren^[71-72] verwendet. Ihre planare und hochsymmetrische Struktur, sowie die Möglichkeit funktionelle Gruppen einzuführen, machen Phthalocyanine zu beliebten Materialien der supramolekularen^[50, 73-74] und Polymerchemie.^[75-76] Die physikalischen Eigenschaften resultieren aus der räumlichen Anordnung der Moleküle, welche wiederum stark von der Molekülstruktur abhängt. Unsubstituierte Phthalocyanine und Phthalocyaninverbindungen mit sterisch weniger gehinderten Substituenten neigen zum π -stacking, worunter die räumliche Wechselwirkung zwischen mehreren ausgedehnten π -Elektronensystemen über deren π -Orbitale verstanden wird.^[77] Dieses stapelförmige Ausrichten der Moleküle hat einen großen Einfluss auf deren Löslichkeit und Leitfähigkeit.^[10]

Besonders die optischen und elektronischen Eigenschaften hängen stark von der relativen Ausrichtung und dem Abstand der Phthalocyanineinheiten zueinander ab.^[78-82] Durch Vakuumsublimation lassen sich dünne Filme erzeugen und auf Materialien aufbringen, welche dann als katalytische Oberflächen oder, im Falle von Einzelmolekülmagneten, als Datenträger fungieren könnten. Auch in Polymere könne Phthalocyanine eingearbeitet werden und so ihre relative Ausrichtung beeinflusst werden. Durch die Ausbildung von MOFs lässt sich ebenfalls eine räumliche Struktur höherer Ordnung realisieren.^[22]

2.1.3 UV-VIS-Spektroskopie der Phthalocyanine

Die UV-VIS-Absorptionsbanden von Porphyrinen und Phthalocyaninen können anhand des *four orbital model* von Gouterman^[83] erklärt werden, welches auf Arbeiten von Simpson,^[84] Longuett-Higgins,^[85] Platt,^[86] Dewar,^[87] Moffitt,^[88] Pariser und Parr^[89] und Ham und Ruedenberg^[90] basiert. Sie besagt, dass die sichtbaren Banden auf π - π^* -Übergänge zurückzuführen sind, welche in einem Metall-Porphyrinkomplex mit D_{4h} -Symmetrie eine E_u -Symmetrie aufweisen. Dies bedeutet, dass sie aus zwei

äquivalenten Dipolübergängen in x- und in y-Richtung bestehen, wobei der Makrozyklus in der x-y-Ebene liegt und die z-Achse orthogonal dazu steht. Die beiden Banden werden als Q- und B-Bande bezeichnet, dabei liegt die Q-Bande im sichtbaren und die B- oder Soret-Bande^[91] im UV-Bereich. Für die jeweilige Komponente werden die Bezeichnungen Q_x , Q_y , B_x und B_y verwendet. Dabei ist zu beachten, dass diese im Falle der D_{4h} -Symmetrie äquivalent sind und im Falle der freien Base aufspalten, da die Entartung aufgehoben wird. Diese Übergänge können vereinfacht durch vier Übergänge zwischen den HOMOs und LUMOs dargestellt werden. Die Anzahl der beobachteten Banden korreliert hierbei mit der Entartung der LUMOs. Für Porphyrine gilt, dass die HOMOs a_{1u} - und a_{2u} -Symmetrie aufweisen und die LUMOs e_{gx} und e_{gy} , wobei der Übergang der B-Bande im Gegensatz zur Q-Bande erlaubt und dadurch von höherer Intensität ist. Bei Phthalocyaninkomplexen wird die Energie des a_{2u} -MOs stärker abgesenkt als die des a_{1u} -MOs, da die Methineinheiten durch Azaeinheiten ersetzt wurden. Durch diese Absenkung wird die Entartung der HOMOs sowie das Verbot der Q-Bande aufgehoben, was im Falle der Phthalocyaninkomplexe zu einer stärkeren Intensität dieser führt (siehe Abbildung 6).

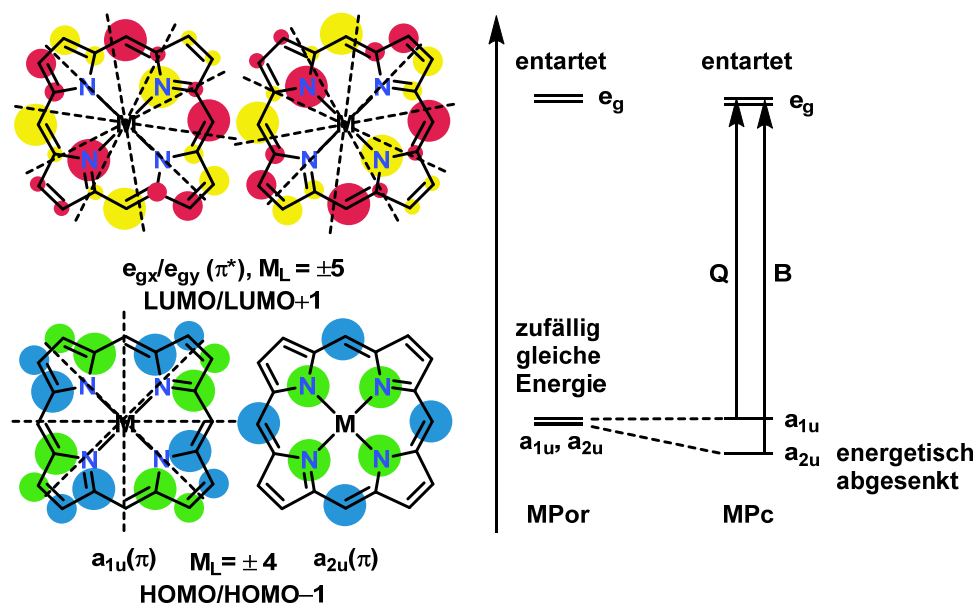


Abbildung 6: HOMO und LUMO eines Metallporphyrinkomplexes MPor (links) und die energetische Aufspaltung von MPor und MPc im Vergleich (rechts). Die gestrichelten Linien stellen die Knotenebenen der Orbitale dar, M_L steht für die magnetische Quantenzahl der Orbitale.

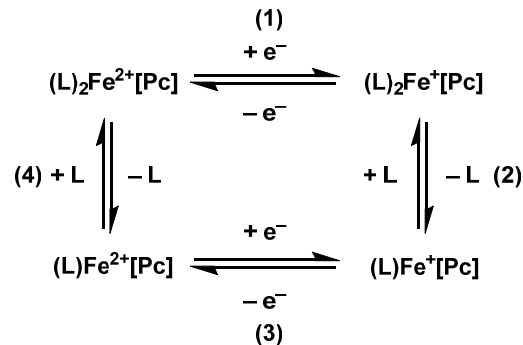
2.1.4 Redoxverhalten der Phthalocyanine

Aufgrund der großen Bedeutung von Porphyrinen in natürlichen Prozessen stieg das Interesse und die Bedeutung von Phthalocyaninen in der Chemie ab 1965 deutlich an.^[92-93] Die Erforschung der Eigenschaften der Phthalocyanine wurde allerdings durch deren schlechte Löslichkeit erschwert, sodass zunächst nur die besser löslichen sulfonierten Derivate elektrochemisch untersucht wurden.^[94] Im Laufe der Jahre wurde eine Reihe von Phthalocyaninderivaten synthetisiert, welche durch Einsatz von diversen funktionellen Gruppen (Abbildung 4) selbst in aliphatischen Lösungsmitteln löslich sind.^[95] Diese Vielzahl an Derivaten unterscheidet sich aufgrund der Variation an Gruppen teilweise stark in ihren Eigenschaften und in ihrem Redoxverhalten.^[96] Deshalb sind elektrochemische Untersuchungen von großem Interesse, da sich Phthalocyanine durch ihre hohe thermische, chemische und photochemische Robustheit als vielseitige Materialien in einer Vielzahl von Anwendungsbereichen anbieten. Eine Bestimmung der exakten Oxidationsstufe der Phthalocyanine, ist, bedingt durch das delokalisierte π -Elektronensystem, problematisch, da der Phthalocyaninligand in mehreren Oxidationsstufen vorkommen kann.^[97] Pc^{2-} stellt den vollständig deprotonierten Liganden dar. Durch Oxidation lassen sich unter geeigneten Bedingungen Komplexe mit $\text{Pc}^{-\bullet}$ und Pc^0 , sowie durch Reduktion Verbindungen mit $\text{Pc}^{3-\bullet}$ ^[98] und Pc^{4-} ^[99] als Ligandensystem darstellen. Die stabilste und daher häufigste Oxidationsstufe ist jedoch Pc^{2-} .

Die Darstellung von Radikalen wie $\text{Pc}^{-\bullet}$ ist aufgrund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit von großem Interesse für die Erzeugung von Präkursoren für molekulare Halbleiter.^[100]

In der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus auf der Synthese von Eisen-Phthalocyaninkomplexen, da diese strukturell mit Eisen-Porphyrinkomplexen verwandt sind und damit über ähnliche chemische Eigenschaften, bei hoher Stabilität

und Variabilität, verfügen. Diese wurden zumeist in koordinierenden Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Pyridin und Dimethylanilin, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid untersucht, sodass Informationen über die Redoxchemie der sechsfach bzw. fünffach koordinierten Moleküle erhalten wurden. Ein Beispiel der Reduktion ist in Schema 3 gezeigt.^[101-102]



Schema 3: Redoxverhalten von FePc. L steht für ein koordinierendes Lösungsmittel (Pyridin, Dimethylanilin, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid).

Hierbei wird in Schritt (1) ein Elektron auf das Eisenzentrum übertragen und die Spezies $(\text{L})_2\text{Fe}^+[\text{Pc}]$ gebildet. In Schritt (2) wird dann ein Lösungsmittelmolekül (L) abgegeben. In Schritt (3) wird schließlich ein Elektron abgegeben und Eisen(I) zu Eisen(II) oxidiert und in Schritt (4) wird erneut ein Lösungsmittelmolekül aufgenommen um den Ausgangskomplex zu erhalten. Sämtliche Schritte sind dabei reversibel.

2.1.5 FePc-Oxo-Komplexe

Die Reaktion von Eisen-Porphyrinkomplexen mit Sauerstoff ist bereits ausgiebig erforscht, da sie in wichtigen körperlichen Stoffwechselprozessen, namentlich der Sauerstoffaufnahme im Blut als Hämoglobin und bei der Oxidation von wasserunlöslichen Stoffwechselprodukten in der Leber als Cytochrom P450, vorkommt (siehe Abbildung 7).

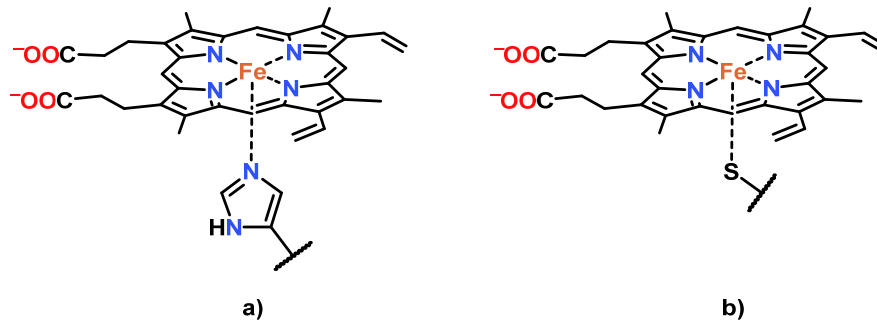
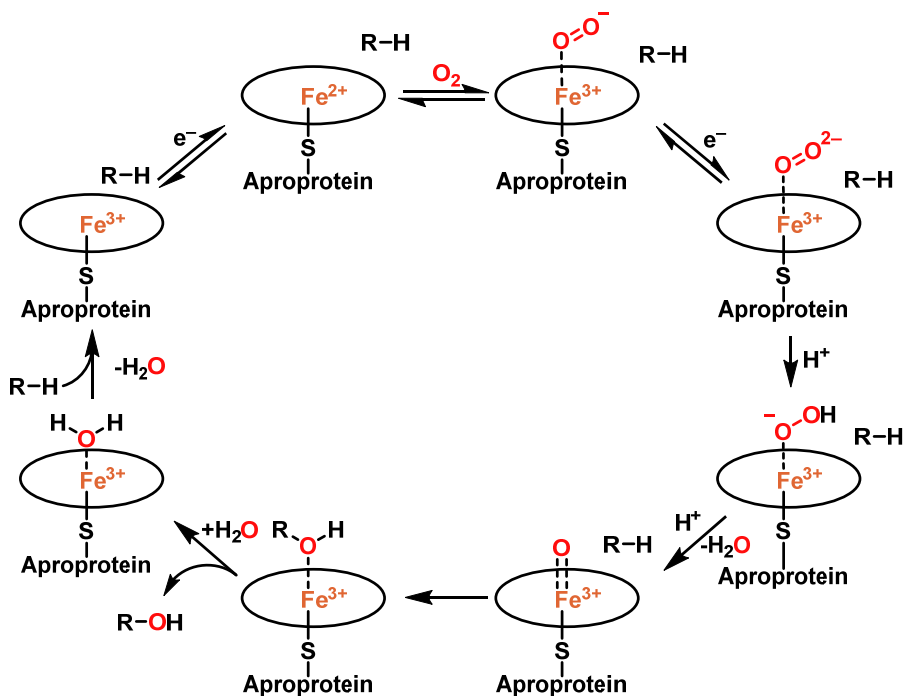


Abbildung 7: Eisen-Porphyrinkomplexe von a) Hämoglobin und b) Cytochrom P450.

Von besonderem Interesse ist der Stoffwechselprozess des Cytochroms P450, da es sich dabei um einen katalytischen Prozess handelt, welcher in Schema 4 gezeigt wird. Das Eisenzentrum wechselt bei diesem Mechanismus zwischen den Oxidationsstufen +II und +III, nimmt O_2 auf, und reagiert vom Hyperoxo- (O_2^-) über Peroxo- (O_2^{2-}) zum Hydroperoxo- (HO_2^-) Komplex. Dieser ist über mehrere Zwischenritte in der Lage C–H-Bindungen zu oxidieren.^[103-104]



Schema 4: Katalysemechanismus des Cytochrom P450-Monooxygenase-Systems.

Eisen-Phthalocyaninkomplexe hingegen sind als Feststoff zunächst inert gegenüber der Oxidation durch Luftsauerstoff, neigen aber in Lösung zur Bildung von μ -Oxo-verbrückten zweikernigen Komplexen (siehe Abbildung 8).^[105]

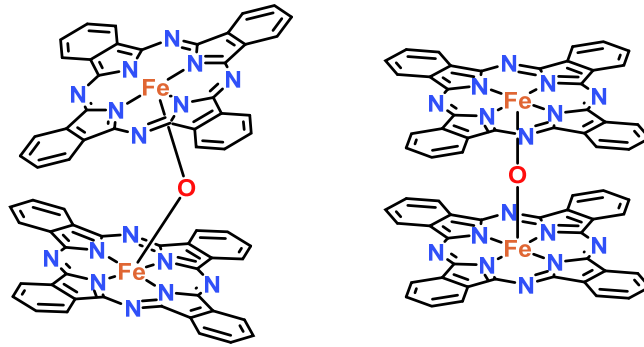


Abbildung 8: μ -Oxo-verbrückte zweikernige Eisen-Phthalocyaninkomplexe.

Die Ausbildung dieser $\text{Fe}^{3+}\text{--O--Fe}^{3+}$ -Komplexe^[105-106] ist auf die Möglichkeit des π -stackings zwischen den Phthalocyanineinheiten und die geringe sterische Abschirmung dieser zurückzuführen, behindert jedoch in großem Maße die Ausbildung eines Katalysezyklus, da die μ -Oxo-verbrückten Komplexe weitestgehend unreaktiv sind.^[107]

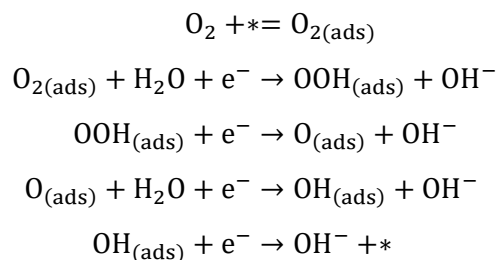
Aufgrund der Instabilität und der sofortigen Ausbildung von zweikernigen Verbindungen konnten einkernige Eisen-Phthalocyanin-Oxo-Komplexe bisher nicht ausreichend untersucht werden.

2.1.6 Oxygen Reduction Reaction (ORR)

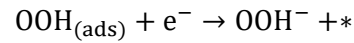
Durch die immer bedeutender werdende Thematik des Klimawandels und der Einsparung von CO_2 werden fossile Brennstoffe wie Kohle, Gas und Erdöl immer kritischer aufgefasst, zumal ihre Verfügbarkeit auch nicht von immerwährender Dauer ist und teils durch drastische Methoden, wie *fracking*, sichergestellt werden muss. Kernenergie ist wegen diverser Sicherheitsrisiken und der Endlagerung radioaktiver Abfälle problematisch und vor allem in Deutschland kein zukunftssträchtiger Energielieferant. Ökologische Alternativen sind von großem Interesse, um die gesetzten Ziele zur Begrenzung der Erderwärmung zu gewährleisten.^[24] Eine dieser Alternativen stellt die Verwendung von Wasserstoff als Energieträger dar. Dieser muss unter Verwendung regenerativer Energiequellen

hergestellt sein (sogenannter *grüner Wasserstoff*). Wenn grüner Wasserstoff in Brennstoffzellen in elektrische Energie umgewandelt wird, dann ist dieser Prozess komplett frei von Treibhausgasemissionen.^[108-110] Die Wasserstoff-Brennstoffzelle macht sich die elektrolytische Oxidation von Wasserstoff zu Nutze, welcher zu Wasser als einzigem Produkt reagiert. Wasserstoff kann hierbei durch Metalle wie zum Beispiel Lithium, Zink, Magnesium, Aluminium, etc. ersetzt werden, die Kathodenreaktion bleibt jedoch immer die *oxygen reduction reaction* (ORR). Ihr wird in den meisten Fällen die Rolle des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes zugeschrieben, daher ist ihre Optimierung von größter Bedeutung, um die Effizienz und Geschwindigkeit zu steigern.^[111-114] In den meisten Fällen werden auf Platin basierende Katalysatoren verwendet, welche eine hohe Aktivität aufweisen,^[115-117] jedoch machen ihr hoher Preis und ihre Anfälligkeit gegenüber Verschmutzungen sie unattraktiv für großflächige Nutzung.^[118-119] Aus diesem Grund verschiebt sich der Fokus immer mehr in Richtung unedler Metalle, wie zum Beispiel Eisen, Kobalt, Nickel, Magnesium, etc.^[112, 120-126] unter denen Eisen mit seiner großen natürlichen Häufigkeit einen Sonderplatz einnimmt.

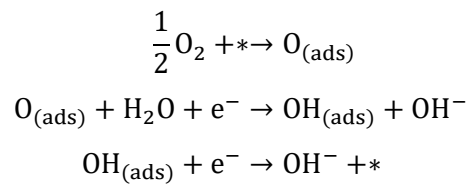
Die ORR kann in saurem oder alkalischem Milieu und entweder über einen 4-Elektronen oder einen 2-Elektronen Prozess ablaufen. Die genauen Abläufe sind stark abhängig vom Katalysator und dem Elektrolyten, so kann die ORR in alkalischem Milieu zum Beispiel via assoziativen oder dissoziativen Mechanismus ablaufen.^[127-130] Der assoziative Mechanismus läuft wie folgt ab^[131] (* steht für eine freie Bindungsstelle der Katalysatoroberfläche):



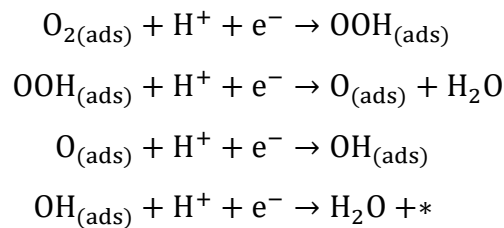
In diesem Fall werden 4 Elektronen von O_2 aufgenommen, wodurch $4OH^-$ generiert werden. Wenn jedoch $OOH_{(ads)}$ ein Elektron aufnimmt und als OOH^- abgespalten wird, so wird von einem 2-Elektronen-Prozess gesprochen.



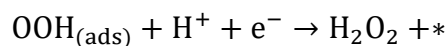
Beim dissoziativen Mechanismus wird der adsorbierte Sauerstoff direkt dissoziiert und wie folgt reduziert.



In saurem Milieu findet die ORR wie folgt statt:



Vier Protonen und Elektronen werden hier verbraucht um O_2 zu zwei H_2O zu reduzieren. Der 2-Elektronen-Pfad läuft hierbei über



Anhand dieser Mechanismen wird klar, dass für eine effizientere ORR die 2-Elektronen-Pfade vermieden werden müssen und die 4-Elektronen-Prozesse begünstigt werden müssen. Dies lässt sich am einfachsten über geeignete Katalysatoren bewerkstelligen.

Hier werden vermehrt Modellsysteme eingesetzt, welche den in der Natur vorkommenden Sauerstoffkomplexen ähneln, sowie mit Stickstoff dotierte Graphensysteme^[132] welche Eisen koordinieren, oder Eisenporphyrin-^[133] oder Eisen-

Phthalocyaninkomplexe.^[134] Allgemein spricht man von FeNC-Katalysatoren mit FeN₄ als aktives Zentrum.

2.2 Paramagnetische NMR-Spektroskopie

2.2.1 Die Hyperfeinverschiebung

Die Wechselwirkung des magnetischen Moments eines NMR-aktiven Kerns mit ungepaarten Elektronen in seiner Umgebung kann zu einer Vielzahl an Effekten führen, von denen der augenscheinlichste die Verbreiterung der NMR-Signale ist.^[135-137] Diese Verbreiterung geht in gewissen Fällen soweit, dass die NMR-Signale nicht mehr von der Basislinie unterschieden werden können. Oftmals jedoch können Spektren erhalten werden, wobei die Auswertung der Daten nicht so einfach ist, wie im Falle eines diamagnetischen NMR, da sich das beobachtete NMR-Signal aus zwei Komponenten zusammensetzt: Dem *hyperfine shift* (δ_{HF}),^[138] der aus der Anwesenheit der ungepaarten Elektronen resultiert, und dem *orbital shift* (δ_{orb}), der aus der Wechselwirkung mit gepaarten Elektronen resultiert:

$$\delta_{obs} = \delta_{orb} + \delta_{HF} \quad 1$$

Der *hyperfine shift* lässt sich wie folgt beschreiben:^[135, 139-141]

$$\delta_{HF} = \frac{S(S+1)}{3\gamma_I kT} \cdot \mathbf{gA}_I \quad 2$$

wobei \mathbf{A}_I , der Hyperfeinkopplungstensor zwischen dem Kernspin I und den ungepaarten Elektronen ist, S ist der Gesamtspin der Elektronen, während \mathbf{g} der g-Tensor des Elektrons ist. Die Verschiebung hängt des Weiteren vom gyromagnetischen Verhältnis γ_I des beobachteten NMR-Kerns und der absoluten Temperatur T ab.

Bei den Tensoren handelt es sich jeweils um 3x3-Matrizes, welche durch Entwicklung in verschiedene Terme aufgeteilt werden können, von denen einige isotrop sind, woraus resultiert, dass die Terme teils vollständig isotrop teils vollständig anisotrop sind. Aufgrund der Vielzahl an Beiträgen lässt sich eine genaue Berechnung meist nur mit großem Aufwand betreiben, jedoch konnte an diversen Modellsystemen gezeigt werden, dass nur eine geringe Anzahl an Beiträgen von Relevanz ist.^[142-143] Dies steht im Einklang mit der klassischen experimentellen Behandlung^[138, 144-146] des *hyperfine shift*, der sich nur aus zwei Komponenten zusammensetzt. Dem *Fermi contact shift* (δ_{fcs}) und dem *pseudo contact shift* (δ_{pcs}).

$$\delta_{HF} = \delta_{fcs} + \delta_{pcs} \quad 3$$

Vereinfacht ausgedrückt spaltet die Hyperfeinkopplung \mathbf{A}_I zwischen dem Kernspin I und dem Elektronenspin $S = 1/2$ das NMR-Signal in zwei Signale auf, ähnlich wie bei der skalaren J -Kopplung zweier $I = 1/2$ Kerne. Aufgrund des signifikant größeren gyromagnetischen Verhältnisses des Elektrons im Vergleich zum ^1H -Kern ist die Zeeman-Aufspaltung^[147] beim Elektron um einen Faktor von circa 660 größer, was wiederum in einer deutlich schnelleren Relaxation resultiert. Das NMR-Signal wird als gemittelt Signal dieser beiden möglichen Zustände erhalten, welche infolge der BOLTZMANN Verteilung unterschiedlich populierte sind,^[148] womit eine unterschiedliche Gewichtung der jeweiligen Zustände einhergeht. Dies führt damit zu einer Verschiebung der Resonanzlinie.^[149]

Der *Fermi contact shift* ist ein isotroper Effekt, der aus dem Produkt der isotropen Komponenten des \mathbf{g} und \mathbf{A} Tensors hervorgeht. Bildlich gesprochen resultiert er aus der Anwesenheit von Spindichte ($\rho_{\alpha\beta}$) am NMR-aktiven Kern, was ein Maßstab für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons an ebendieser Stelle ist. Er kann wie folgt beschrieben werden und ist linear abhängig von T^{-1} .

$$\delta_{fcs} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 g_e^2}{9kT} \cdot \rho_{\alpha\beta} \quad 4$$

Die Gleichung beschreibt zwar nur Systeme mit $S = 1/2$, kann jedoch als Näherung auch für Systeme mit höheren Spins verwendet werden.^[135, 141] Alternativ kann der *Fermi contact shift* auch wie folgt dargestellt werden:

$$\delta_{fcs} = \frac{\mu_B}{3kT\gamma_I} \cdot \frac{A_I}{\hbar} \langle S_Z \rangle \quad 5$$

A_I repräsentiert hierbei den isotropen Teil des Hyperfeinkopplungstensors \mathbf{A}_I , $\langle S_Z \rangle$ stellt den reduzierten gemittelten Spinpolarisationswert dar.^[137, 150-152] Er gibt die Anzahl der Elektronenspins an, die sich an einem externen Magnetfeld ausrichten, was auf den Kernspin übertragen werden kann. Der Bahndrehimpuls kann hier vernachlässigt werden, so dass lediglich die Spinquantenzahl von Interesse ist.

Damit der Anteil an *Fermi contact shift* einen maßgeblichen Effekt ausübt, muss Spindichte in Richtung des NMR-aktiven Kerns transferiert werden. Durch das ungepaarte Elektron im *single occupied molecular orbital* (SOMO) werden die in benachbarten Orbitalen liegenden gepaarten Elektronen polarisiert, was wiederum zu einer Polarisierung der weiter entfernten Orbitale führt, wodurch sich die Spinpolarisierung weiter ausdehnt. Oftmals führt dies zu einem Vorzeichenwechsel des *Fermi contact shift* zwischen benachbarten Kernen, abhängig vom Abstand vom paramagnetischen Metallzentrum.^[149] Die Bestimmung der Spindichte lässt sich mit zufriedenstellender Genauigkeit via DFT-Berechnungen durchführen.^[153]

In *d*-Metallkomplexen überwiegt oft der *Fermi contact shift*, da die ungepaarten Elektronen sich auf den äußersten Orbitalen befinden, bei denen eine Polarisierung der Metall-Ligand-Bindung am einfachsten ist, wodurch sich Spindichte auf den Liganden übertragen lässt.^[154-155] Bei Lanthanoidkomplexen sind die ungepaarten Elektronen der *4f*-Orbitale durch die besetzten *5s*- und *5p*-Orbitale abgeschirmt,^[156]

wodurch δ_{fcs} nur bei Kernen in der Nähe des Metallzentrums einen messbaren Einfluss hat.^[146] Da bei Actinoiden die $5f$ -Elektronen weniger stark abgeschirmt sind, ist der Einfluss des *Fermi contact shift* weitaus größer und spielt eine wichtigere Rolle als bei den Lanthanoiden.

Der *pseudo contact shift* resultiert aus der dipolaren Wechselwirkung der magnetischen Momente des Kerns und der Elektronen und hängt stark von der räumlichen Orientierung des Moleküls in Bezug auf das angelegte Magnetfeld ab. Bei Molekülen mit magnetischer Anisotropie kommt es daher zu Verschiebungen aufgrund von dipolarer Kopplung in Abhängigkeit von der Orientierung des Moleküls. Durch die schnelle Wiederausrichtung in Lösung entsteht eine gemittelte Verschiebung, welche als *pseudo contact shift* bezeichnet wird.^[137-138, 144, 151] Sie ist von der axialen und rhombischen Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität ($\Delta\chi_{ax}$ und $\Delta\chi_{rh}$) und von den geometrischen Faktoren G und H abhängig und wird wie folgt beschrieben^[151]:

$$\delta_{pcs} = \frac{1}{12\pi} \cdot (\Delta\chi_{ax} \cdot G + \frac{3}{2} \Delta\chi_{rh} \cdot H) \quad 6$$

Wobei G und H wie folgt beschrieben werden:

$$G = \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \quad 7$$

$$H = \frac{\sin^2\theta \cdot \cos^2\varphi}{r^3} \quad 8$$

Die Ausrichtung der Polar- und Azimutwinkel kann Abbildung 9 entnommen werden.

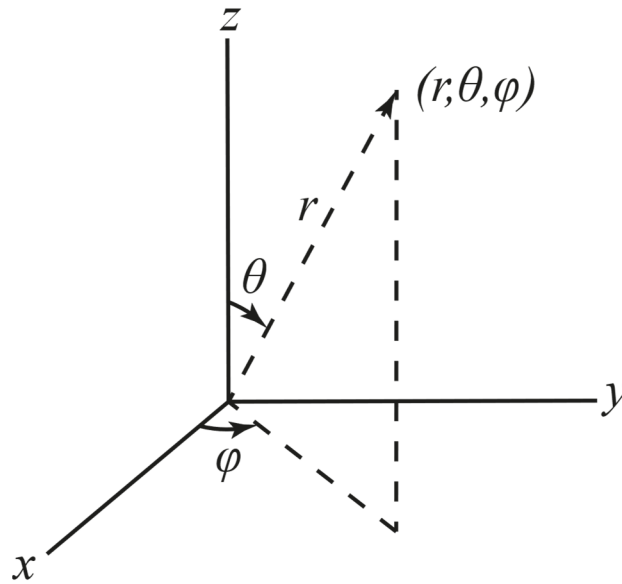


Abbildung 9: Darstellung von Polar- (θ) und Azimutwinkel (φ) in einem kartesischen Koordinatensystem.

2.3 Einzelmolekülmagnete

Unter dem Begriff der Einzelmolekülmagnete (*single molecule magnets*, SMM) werden Moleküle verstanden, die von einem extern angelegten Magnetfeld magnetisiert werden können und diese Magnetisierung selbst nach dem Entfernen des Magnetfeldes beibehalten.^[157-158] Der Unterschied zum klassischen Magneten besteht darin, dass es sich hierbei um eine molekulare Eigenschaft und nicht um eine Verbundeigenschaft handelt. Diese Einzelmolekülmagnete beinhalten ein einzelnes Metallion oder einen Cluster paramagnetischer Zentren und können, da keine Interaktion zwischen den Molekülen benötigt wird, selbst in Lösung oder in diamagnetischen Substanzen eingebettet als Magnet verwendet werden. Aufgrund der immer größer werdenden Datenmengen und dem damit einhergehenden größeren Bedarf an Speicherplatz geraten Speichermedien langsam an ihr Limit^[159] und der Wechsel auf Einzelmolekülmagnete verspricht eine Vervielfachung der Speicherkapazitäten. Vor einigen Jahren konnten die besten Einzelmolekülmagnete ihre Magnetisierung mehrere Wochen bei Temperaturen von unter $T = 10 \text{ K}$ ^[15, 160-162] halten. Mittlerweile werden diese Systeme immer besser auf quantenmechanischer

Ebene^[163-171] verstanden und damit einhergehend zeigt sich eine rasante Entwicklung in diesem Forschungsfeld. Dies gipfelt in der Synthese von Einzelmolekülmagneten, die bereits bei Temperaturen unterhalb von $T = 60 - 80 \text{ K}$ ^[172-174] Hystereseverhalten zeigen (Abbildung 10).

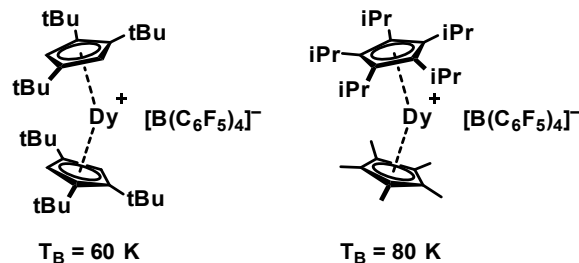


Abbildung 10: Einzelmolekülmagnete von Mills/Layfield 2017 (links)^[172-173] und Layfield 2018 (rechts).^[174]

Die Entdeckung der Einzelmolekülmagnete geht auf die Untersuchungen der magnetischen Hysterese und Suszeptibilität eines Clusters aus 12 $Mn^{3+/4+}$ Ionen zurück,^[157, 175] aus dessen Untersuchung und der Erforschung weiterer Oxido-verbrückter Clusterverbindungen sich ableiten ließ, dass das Molekül einen zweifach entarteten Grundzustand besitzen muss, um SMM-Verhalten zu ermöglichen (siehe Abbildung 11).^[165, 176]

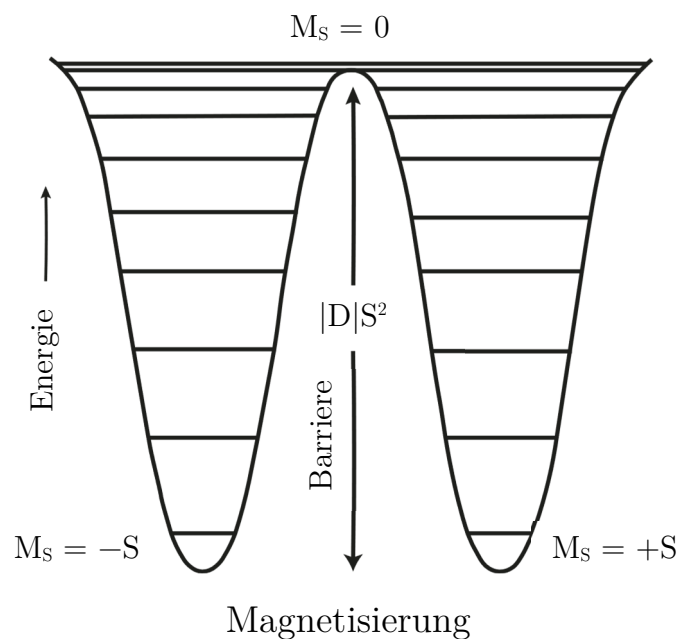


Abbildung 11: Darstellung des zweifach entarteten Grundzustands eines SMM.

Die Aufspaltungen und Energien der elektronischen Zustände sind von zwei Parametern abhängig: Zum einen vom Gesamtspin S des Systems und zum anderen vom axialen Nullfeldaufspaltungsparameter D . U_{eff} ist die Energiebarriere, welche benötigt wird, um die Magnetisierung umzukehren, und kann für Systeme mit ganzzahligem oder halbzahligem Spin wie folgt beschrieben werden.^[177-179]

$$U_{eff} = |D| \cdot S^2 \quad 9$$

$$U_{eff} = |D| \cdot \left(S^2 - \frac{1}{4} \right)$$

Das Vorzeichen von D kann hierbei positiv oder negativ sein, jedoch kann sich nur bei negativem Vorzeichen ein *easy axis* System ausbilden, welches für die Ausbildung von Einzelmolekülverhalten notwendig ist.

Da S im Gegensatz zu D quadratisch in die Formel eingeht, schien die Synthese von Systemen mit großen S -Werten naheliegend, was zu einem verstärkten Fokus hierauf bei der Planung und Erforschung neuer Einzelmolekülmagneten führte. Es konnte jedoch durch theoretische Untersuchungen gezeigt werden, dass eine Proportionalität zwischen dem Parameter D und der Gesamtspinzahl S besteht.^[165]

$$D \propto S^{-2} \quad 10$$

Dadurch konnte gezeigt werden, dass die effektive Energiebarriere zwischen den Grundzuständen der beiden magnetischen Momente in erster Ordnung unabhängig vom Gesamtspin des Systems ist und eine geschätzte intrinsische Obergrenze von ca. 100 cm^{-1} hat.^[165] U_{eff} kann als Maßeinheit für die Leistung eines Einzelmolekülmagneten herhalten, da es mit der Relaxationszeit τ_0 des Spinsystems^[179] wie folgt in Beziehung steht.

$$\left(\frac{1}{\tau} \right) = \left(\frac{1}{\tau_0} \right) e^{\left(-\frac{U_{eff}}{kT} \right)} \quad 11$$

Dies gilt nur für Systeme mit *Arrhenius*-Verhalten, sprich für Systeme mit nur einem thermisch aktivierten Relaxationsprozess. Diese kommen in der Realität äußerst selten vor, da oftmals weitere Relaxationspfade existieren, welche nicht auf die Überwindung der Energiebarriere U_{eff} angewiesen sind. Zum Beispiel lässt sich ein direkter Übergang zwischen Zuständen mit entgegengesetzter magnetischer Ausrichtung beobachten, was als „quantenmechanisches Tunneln der Magnetisierung“ bezeichnet wird. Aus diesem Grund kam es vor, dass viele Einzelmolekülmagnete mit sehr hohen vorhergesagten U_{eff} -Werten die Magnetisierung nicht bei den berechneten Temperaturen halten konnten.^[180-181] Dadurch ist die höchste Temperatur, bei der die Magnetisierung beibehalten wird, ein besserer Indikator für die anwendungsbezogene Leistung eines Einzelmolekülmagneten. Diese als *blocking temperature* T_B bezeichnete Temperatur lag lange Zeit bei wenigen Kelvin ($T < 15 K$).^[166]

In den letzten Jahren verschob sich der wissenschaftliche Fokus immer mehr in Richtung großer Anisotropie und weg von der Vergrößerung des Gesamtspins, wodurch sich Lanthanoidkomplexe, wie zum Beispiel $[TbPc_2]$ und $[DyPc_2]$ ^[15] als vielversprechend auszeichnen konnten, besonders, da sie die ersten Einzelmolekülmagnete mit nur einem Metallion darstellten, wodurch hier auch gerne von Einzelionenmagneten (*single ion magnets* SIM) gesprochen wird (Abbildung 12).

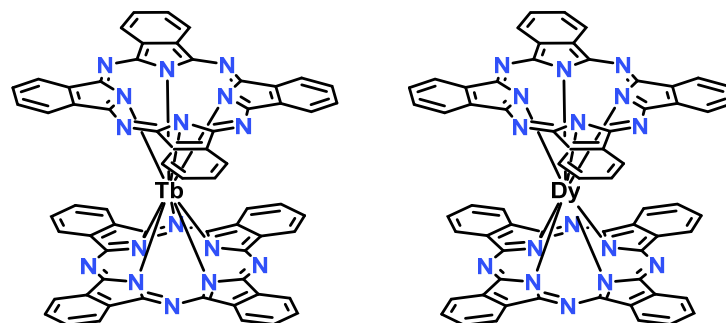


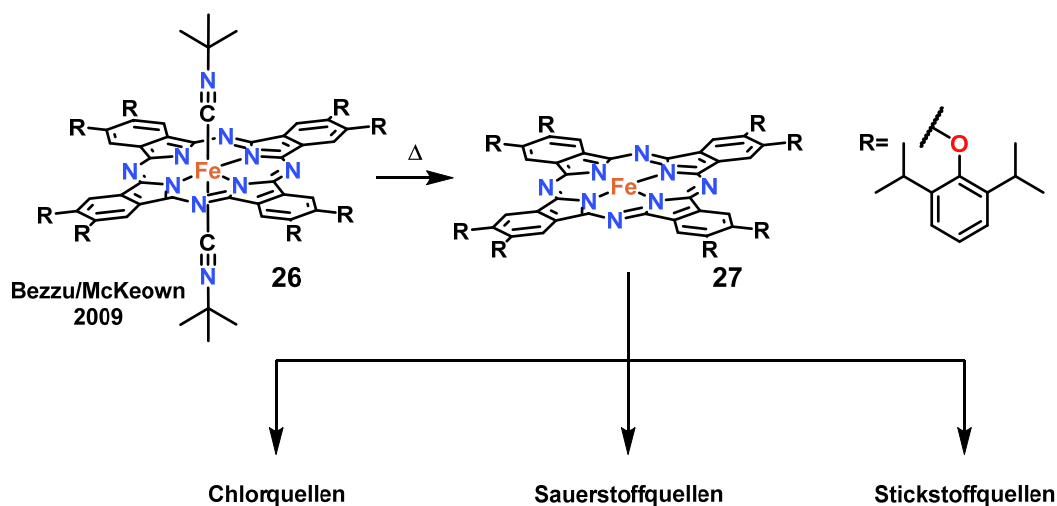
Abbildung 12: Die Einzelmolekülmagnetsysteme $TbPc_2$ (links) und $DyPc_2$ (rechts) von Ishikawa et al. 2003.^[15]

Im Gegensatz zu Übergangsmetallen sorgt jedoch bei Lanthanoidkomplexen nicht die Nullfeldaufspaltung für die energetische Aufspaltung der einzelnen Niveaus, sondern die Ligandenfeldaufspaltung, wodurch das Ligandendesign in den Vordergrund rückte. Seit der Veröffentlichung dieser Lanthanoid-basierten Einzelmolekülmagnete konnten die Werte der *blocking temperature* T_B sukzessive gesteigert werden. Besonders durch die Möglichkeit der Phthalocyaninkomplexe, durch Einführen von geeigneten Substituenten die Löslichkeit zu verbessern, bei hoher Stabilität und, aufgrund der Delokalisierung der π -Elektronen, einer variablen Oxidationszahl, stellen sie eine höchst interessante Stoffgruppe innerhalb der Einzelmolekülmagnete dar. Durch die thermische Belastbarkeit lassen sich dünne Filme auf Oberflächen aufdampfen und durch die Verbesserung der Löslichkeit die physikalischen Eigenschaften mit diversen Spektroskopiemethoden wie z.B. der paramagnetischen NMR-Spektroskopie untersuchen.^[182]

3. Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit hat die Synthese und Untersuchung von Phthalocyaninkomplexen mittels paramagnetischer NMR-Spektroskopie zur Aufgabe, um die Anwendung als Katalysator für die Sauerstoffreduktion sowie als Einzelmolekülmagnet zu untersuchen. Hierbei soll ein Modellsystem für die katalysierte Sauerstoffreduktion synthetisiert werden und auf seine Reaktivität untersucht werden.

In vorigen Arbeiten der Arbeitsgruppe McKeown konnte bereits erfolgreich ein Eisen-Phthalocyaninkomplex mit der Koordinationszahl sechs dargestellt werden,^[22] der Fokus der Arbeitsgruppe lag jedoch eher auf der Verwendung als *metal-organic framework* (MOF)^[183] und nicht auf der Verwendung als Katalysatorsystem für die Sauerstoffaktivierung. Dieser Eisenkomplex bildet die Grundlage für Teile dieser Arbeit, bei der die axialen Liganden entfernt werden sollten um eine erhöhte Reaktivität mit Sauerstoff-, Chlor- und Aminderivaten zu erzielen.



Schema 5: Geplante Darstellung von 27 und Untersuchung der Reaktivität.

Des Weiteren sollte die Modifizierung von Lanthanoid-Phthalocyaninkomplexen zur Erzeugung eines neutralen Einzelmolekülmagneten untersucht werden. Bisher fanden meist kationische Verbindungen Verwendung, welche durch sterisch anspruchsvolle Gegenanionen stabilisiert werden. Diese Verbindungen sind aufgrund ihrer ionischen

Natur in THF gut, in unpolaren Lösungsmitteln jedoch schlecht löslich, was die Wahl der Lösungsmittel stark einschränkt. Eine neutrale Verbindung verspricht eine bessere Löslichkeit infolge des fehlenden ionischen Charakters und vereinfacht so eine Analyse via NMR-Spektroskopie und vergrößert die Anwendungsbereiche enorm. Die Darstellung eines neutralen Lanthanoidkomplex sollte mittels Kombination von Cyclopentadienyl- und Phthalocyaninliganden an einem Lanthanoidzentralatom erreicht werden.

Ln=Tb, Dy

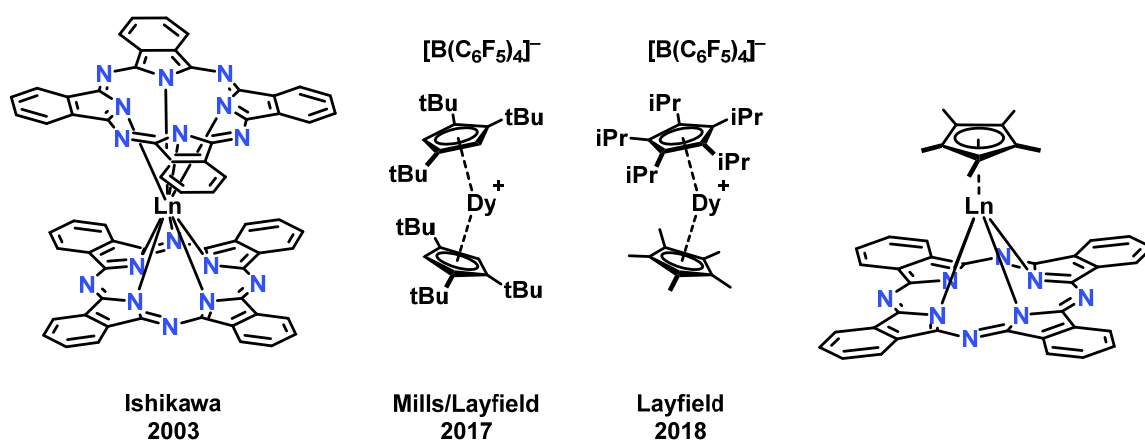


Abbildung 13: Ausgewählte Lanthanoid-basierte Einzelmolekülmagneten^[15, 172-174] und der geplante gemischte und neutrale Lanthanoidkomplex als Kombination der literaturbekannten Verbindungen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Ligandensynthese

Die meisten im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Liganden basieren auf der Grundstruktur des Phthalocyanins, als Präkursoren wurden Lanthanoidborohydride synthetisiert sowie Reaktanden wie Dizinkocen.

4.1.1 Synthese der Phthalocyaninderivate

Substituierte Phthalocyaninderivate (siehe Abbildung 14) wurden ausgehend von Phthalsäuredinitrilderivaten synthetisiert, welche kommerziell erworben wurden oder in wenigen Schritten hergestellt werden konnten.^[22, 184]

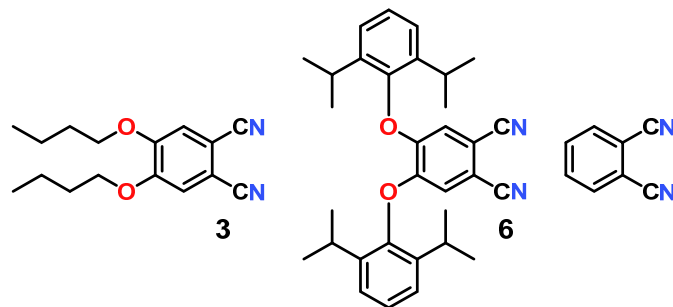
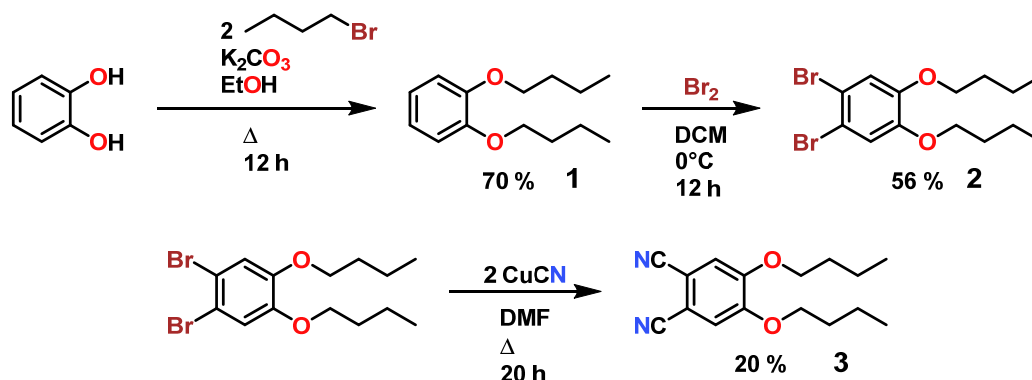


Abbildung 14: Eingesetzte Phthalsäuredinitrilderivate. 4,5-Dibutoxyphthalsäuredinitril (**3**) (links), 4,5-Bis(2,6-diisopropylphenoxy)phthalonitril (**6**) (Mitte) und Phthalonitril (rechts).

4,5-Dibutoxyphthalsäuredinitril (**3**) wurde über drei Stufen aus Brenzcatechin (1,2-Dihydroxybenzol) synthetisiert (siehe Schema 6).^[184] Dabei wurde Brenzcatechin im ersten Schritt mit 1-Brombutan und Kaliumcarbonat als Base in Ethanol für 12 h unter Rückfluss bei einer Ausbeute von 70 % umgesetzt. Im nächsten Schritt wurde mit elementarem Brom zweifach unter Eiskühlung in Dichlormethan bei einer Ausbeute von 56 % bromiert. Der letzte Schritt lief über eine Rosenmund-von-Braun-Reaktion, bei welcher 1,2-Dibrom-4,5-dibutoxybenzol (**2**) mit Kupfer(I)cyanid in Dimethylformamid für 20 h unter Rückfluss erhitzt wurde. Überschüssiges Kupfer

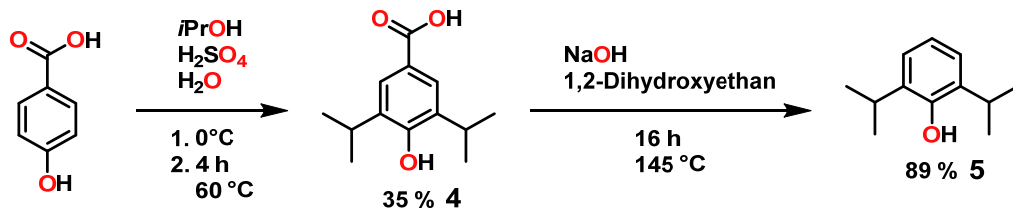
wurde mit Hilfe einer Mischung aus Ethylendiamin und wässriger ammoniakalischer Lösung komplexiert und aus der Reaktionsmischung entfernt. Durch Umkristallisation in einer Mischung aus *n*-Hexan und Ethanol konnten farblose Kristalle mit einer Ausbeute von 20 % gewonnen werden.



Schema 6: Synthese von 4,5-Dibutoxyphthalsäuredinitril (3).^[184]

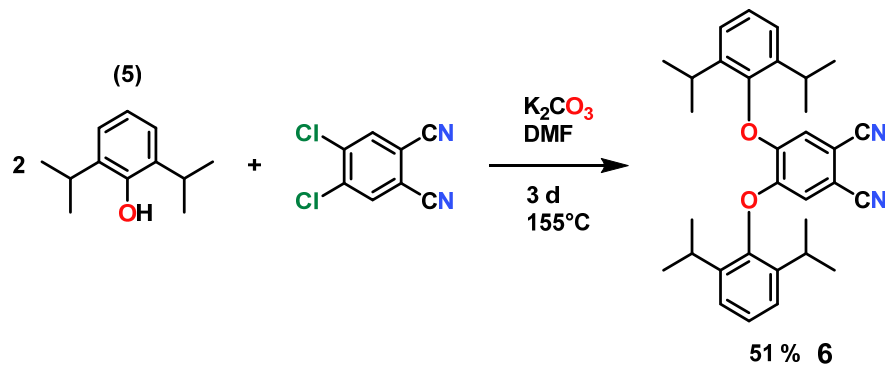
Für die Synthese von 4,5-Bis(2,6-diisopropylphenoxy)phthalonitril (6) wurde zunächst *para*-Hydroxybenzoesäure unter Eiskühlung in 85-95 %iger Schwefelsäure gelöst und sukzessiv *iso*-Propanol zur Reaktionsmischung gegeben (siehe Schema 7). Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 4 h unter Rückfluss gerührt und unter leicht basischen Bedingungen das Rohprodukt ausgefällt, welches mit Toluol, heißem destillierten Wasser und wässrigem Methanol gewaschen wurde, um bei der Friedel-Crafts-Alkylierung entstandene Nebenprodukte zu entfernen. 4-Hydroxy-3,5-diisopropylbenzoesäure (4) konnte so in einer Ausbeute von 35 % erhalten werden.

Die Decarboxylierung fand unter Inertgasatmosphäre statt. Natriumhydroxid wurde hierbei als Katalysator und Ethylenglykol als hochsiedendes Lösungsmittel verwendet. Durch sechzehnständiges Rühren unter Rückfluss konnte 2,6-Diisopropylphenol (5) in sehr guter Reinheit und mit 89 %iger Ausbeute gewonnen werden.^[185]



Schema 7: Synthese von 2,6-Diisopropylphenol (Propofol) (**5**).^[185]

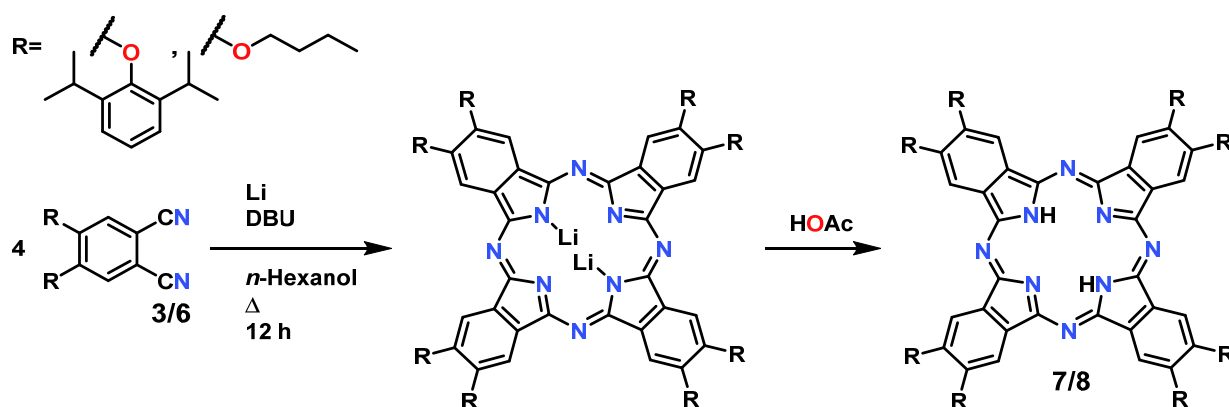
Im letzten Schritt wurden 2 Äquivalente **5** und kommerziell erhältliches 1,2-Dichlorphthalsäure-4,5-dinitril mit Kaliumcarbonat in Dimethylformamid drei Tage unter Rückfluss gerührt und so 4,5-Bis(2,6-diisopropylphenoxy)phthalonitril (**6**) in 51 %iger Ausbeute gewonnen (siehe Schema 8).^[186]



Schema 8: Synthese von 4,5-Bis(2,6-diisopropylphenoxy)phthalonitril (**6**).^[186]

Phthalodinitrilpräkursoren sind deutlich reaktiver als Phthalsäureester oder -amide und wurden deshalb bevorzugt verwendet. Sämtliche Reaktionen wiesen gute Ausbeuten auf, ließen sich in größerem Maßstab durchführen und boten so eine ideale Grundlage für die Ligandsynthese.

Die verschiedenen Phthalocyaninderivate wurden nun mittels Templatreaktion in hochsiedenden Lösungsmitteln wie zum Beispiel 2-Aminoethan-1-ol, *n*-Pentanol oder *n*-Hexanol mittels einer sterisch anspruchsvollen Base, wie 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) oder Lithium zum dilithiierten Phthalocyanin umgesetzt, welches durch Zugabe von essigsaurer Lösung zum Phthalocyanin protoniert wurde (siehe Schema 9).

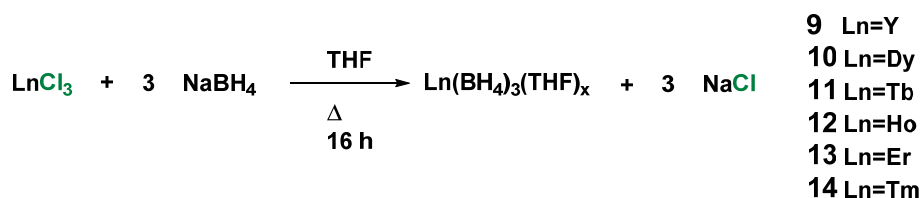


Schema 9: Synthese der Phthalocyaninderivate.^[187]

Die meisten Reaktionen wurden in wasserfreiem *n*-Hexanol durchgeführt, die Verwendung anderer hochsiedender Lösungsmittel, wie zum Beispiel Chlornaphthalin, *n*-Pentanol oder DMAE führten aber ebenfalls zu guten Ergebnissen. Die Ausbeuten beliefen sich auf bis zu 45 % für R = O-*n*Bu nach säulenchromatographischer Aufreinigung.

4.1.2 Synthese der Lanthanoid(III)borohydride

Die Lanthanoid(III)borohydride wurden ausgehend von den kommerziell erhältlichen Lanthanoid(III)chloriden nach der Vorschrift von Cendrowski-Guillaume,^[188] welche sich auf eine Synthese von Mirsaidov et al.^[189] stützt, dargestellt (siehe Schema 10). Das Lanthanoid(III)chlorid wurde hierbei zusammen mit Natriumborohydrid in Tetrahydrofuran suspendiert und bei 60 °C über Nacht gerührt, wodurch sich das Lanthanoidborohydrid-THF-Addukt bildete.



Schema 10: Darstellung von Lanthanoid-Borohydriden.^[188-189]

Die Anzahl der koordinierten THF-Moleküle ist dabei abhängig vom verwendeten Lanthanoid und dessen Ionenradius. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Lanthanoiden (Dy, Tb, Ho, Er, Tm) war drei als Zahl der koordinierten THF-Moleküle vorherrschend. Das Metallzentralatom war somit sechsfach koordiniert, wobei zwei Borohydride κ^3 und ein Borohydrid κ^2 über Wasserstoff an das Zentralatom koordinierten. Tetrahydrofuran besetzte die übrigen freien Koordinationsstellen (siehe Abbildung 15).

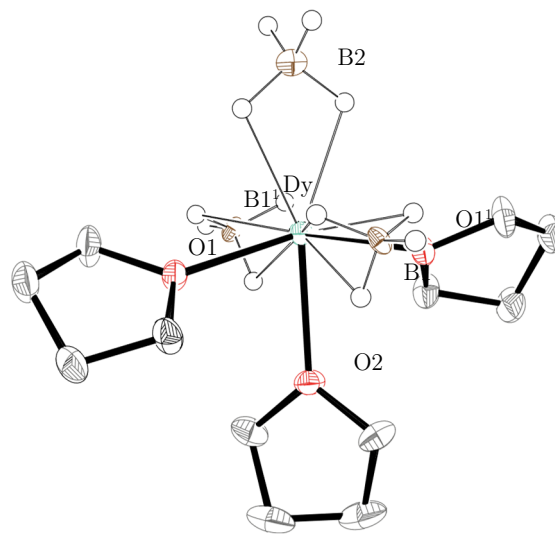


Abbildung 15: Kristallstruktur von **10** [en_ci5]. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome an den THF-Molekülen verzichtet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. Folgende Symmetrieoperationen wurden angewandt um äquivalente Atome zu generieren: $^1 -X+1, Y, -Z+1/2$.

Die Dysprosium-Sauerstoffbindung Dy–O2 ist gegenüber Dy–O1 leicht elongiert, der Bindungswinkel O1–Dy–O1¹ von 156.42(8) ° zeigt, dass der Komplex keine oktaedrische Struktur besitzt und die Winkel zwischen dem Dysprosiumatom und den Sauerstoffatomen gestaucht sind, während der Winkel zwischen Dysprosium- und Boratomen rechtwinklig ist. Der Abstand der Boratome zum Dysprosiumatom unterscheidet sich um 0.2069(21) Å voneinander, wobei das κ^2 koordinierte Borohydrid den größeren Abstand aufweist.

Tabelle 1: Ausgewählte Abstände, Bindungslängen und -winkel von **10** [en_ci5].

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Dy–O1	2.3470(14)	O1–Dy–O1 ¹	156.42(8)
Dy–O2	2.427(2)	O1–Dy–O2	78.21(4)
Dy–B1	2.5341(19)	B1 ¹ –Dy–B1	179.16(9)
Dy–H1D	2.2603	B1–Dy–B2	90.42(4)
Dy–H1E	2.3029	O1–Dy–B1 ¹	90.60(6)
Dy–H1F	2.1728	O1–Dy–B1	89.23(6)
Dy–B2	2.741(4)	O1–Dy–B2	101.79(4)
Dy–H2 ¹	2.25(4)	O2–Dy–B1	89.58(4)
		O2–Dy–B2	180.0

Die Ausbeute belief sich je nach eingesetztem Metallsalz auf 10–60 %, wobei die schlechten Ausbeuten auf eine mangelhafte, weil wasserhaltige, Terbium(III)chlorid-Charge zurückgeführt werden konnten.

4.1.3 Untersuchung des Paramagnetismus der Lanthanoid(III)-borohydride

Sämtliche synthetisierten Lanthanoidborohydride wurden via ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht und dabei eine starke, paramagnetische Hochfeldverschiebung der hydridischen Wasserstoffatome festgestellt, welche nicht literaturbekannt war. Mit Ausnahme von **14** ließ sich das Protonensignal der Borohydridgruppe ohne weiteres von den Protonensignalen der THF-Gruppen unterscheiden. Via ¹¹B-NMR-Spektroskopie konnten ebenfalls sehr starke Verschiebungen in Richtung hohen Feldes beobachtet werden, welche eine noch bessere Auflösung aufwiesen als die Signale des ¹H-NMR-Spektrums (siehe Abbildung 16).

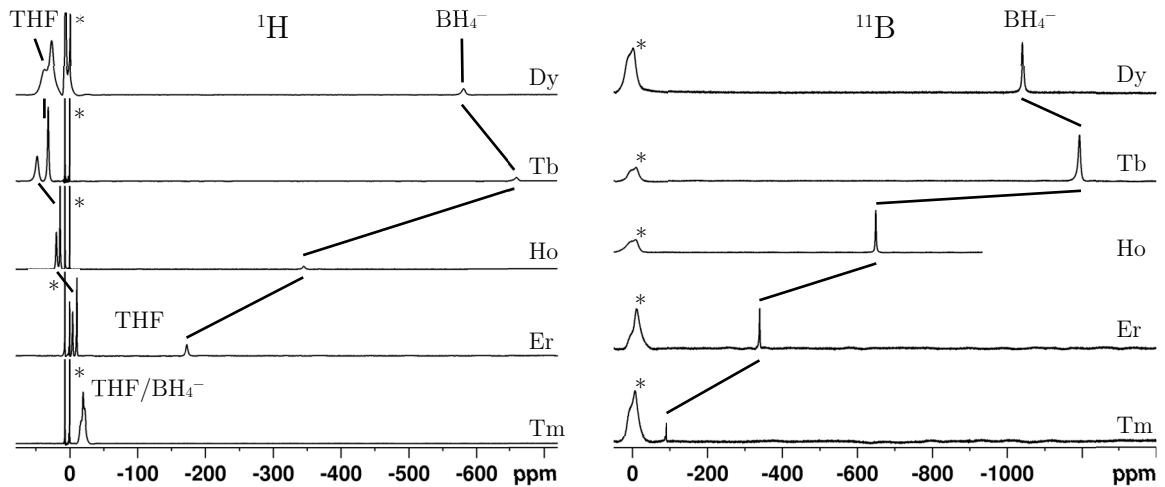
NMR-Spektren von **10** – **14**

Abbildung 16: ^1H - (links, 600 MHz) und ^{11}B - (rechts, 192 MHz) paramagnetische NMR-Spektren, von oben nach unten **10** [ci125b/60010], **11** [ci138/60010], **12** [ci139/60010], **13** [ci140/60010] und **14** [ci141/60010] in Benzol- d_6 . * kennzeichnet Lösungsmittelsignale (^1H -NMR) oder das NMR-Signal des verwendeten Borosilikatglases (^{11}B -NMR).

Laut der Bleaney-Theorie,^[190] einer Hochtemperaturnäherung zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität, können deren axiale und rhombische Komponente χ_{ax} und χ_{rh} mittels der beiden folgenden Formeln ermittelt werden.^[191]

$$\chi_{ax} = -\frac{\mu_0 \mu_B^2 C_J B_0^2}{10(kT)^2}; \quad \chi_{rh} = -\frac{\mu_0 \mu_B^2 C_J B_2^2}{30(kT)^2} \quad 12$$

μ_0 steht für die magnetische Feldkonstante, μ_B für das Bohrsche Magneton, B_0^2 und B_2^2 sind Ligandenfeldparameter zweiter Ordnung und C_J steht für die Bleaney Konstante, welche für jedes Lanthanoid definiert ist (Dy -181 , Tb -157.5 , Ho -71.2 , Er $+58.8$, Tm $+95.3$).^[190] Daraus resultierend wird bei gleichbleibender Geometrie und der Annahme, dass sich die Ligandenfeldparameter entweder gar nicht oder nur linear mit der Ordnungszahl ändern eine Abnahme der paramagnetischen Verschiebung von Dysprosium hin zu Holmium und ein Vorzeichenwechsel zwischen Holmium und Erbium erwartet.

Die Verschiebung berechnet sich dabei wie folgt.

$$\delta_{pcs} = \frac{1}{12\pi r^3} [\chi_{ax}(3 \cos^2 \theta - 1) + 3\chi_{rh} \sin^2 \theta \cos 2\varphi] \quad 13$$

Die Winkel θ und φ sowie r stellen die Polarkoordinaten des betrachteten Kerns in Relation zum paramagnetischen Zentrum, in diesem Falle dem Lanthanoid, dar. Diese Erwartung erfüllen die experimentellen Ergebnisse, wie aus Abbildung 16 ersichtlich, allerdings nicht. Dies lässt sich damit erklären, dass die Bleaney-Theorie, wie erwähnt, nur für den Hochtemperaturfall gültig ist und dass es einen großen *Fermi contact shift* gibt. Würde nur *pseudo contact shift* vorherrschen, müsste ebenfalls ein Vorzeichenwechsel erfolgen, was durch den Anteil an *Fermi contact shift* auch aufgehoben wird.

Die paramagnetische Verschiebung der Lanthanoidborohydride setzt sich daher aus dem *orbital shift*, dem *Fermi contact shift* und dem *pseudo contact shift* zusammen. Der *orbital shift* ist als Teil der diamagnetischen Verschiebung temperaturunabhängig, der *Fermi contact shift* ist abhängig von der Elektron–Kern-Kopplungskonstante A , dem gyromagnetischen Verhältnis γ_N des Kerns N , dem Erwartungswert der Spinpolarisation $\langle S_z \rangle$, welche für jedes Lanthanoid der Literatur^[144] entnommen werden kann und proportional zu T^{-1} , wie aus Formel 5 hervorgeht.

$$\delta_{fcs} = \frac{A}{\hbar} \cdot \frac{\mu_B}{3\gamma_N kT} \langle S_z \rangle \quad 5$$

Der *pseudo contact shift* ist bereits in Formel 13 dargestellt und proportional zu T^{-2} . Durch Auftragen der paramagnetischen Verschiebung gegen T^{-1} und das Anfertigen eines Ausgleichspolynoms zweiten Grades können die Werte für die jeweiligen Verschiebungen ermittelt werden. Als Lösungsmittel fungierte *m*-Chlortoluol, welches einen großen Temperaturbereich von 230 bis 420 K abdecken kann.

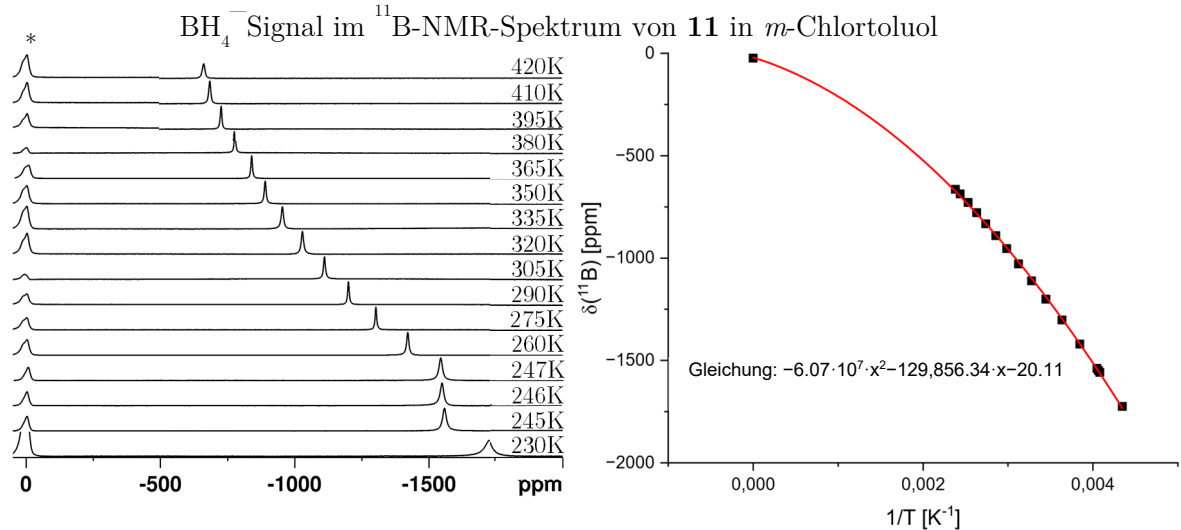


Abbildung 17: ^{11}B -NMR-Spektrum von **11** in *m*-Chlortoluol [ci138] und Auftragung der Verschiebung gegen T^{-1} mit Ausgleichspolynom zweiten Grades zur Abschätzung des Anteils an Fermi und pseudo contact shift an der paramagnetischen Verschiebung.

Aus der Gleichung des Ausgleichspolynoms lässt sich anschließend der Anteil an Fermi und pseudo contact shift wie folgt ablesen.

$$\delta_T = a + b \cdot T^{-1} + c \cdot T^{-2}$$

δ_T ist die temperaturabhängige Verschiebung, a der orbital shift, $b \cdot T^{-1}$ der Fermi contact shift und $c \cdot T^{-2}$ der pseudo contact shift. Als Wert für $T = 0$ wurde die NMR-Verschiebung von $\text{Y}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ verwendet, da hier nur der orbital shift vorliegt. Dies konnte anschließend mit im Arbeitskreis vorliegenden DFT-Rechnungen, mit denen $\frac{A}{\hbar}$ berechnet wurde, verglichen werden.

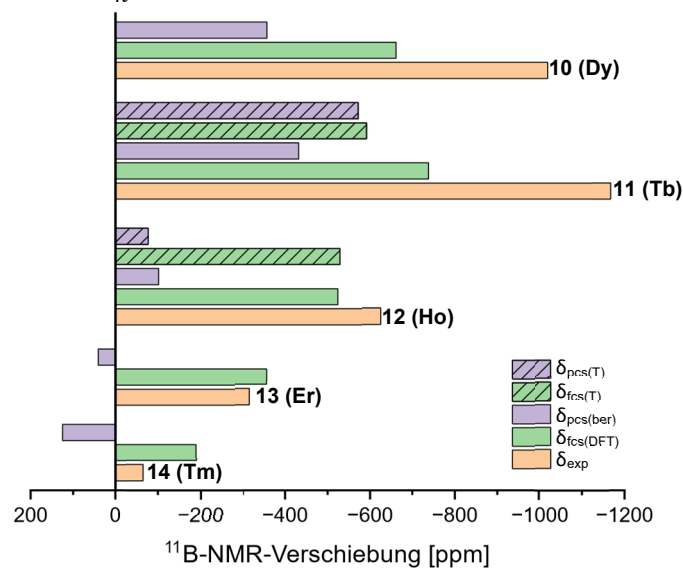


Abbildung 18: Anteile der Fermi und pseudo contact shifts für die jeweiligen Lanthanoidborohydride ermittelt aus DFT-Rechnungen ($\delta_{\text{fcs}(DFT)}$) für **10** – **15**) sowie der Temperaturabhängigkeit der NMR-Verschiebung ($\delta_{\text{pcs}(T)}$ und $\delta_{\text{fcs}(T)}$ für **12** und **13**). $\delta_{\text{pcs}(ber)}$ ergibt sich aus der Differenz zwischen der gemessenen NMR-Verschiebung (ohne orbital shift, δ_{exp}) und des mit DFT berechneten Fermi contact shifts.

In Abbildung 18 ist links die aus den DFT-Rechnungen erhaltene Verteilung des *Fermi* und des *pseudo contact shifts* dargestellt. Hier kann der nach der Bleaney-Theorie erwartete Vorzeichenwechsel des *pseudo contact shifts* beim Wechsel von Holmium hin zu Erbium beobachtet werden. Aufgrund der besseren Auflösung der Spektren von **11** und **12** wurde deren ^{11}B -NMR-Verschiebung gegen T^{-1} aufgetragen und so anhand des Ausgleichspolynoms die beiden Anteile bestimmt und in Abbildung 18 rechts mit den Werten der DFT-Rechnung verglichen. Die Verteilung der experimentellen Werte von **11** weicht hierbei leicht von den theoretischen Werten ab, während die experimentellen Werte von **12** in Einklang mit den theoretischen Werten sind. Aufgrund der schlechteren Auflösung und der schweren Isolation der Signale im Falle von **14** wurden diese Verbindungen nicht ausgiebiger untersucht, da diese als Temperaturstandard weniger geeignet schienen.

Zur Bestimmung der Auflösung wurde die Verschiebung des Signals mit dessen Linienbreite bei halbem Maximum (FWHM, *full width at half maximum*) verglichen. Dazu wurden die Signale mittels des *deconvolution* Befehls der Software TopSpin von Bruker als Lorentz/Gaussfunktion gefittet und die Halbwertsbreite (FWHM) bestimmt (Siehe Abbildung 19 und Abbildung 20).

So ließ sich anhand der verschiedenen Linienbreiten das Derivat mit der höchsten Auflösung bestimmen, welches in diesem Falle **12** ist. Besonders die ^{11}B -NMR-Signale konnten, verglichen mit den ^1H -NMR-Signalen, eine hohe Auflösung erzielen.

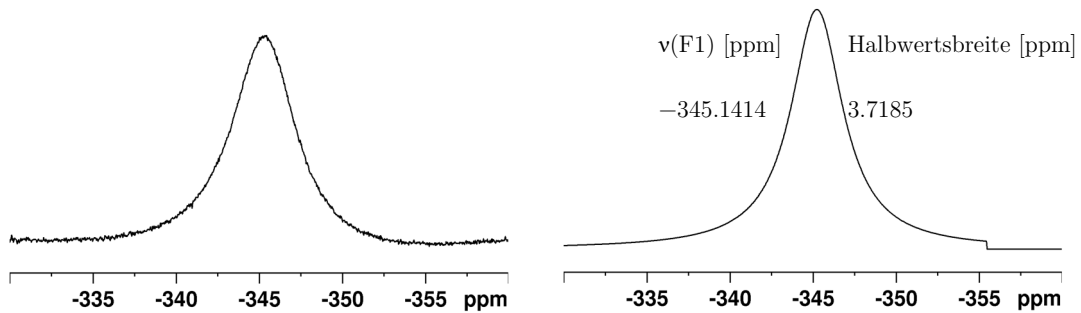
BH_4^- -Signal im ^1H -NMR-Spektrum von **12** in Toluol-d8

Abbildung 19: ^1H -Borohydridsignal von **12** [ci139/60010] (links, 600 MHz bei Raumtemperatur) und dessen Lorentz/Gauss Fit mittels deconvolution der Software TopSpin von Bruker (rechts).

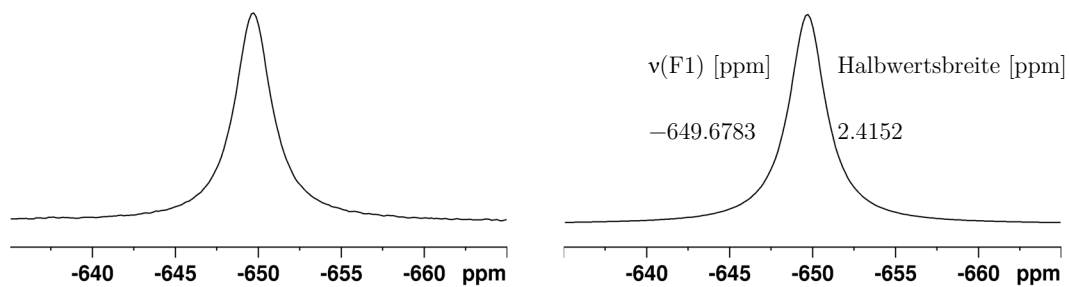
 BH_4^- -Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum von **12** in Toluol-d8

Abbildung 20: ^{11}B -Borohydridsignal von **12** [ci139/60011] (links, 192 MHz bei Raumtemperatur) und dessen Lorentz/Gauss Fit mittels deconvolution der Software TopSpin von Bruker (rechts).

Die THF-Addukte ließen sich selbst in unpolaren Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Benzol-d6 oder Toluol-d8 in solchem Maße in Lösung bringen, dass qualitative NMR-Spektren erhalten werden konnten. Aufgrund der starken paramagnetischen Verschiebung, der starken Temperaturabhängigkeit der Signale (Abbildung 21) und der Löslichkeit in polaren sowie unpolaren Lösungsmitteln eignen sich die Lanthanoidborohydride als Temperaturstandard oder Thermometer für NMR-Anwendungen.

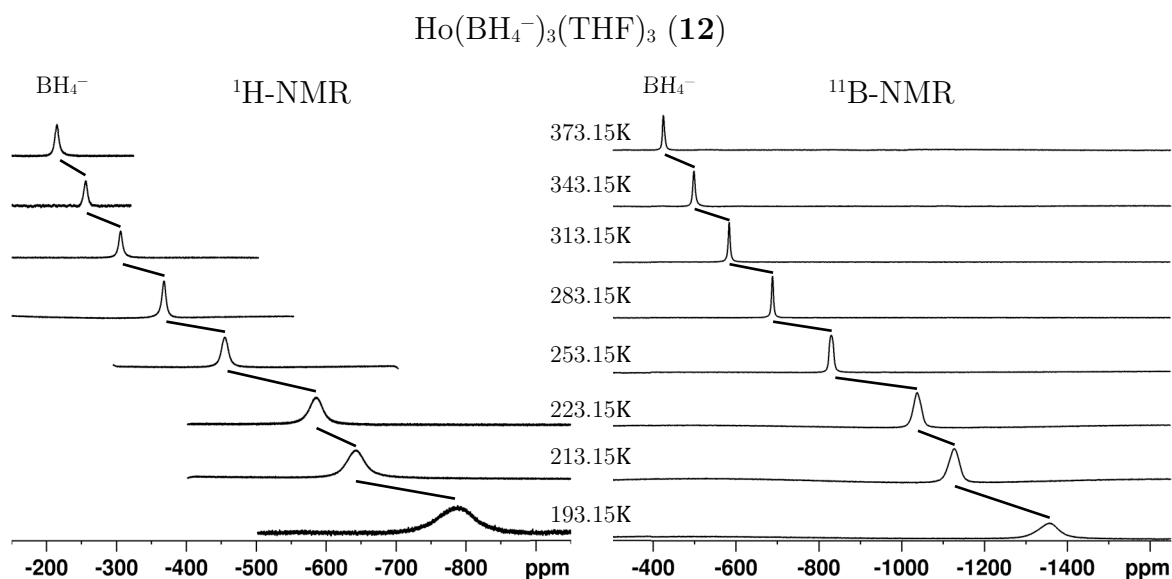


Abbildung 21: Temperaturabhängigkeit der ^1H - (links, 400 MHz) und ^{11}B - (rechts, 128 MHz) NMR-Spektren von **12** [ci139b].

Der Vorteil gegenüber bisherigen Temperaturstandards und Thermometern ist, dass die Temperatur über einen sehr weiten Temperaturbereich von 230K bis 410 K mit einer sehr hohen Auflösung von 2.8–11 ppm/K gemessen werden kann. Durch Verwendung einer abgeschmolzenen Kapillare, welche eines der Lanthanoidborohydride enthält, kann der Temperaturstandard direkt in die zu messende Probe gegeben werden, was zu einer hohen Präzision führt. Außerdem ist der Messbereich durch die Möglichkeit, aromatische Verbindungen zu verwenden, sehr variabel. In Toluol liegt der Messbereich durch Schmelz- und Siedepunkt bei -95 bis 111 °C^[192] und in *n*Bu-Benzol bei -88 bis 183 °C, während bei den üblichen Temperaturstandards Methanol (-98 bis 65 °C)^[193] und Glykol (-16 bis 197 °C)^[194] ein Wechsel des Standards bei Temperaturmessungen mit großen Temperaturbereichen vonnöten ist. Außerdem liegen die Spektren der beiden Standards im für die meisten Messungen relevanten Messbereich von 20 bis -2 ppm, während sich die Signale der Lanthanoidborohydride weit außerhalb dieses Fensters befinden und auf diese Weise sogar als Zusatz in der zu untersuchenden Substanz eingesetzt werden könnten. Dafür müsste lediglich die Temperaturabhängigkeit der NMR-Verschiebung mithilfe einer, in der Probe befindlichen Temperatursonde

(PT100, PT1000), mit welcher die am Messpunkt vorliegende exakte Temperatur ermittelt werden kann, bestimmt werden. Anhand dieser Daten ließe sich eine Kurve anfertigen, anhand derer mit der NMR-Verschiebung bei gleichem Magnetfeld auf die Proben temperatur zurückgeschlossen werden könnte.

4.1.4 Synthese der Lanthanoid(III)cyclopentadienyl-Verbindungen

Des Weiteren konnten durch Reaktion mit Cyclopentadienylsalzen die in Abbildung 22 dargestellten Reaktanden erhalten werden.^[174, 195]

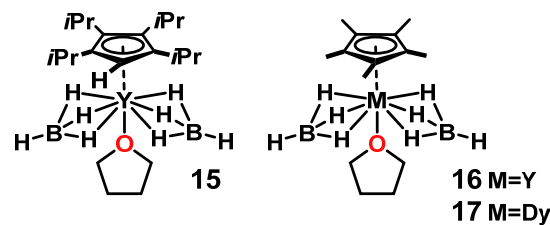
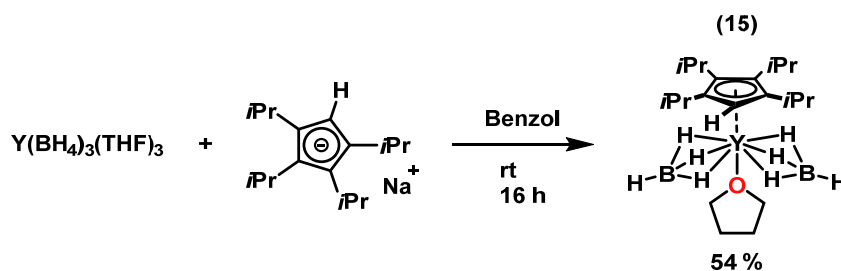


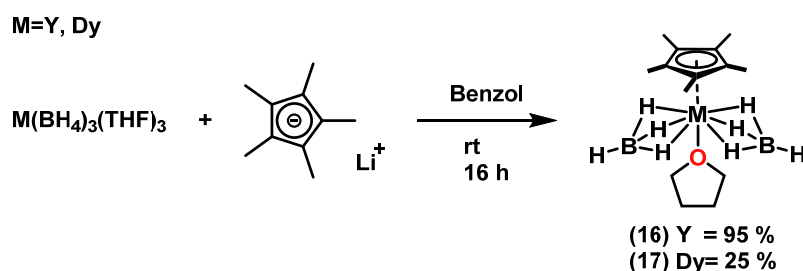
Abbildung 22: Monocyclopentadienyl-Metallborohydrid-THF-Addukte **15-17** auf Basis von Tetrakispropyl- (links) und Pentamethylcyclopentadien (rechts).

Dabei wurde im Arbeitskreis vorhandenes, von David Sieb hergestelltes Natrium-tetrakispropylcyclopentadienyl mit dem jeweiligen Metallborohydrid-THF-Addukt in Benzol für sechzehn Stunden gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt mit *n*-Hexan in 54 %iger Ausbeute extrahiert (siehe Schema 11).



Schema 11: Synthese von **15** mit Natriumtetrakispropylcyclopentadienyl.^[174]

Die Reaktion mit Pentamethylcyclopentadienylderivaten (Cp^*) lief analog dazu ab und lieferte vergleichbare Ausbeuten (siehe Schema 12). Hier konnte auf die kommerziell erhältlichen Lithium- oder Natriumsalze zurückgegriffen werden oder Cp^* mit Kaliumhydrid in Tetrahydrofuran deprotoniert werden.



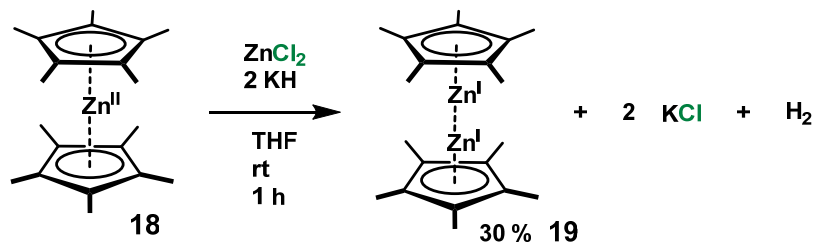
Schema 12: Darstellung von **16** und **17**.^[195]

Obwohl Yttrium nicht zur Familie der Lanthanoide gehört, besitzt es einen ähnlichen Atomradius und die auch für Lanthanoiden typische Oxidationsstufe +III. Aufgrund seiner diamagnetischen Natur eignete es sich daher bestens als diamagnetisches Analogon zu den paramagnetischen Lanthanoiden, da dort eine Zuordnung der NMR-Signale mit erheblichem Aufwand verbunden sein konnte. Daher wurde es an dieser Stelle bei Testreaktionen vermehrt eingesetzt.

4.1.5 Synthese von Dizinkocen

Die Synthese von Dizinkocen wurde analog zur Synthese von Carmona et al.^[196] durchgeführt. Als Ausgangsstoff zeigte KCp* die beste Reaktivität und ließ sich durch Waschen mit THF einfach aufarbeiten und in guten Ausbeuten (87 %) darstellen. Zinkocen (**18**) wurde anschließend nach Literaturangaben dargestellt, wobei die Reaktionszeit entgegen einiger Angaben^[197] mindestens 12 h betragen musste um passable Ausbeuten (41 %) zu erzielen.

Bei der folgenden Synthese von Dizinkocen (**19**) galt zu beachten, dass das entstandene Produkt sehr labil ist und bei Raumtemperatur zur Disproportion zu elementarem Zink und Zinkocen neigt, was sich durch eine allmähliche Schwarzfärbung bemerkbar macht. Selbst im Festkörper erweist sich Dizinkocen als labil und muss daher bei -20 °C bis -40 °C gelagert werden. Die erzielte Ausbeute betrug 30 % (Schema 13).



Schema 13: Synthese von Dizinkocen.^[196]

Die Charakterisierung erfolgte über NMR-Spektroskopie. Im Gegensatz zu **18** kann bei **19** eine Tieffeldverschiebung von 0.15 ppm im ^1H -NMR-Spektrum festgestellt werden, während die ^{13}C -Signale hochfeldverschoben sind. Farblich können Edukt und Produkt ebenfalls unterschieden werden, da **19** als weißer Feststoff vorliegt, während **18** eine gelbliche Färbung aufweist.

4.2 Synthese der Lanthanoid-Phthalocyaninkomplexe

Im Falle der Lanthanoid-Phthalocyaninkomplexe wurden Lanthanoidsalze, wie zum Beispiel Lanthanoid(III)acetate oder -acetylacetonate, verwendet, wobei letztere eine deutlich höhere Aktivität aufweisen und daher zu bevorzugen sind. Aufgrund der Dreiwertigkeit der eingesetzten Lanthanoide können sich mehrere Produkte mit Phthalocyaninen ausbilden. Zum einen einfach phthalocyaninsubstituierte Komplexe, zweifach phthalocyaninsubstituierte, sogenannte Doppeldeckerverbindungen (siehe Abbildung 23) oder über eine Phthalocyanineinheit verbrückte Tripeldeckerverbindungen.^[198]

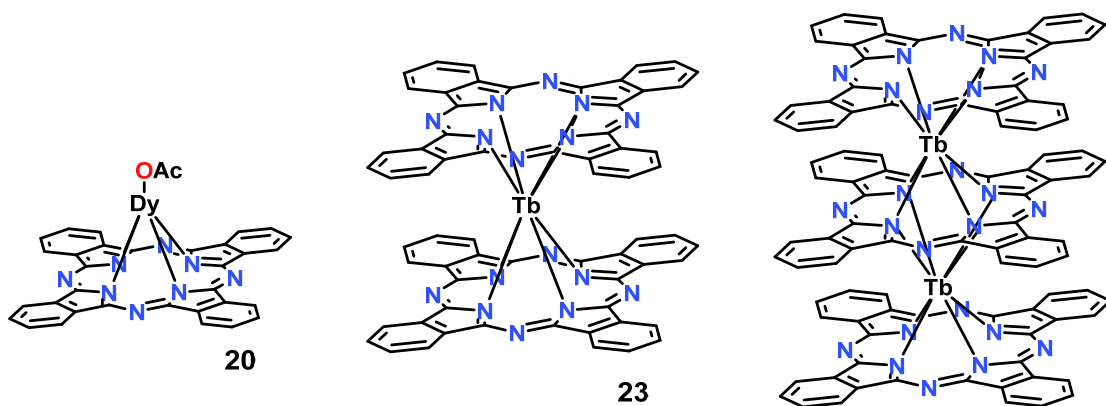


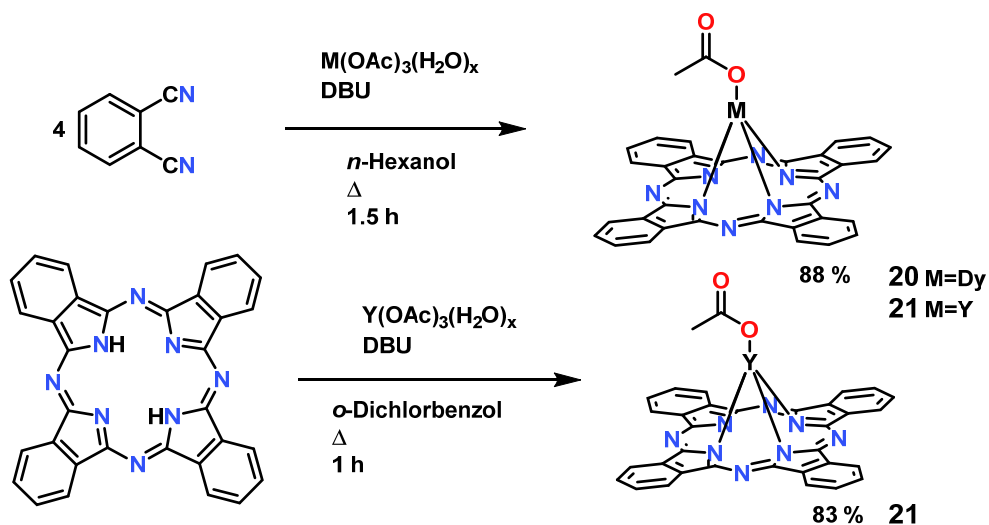
Abbildung 23: Beispiele für Phthalocyanin-Lanthanoidkomplexe. Monophthalocyanin-Acetatkomplex (links), Doppeldeckerkomplex (Mitte) und Tripeldeckerkomplex (rechts).

Die jeweiligen Synthesen unterschieden sich hierbei lediglich in den Äquivalenten des Phthalsäuredinitrils und in der Reaktionsdauer. Im Falle der einfach phthalocyanin-substituierten Komplexe fand die Reaktion außerdem unter Inertgasatmosphäre statt, während die Synthesen zur Doppel- und Tripeldeckerverbindung an der Umgebungsluft durchgeführt werden konnten.

4.2.1 Synthese der einfach substituierten Lanthanoid-Phthalocyanin-komplexe

Einfach substituierte Lanthanoid-Phthalocyaninkomplexe wurden ausgehend von Lanthanoid(III)acetathydraten dargestellt, indem diese mit Phthalocyanin- oder Phthalsäuredinitrilderivaten in hochsiedenden Lösungsmitteln, wie zum Beispiel *o*-Dichlorbenzol oder *n*-Hexanol mit katalytischen Mengen DBU für eine bis anderthalb Stunden unter Rückfluss gerührt wurden (siehe Schema 14).^[199]

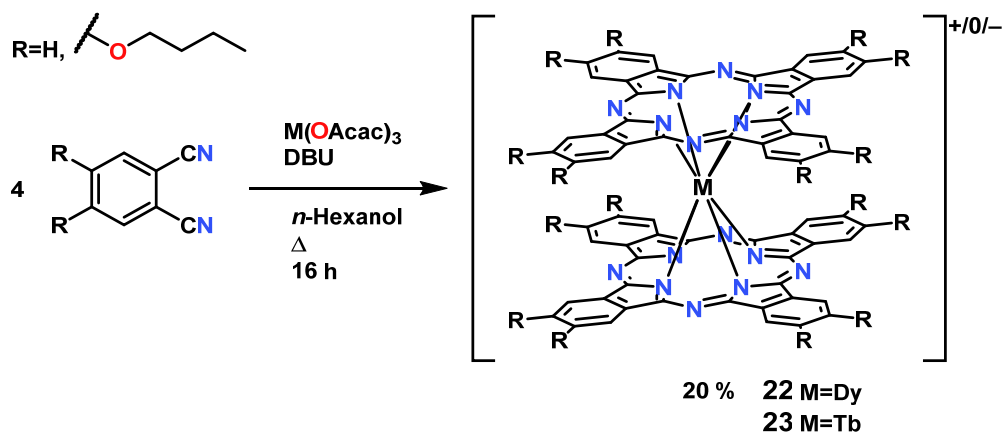
Der entstandene dunkelgrüne Feststoff wurde anschließend für die Reaktion in *o*-Dichlorbenzol mit Methanol gefällt und mit vollentsalztem Wasser und Methanol gewaschen, während bei der Durchführung in *n*-Hexanol mit Petrolether ausgefällt und mit Petrolether und Diethylether gewaschen wurde. Die Ausbeute belief sich auf 83 % bis 88 %.



Schema 14: Synthese einfach substituerter Lanthanoid-Phthalocyaninkomplexe 20 und 21 mit Phthalodinitril (oben) und mit H_2Pc (unten).^[199]

4.2.2 Synthese der Lanthanoid-Phthalocyanin-Doppeldeckerkomplexe

Zur Synthese der Lanthanoid-Doppeldeckerverbindung wurden ebenso Phthalodinitril oder 4,5-Dibutoxyphthalodinitril mit Terbium- oder Dysprosium(III)-acetylacetonat in *n*-Hexanol vorgelegt und mit DBU als sterisch anspruchsvolle Base unter Rückfluss für 16 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die Reaktionsmischung bei beiden Metallsalzen grünblau färbte (siehe Schema 15).^[20, 200]



Schema 15: Direkte Darstellung von Lanthanoid-Doppeldeckerkomplexen **22** und **23**.^[20, 200]

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung auf *n*-Hexan oder Petrolether gegeben und der ausgefallene Feststoff mehrfach mit Petrolether und abschließend mit Diethylether gewaschen, um *n*-Hexanol zu entfernen. Der Rückstand wurde in einer Methanol/Chloroform-Mischung (1:1) aufgenommen um entstandene Nebenprodukte zu entfernen. Die Zielverbindung kann aufgrund der variablen Oxidationsstufen der Phthalocyaninliganden als Anion, Kation oder als Neutralverbindung vorliegen, wobei aufgrund der Reaktionsbedingungen die anionische und neutrale Form überwiegen. Da diese säulenchromatographisch nur schwer voneinander zu trennen sind, wird das Produktgemisch mit Braunstein zur Neutralverbindung oxidiert. Nach anschließender Säulenchromatographie werden die gewünschten Doppeldeckerverbindungen in 20 %iger Ausbeute erhalten. Besonders

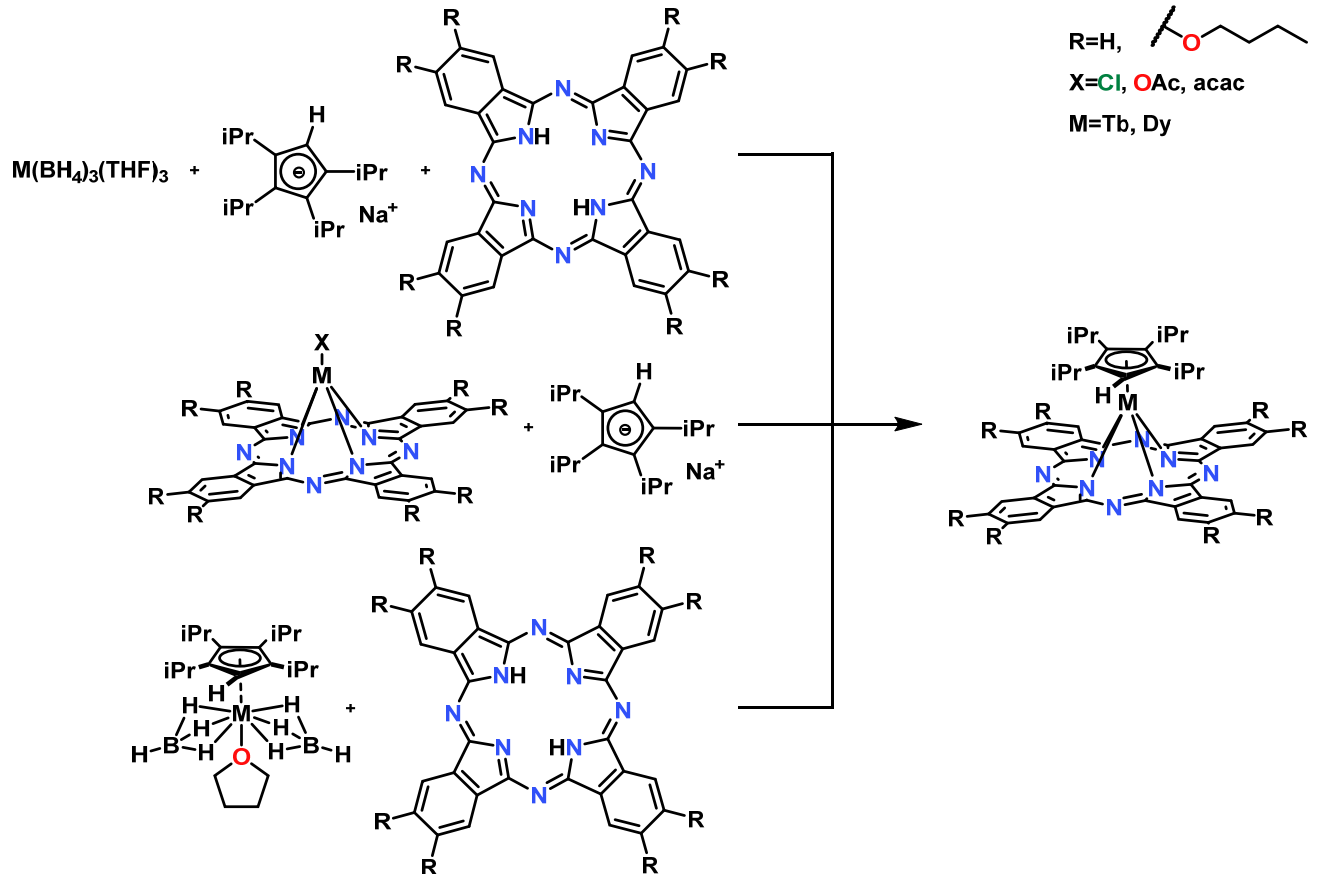
die Oxidation stellte hierbei eine mögliche Stellschraube zur Optimierung der Synthese dar, da es bei der Nutzung von Braunstein teilweise zu einer zweifachen Oxidation zum Doppeldeckerkation kam, welches wieder reduziert werden musste. Eine Oxidation mit Iodsäure lieferte jedoch keine zufriedenstellenden Ergebnisse, da hier die Oxidationskraft nicht ausreichte, um die anionische Spezies vollständig zur Neutralverbindung umzusetzen.

4.3 Synthese von PcDyPcZnCp^* (**24**) und PcTbPcZnCp^* (**25**)

Aufgrund der Schwerlöslichkeit der unsubstituierten Lanthanoid-Phthalocyanindoppeldecker lag es nahe, durch Substitution an den β -Positionen der Phthalocyanine die Löslichkeit zu verbessern. Weitere Möglichkeiten wären, einen gemischten Doppeldecker aus einem zweifach anionischen und einem einfach anionischen Liganden zu synthetisieren, so dass ein neutraler Lanthanoidkomplex entsteht, oder einen Lanthanoid-Doppeldeckerkomplex um eine lösliche Komponente zu erweitern. Da die Substitution an den β -Positionen der Phthalocyanine bei den Lanthanoid-Phthalocyaninkomplexen zwar für eine bessere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sorgte, jedoch die magnetischen Eigenschaften nur in sehr geringem Maße beeinflusste, wurden Versuche durchgeführt, die Löslichkeit durch Einführen einer substituierten Cyclopentadienyleinheit zu erhöhen. Wegen des formal neutralen Komplexes sollte dieser eine erhöhte Löslichkeit aufweisen und gleichzeitig eine neue Stoffklasse gemischter Doppeldeckerverbindungen repräsentieren.

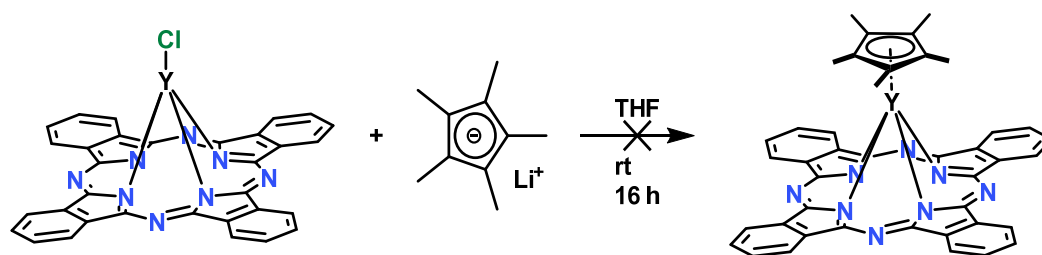
Hierfür kamen drei Syntheserouten (siehe Schema 16) in Frage: Erstens eine Eintopf-synthese, zweitens die Darstellung über ein Lanthanoid-Phthalocyanin und drittens die Darstellung über eine Lanthanoid-Cyclopentadienylverbindung. Da eine Untersuchung möglicher Reaktionsprodukte sich mit den paramagnetischen

Lanthanoidverbindungen zuweilen schwierig gestalten kann, wurden diamagnetische Yttriumverbindungen eingesetzt, die einen ähnlichen Atomradius und gleiche Oxidationsstufen besitzen.



Schema 16: Verschiedene Ansätze zur Synthese von gemischten Lanthanoid-Doppeldeckersystemen.

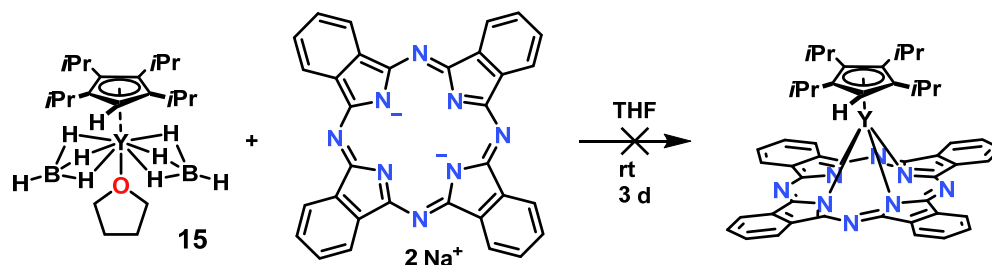
Erste Versuche, die gewünschten Verbindungen mittels Eintopfsynthese zu synthetisieren zeigten keine Erfolge, weshalb zunächst im Arbeitskreis vorrätiges Phthalocyanin-Yttrium(III)chlorid mit äquimolarer Menge $LiCp^*$ in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur für sechzehn Stunden gerührt wurde (siehe Schema 17).



Schema 17: Syntheseroute über Phthalocyanin-Yttriumchlorid und LiCp^* .

Anschließend wurde mit Toluol extrahiert und die Lösung eingengt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten keinerlei Signale des Phthalocyaninsystems beobachtet werden, welche im Aromatenbereich liegen, lediglich im Alkybereich wurde eine Vielzahl an Signalen beobachtet. Daher lag es nahe, dass die Reaktion nicht abläuft und lediglich verunreinigte Spuren von LiCp^* mit dem zugegebenen Toluol extrahiert wurden.

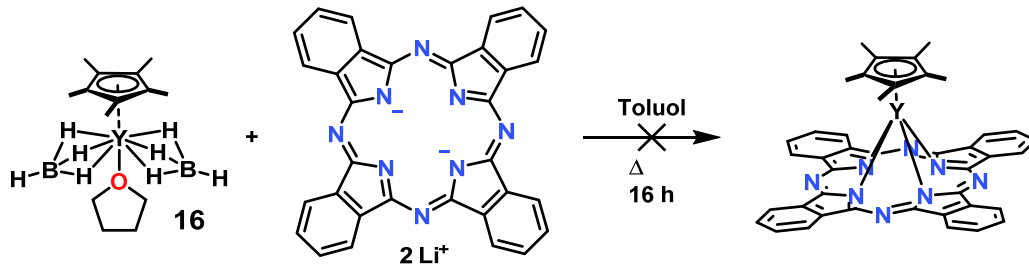
Als nächster Schritt wurde Tetraisopropylcyclopentadienyl-Yttriumborohydrid-THF-Addukt (**15**) mit Di-Natriumphthalocyanin (Na_2Pc) in Tetrahydrofuran für 3 Tage suspendiert (siehe Schema 18). Na_2Pc ließ sich jedoch schlecht in Tetrahydrofuran lösen und eine Reaktion fand nicht statt. Selbst durch Erhitzen konnte die Löslichkeit nicht verbessert werden. Dies ließ sich daran festmachen, dass die Reaktionsmischung farblos blieb, während sich Na_2Pc als Feststoff absetzte. Das erhoffte neutrale Reaktionsprodukt müsste jedoch zum einen durch die neutrale Ladung und zum anderen durch die Isopropylgruppen der Cyclopentadienyl-untereinheit eine gute Löslichkeit aufweisen.



Schema 18: Syntheseroute über **15** und Na_2Pc .

Der Wechsel zu Di-Lithiumphthalocyanin (Li_2Pc) und Pentamethylcyclopentadienyl-Yttriumborohydrid-THF-Addukt (**16**) in Toluol für sechzehn Stunden unter

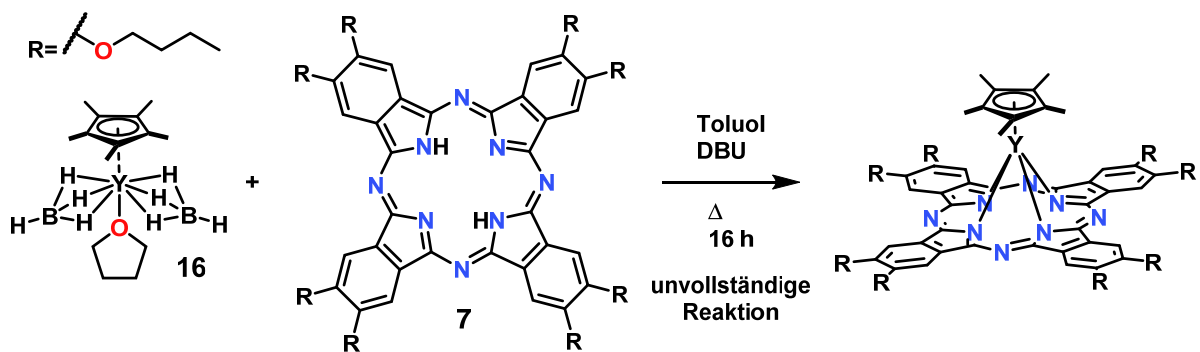
Rückfluss lieferte ein ähnliches Ergebnis, da sich ebenfalls keine homogene Lösung bildete, sondern lediglich die Edukte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu sehen waren (siehe Schema 19).



Schema 19: Syntheseroute über **16** und Li_2Pc .

Unsubstituierte Phthalocyanine, sowie ihre Salze, sind für ihre schlechte Löslichkeit bekannt, wodurch sie als Farbpigmente Verwendung finden. Bei erfolgreicher Reaktion würde sich das Gleichgewicht von gelöster Form und Bodenkörper jedoch verschieben und eine Reaktion sollte trotz geringer Löslichkeit ermöglicht werden.

Der Wechsel zu alkoxy-substituierten Phthalocyaninderivaten zur Verbesserung der Löslichkeit sollte für eine homogene Reaktionsmischung sorgen. Hierbei wurde **16** und β -Octabutoxyphthalocyanin (**7**) unter Zusatz von DBU als Base für sechzehn Stunden unter Rückfluss in Toluol gerührt und anschließend via NMR-Spektroskopie untersucht (siehe Schema 20).

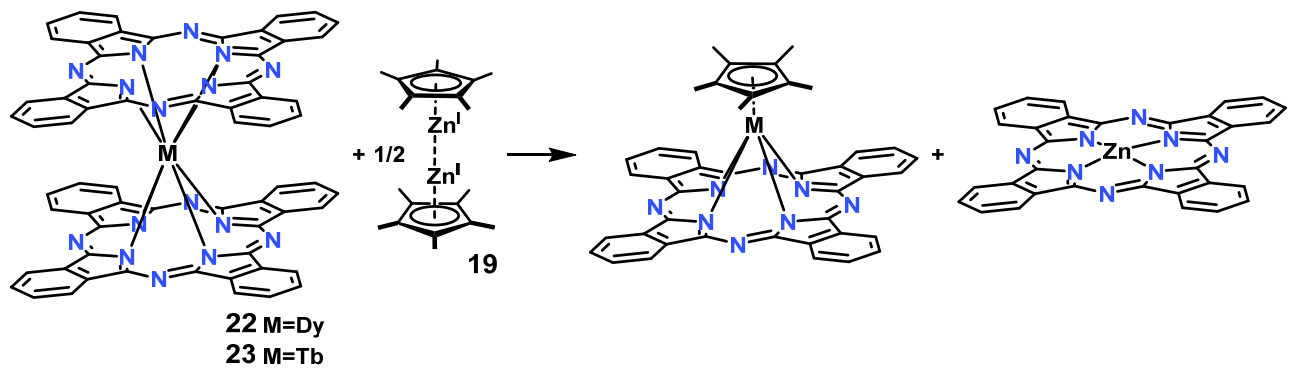


Schema 20: Syntheseroute über **16** und **7** mit DBU als Base.

Hierbei ließ sich zwar die Bildung neuer Spezies feststellen, diese war jedoch nicht vollständig und aufgrund der guten Löslichkeit von sowohl Edukt als auch Produkten ließen sich die Produkte weder durch Extraktion, noch durch Kristallisation isolieren.

Gründe für die erfolglose Kuppelung von Cyclopentadien- und Phthalocyanineinheit lassen sich zum einen in der schlechten Löslichkeit der unsubstituierten Phthalocyaninderivate und deren Alkalisalze finden. Zum anderen ist der Cyclopentadienpräkursor, besonders im Fall von Tetraisopropylcyclopentadien, sterisch anspruchsvoll, was eine mögliche Reaktion ebenfalls unterbinden kann. Durch den Wechsel auf Pentamethylcyclopentadienylkomplexe und substituierte Phthalocyaninderivate sollten diese möglichen Hindernisse umgangen werden, doch selbst bei Rühren unter Rückfluss in Toluol stellte sich keine vollständige Umsetzung ein.

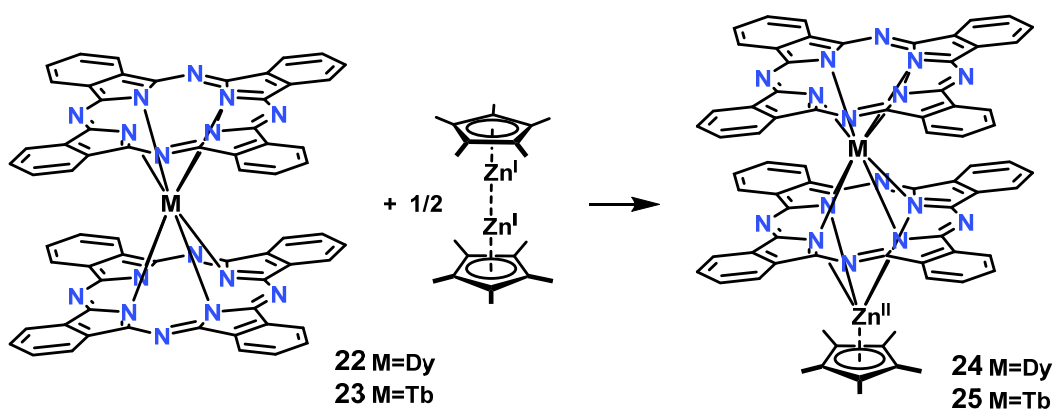
Da sich die Darstellung eines heteroleptischen Phthalocyanin-Cyclopentadien-doppeldeckerkomplexes auf diesen Wegen nicht realisieren ließ, wurden Versuche unternommen, vorhandene Phthalocyanindoppeldeckerkomplexe zu erweitern. Als Reagenz wurde **19** gewählt, da es als Di-Zink(I)komplex sehr reaktiv und bestrebt ist, zur Zink(II)verbindung oxidiert zu werden. Ziel war es, entweder einen Phthalocyaninliganden des Doppeldeckerkomplexes als Zink(II)-Phthalocyaninkomplex zu entfernen, um so eine reaktive Lanthanoid-Phthalocyaninspezies zu erzeugen. Diese sollte dann wiederum mit dem vorhandenen Cyclopentadien zum gemischten Doppeldeckerkomplex reagieren (siehe Schema 21).



Schema 21: Theoretische Bildung eines Lanthanoid-Phthalocyanindoppeldeckerkomplexes durch Dizinkocen bei gleichzeitiger Bildung eines stabilen Zink-Phthalocyaninkomplexes.

Dazu wurde der Terbium- oder Dysprosium-Phthalocyanindoppeldeckerkomplex unter Inertgasatmosphäre in Benzol oder Toluol suspendiert und mit Dizinkocen, entweder als Lösung oder als Feststoff versetzt. Es bildete sich direkt nach Zugabe eine blaue Lösung aus, was aufgrund der schlechten Löslichkeit der Lanthanoid-Phthalocyaninkomplexe für eine Reaktion spricht. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung abgehebert und unter Vakuum eingengt.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produkts zeigt eine klare Symmetrierniedrigung verglichen mit dem symmetrischen Phthalocyanin-Doppeldeckerkomplex auf, wodurch auf eine Addition eines Zink-Pentamethylcyclopentadienylfragments an ein Phthalocyanin geschlossen werden konnte (siehe Schema 22).



Schema 22: Bildung der heteroleptischen Tripeldeckerspezies 24 und 25.

Dadurch sind die beiden Phthalocyanineinheiten nicht mehr äquivalent und weisen unterschiedliche Verschiebungen auf, wie bei den beiden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Abbildung 24 zu sehen ist.

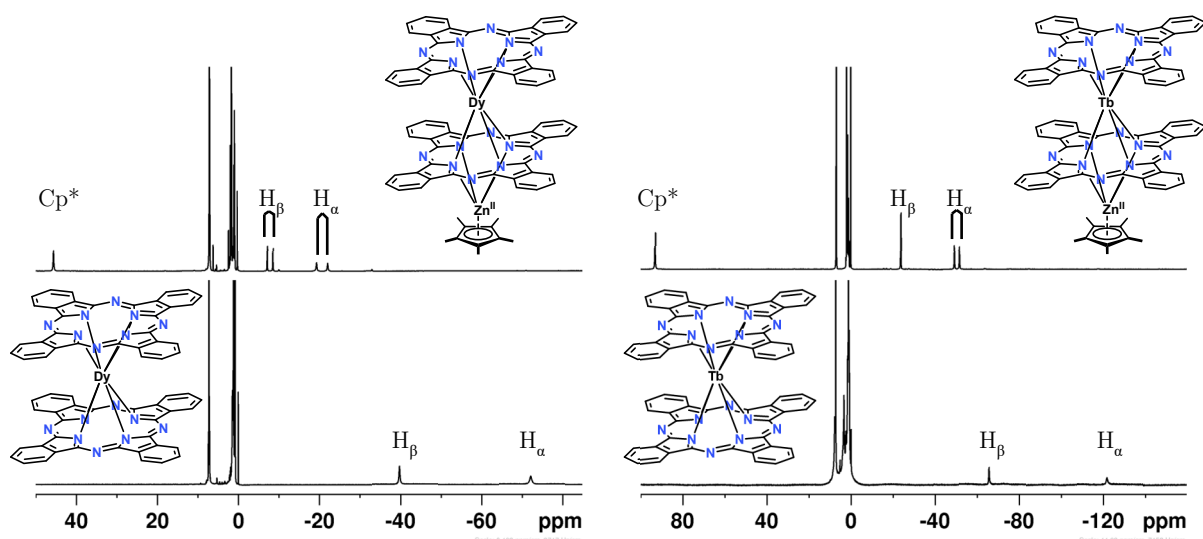


Abbildung 24: ^1H -NMR-Spektren von **24** [ci265c/60010] (links oben) und **25** [ci236a/60011] (rechts oben) im Vergleich mit den Edukten **22** [ci266c/60015] (links unten) und **23** [ci206a/60010] (rechts unten).

Durch die hohe Symmetrie der Lanthanoid-Phthalocyanindoppeldecker wurden im ^1H -NMR-Spektrum der Edukte lediglich zwei Signale beobachtet: ein weniger hochfeldverschobenes für H_β und ein stärker hochfeldverschobenes Signal für H_α , welches sich näher am paramagnetischen Zentrum befand. Im Gegensatz dazu konnte bei den entstandenen Tripeldeckerverbindungen ein Signal im Tieffeldbereich für die Cyclopentadienyleinheit und jeweils zwei Signale im Hochfeldbereich für H_β und H_α beobachtet werden. Bei **24** fielen die zwei Signale für H_β zusammen, ließen sich aber bei höherer Temperatur separieren.

Durch Überschichten mit *n*-Hexan konnten violette Nadeln erhalten werden, welche via Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten (Abbildung 25).

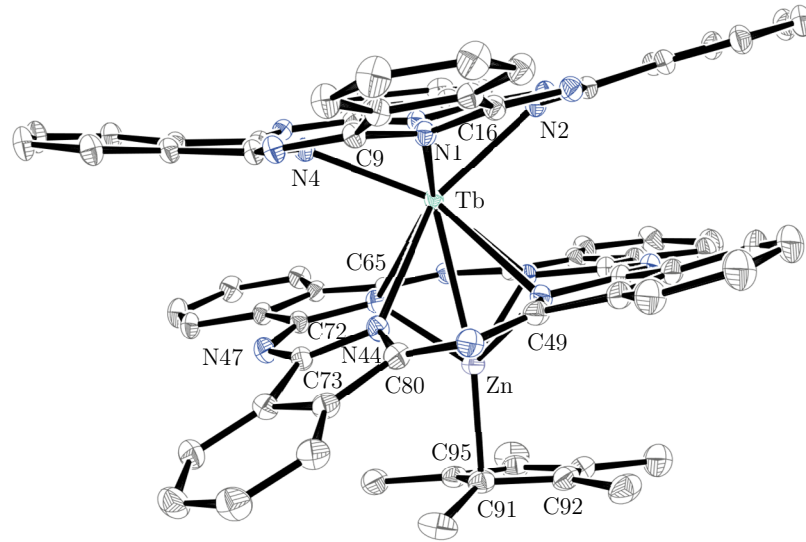


Abbildung 25: Kristallstruktur von **25** [en_ci1]. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle verzichtet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Anhand der Kristallstruktur zeigte sich, dass Zink nicht η^5 sondern η^1 oder η^3 an Cyclopentadienyl koordiniert und dass die beiden Phthalocyanineinheiten keine Planarität aufweisen, sondern auf unterschiedliche Weise verzerrt sind. Dies zeigt sich im Unterschied der Winkel der Phthalocyanineinheiten. Insbesondere dem Bindungswinkel zwischen Terbium, dem direkt koordinierenden Stickstoff und dem anliegenden quartären Kohlenstoffatom (Beispiel Tb-N44-C80). Im oberen Teil der Verbindung, welche nicht dem Einfluss der Zn-Cp*-Einheit ausgesetzt ist, weisen diese Winkel Werte von $124.54(12)$ bis $122.18(12)^\circ$ auf. Diese Werte weichen im Gegensatz zum unteren Teil der Verbindung, wo die Winkel $115.10(12)$ (C49-N41-Tb) bis $123.44(12)^\circ$ (C73-N44-Tb) betragen, deutlich weniger voneinander ab, was die Verzerrung der unteren Phthalocyanineinheit veranschaulicht. Der Abstand des Terbiatoms zu den Stickstoffatomen der beiden Phthalocyanineinheiten unterscheidet sich ebenfalls um durchschnittlich $0.2664(1) \text{ \AA}$. Mit Abständen von $2.1133(16)$ bis $2.4069(17) \text{ \AA}$ zu den Stickstoffatomen der Phthalocyanineinheit und $2.020(2)$ bis $2.533(2) \text{ \AA}$ zu den quartären Kohlenstoffatomen der Pentamethylcyclopentadienyleinheit zeigt sich weiterhin, dass das Zinkatom zum einen nicht

vollständig zentriert zu den Liganden liegt und zum anderen nicht η^5 an die Pentamethylcyclopentadienyleinheit koordiniert. Als Lösungsmittel verwendetes Toluol befindet sich als Einlagerung ebenfalls im Kristallgitter.

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **25** [en_ci1].

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Tb–Zn	2.9539(2)	C16–N1–Tb	124.54(12)
Tb–N1	2.3290(16)	C24–N2–Tb	122.18(12)
Tb–N2	2.3425(16)	C32–N3–Tb	123.68(12)
Tb–N3	2.3423(16)	C8–N4–Tb	123.62(12)
Tb–N4	2.3345(15)	C49–N41–Tb	115.10(12)
Tb–N41	2.6260(16)	C57–N42–Tb	119.62(12)
Tb–N42	2.6714(16)	C65–N43–Tb	115.53(12)
Tb–N43	2.5811(16)	C73–N44–Tb	123.44(12)
Tb–N44	2.5965(16)	N1–Tb–Zn	125.65(4)
Zn–N41	2.2616(17)	N2–Tb–Zn	118.87(4)
Zn–N42	2.1133(16)	N3–Tb–Zn	118.38(4)
Zn–N43	2.2522(16)	N4–Tb–Zn	124.72(4)
Zn–N44	2.4069(17)	N1–Tb–N2	74.12(6)
Zn–C91	2.020(2)	N1–Tb–N3	115.85(6)
Zn–C92	2.530(2)	N1–Tb–N4	73.89(6)
Zn–C95	2.533(2)	N1–Tb–N41	86.66(5)
		N1–Tb–N42	143.07(5)
		N1–Tb–N43	144.81(5)

Die beiden dargestellten gemischten Tripeldeckerverbindungen sind, wie bereits geschildert, sehr gut in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol und Toluol löslich und heben sich so von ihren Edukten ab. Die starke Tieffeldverschiebung der Signale der Methylgruppen der Cyclopentadienyleinheit lässt sich auf deren Lage unterhalb des sogenannten *magic angle*^[201-202] zum paramagnetischen Zentrum zurückführen, während die außerhalb des Winkels liegenden Signale der Phthalocyanineinheiten eine Hochfeldverschiebung erfahren. Gemischte Phthalocyanin-Tripeldeckerverbindungen sind bis auf wenige Beispiele^[203] noch relativ exotische Verbindungen, welche aber ein großes Potential als Einzelmolekülmagnete mit sich bringen.

Bei Anwendung der Bleaney-Theorie auf die beiden Verbindungen konnte wie bereits im Falle der Lanthanoidborohydride festgestellt werden, dass die paramagnetische

Verschiebung von **25** größer ist als bei **24**. Dies war erneut konträr zu der von Bleaney vorhergesagten Verschiebung, ließ sich aber ebenfalls dadurch erklären, dass die Bleaney-Theorie eine Näherung bei hohen Temperaturen darstellt. Aufgrund der starken Energieaufspaltung der m_J -Zustände durch das Ligandenfeld ist die Bleaney-Näherung erst bei sehr hohen Temperaturen sinnvoll.^[204-205]

Im Falle von **24** und **25** zeigt sich bereits eine deutliche Verbesserung der Löslichkeit, was die Analytik deutlich vereinfacht und auch weitere Anwendungsbereiche eröffnet. Durch Ersetzen von Zink mit einem paramagnetischen Übergangsmetall könnten sich die magnetischen Eigenschaften weiter anpassen lassen. Im Gegensatz zu den Cyclopentadienyl-Dysprosiumkomplexen ist **25** nicht auf ein stabilisierendes Gegenanion angewiesen.

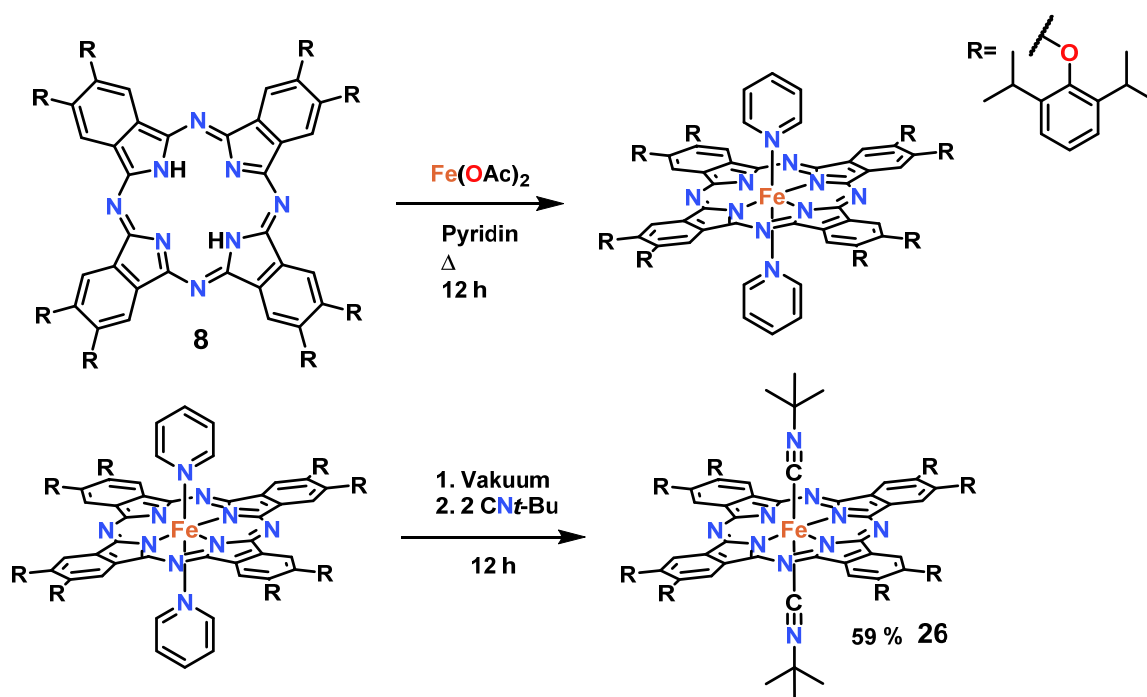
4.4 Synthese des Eisen-Phthalocyaninkomplexes FePc^{OAr} (**27**)

Im Zuge der Untersuchungen der ORR sollte ein reaktiver Eisen-Phthalocyaninkomplex ausgehend von einem im Arbeitskreis McKeown synthetisierten diamagnetischen Eisen-Phthalocyaninkomplex^[206] dargestellt werden. Hierfür kamen zwei Syntheserouten infrage: eine Synthese über den vorher hergestellten Phthalocyaninliganden, oder eine direkte Templatreaktion mit dem Phthalodinitrilderivat.

4.4.1 Indirekte Synthese über Phthalocyaninderivate

Die Phthalocyaninderivate wurden anschließend mit Metallsalzen und einer Base zum Metall-Phthalocyaninkomplex umgesetzt. FePc^{OAr} (**27**) wurde aus β -Octa-2,6-diisopropylphenoxyphthalocyanin (**8**) unter Inertgasatmosphäre in Gegenwart von Eisen(II)acetat und getrocknetem, entgastem Pyridin als Base hergestellt, indem die

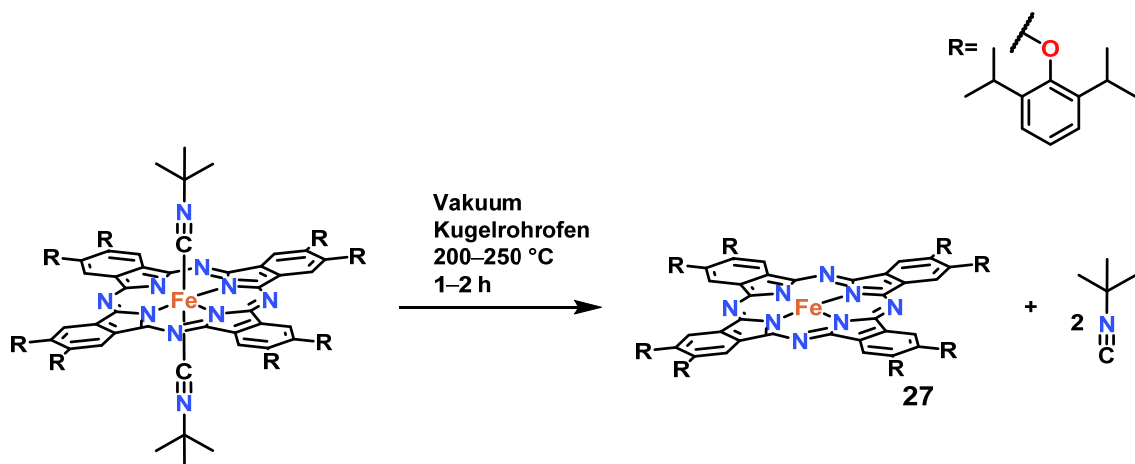
Reaktionsmischung für zwölf Stunden unter Rückfluss gerührt wurde. Der Dipyridinokomplex ist jedoch nicht stabil genug, um ihn säulenchromatographisch aufzureinigen, weshalb *tert*-Butylisocyanid als Ligand verwendet wurde, welches den Komplex genügend stabilisiert, damit er aufgereinigt werden kann (siehe Schema 23). Hierzu wurde zuerst Pyridin unter Vakuum entfernt und der Rückstand unter Inertgasatmosphäre in Toluol gelöst und mit einem Überschuss von *tert*-Butylisocyanid zweifach koordiniert.^[22] Nach zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel sowie überschüssiges *tert*-Butylisocyanid unter Vakuum entfernt und der erhaltene blaue Feststoff via Säulenchromatographie aufgereinigt.



Schema 23: Synthese von 27 über 8.^[22]

Hierbei ist jedoch zu beachten, dass bei einigen Durchführungen durchaus eine Zersetzung auf der Säule, sowie auf der Dünnschichtchromatographieplatte zu einem lilafarbenen Zersetzungsprodukt, welches nicht weiter isoliert werden konnte, beobachtet wurde. Es empfiehlt sich deshalb, das Produkt in einer *tert*-Butylisocyanidlösung auf die Säule aufzubringen, so dass ein Ligandenaustausch mit anschließender Zersetzung ausgeschlossen werden kann.

Dieser bereits im Arbeitskreis von McKeown synthetisierte Di-*tert*-butylisonitrilkomplex (**26**) ist luft- und feuchtigkeitsstabil und daher leicht zu handhaben, durch seine hohe Stabilität chemisch aber nur bedingt von Interesse. Laut thermogravimetrischen Untersuchungen wird jedoch bei Temperaturen ≥ 190 °C der *tert*-Butylisonitrilligand abgespalten. Entsprechend wurde mit Hilfe eines Kugelrohrfens **27** durch Erhitzen von **26** auf 200 °C bis 250 °C im Vakuum quantitativ erhalten (siehe Schema 24).



Schema 24: Synthese von **27** durch Erhitzen von **26** im Kugelrohrfens.

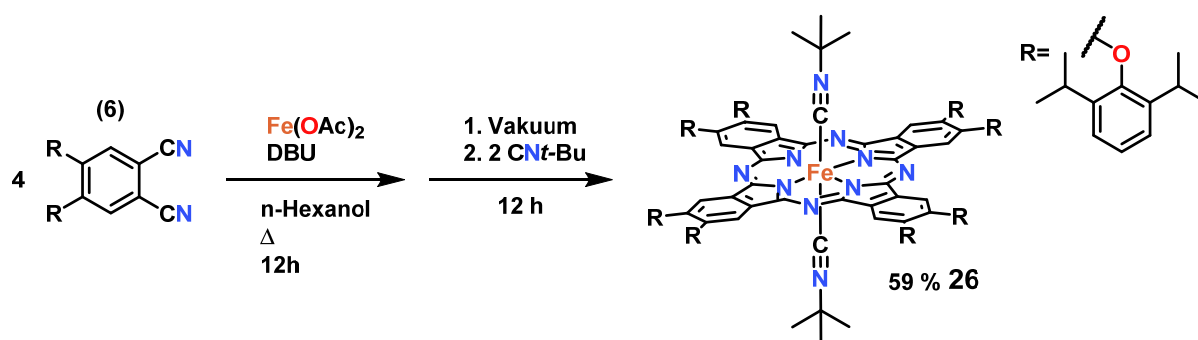
27 ist als Festkörper luft- und feuchtigkeitsstabil und kann so gut gehandhabt werden, in Lösung jedoch erwies es sich als sehr reaktiv, was es zu einer sehr interessanten Verbindung macht.

4.4.2 Direkte Synthese über die Templatreaktion

Alternativ ließ sich **27** durch Zugabe von Metallsalzen wie zum Beispiel wasserfreiem Eisen(II)acetat auf direktem Wege darstellen.

6 wurde unter Inertgasatmosphäre mit wasserfreiem Eisen(II)acetat in trockenem *n*-Hexanol in Gegenwart von DBU zwölf Stunden unter Rückfluss gerührt und die Reaktionsmischung nach Erkalten unter Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der schwarzblaue Rückstand wurde entweder in reinem *tert*-Butylisonitril oder in Toluol

gelöst und anschließend mit einem Überschuss *tert*-Butylisocyanid versetzt und für weitere zwölf Stunden gerührt, so dass sich ein cyanfarbiger Komplex ausbildete (siehe Schema 25).^[183] Bei der säulenchromatographischen Aufreinigung konnten hier ebenso die besten Ergebnisse erzielt werden, indem das Reaktionsgemisch als Ganzes auf die Säule aufgetragen wurde, da es bei Durchführungen mit dem isolierten Feststoff, besonders in kleinen Maßstäben, zu Zersetzungserscheinungen kommt. Hintergrund davon ist, dass **26** langsam auf dem Säulenmaterial reagiert, was bei der Durchführung mit Dünnschichtchromatographieplatten auffiel. So zeigte sich auf der DC-Platte immer ein rotvioletter Rückstand, welcher auf der Basislinie zurückblieb und das cyanblaue Produkt, welches mit der Laufmittelfront mitlief änderte seine Farbe einige Zeit nach Abschluss der Trennung ebenfalls zu rotviolett. Daher wurde Dichlormethan als Laufmittel gewählt, um die Verweilzeit auf der stationären Phase so weit wie möglich zu verringern, bei größtmöglicher Aufreinigung. Durch Auftragen der Reaktionsmischung konnte außerdem einer Zersetzung von **26** entgegengewirkt werden, da ausreichend *tert*-Butylisocyanid zur Verfügung stand, um einer möglichen Abspaltung der axialen Liganden durch eine Verschiebung des Gleichgewichtes entgegen zu wirken.



Schema 25: Direkte Darstellung von **26** über **6**.^[183]

Nach der Aufreinigung konnte **26** leicht im Kugelrohrföfen unter Vakuum bei 200 °C bis 250 °C von den axialen *tert*-Butylisocyanidliganden entfernt werden und so **27** in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Vorteile der Darstellung von **26** über **8** gegenüber der Templat Synthese mit **6** ließen sich keine feststellen, da selbst nach säulenchromatographischer Aufreinigung des Ligandensystems der synthetisierte Komplex abermals aufgereinigt werden musste um eventuell entstandene Verunreinigungen zu entfernen. Bei beiden Reaktionspfaden beläuft sich die Gesamtausbeute auf 50 bis 60 %. Die Darstellung des freien Liganden hat aber den Vorteil, später andere Metallatome einzuführen oder in kleinem Maßstab angereichertes Eisen für Mößbauerspektroskopie zu verwenden. Außerdem lässt sich *n*-Hexanol bereits im ersten Schritt vollständig entfernen und wird so nicht als Verunreinigung in die Folgereaktionen eingetragen.

4.5 Reaktivität von **27**

4.5.1 NMR-Untersuchungen an **27**

Zuerst wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zur Vollcharakterisierung aufgenommen, wobei auffiel, dass sich die Spektren je nach verwendetem Lösungsmittel durchaus signifikant unterschieden. Daher war davon auszugehen, dass die Lösungsmittel schwach an den freien axialen Stellen koordinieren und somit die NMR-Verschiebungen beeinflussen. Signale des koordinierten Lösungsmittels wurden infolge des schnellen Austauschs mit dem Lösungsmittelsignal nicht im NMR-Spektrum gefunden. Zur Untersuchung wurde eine Bandbreite von Lösungsmitteln verwendet, wobei sich die gute Löslichkeit aufgrund der 2,6-Diisopropylphenolsubstituenten bemerkbar machte. So konnten Spektren in *n*-Pentan-d₁₂, Methyl-cyclohexan-d₁₄, Toluol-d₈, Benzol-d₆, Tetrahydrofuran-d₈, Dichlormethan-d₂ und Schwefeldisulfid aufgenommen werden (siehe Abbildung 26) und bei einigen Lösungsmitteln wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt um die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Signale zu untersuchen. Hierbei zeigten vor allem die Signale der α -Protonen (H_α) des Phthalocyanins, sowie

die Isopropyleinheiten (H_i) des 2,6-Diisopropylphenolsubstituenten die größte Verschiebung bei Veränderung der Temperatur, was durch ihre Nähe zum paramagnetischen Zentrum und dem damit verbundenen *pseudo* und *Fermi contact shift* zu erklären ist. Die ^1H -NMR-Signale der aromatischen Protonen in *meta*- und *para*-Position (H_m^{ar} und H_p^{ar}), sowie die Signale der Methylgruppen (CH_3) zeigten ebenfalls eine Verschiebung, wenn auch eine geringere, da sie weiter vom paramagnetischen Zentrum entfernt sind.

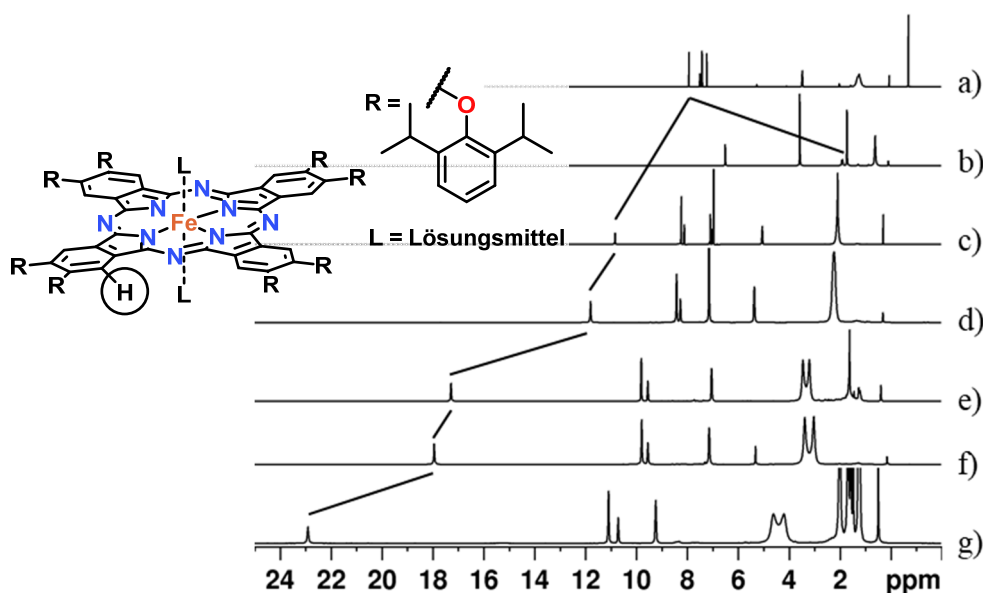


Abbildung 26: ^1H -NMR-Verschiebung von H_a von **26** (diamagnetisch) in CDCl_3 [mh06f1/60010] (a), von **27** (paramagnetisch) in THF-d_8 [ci369a/60011] (b), Toluol-d_8 [mh08/60020] (c), Benzol-d_6 [ci325a/60010] (d), CS_2 [ci373b/60011] (e), DCM-d_2 [ci337a/60011] (f) und $\text{Methylcyclohexan-d}_{14}$ [ci374c/60011] (g) mit lösungsmittelabhängiger Verschiebung von H_a .

Auffällig war auch die Verschiebung der Signale im NMR-Spektrum in Tetrahydrofuran- d_8 bei Raumtemperatur, da sich hier H_a im Gegensatz zu den anderen Spektren nicht im Bereich ≥ 10 ppm, sondern hochfeldverschoben im Bereich 3 bis 1 ppm befand. Mittels Temperaturmessungen (siehe Abbildung 27) lassen sich die Signale, welche bei Raumtemperatur überlagern, wie die Aromatensignale der 2,6-Diisopropylphenoxygruppe oder H_a und H_i mit dem Lösungsmittelsignal von THF voneinander isolieren.

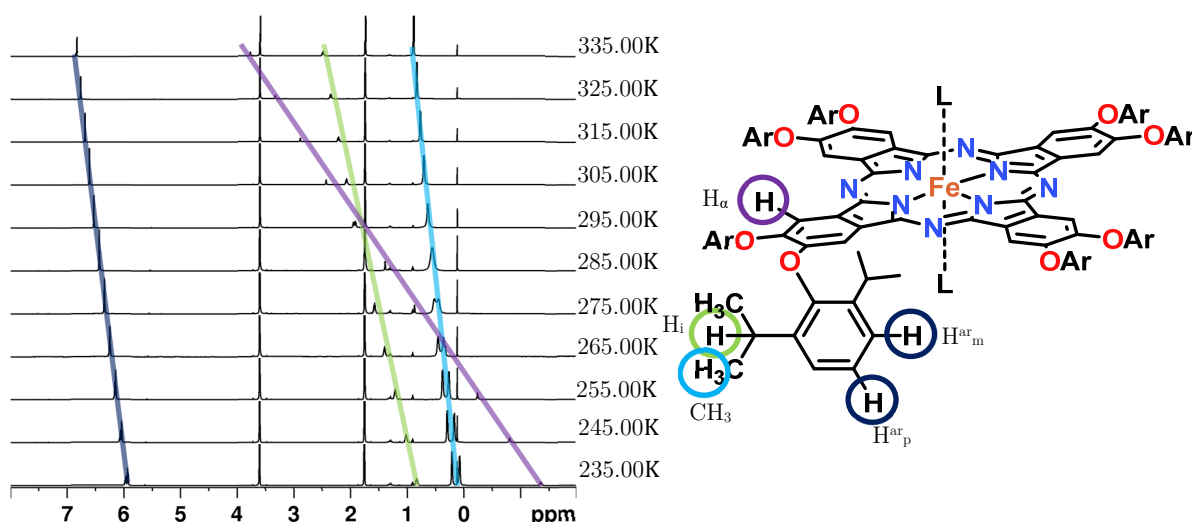


Abbildung 27: Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren (600 MHz) von **27** in THF- d_8 [ci369]. Die betreffenden Protonen und deren Temperaturabhängigkeit sind farblich gekennzeichnet. H^{ar_m} und H^{ar_p} überlagern für den Großteil der Messungen und sind daher zusammengefasst.

Auch der Unterschied zwischen Toluol- d_8 und Benzol- d_6 als Lösungsmittel machte sich anhand der Verschiebung von H_a bemerkbar, was auf eine unterschiedlich starke Koordination der beiden Lösungsmittel schließen ließ. DFT-Rechnungen, welche im Arbeitskreis an FePc^{OMe} durchgeführt wurden, zufolge koordinieren sowohl Benzol als auch Toluol dabei jedoch nicht wie erwartet η^6 sondern η^1 .



Abbildung 28: Strukturen der berechneten energetischen Minima für die einfache (links) und zweifache axiale Koordination von Benzol an FePc^{OMe} (rechts). Die Verwendung von FePc^{OMe} anstatt von **27** diente der Reduzierung der Rechenleistung.

Zur weiteren Analyse von **27** wurde eine stark verdünnte Lösung jeweils in Benzol, Toluol, Tetrahydrofuran und n -Pentan hergestellt und im UV-VIS Spektrometer in einem Wellenlängenbereich von 1200 bis 300 nm gemessen. Hierfür wurde eine Küvette mit PTFE-Hahn verwendet, welche unter Schutzgasatmosphäre mit einer Lösung von **27** versehen wurde. Das für jedes Lösungsmittel erhaltene UV-VIS-Spektrum konnte so ausgewertet und verglichen werden.

Hierbei zeigte sich, dass sich die in Benzol und Toluol aufgenommenen Spektren kaum unterschieden und eine kleine Absorptionsbande bei 550 bis 551 nm und zwei Hauptabsorptionsbanden mit gleicher Intensität bei 647 bis 648 nm und bei 693 bis 694 nm aufweisen. Diese können der Q-Bande zugeordnet werden, welche in Metall-Phthalocyaninkomplexen mit D_{4h} -Symmetrie dem π - π^* -Übergang von a_{1u} des HOMO zum e_g des LUMO entsprechen.^[207]

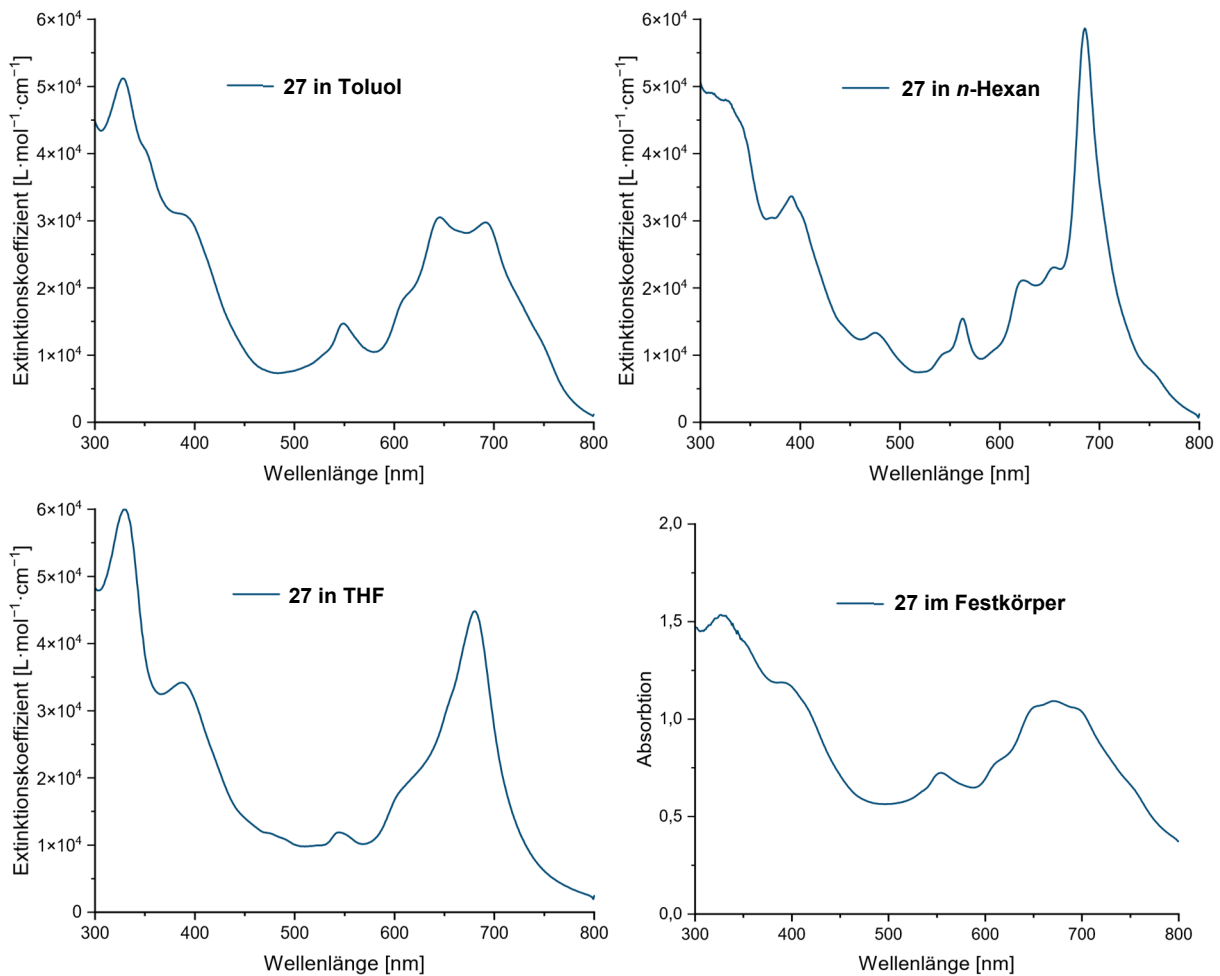


Abbildung 29: UV-VIS-Spektren von **27** in Toluol (oben links), *n*-Hexan (oben rechts), THF [ci509] (unten links) und im Festkörper [ci514] (unten rechts).

Die Q-Bande kommt in Molekülen mit D_{4h} -Symmetrie als einzelne Bande vor. Erst bei Erniedrigung der Symmetrie, zum Beispiel beim Übergang eines Metall-Phthalocyaninkomplexes zu protoniertem Phthalocyanin spaltete die Q-Bande auf.^[208] Im Falle von Benzol und Toluol konnte davon ausgegangen werden, dass das

Lösungsmittel axial an **27** koordinierte und dadurch die Symmetrie erniedrigte, was zu einer Verbreiterung der Q-Bande führte (siehe Abbildung 30).

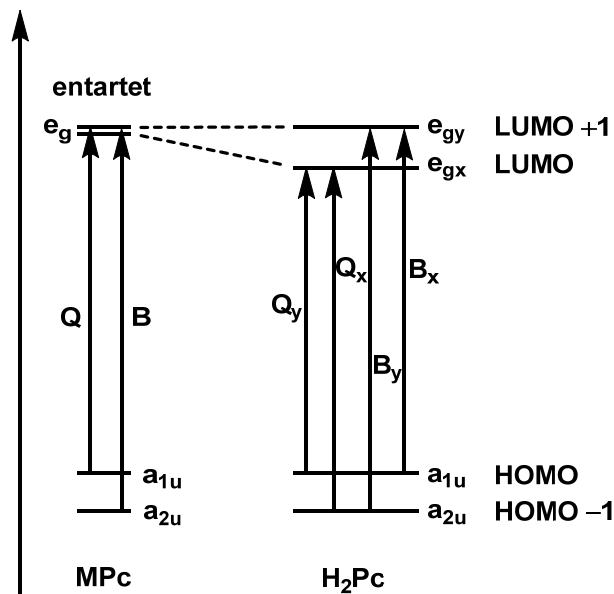


Abbildung 30: Beispiel für die energetische Anregung eines Metall-Phthalocyaninkomplexes (links) und des freien Phthalocyaninliganden (rechts) und Erklärung der Aufspaltung der Q-Bande.

In Tetrahydrofuran und in *n*-Hexan konnten zwei Absorptionsbanden beobachtet werden: Eine sehr kleine bei 544 nm und die Q-Bande bei 683 nm, welche eine deutlich höhere Intensität zeigte. Die Hauptabsorptionsbande wies jedoch eine Schulter auf. Durch Sublimation einer dünnen Schicht auf die Küvette konnte ein UV-VIS des Festkörpers ohne Lösungsmittel gewonnen werden. Da in diesem Fall keine Konzentration bestimmbar ist, konnte auch kein Extinktionskoeffizient ermittelt werden, weshalb die Absorption angegeben wurde. Die Verbreiterung der Q-Bande im Festkörper ist sehr wahrscheinlich auf die starken intermolekularen Wechselwirkungen zurückzuführen.^[209]

In Tetrahydrofuran und *n*-Hexan bildete sich nur eine Q-Bande aus (siehe Abbildung 29). Dies rührte wahrscheinlich daher, dass THF doppelt an **27** koordiniert und dadurch die D_{4h} -Symmetrie wiedererhalten wurde. Im Falle von *n*-Hexan konnte davon ausgegangen werden, dass keinerlei Lösungsmittelkoordination stattfindet, weshalb ebenfalls eine D_{4h} -Symmetrie vorliegt. Die leichte Verschiebung des

Absorptionsmaximum in *n*-Hexan, sowie die schärfere Bande führt außerdem zu einem grünen Farbton, während die Verbindung in den anderen Lösungsmitteln eine blaue Lösung ergibt. Aufgrund der schärferen Absorptionsbande wird weniger Licht der Wellenlänge 600 bis 650 nm absorbiert, was zu einer Verringerung des Blauanteils in *n*-Hexan führt.

Durch Überschichten einer gesättigten Lösung von **27** in Tetrahydrofuran auf vollentsalztem und sauerstofffreiem Wasser unter Inertgasatmosphäre konnte nach zwei bis drei Tagen lange blaue nadelförmige Kristalle erhalten werden, welche eine Koordination zweier Tetrahydrofuranmoleküle an die freien axialen Positionen von **27** bewiesen (siehe Abbildung 31).

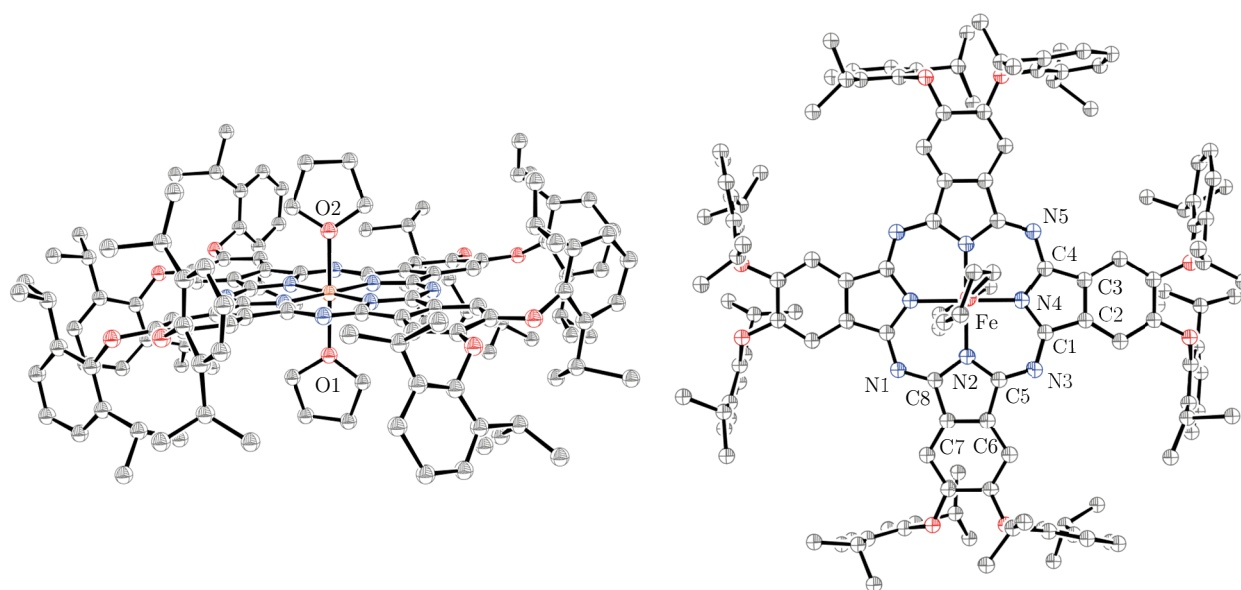


Abbildung 31: Kristallstruktur von **27**(THF)₂ [en_ci11] von der Seite (links) und von oben (rechts). Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet und die Fehlorderungen der THF- und Arylgruppen entfernt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. Folgende Symmetrioperationen wurden angewandt um äquivalente Atome zu generieren: ¹ +X, 3/2−Y, +Z.

Der Eisen–Sauerstoff-Abstand lag bei ca. 2.1 Å und war damit nur wenig verkürzt für einen Eisen-Tetrahydrofuran-Komplex.^[210-213] Dabei liegen die Tetrahydrofuranmoleküle auf einer Achse mit Eisen und die vier Stickstoffatome der Phthalocyanineinheit nahezu orthogonal dazu, wie aus O2–Fe–O1 und aus den

Winkeln zwischen den Stickstoff-, Eisen- und Sauerstoffatomen hervorgeht. Bindungsabstände und Winkel im Phthalocyaningerüst entsprechen den zu erwartenden Werten.^[214-215] Die 2,6-Diisopropylphenolgruppen schirmen das Phthalocyaningerüst ab, lassen jedoch, wie an dieser Kristallstruktur demonstriert, ausreichend Platz für die Koordination von Lösungsmittelmolekülen oder axialen Liganden.

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **27**(THF)₂ [en_ci11].

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Fe–O1	2.108(3)	O2–Fe–O1	179.11(12)
Fe–O2	2.097(3)	N2–Fe–O1	91.63(10)
Fe–N2	1.941(2)	N2–Fe–O2	89.00(9)
Fe–N4	1.940(2)	N4–Fe–O1	88.84(10)
N1–C8	1.320(4)	N4–Fe–O2	90.53(9)
N2–C8	1.378(4)	N4–Fe–N2	90.28(10)
N2–C5	1.368(4)	N1–C8–N2	127.4(3)
N3–C5	1.330(4)	C8–N2–Fe	126.3(2)
N3–C1	1.328(4)	C5–N2–Fe	126.1(2)
N4–C1	1.366(4)	N3–C5–N2	127.6(3)
N4–C4	1.379(4)	C1–N3–C5	122.0(3)
N5–C4	1.332(3)	N3–C1–N4	128.2(3)
O1–C65	1.410(8)	C1–N4–Fe	125.65(19)
O1–C68	1.431(6)	C4–N4–Fe	126.6(2)
O2–C69	1.425(6)	N5–C4–N4	127.5(3)
O2–C72	1.404(5)	C5–N2–C8	107.6(2)
		C1–N4–C4	107.8(2)

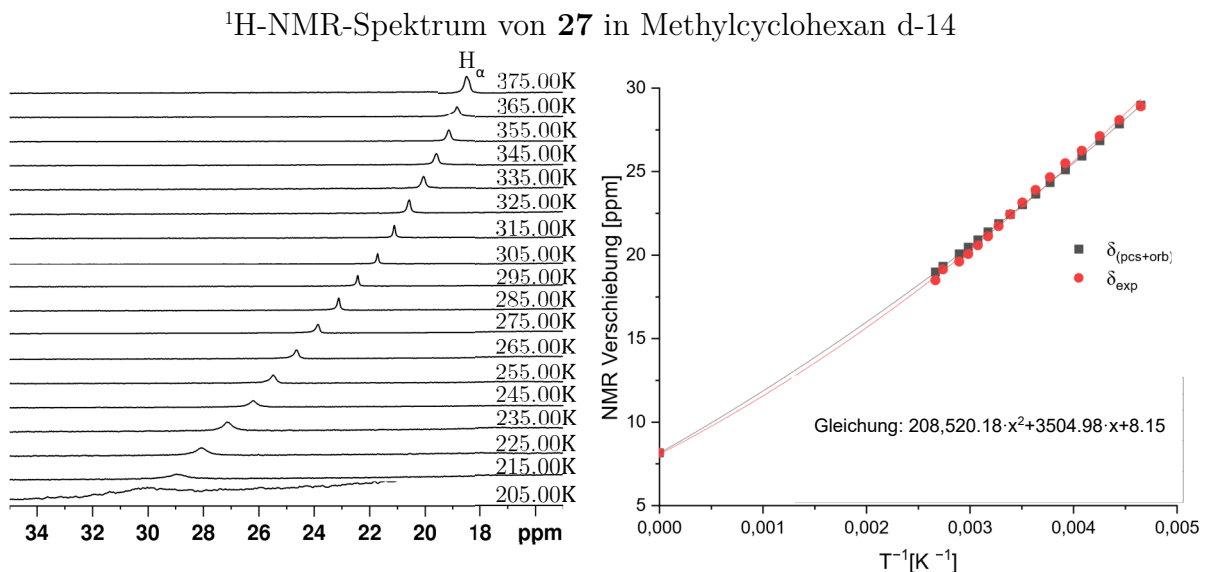
Anhand der temperaturabhängigen paramagnetischen Verschiebung von H_a in Abbildung 32 ließ sich die *g*-Anisotropie des Komplexes abschätzen. Für den Fall, dass keinerlei axiale Koordination vorliegt, ist der Anteil des *Fermi contact shift* gering und wurde näherungsweise vernachlässigt.

Der *pseudo contact shift* lässt sich wie folgt berechnen:^[151]

$$\delta_{pcs} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 S(S+1)}{4\pi 9k} \cdot G \cdot \left[\frac{g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2}{T} - (2S-1)(2S+3) \frac{D}{15kT^2} \times \left(g_{\parallel}^2 + \frac{1}{2} g_{\perp}^2 \right) \right] \quad 14$$

μ_0 steht hierbei für die magnetische Feldkonstante, μ_B für das Bohrsche Magneton, S für den Spin, g_{\parallel} und g_{\perp} für die parallelen bzw. senkrechten Werte der g -Anisotropie, k für die Boltzmann Konstante, D für den Nullfeldaufspaltungparameter, T für die Temperatur und G für den geometrischen Faktor.

Werden die NMR-Verschiebungen nun gegen T^{-1} aufgetragen mit dem y-Achsenabschnitt der diamagnetischen Verschiebung, so lässt sich durch Funktionsanpassung eine quadratische Funktion erhalten, anhand derer sich die g -Anisotropie und der Nullfeldaufspaltungparameter D abschätzen lässt.



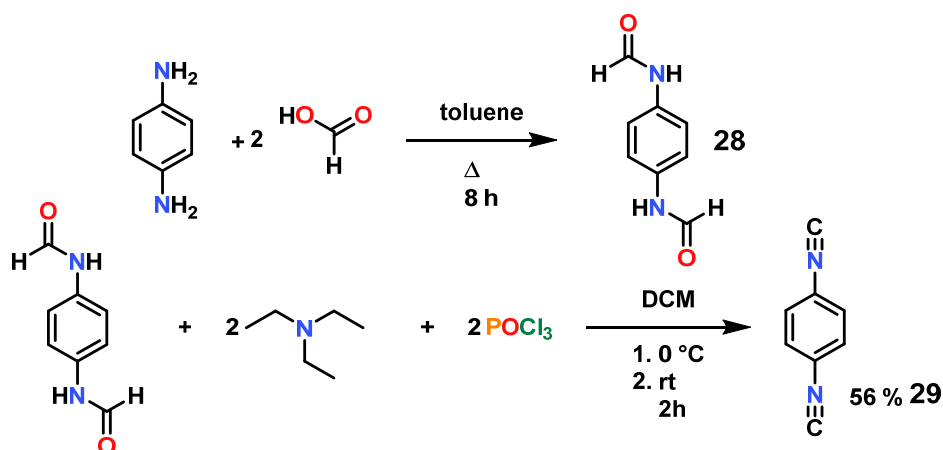
Mit Hilfe der Temperaturmessungen von **27** in Methylcyclohexan-d14 (Abbildung 32) kann die g -Anisotropie auf -5.6 abgeschätzt werden, was einem g_{\parallel} von 2.0 und einem g_{\perp} von 3.1 entsprechen würde. Die diamagnetische Verschiebung lässt sich aus dem ¹H-NMR-Spektrum der diamagnetischen Verbindung $ZnPc^{OAr}$ extrahieren und

beträgt 8.15 ppm für H_{α} . Die Verbindung wurde im Laufe eines Forschungspraktikums hergestellt und war im Arbeitskreis vorhanden. Mit diesen Parametern lässt sich die Nullfeldaufspaltungsenergie näherungsweise auf $+70 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ beziffern, was mit Werten des Arbeitskreises Schnegg vom MPI für chemische Energiekonversion in Mülheim an der Ruhr, welche die Verbindung via THz-EPR-Spektroskopie am Teilchenbeschleuniger BESSY II in Berlin untersuchten, übereinstimmt.^[216]

Der Komplex wies, vor allem wegen der Isopropylsubstituenten der Arylgruppen, eine sehr gute Löslichkeit in unpolaren und aprotischen Lösungsmitteln auf und ist sehr schlecht bis gar nicht löslich in polaren Lösungsmitteln wie Methanol, DMSO und Wasser. In Alkanen löste sich die Verbindung anfangs vollständig neigt aber dazu langsam aus der Lösung auszufallen, die Löslichkeit genügt jedoch zur problemlosen Anfertigung von NMR- und UV-VIS-Spektren. Ein Zersetzungsprozess konnte durch Wechseln des Lösungsmittels ausgeschlossen werden. Durch die freien axialen Koordinationsstellen ist der Komplex in der Lage, Moleküle zu koordinieren, sowie Reaktionen einzugehen, wobei die sterisch anspruchsvollen Arylgruppen eine Verbrückung mehrerer Komplexe über beispielsweise ein Sauerstoffatom verhindern sollten. *π -stacking*, eine weit verbreitete Eigenschaft von großen aromatischen Systemen wie den Phthalocyaninen konnte aufgrund der sterischen Hinderung der Arylgruppen ebenfalls ausgeschlossen werden. Dies geht ebenfalls einher mit der Erhöhung der Löslichkeit, da die Moleküle in Lösung nicht aggregieren können, sondern sich frei verteilen. Diese Eigenschaften, sowie das Vorhandensein der Fe-N4-Einheit sorgen dafür, dass es sich bei dem Komplex um eine sehr interessante Verbindung für die Sauerstoffreduktion in Brennstoffzellen, sowie für die Sauerstoffaktivierung im Allgemeinen handelt.

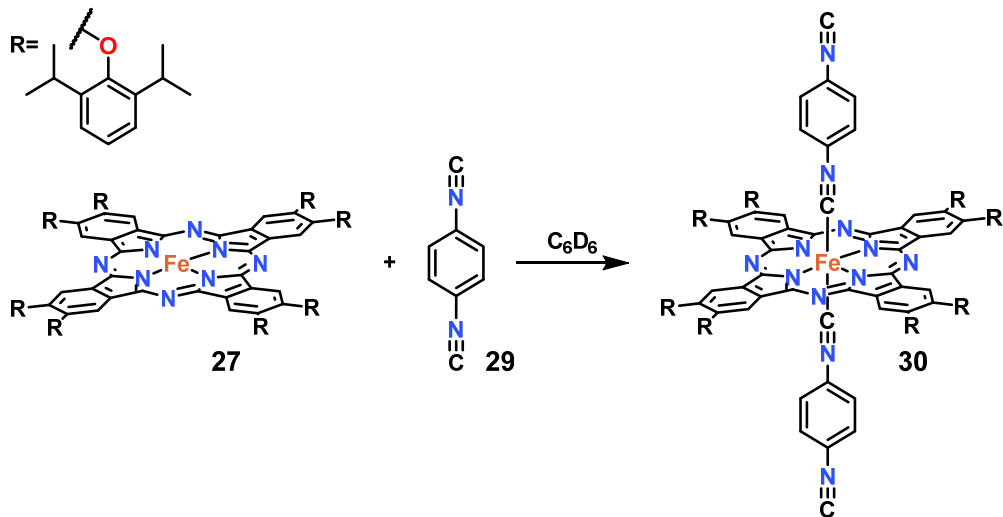
4.5.2 Versuche zur Verbrückung von **27**

Da *tert*-Butylisocyanid leicht an den Eisen-Phthalocyaninkomplex koordiniert, stellte sich die Frage, ob mithilfe einer Linkergruppe mehrere Eisen-Phthalocyaninkomplexe verbunden werden können. Aus diesem Grund sollte 1,4-Diisocyanobenzol (**29**) dargestellt werden, welches ausgehend von 1,4-Diaminobenzol hergestellt wurde.^[217] 1,4-Diaminobenzol wurde zuerst mit zwei Äquivalenten Ameisensäure für acht Stunden unter Rückfluss in Toluol gerührt und somit N,N'-1,4-Phenylbisformamid (**28**) als Kondensationsprodukt erhalten, welches anschließend mit Triethylamin und Phosphorylchlorid in Dichlormethan in **29** überführt wurde (siehe Schema 26).



Schema 26: Darstellung von 1,4-Diisocyanobenzol (**29**).

Bei der Umsetzung mit **27** zeigte sich jedoch im ¹H-NMR-Spektrum, dass zwei Moleküle der Isonitrilverbindung koordinierten und nicht zwei Eisen-Phthalocyaninkomplexe von einem 1,4-Diisocyanobenzol koordiniert wurden (siehe Schema 27).



Schema 27: Reaktion des Eisen-Phthalocyaninkomplexes (27) mit 29.

Die Verbindung zweier Moleküle **27** ließ sich somit nicht realisieren. Sie stellt gleichwohl eine interessante Aufgabenstellung dar, da bei einem zweikernigen Eisenkomplex zwei Moleküle Sauerstoff reagieren und je nach Sauerstoffsättigung sogar teiloxidierte Moleküle entstehen könnten. Mehrkernige Komplexe mit unterschiedlichen Redoxzuständen stellen wichtige Bestandteile von Enzymen dar, wie zum Beispiel Protein B2 der Ribonukleotidreduktase, und sind daher von großem wissenschaftlichem Interesse.^[218-220]

4.5.3 Reaktion von **27** mit Chloridquellen

Bei Versuchen, **27** in Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform-d1 zu untersuchen, zeigte sich eine sofortige Reaktion und Rotfärbung (mit CCl_4) bzw. Grünfärbung (mit $CDCl_3$) der Lösung. In Dichlormethan-d2 war die Verbindung mehrere Tage stabil, reagierte dann jedoch auch langsam mit dem Lösungsmittel unter Grünfärbung. Als Reagenzien wurden CCl_4 , $CDCl_3$, PCl_5 , Cl_2 (g), $CFCl_3$ und nBu_4NCl eingesetzt, mit denen **27** zügig reagierte.

Da die Chlorierungsagenzien als Oxidationsmittel fungieren, stellte sich die Frage, welche Oxidationsstufen das Metallzentrum, respektive das Ligandensystem, im Produkt aufweisen würden. Anhand von Eisen-Octamethoxyphthalocyanin

(FePc^{OMe}) wurden im Arbeitskreis DFT-Rechnungen^[221-222] mit dem Basissatz 6–311G(d)^[223-226] und dem Funktional UB3LYP in Gaussian^[227] für den dichlorierten Eisenkomplex vorgenommen. Die Methoxygruppen dienten hierbei als Näherung für die 2,6-Bis-isopropylphenoxygruppe zur Vereinfachung der Rechnungen. Die Rechnungen ergaben für die drei wahrscheinlichsten Fälle $S = 1, 2, 3$ folgende Energien und *Fermi contact shifts* (Tabelle 4).

Tabelle 4 DFT-Rechnungen (UB3LYP/6-311G(d)) an FePc^{OMe} für die Fälle $S = 1, 2, 3$. *fcs* = Fermi contact shift, *pcs* = pseudo contact shift.

$\text{FePc}^{\text{OMe}}\text{Cl}_2$					
	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$	$\text{Pc}^{1\cdot}/\text{Pc}^{2-}$	$\text{fcs}_{\text{scale}} \delta [\text{ppm}]$	$\Delta E [\text{Kcal/Mol}]$	
$S = 1$	1	+ 0	+1.8	+4	
$S = 2$	$\mathbf{3/2}$	+ $\mathbf{1/2}$	– 67.5	0	
$S = 3$	$5/2$	+ $1/2$	– 62.1	+10	

Die beiden Zustände $S = 1$ und $S = 2$ weisen die niedrigste Energie auf, unterscheiden sich jedoch deutlich im berechneten *Fermi contact shift* für H_a . Aufgrund der hohen Ladung am Eisenzentrum und der axialen Liganden spielt der *pseudo contact shift* in diesem Fall eine geringe Rolle und konnte näherungsweise vernachlässigt werden. Der erhöhte *Fermi contact shift* ging mit einer größeren Spindichteverteilung an H_a einher, welche in Abbildung 33 dargestellt ist.

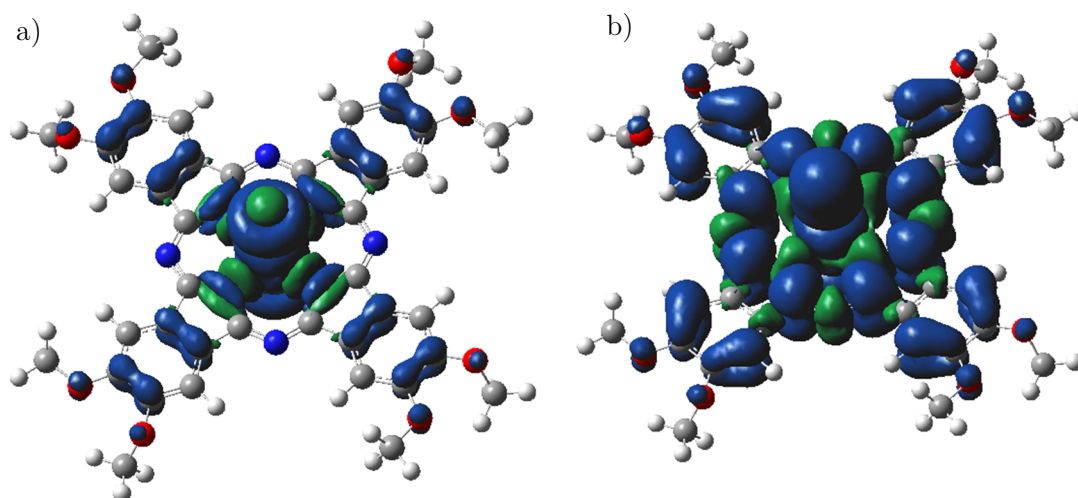
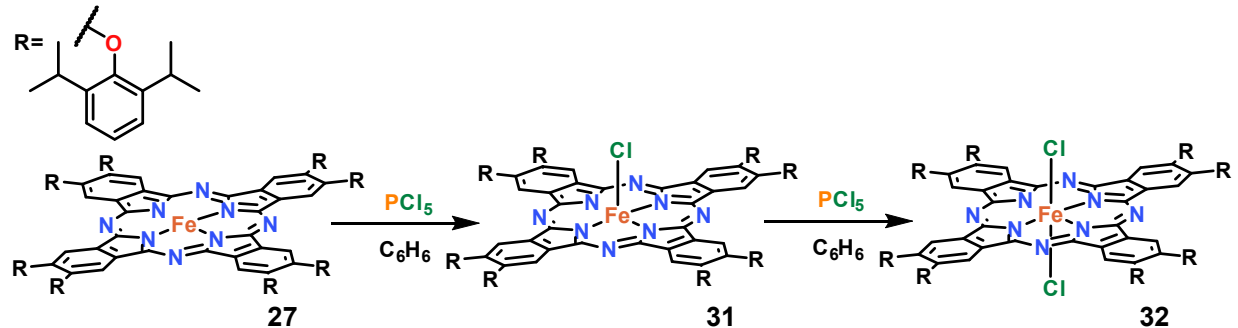


Abbildung 33: Spindichteverteilung für a) $S=1$ und b) $S=2$ (UB3LYP/6–611G(d)). Bei $S=1$ wird keine Spindichte an H_a beobachtet, bei $S=2$ eine sehr hohe, was zu einer starken paramagnetischen Verschiebung führt.

Zur Verifizierung wurde **27** mit PCl_5 umgesetzt, wobei sich je nach eingesetzter Stöchiometrie bei Erhitzen $\text{FePc}^{\text{OAr}}\text{Cl}$ (**31**) (grün) oder $\text{FePc}^{\text{OAr}}\text{Cl}_2$ (**32**) (rot) bildete (Schema 28).



Schema 28: Darstellung von **31** und **32** mit PCl_5 .

31 besitzt eine niedrigere Symmetrie, als **27**, da durch die Anwesenheit des Chloridatoms die beiden Seiten der Ebene, welche durch das Phthalocyaningerüst aufgespannt wird, nicht mehr äquivalent sind. Dies resultiert in einer Aufspaltung der Signale der Isopropylgruppen. Bei Reaktion mit einem Überschuss PCl_5 wurden die NMR-Signale in Richtung Hochfeld verschoben und infolge der wiederhergestellten Symmetrie zeigt die Isopropylgruppe bei 1.65 ppm erneut nur ein Methin-Signal (siehe Abbildung 34).

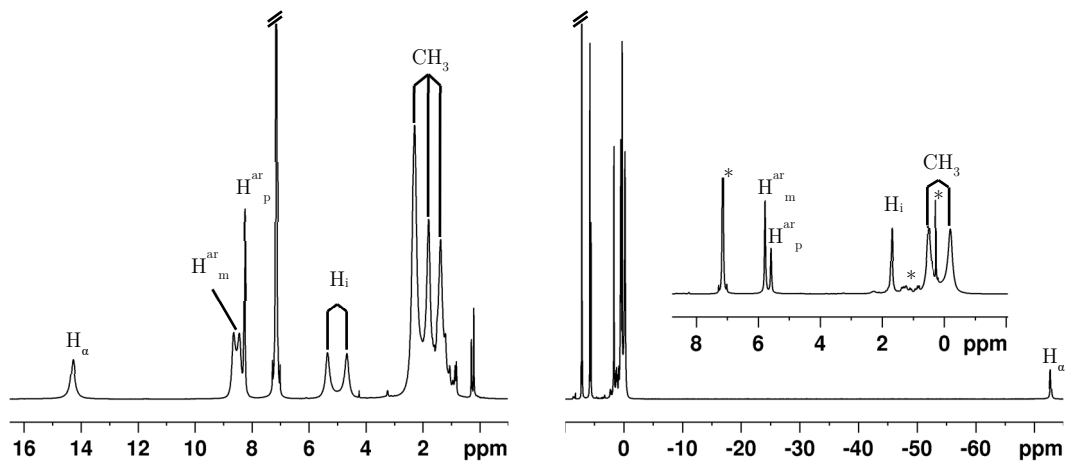


Abbildung 34: ^1H -NMR-Spektren von **31** [ci415a] (links) und **32** [ci359c/60023] (rechts).

Die Methylgruppen weisen aufgrund der sterisch gehinderten Rotation zwei Signale auf. Im Falle der Symmetrierniedrigung des einfach chlorierten Komplexes zeigte sich ein breites Multiplett, welches wegen der Aufspaltung in vier Signale zustande kam.

Besonders auffällig war außerdem die Hochfeldverschiebung der H_α -Signale von 14.35 ppm zu -72.81 ppm, welche mit den DFT-Rechnungen übereinstimmte.

Bei beiden Spezies liegt Eisen in der Oxidationsstufe +III vor, da im Fall der Dichloroverbindung (**32**) der Phthalocyaninligand ein Elektron abgibt und als Radikalanion in der Oxidationsstufe $-I$ vorliegt. Das dabei entstandene freie Elektron wird über das π -Elektronensystem delokalisiert^[228] und kann via EPR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Dies geht mit einem Farbumschlag von Grünbraun zu einem intensiven Rot einher, was auf das zusätzliche Elektron im π -Elektronensystem zurückgeführt werden kann.

Für den Nachweis des freien Elektrons wurde ein EPR-Spektrum einer Lösung von **32** in Toluol gemessen (siehe Abbildung 35). Dabei zeigte sich ein sehr intensives Signal im Bereich 3432 Gauss, welches dem organischen Radikal zugeordnet werden konnte und einen g-Wert von 2.00165 aufweist, was typisch für ein organisches Radikal ist.

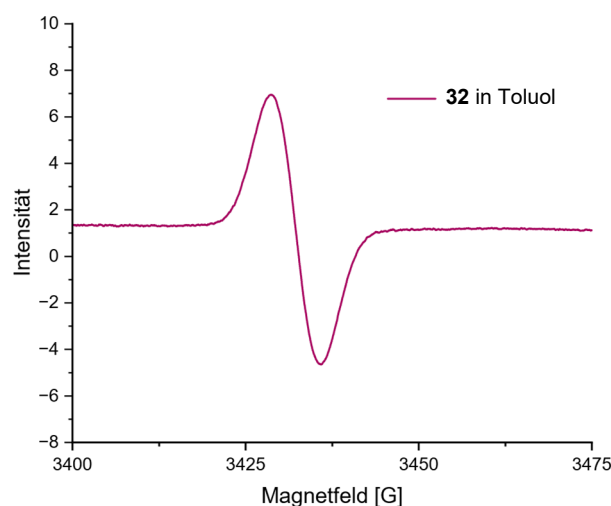


Abbildung 35: EPR-Spektrum des organischen Radikals von **32** in Toluol [ci512].

Durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von **32** in *n*-Hexan konnten nach einigen Tagen kleine schwarze kubische Kristalle erhalten werden, welche den aus NMR-Daten gewonnenen Strukturvorschlag bestätigten (siehe Abbildung 36).

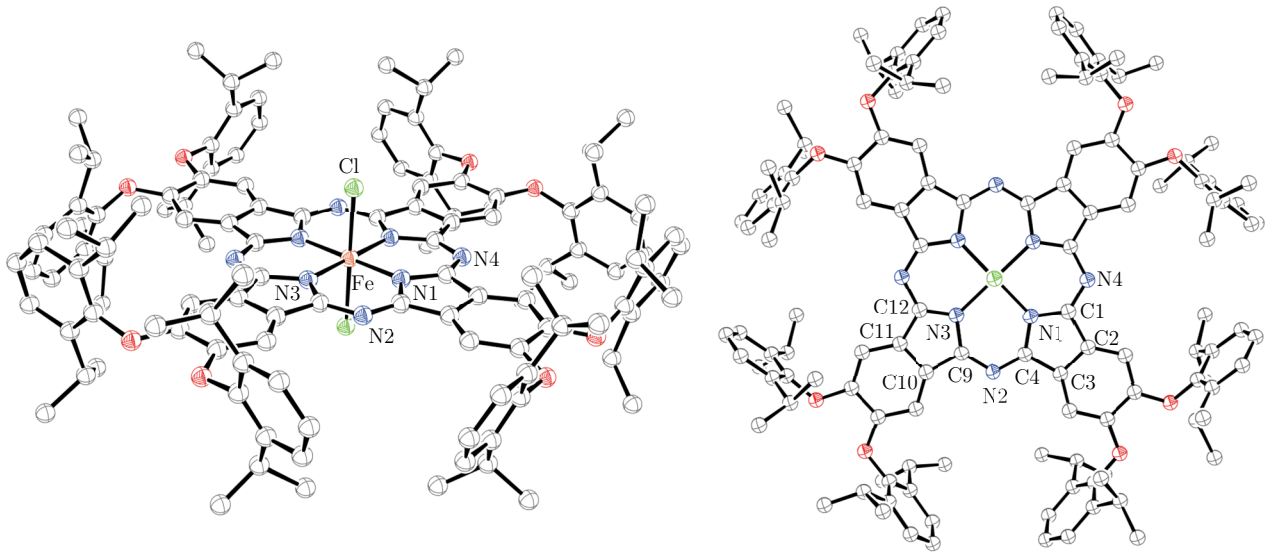


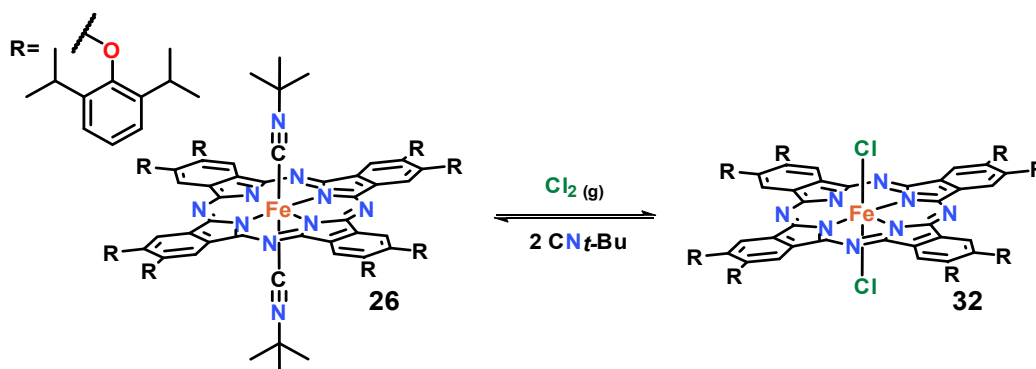
Abbildung 36: Kristallstruktur von **32** [en_ci12] von der Seite (links) und von oben (rechts). Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet und Fehlorderungen der Isopropylgruppen entfernt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. Folgende Symmetrieoperationen wurden angewandt um äquivalente Atome zu generieren:¹ $-X, 1-Y, 1-Z$.

Anhand der Bindungswinkel von 180° ($\text{Cl}^1\text{—Fe—Cl}$) und 90° (N1—Fe—Cl^1) zeigt sich, dass die Chlor- und Stickstoffatome das Eisenzentrum oktaedrisch koordinieren. Die beiden Chloratome sind dabei in axialer Position und weisen einen typischen Eisen—Chlor-Abstand für diese Verbindungsklasse auf.^[215] Das Phthalocyaningerüst zeigt die zu erwartenden Bindungslängen und Winkel für derartige Geometrien.

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **32** [en_ci12].

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Fe—Cl	2.2743(18)	$\text{Cl}^1\text{—Fe—Cl}$	180.0
Fe—N1	1.924(5)	N1—Fe—Cl	89.19(16)
Fe—N3	1.922(5)	N1—Fe—Cl^1	90.81(16)
N1—C1	1.358(7)	N3—Fe—Cl^1	90.18(16)
N1—C4	1.389(8)	N3—Fe—Cl	89.82(16)
N2—C4	1.339(7)	$\text{N1}^1\text{—Fe—N1}$	180.0
N2—C9	1.335(7)	N3—Fe—N1	90.1(2)
N3—C9	1.381(8)	C1—N1—Fe	127.9(4)
N3—C12	1.362(7)	C1—N1—C4	106.0(5)
		C4—N1—Fe	126.1(4)
		C9—N2—C4	120.5(5)
		C12—N3—Fe	125.8(4)
		N4—C12—N3	128.8(6)

32 ließ sich auch via Reaktion von **27** oder **26** mit $\text{Cl}_2(\text{g})$ darstellen und reagierte reversibel bei Zugabe von *tert*-Butylnitril zu **26** zurück (siehe Schema 29).



Schema 29: Reversibilität der Dichlorierung.

Die Reaktion von **27** mit Chlor erfolgte durch Einleiten von Chlorgas in eine THF-Lösung von **27**, wobei eine Chlorierung des Lösungsmittels beobachtet werden konnte.^[229] Bei der Reaktion von **27** mit PCl_5 unter Erhitzen reagierte PCl_5 zu PCl_3 und Cl_2 , die stöchiometrische Menge Chlor konnte mit **27** reagieren und Nebenreaktionen blieben aus.

Von **31** und **32** wurden ebenfalls UV-VIS Spektren erstellt, im Falle von **32** musste unter Luftausschluss gearbeitet werden, da sich die Verbindung sonst zersetzt. Beide Spektren zeigten eine Hauptabsorptionsbande und rotverschoben dazu ein bis zwei Nebenabsorptionsbanden. Die Hauptabsorptionsbanden lagen bei 655 nm (für **31**) und 545 nm (für **32**) und sorgen für die jeweilige Farbe (siehe Abbildung 37).

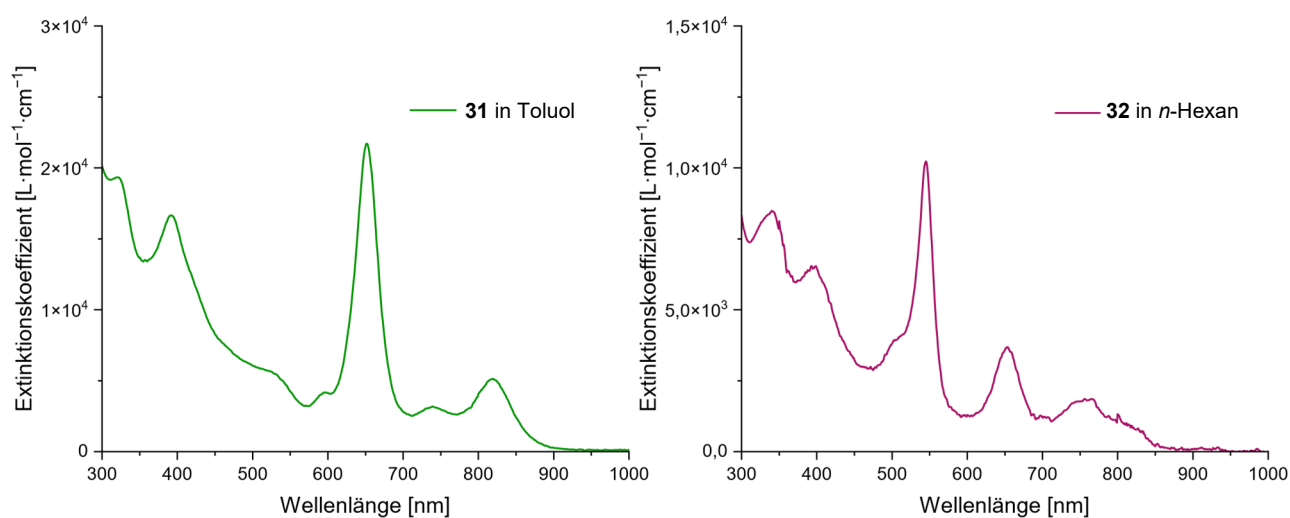
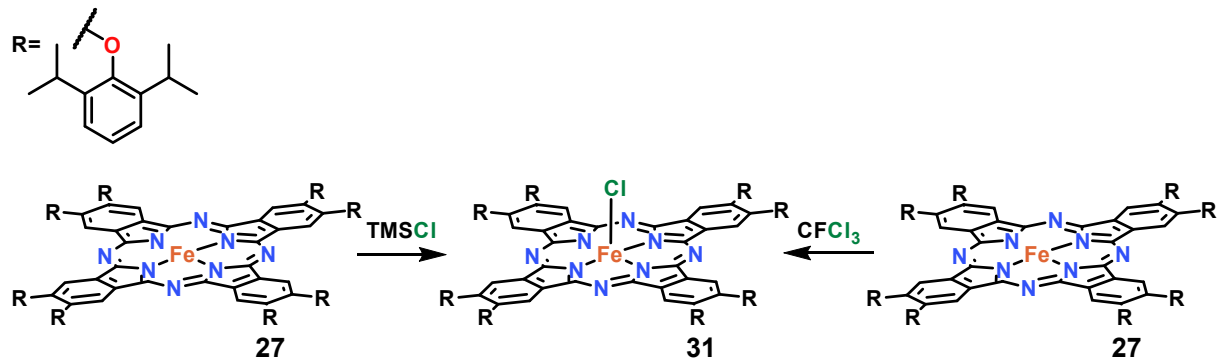


Abbildung 37: UV-VIS-Spektren von **31** [ci575a] in Toluol (links) und **32** [ci575b] in *n*-Hexan (rechts).

Bei der Umsetzung von **27** mit CFCl_3 und mit Trimethylsilylchlorid in Benzol- d_6 bildete sich **31** (Schema 30), wie den jeweiligen NMR-Spektren in Abbildung 38 entnommen werden kann.



Schema 30: Chlorierung von **27** durch Zusatz von TMSCl oder CFCl_3 .

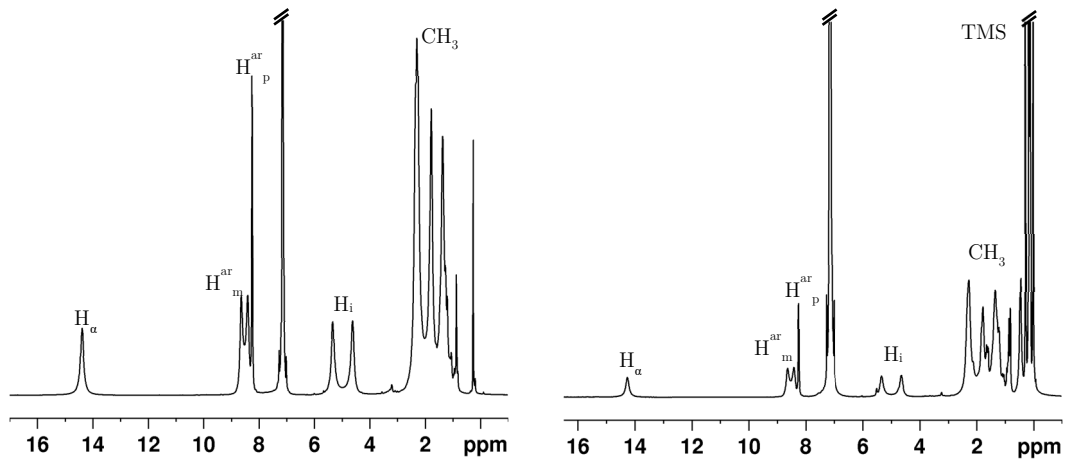


Abbildung 38: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **31** durch Reaktion von **27** mit CFCl_3 [ci361b] (links) und mit TMSCl in Toluol- d_8 [ci382/60011] (rechts).

Dies spricht für eine starke Affinität von **27**, die Kohlenstoff–Chlor-Bindung zu spalten, und zeigte sich schon bei der Untersuchung von **27** in CDCl_3 (siehe Abbildung 39 links). Die unterschiedlichen Verschiebungen von H_α und H_i im Vergleich zu Abbildung 38 lassen sich auf Lösungsmittelleffekte zurückführen.

In Gegenwart von $n\text{Bu}_4\text{Cl}$ verfärbte sich die Reaktionsmischung aus **27** ebenfalls grün und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abbildung 39 konnten, neben den Signalen der n -Butylgruppe, zwei verbreiterte Signale bei 4.25 und 4.83 ppm, sowie bei 8.00 und 15.13 ppm beobachtet werden. Aufgrund des Verhältnisses der Integrale zueinander

und der Verschiebung konnte davon ausgegangen werden, dass es sich bei den beiden Signalen um die, infolge der Symmetrierniedrigung, aufspaltende Isopropylgruppe (H_i) handelte.

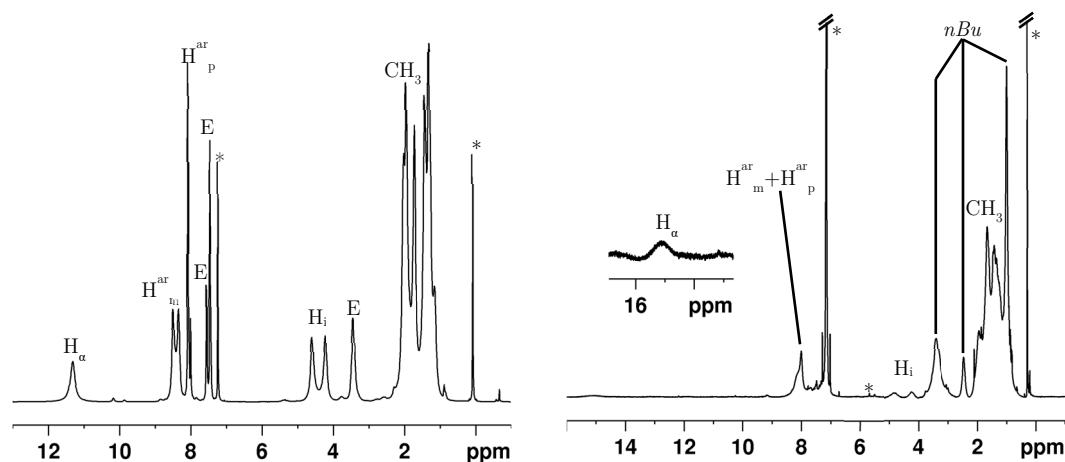


Abbildung 39: ¹H-NMR-Spektren von **31** durch Reaktion von **27** mit CDCl₃ [mh23a/60013] (links) und **27** mit nBu₄NCl in Benzol-d₆ [ci365b/60012] (rechts). E steht für die Eduktsignale.

Das verbreiterte Signal bei 8.00 ppm ist den beiden ¹H-Signalen der aromatischen Wasserstoffatome der Arylgruppe in *meta* und *para* Position H_{ar}^m und H_{ar}^p, das Protonensignal bei 15.13 ppm dem Protonensignal von H_α zuzuordnen.

Beim Vergleich der NMR-Spektren fiel auf, dass bei der Reaktion mit nBu₄NCl nicht **31** entstand. Eher deuteten die Verschiebungen darauf hin, dass eine Oxidation mit Sauerstoff stattgefunden haben könnte. Die starke Verbreiterung der Signale, sowie die charakteristische Überlagerung der aromatischen ¹H-Signale H_{ar}^p und H_{ar}^m ließen darauf schließen. Da die Reaktion nicht unter Sauerstoffausschluss durchgeführt wurde ließe sich dies erklären, jedoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich gegenüber der Oxidation ohne Zusatz von nBu₄NCl beschleunigt, was auf eine Katalyse schließen ließe. Dies konnte jedoch im Laufe dieser Arbeit nicht endgültig geklärt werden.

Mittels Evans-Methode kann aus NMR-Spektroskopischen Daten die molare Suszeptibilität χ_{mol} (Formel 15) und damit das magnetische Moment μ_{eff} (Formel 16), sowie der Gesamtspin S (Formel 17) abgeschätzt werden.

$$\chi_{mol} = \frac{3\Delta f V}{4\pi f n} \quad 15$$

Δf stellt die Differenz der Verschiebung in Hertz, V das Volumen in mL, f die Spektrometerfrequenz in Hertz und n die Stoffmenge in Mol dar.

$$\mu_{eff} = 2.82\sqrt{\chi_{mol} T} \quad 16$$

μ_{eff} ist das magnetische Moment, angegeben als vielfaches des Bohrschen Magnetons und T die Temperatur in Kelvin.

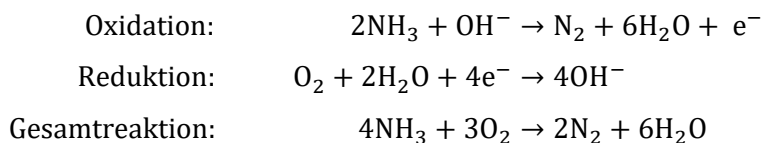
$$\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)} \quad 17$$

Für Elektronen kann μ_{eff} außerdem als Funktion des Elektronenspins S dargestellt werden. g ist der Landé-Faktor für den Spin des Elektrons und damit gilt $g \approx 2$.

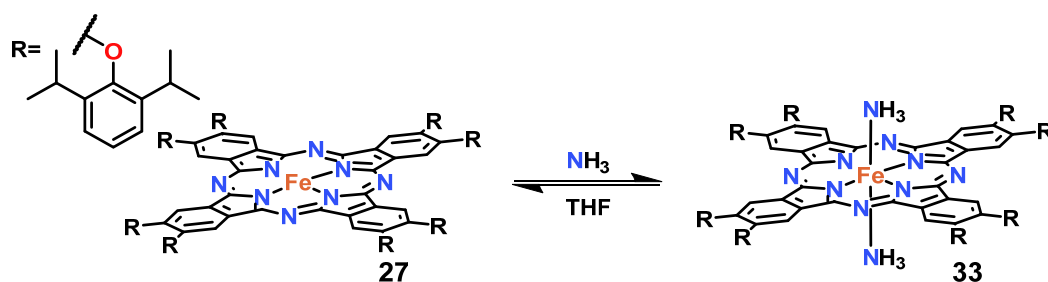
Somit ließ sich bei bekannter Konzentration und Verschiebung der Gesamtspin abschätzen. Im Falle der Reaktion von **27** mit $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ konnte ein Gesamtspin von $S = 1.67$, resultierend aus $\mu_{eff} = 4.22 \mu_B$ erhalten werden. Dies spricht für eine $S = 3/2$ Spezies, die sich bei der Reaktion ausbildet.

4.5.4 Reaktion von **27** mit Ammoniak

Als Energieträger werden bei Brennstoffzellen vermehrt Stoffe eingesetzt, welche sich leichter lagern oder herstellen lassen und einfacher in der Handhabung sind, wie zum Beispiel Alkohole, Hydrazin oder Ammoniak. Ammoniak hat, wie Hydrazin, den Vorteil, dass die Reaktionsprodukte der Oxidation mit Sauerstoff Wasser und Stickstoff sind.



Aus diesem Grund sollte die Umsetzung mit gasförmigem Ammoniak untersucht werden, welche den Diammin-Eisen-Phthalocyaninkomplex (**33**) (Schema 31) in quantitativer Ausbeute lieferte, wie dem ^1H -NMR-Spektrum entnommen werden konnte.



Schema 31: Darstellung von **33**.

Die Amminliganden konnten durch Erhitzen auf ≥ 80 °C abgespalten werden und so **27** wieder zurückgewonnen werden. Dies konnte mittels Thermogravimetrischer Analyse durch eine Verringerung der Masse um 1.3 bis 1.7 % ab einer Temperatur von ≥ 80 °C bestätigt werden.

Die Diamminverbindung (**33**) zeigte sich ebenso wie die Dipyridinverbindung oder **26** in Lösung oxidationsstabil und selbst unter hohem O_2 -Druck keine Veränderung im ^1H -NMR-Spektrum.

Es ist also davon auszugehen, dass **33** selbst unter hohem Sauerstoffdruck oxidationsstabil ist. Den UV-VIS-Spektren von **33** können Absorptionsbanden bei 657 und 344 nm in Toluol und 660 und 338 nm in THF entnommen werden, während die Q-Bande in *n*-Hexan in zwei Banden ähnlicher Intensität bei 657 und 685 nm aufspaltet. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt sich ein charakteristisches Singulett mit dem Integral von sechs Protonen im Bereich von -10 ppm für die Amminliganden (siehe Abbildung 40).

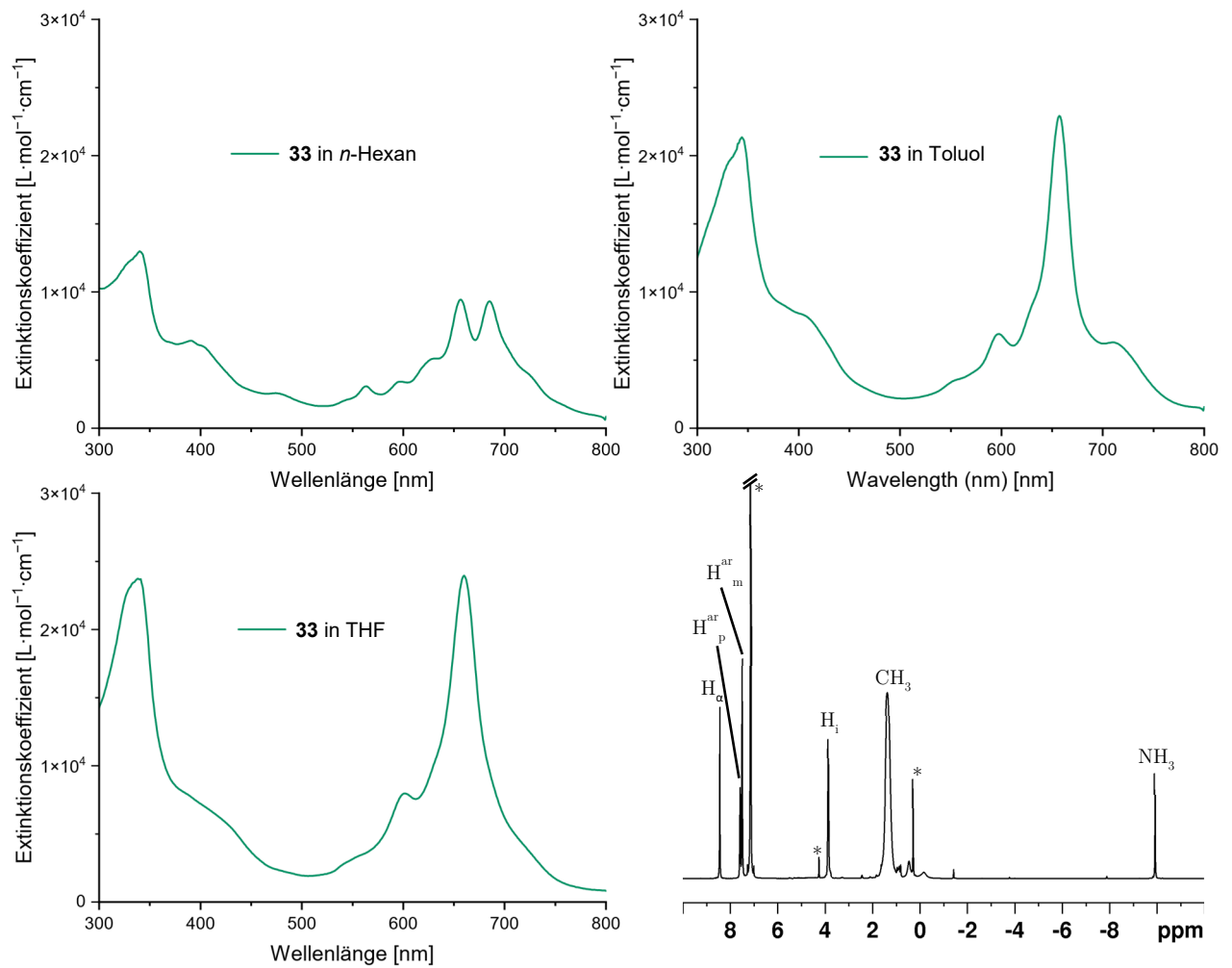


Abbildung 40: UV-VIS-Spektren von **33** in *n*-Hexan [ci576b] (oben links), Toluol [ci576c] (oben rechts) und THF [ci576d] (unten links) und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz) in Benzol- d_6 [ci413a/60010].

4.5.5 Reaktion von **27** mit Sauerstoffquellen

Aufgrund des Interesses bezüglich der ORR wurde die Reaktivität verschiedener Sauerstoffquellen mit **27** getestet.

Durch Versetzen einer Lösung von **27** in Benzol mit Eisessig bildete sich der Acetatkomplex $\text{FePc}^{\text{OAr}}(\text{OAc})_2$ (**34**) aus, der in Form nadelförmiger Kristalle isoliert werden konnte und so mittels Röntgenstrukturanalyse analysiert werden konnte (siehe Abbildung 41).

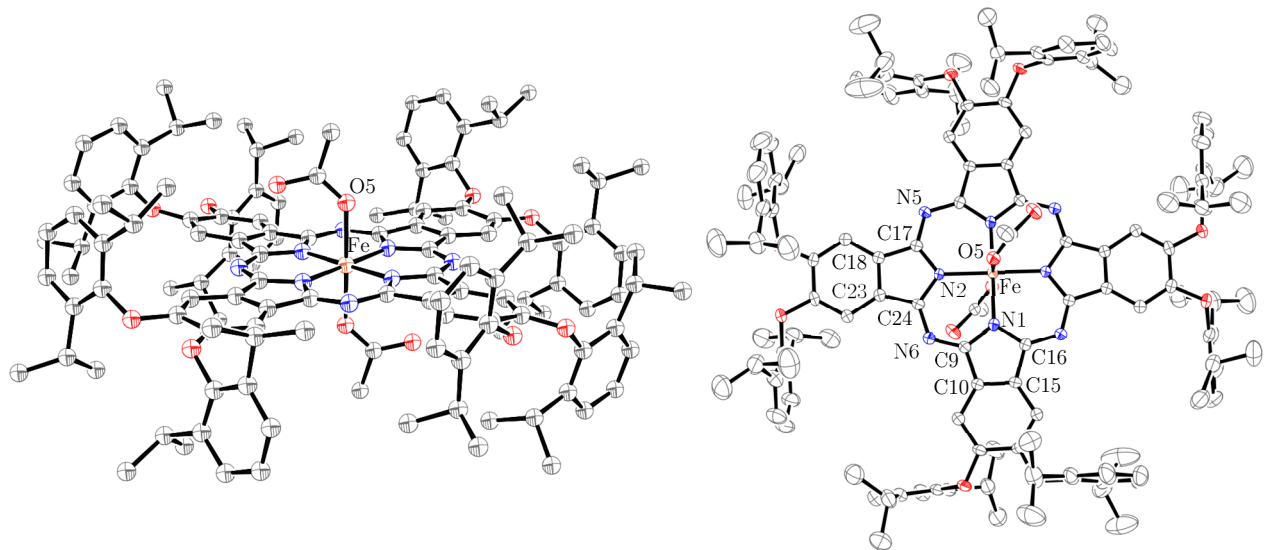


Abbildung 41: Seitenansicht (links) und Ansicht von oben (rechts) der Kristallstruktur von **34** [en-ci8]. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet und die Fehlorderungen der Isopropylgruppe entfernt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. Folgende Symmetrieoperationen wurden angewandt um äquivalente Atome zu generieren: $^1 -X+1, -Y+1, -Z+1$.

Hierbei zeigte sich, dass das Acetat anion zum einen eine Bindung mit dem Eisen-Phthalocyanin-Komplex eingeht und zum anderen über eine Wasserstoffbrücke an das Acetat eines anderen Eisen-Phthalocyanin-Komplex koordiniert (siehe Abbildung 42).

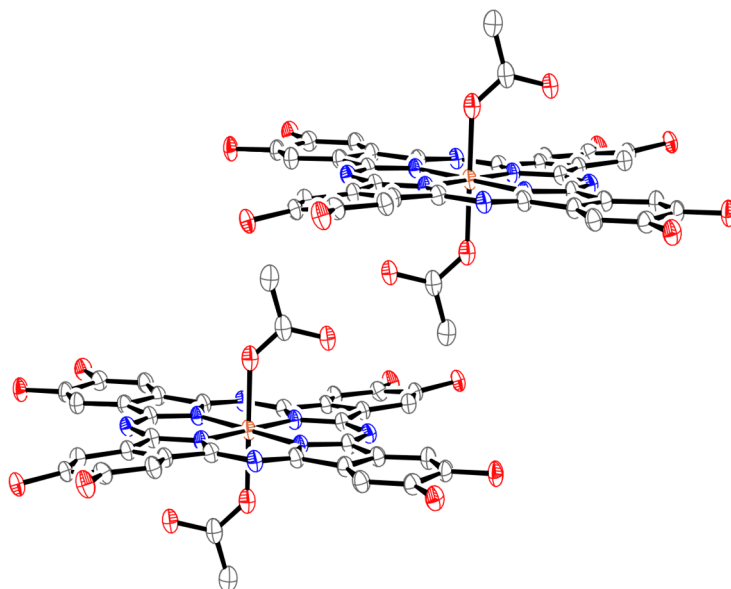


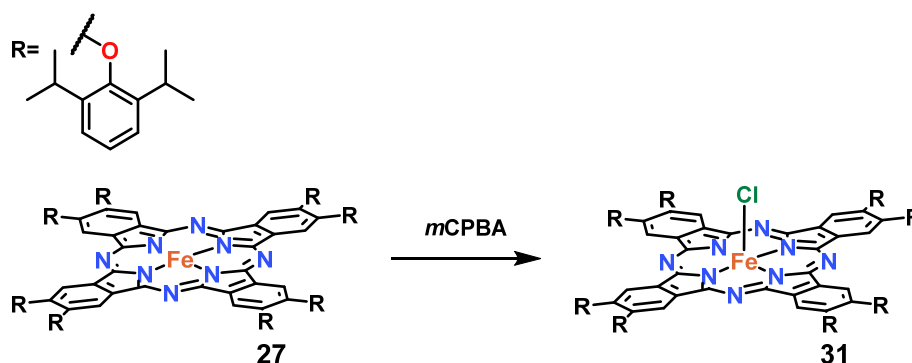
Abbildung 42: Ausschnitt aus dem Kristallgitter von **34** [en-ci8] und Darstellung der Ausrichtung zwischen den Molekülen. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet und die Arylgruppen entfernt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Anhand der Bindungslängen und -winkel aus Tabelle 6 zeigt sich, dass das Sauerstoffatom nahezu orthogonal zum Phthalocyaningerüst steht ($\text{N1-Fe-O5} = 88.57(9)^\circ$). Derweil zeigen die Bindungslängen und -winkel des Phthalocyaningerüsts keine Verzerrung, sondern die zu erwartenden Größen auf.

Tabelle 6 Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von **34** [en-ci8].

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Fe–O5	2.065(2)	O5 ¹ –Fe–O5	180.0
Fe–N1	1.938(2)	N1–Fe–O5	88.57(9)
Fe–N2	1.937(2)	N1 ¹ –Fe–O5	91.43(9)
N1–C9	1.372(3)	N1 ¹ –Fe–N1	180.0
N1–C16	1.374(4)	N2–Fe–N2 ¹	180.0
N2–C17	1.370(4)	N2–Fe–O5	91.65(9)
N5–C16	1.328(4)	N2–Fe–O5 ¹	88.35(9)
N5–C17	1.327(4)	N2–Fe–N1	89.97(9)
N6–C9	1.331(4)	N2–Fe–N1 ¹	90.03(9)
		C9–N1–Fe	126.07(18)
		C9–N1–C16	107.7(2)
		N1–C9–C10	109.5(2)
		C24–N6–C9	121.5(2)
		N6–C9–N1	128.0(3)

Mit mCPBA reagierte **27** zügig und einheitlich im NMR-Versuch zu **31** (Schema 32). Interessant ist hierbei die bevorzugte Reaktion mit Chlor im Gegensatz zur Oxidation mit Sauerstoff, welche bei einer Reaktion mit einer Persäure zu erwarten gewesen wäre.



Schema 32: Chlorierung von **27** mit mCPBA.

Mittels Evans-Methode wurde ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 4.20 \mu_{\text{B}}$ erhalten, was zu einem Gesamtspin von $S = 1.66$ führte. Dies bestätigte den erwarteten Eisen(III)-Komplex mit $S = 3/2$.

Die Reaktion zu **31** durch Zugabe von mCPBA ist insofern ungewöhnlich, da **27** nicht mit Chlorbenzol/*o*-Dichlorbenzol reagierte. Im Fall von CDCl_3 oder CFCl_3 kann eine Chlorierung aufgrund der Anwesenheit von HCl durch die Zersetzung in Gegenwart von Sauerstoff oder Licht erklärt werden.^[230] mCPBA enthält als Verunreinigung lediglich *meta*-Chlorbenzoesäure und Wasser, was darauf schließen lässt, dass die Chlorierung durch eine Chlorabstraktion von mCPBA oder *meta*-Chlorbenzoesäure zustande kommt. Dies konnte im Laufe dieser Arbeit nicht vollständig aufgeklärt werden stellt aber eine Interessante Aufgabenstellung weiterer Arbeiten dar.

Mit *tert*-Butylhydroperoxid konnte eine sofortige Reaktion im NMR-Versuch beobachtet werden, welche jedoch, wie im Bereich 18 bis 15 ppm zu erkennen ist, nicht einheitlich ablief (Abbildung 43 links). In diesem ppm Bereich ist wegen der Nähe zum paramagnetischen Zentrum und der damit einhergehenden stärkeren paramagnetischen Verschiebung, H_α zu verorten, welches ein einfaches verbreitertes Signal liefern sollte. Die Anwesenheit mehrerer Signale ließ daher auf ein Produktgemisch schließen, weshalb *t*-BuOOH als Reagenz ausgeschlossen wurde.

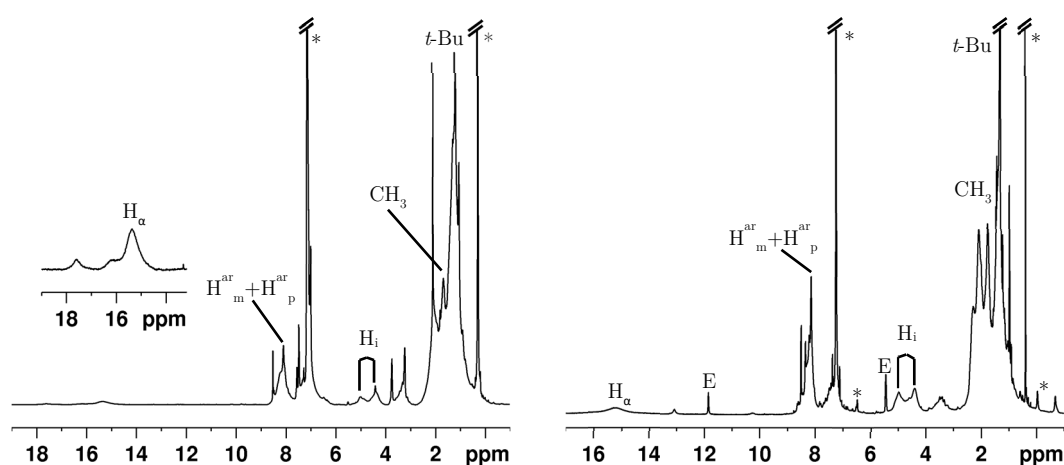
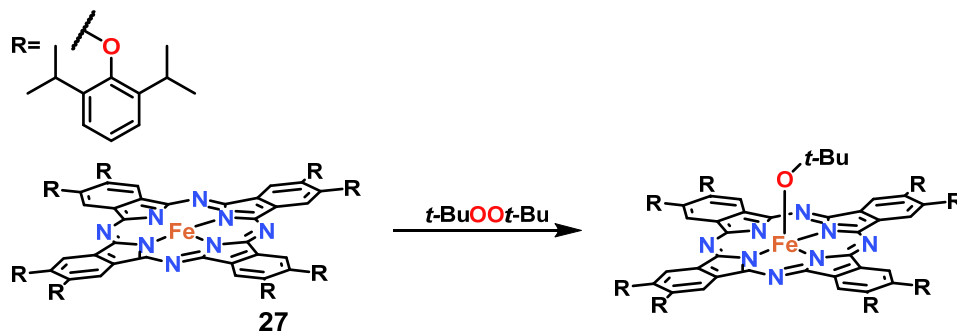


Abbildung 43: ^1H -NMR-Spektren (600 MHz) der Reaktionen von **27** mit *t*-BuOOH [ci480b] (links) und *t*-BuOO*t*-Bu [ci544b/60040] (rechts).

Wasserstoffperoxid reagierte zügig mit **27**, die Reaktionsmischung entfärbte sich jedoch nach kurzer Zeit, was auf eine Zersetzung des Phthalocyaningerüsts schließen ließ, da die Farbigekeit durch das delokalisierte π -Elektronensystem zustande kommt. Di-*tert*-butylperoxid reagierte zügig, jedoch ließen sich auch hier keine Kristalle gewinnen um die Struktur sicher aufzuklären. Dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte jedoch eine asymmetrische Struktur entnommen werden. Die beiden verbreiterten Signale bei 4.33 und 4.90 ppm konnten H_i , die zusammenfallenden Signale bei 8.07 ppm den aromatischen Wasserstoffatomen der Arylgruppe $\text{H}^{\text{ar}}_{\text{m}}$ und $\text{H}^{\text{ar}}_{\text{p}}$ und das breite Signal bei 15.12 ppm H_α zugeordnet werden (siehe rechtes Spektrum in Abbildung 43). Das intensive Signal bei 1.25 ppm ist typisch für eine *tert*-Butylgruppe, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass sich ein *tert*-Butoxy-Eisen-Phthalocyaninkomplex bildet (siehe Schema 33).



Schema 33: Postulierte Bildung von $27\text{O}t\text{-Bu}$ durch Reaktion mit Di-*tert*-butylperoxid.

Das Einleiten von Sauerstoff in Lösungen von **27** in Toluol, Benzol und Tetrahydrofuran lieferte je nach Reaktionszeit saubere Spektren, welche durch Überschichten einer Methanol- oder Wasserphase mit der Reaktionsmischung kleine schwarze quadratische Kristalle bildete. Kristalle konnten ebenfalls durch Eintrocknen einer Lösung des Reaktionsproduktes in *n*-Heptan erhalten werden. Mittels Röntgenstrukturaufklärung konnte so der Hinweis für einen Eisenphthalocyanin-Oxo- oder Hydroxokomplex $\text{FePc}^{\text{OAr}}\text{OH}$ (**35**) geliefert werden (Abbildung 44).

Das Wasserstoffatom der Hydroxygruppe konnte hierbei aufgrund der schlechten Qualität der Beugungsdaten nicht lokalisiert werden. Darüber hinaus führt die kubische Symmetrie dazu, dass das Wasserstoffatom vierfach fehlgeordnet ist, was zu einer sehr geringen Elektronendichte und folglich zu zusätzlichen Schwierigkeiten bei der Lokalisierung dieses Atoms führt. Anhand des O1–Fe1–N1-Winkels von 106.8° lässt sich die Verzerrung des Phthalocyaningerüsts veranschaulichen. Das Eisenatom befindet sich dabei oberhalb der von den Stickstoffatomen aufgespannten Ebene und das Phthalocyaningerüst beugt sich gegenüber der Sauerstoff-Eisen-Achse nach unten.

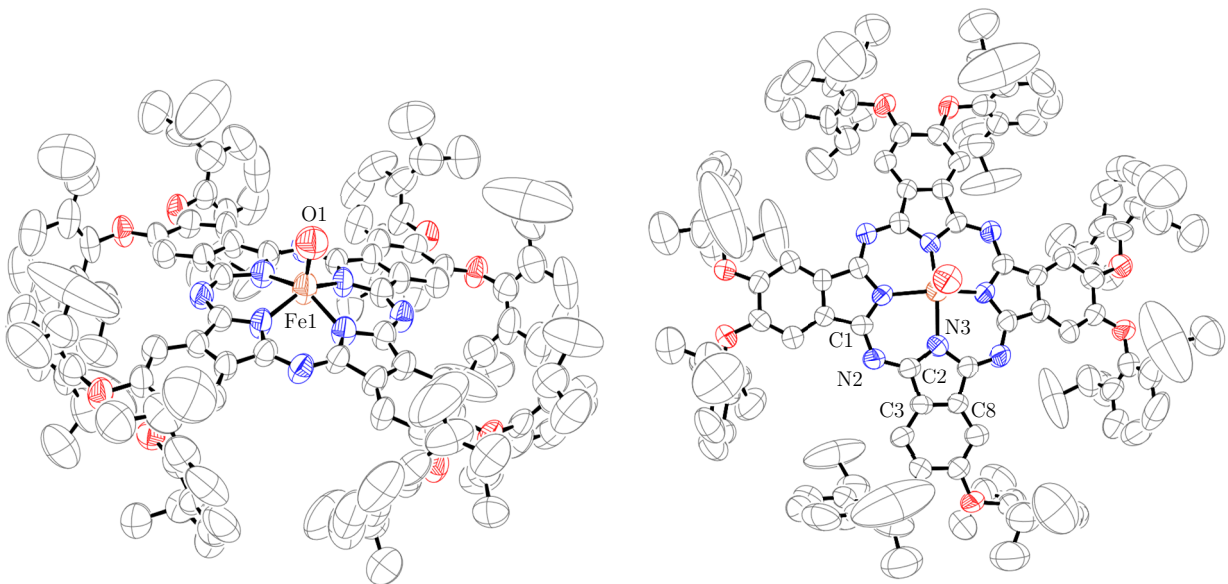


Abbildung 44: Kristallstruktur von **35** [en_me8]. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %. Folgende Symmetrieeoperationen wurden angewandt um äquivalente Atome zu generieren: ¹ $3/2-X, 3/2-Y, +Z$; ² $+Y, 3/2-X, +Z$; ³ $3/2-Y, +X, +Z$.

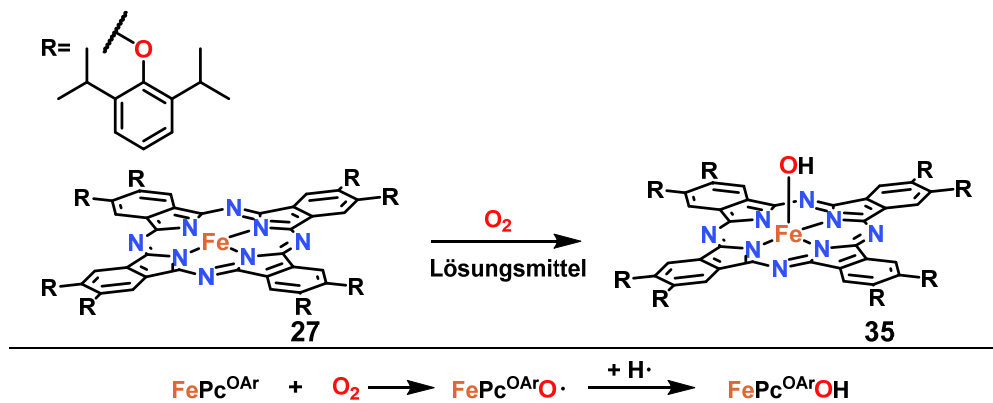
Die Winkel zwischen Stickstoff und Eisenatom weichen ebenfalls von denen der planaren Struktur ab. N1¹–Fe1–N1 sollte bei planarer Geometrie einen Winkel von 180° aufweisen, liegt hier aber mit $146.3(5)^\circ$ vor, genauso wie N1²–Fe1–N1 im 90° Winkel anstatt im $85.18(14)^\circ$ Winkel vorliegen sollte. Bindungslängen und Winkel innerhalb des Phthalocyaningerüsts sind nur leicht verzerrt gegenüber derer der planaren Strukturen.

Tabelle 7 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **35** [en_me8].

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [°]
Fe1-N1	2.009(8)	O1-Fe1-N1	106.8(2)
Fe1-O1	1.873(15)	N1 ¹ -Fe1-N1	146.3(5)
N1-C1	1.375(11)	N1 ² -Fe1-N1	85.18(14)
N2-C1	1.315(11)	C1-N1-Fe1	127.8(7)
N2-C2	1.348(11)	C2 ³ -N1-Fe1	125.4(7)
		N2-C1-N1	126.4(9)
		C1-N2-C2	121.6(8)
		N1 ² -C2-C3	111.0(9)
		C2 ³ -N1-C1	106.0(8)

Die Fe1-O1-Bindungslänge liegt mit 2.009(8) Å etwas über vergleichbaren Werten^[231-235] und ist zu größer als Literatur bekannte Fe–O₂-Spezies^[236-237] (1.84 bis 1.864 Å) oder eine Eisen-Sauerstoff-Doppelbindung, was gegen eine Eisen(IV)-Verbindung und für eine Eisen(III)-Hydroxo- (Fe-OH) oder Oxidospezies (Fe-O·) spricht.

Mittels Evans-Methode konnte das magnetische Moment von **27**, sowie von **35** abgeschätzt werden. Es wurde dabei für **27** $\mu_{\text{eff}} = 3.28$ und $S = 1.22$, sowie für **35** $\mu_{\text{eff}} = 4.04$ und $S = 1.58$ erhalten, was für den Übergang von einem $S = 1$ System auf ein $S = 3/2$ System spricht. Der Magnetismus und die stark verbreiterten paramagnetischen Spektren lassen darauf schließen, dass es sich um einen Hydroxokomplex handelt (siehe Schema 34).

Schema 34: Reaktion von **27** mit O_{2(g)} mit postuliertem Übergangszustand.

Dies wurde ebenfalls durch DFT-Rechnungen im Arbeitskreis an FePc^{OMe} gestützt, mit Hilfe derer eine Eisen(III)oxidospezies als Intermediat identifiziert wurde. Die Spindichte im energetisch niedrigsten Zustand liegt hauptsächlich am Sauerstoff (Abbildung 45).

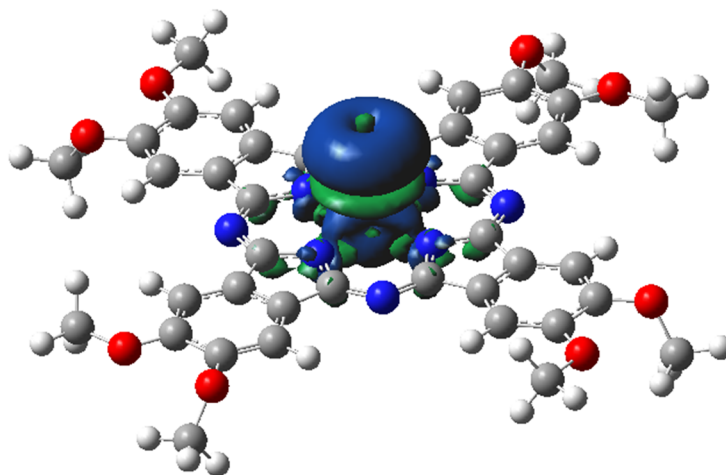


Abbildung 45: Spindichteverteilung für $\text{FePc}^{\text{OMe}}-\text{O}$ mit $S=1$ ($\text{Fe}^{3+}/\text{Pc}^{2-}/\text{O}^{\cdot-}$) (UB3LYP/6311-G(d)).

Zur Verifizierung der postulierten Wasserstoffabstraktion wurde eine Lösung aus 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) in Toluol als Referenz im EPR analysiert und anschließend **27** an der Luft hinzugefügt (siehe Abbildung 46).

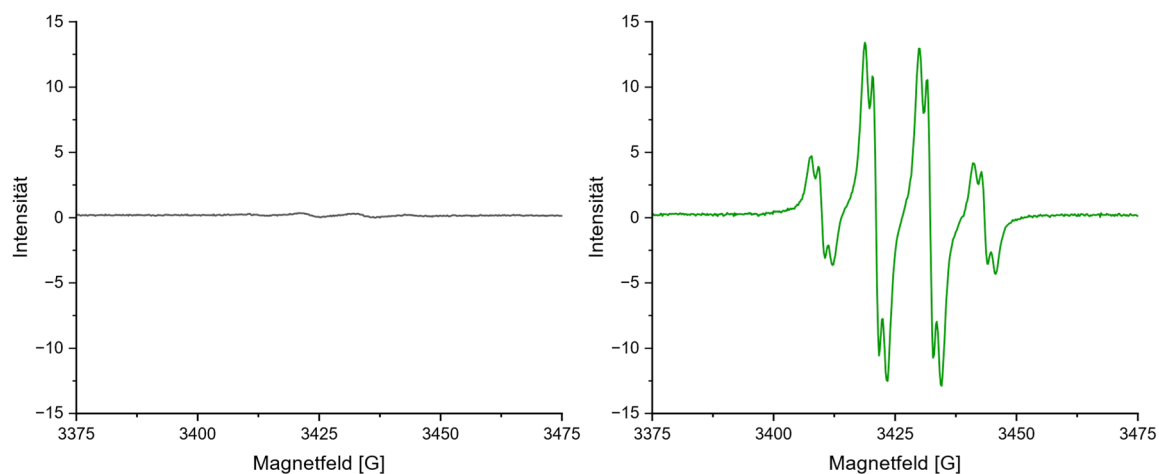


Abbildung 46: EPR-Spektren von BHT in Toluol vor (links) und nach Zugabe von **27** in Gegenwart von Sauerstoff (rechts) [ci452].

Anhand der EPR-Spektren ließ sich klar erkennen, dass sich nach Zugabe von **27** das charakteristische Spektrum des Radikals von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol deutlich intensiver ausbildet, was auf die Abstraktion des Wasserstoffradikals hindeutet. Die Signale im Spektrum von BHT in Toluol ließen sich auf eine geringe anfängliche Konzentration des BHT-Radikals zurückführen. Nach Zugabe von **27** und dessen Oxidation in Toluol stieg die Intensität dieser Signale jedoch um circa Faktor sechzig, von ~ 0.2 auf ~ 12 an.

Des Weiteren fand die Reaktion in Lösungsmitteln, die eine niedrigere C–H-Bindungsenergie^[238-241] aufweisen, wie zum Beispiel THF, um den Faktor vier schneller statt, als in Benzol oder Toluol, wie in den folgenden UV-VIS-Experimenten gezeigt werden konnte.

Eine Lösung von **27** im jeweiligen Lösungsmittel wurde in einer Schutzgasküvette vorgelegt und nach Aufnehmen des Startspektrums wurde die Küvette geöffnet und mithilfe einer Spritze 20 ml reiner Sauerstoff in die Lösung geleitet. Anschließend wurde die Küvette erneut verschlossen und in zeitlichen Abständen ein weiteres UV-VIS-Spektrum gemessen (siehe Abbildung 47).

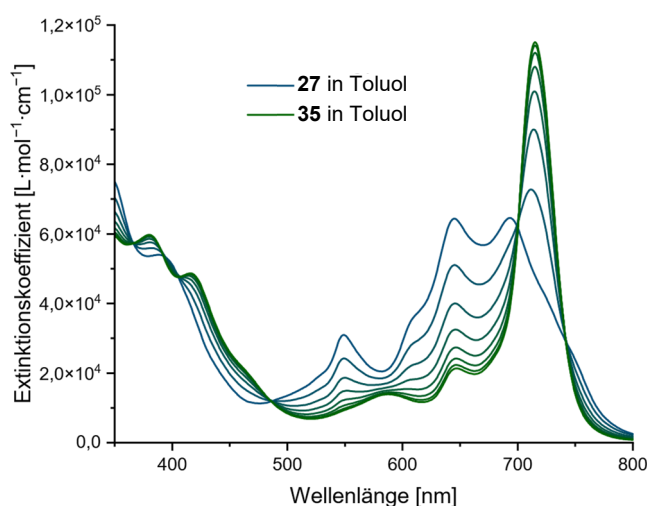


Abbildung 47: UV-VIS-Spektren der Oxidation von **27** zu **35** in Toluol [ci389] in Abständen von 200 min.

Es zeigte sich eine Abnahme der Eduktsignale bei 550 bis 551 nm, 647 bis 648 nm und 693 bis 694 nm und eine Bildung eines intensiven Signals bei 711 bis 716 nm je nach Lösungsmittel. Die isobestischen Punkte lassen darauf schließen, dass es sich bei der Oxidationsreaktion um eine Elementarreaktion handelt und nicht um eine Reaktion über ein Zwischenprodukt.^[242-243]

Die Absorption an den Maxima von Edukt- und Produktspektrum wurden gegen die Messzeit aufgetragen und auf 1 normalisiert um die Geschwindigkeit der Reaktionen bei verschiedenen Gegebenheiten vergleichen zu können (siehe Abbildung 48 rechts).

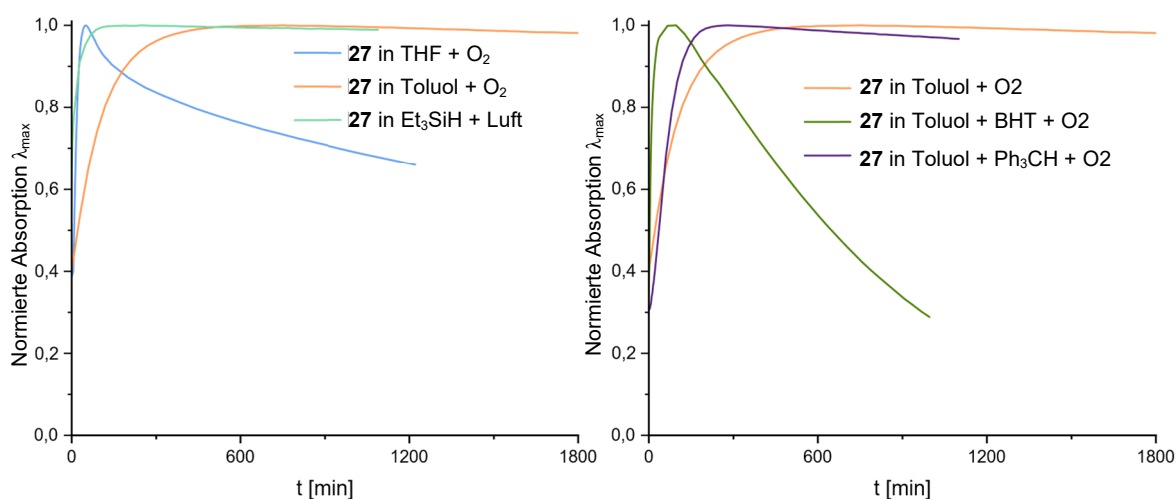


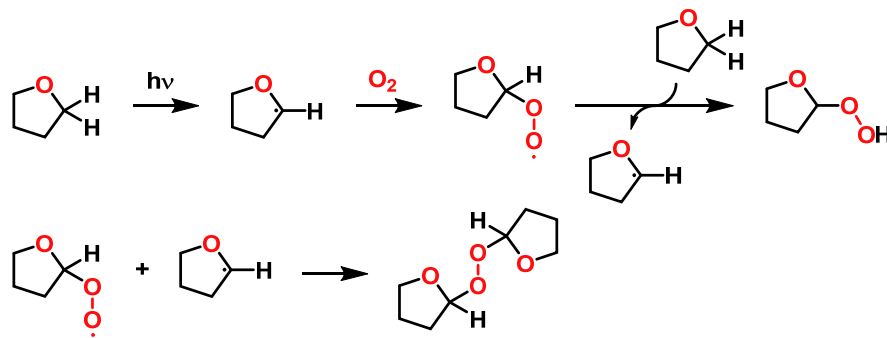
Abbildung 48: Kinetik der Oxidation von **27** mit O₂ und anschließender Zersetzung in verschiedenen Lösungsmitteln (links) [ci392, ci468 und ci539] und in Toluol bei Zugabe verschiedener HAT-Reagenzien [ci474, ci460 und ci390] (rechts).

Auf dieselbe Art wurde **27** mit Sauerstoff in Gegenwart von HAT Reagenzien, namentlich Triphenylmethan und BHT, versehen und die Geschwindigkeiten verglichen (siehe Abbildung 48 links).

Dabei zeigte sich, dass die Zugabe der HAT-Reagenzien die Reaktion circa um den Faktor acht beschleunigen konnte, jedoch nahm in gleichem Maße die Zersetzung des Reaktionsproduktes zu und die Lösung färbte sich langsam braun und entfärbte sich schließlich vollständig. Dies ließ sich in höherer Konzentration auch bei unterschiedlichen Lösungsmitteln beobachten. So reagierte **27** in THF deutlich

schneller als in Benzol oder Toluol, zersetzte sich aber auch, wie bereits erwähnt, schneller. Dies lässt sich mit der Bildung von Peroxid- oder Hydroperoxidverbindungen bei der Reaktion von aktiviertem Sauerstoff in Gegenwart von THF erklären.

Tetrahydrofuran kann als zyklischer Ether in Gegenwart von Sauerstoff und einem Radikalstarter nach dem folgenden, in Schema 35 dargestellten Mechanismus zu den erwähnten Peroxoverbindungen reagieren und anschließend den Komplex angreifen und zu dessen Zersetzung führen.^[244] Das stärkere Oxidationspotenzial der Peroxid- beziehungsweise Hydroperoxidverbindungen erklärt außerdem die höhere Reaktivität in Gegenwart von Sauerstoff in THF.



Schema 35: Radikalmechanismus der Bildung von THF-Hydroperoxiden und Peroxiden unter Einfluss von Licht.^[244]

In Toluol und Triethylsilan konnten durch Anlegen eines Sauerstoffüberdrucks NMR-Spektren von **35** erhalten werden. Dabei zeigte sich, dass sich die beiden NMR-Spektren im Bereich um 10 ppm unterschieden, da in diesem Bereich ein verbreitertes Protonsignal vorkam, wenn die Verbindung in Triethylsilan dargestellt wurde. Fand Toluol als Lösungsmittel Verwendung, so blieb dieses Signal aus (Abbildung 49).

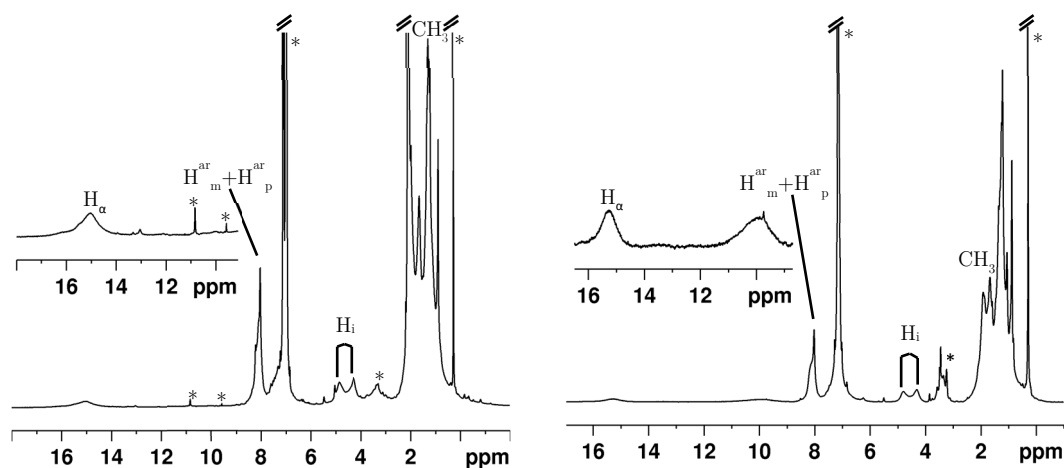


Abbildung 49: ^1H -NMR-Spektren (600 MHz) von **35** aus Toluol in Toluol- d_8 ci556b/60010 (links) und Triethylsilan in Benzol- d_6 [ci536a] (rechts).

Das Signal bei 11 ppm konnte nur in Gegenwart von Triethylsilan beobachtet werden, weshalb zu vermuten ist, dass es sich hierbei um koordiniertes Triethylsilan handelt. Aufgrund der starken Verbreiterung wurde eine genaue Bestimmung des Integrals erschwert. Ansonsten stimmten beide Spektren überein und wiesen die typische asymmetrische Struktur mit den aufgespaltenen Signalen von H_i bei 4.27 und 4.86 ppm und der Methylgruppen und das verbreiterte paramagnetisch verschobene Signal von H_α bei 15.06 ppm auf.

35 wurde anschließend mittels IR-, EPR- und Massenspektroskopie untersucht. Im Schwingungsspektrum (Abbildung 50) konnte die erwartete OH-Schwingungsbande, welche laut im Arbeitskreis durchgeführten DFT-Rechnungen bei einer Wellenlänge von etwa 3675 cm^{-1} erwartet wird, jedoch nur schwach detektiert werden. Im Bereich um 3000 cm^{-1} liegt die Streckschwingung der aromatischen Wasserstoffatome der Arylsubstituenten, welche charakteristisch für die Verbindung ist.

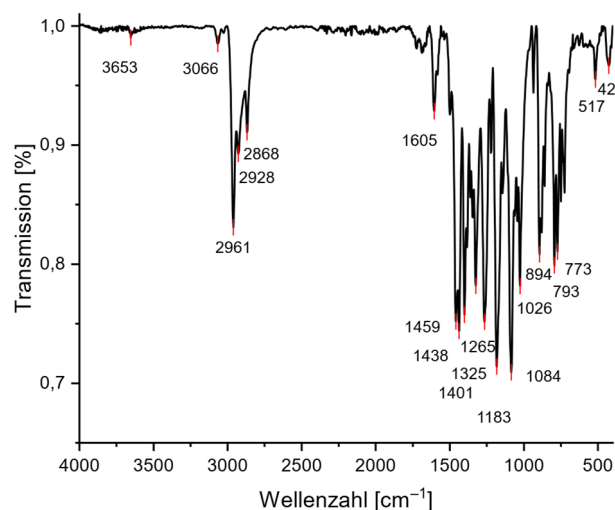
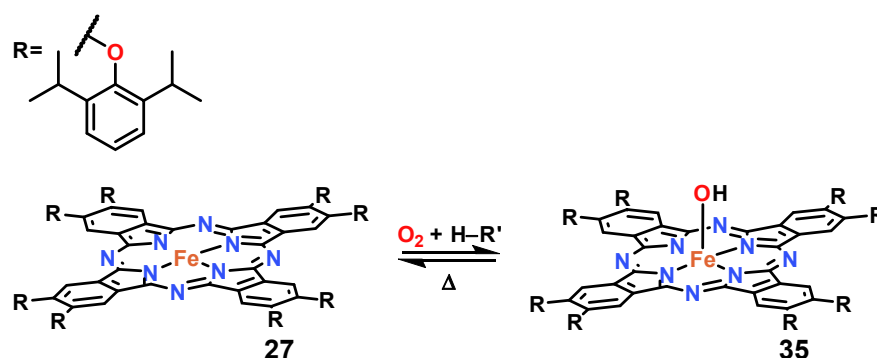


Abbildung 50: IR-Spektrum von **35** im Festkörper an einem ATR-IR [ci556].

Das MALDI-Massenspektrum in einer DCTB-Matrix zeigt einen Molekülpeak bei $m/z=1995.0507$, was mit **35** übereinstimmt. Weitere Peaks mit höheren m/z , wie zum Beispiel $m/z=2011.0481$ sind ebenso vorhanden, welche für eine $\text{FePc}^{\text{OAr}}\text{OOH}$ Spezies sprechen würden. Diese könnte aber durchaus während der Ionisation bei der Aufnahme der Massenspektren entstanden sein, wobei MALDI eine der sanftesten Methoden der Ionisation in der Massenspektroskopie darstellt.

Bei Temperaturen $\geq 100\text{ °C}$ zeigte sich im NMR-Experiment eine langsame Rückbildung zu **27** (Schema 36), bei Raumtemperatur war **35** jedoch stabil.



Schema 36: Reversibilität der Oxidation von **27** mit O_2 .

Durch diese Labilität bei höheren Temperaturen stellt **35** eine äußerst interessante Verbindung besonders in Verbindung mit der ORR und der katalytischen Oxidation dar. So könnte in Anwesenheit von Sauerstoff bei höherer Temperatur Sauerstoff über **35** aktiviert und auf ein beliebiges Substrat übertragen werden.

4.5.6 Untersuchung des Reaktionsmechanismus der Bildung von **35**

Für den Schritt des Wasserstofftransfers in der Bildung von **35** kann in einfachen Experimenten verifiziert werden, ob es sich dabei um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt handelt. So wurden erstens zwei Ansätze gleicher Konzentration vorbereitet, einmal in Toluol und in Toluol-d8, wobei das Lösungsmittel vorher in einem NMR-Druckröhrchen dreimal mit fünf Bar reinem Sauerstoff gesättigt wurde, indem Sauerstoffüberdruck angelegt und das Röhrchen anschließend geschüttelt wurde. Beide Ansätze wurden in gleichen zeitlichen Abständen via UV-VIS untersucht und die Spektren aufgezeichnet. Durch Übereinanderlegen der Spektren kann die zeitliche Veränderung sowie das Absorptionsmaximum des Produkts erhalten werden. Das Auftragen der auf 1 normierten Absorption bei dieser Wellenlänge gegen die Zeit ergab eine Kinetikkurve (Siehe Abbildung 51 links), anhand deren Verlauf die Reaktionsgeschwindigkeit abgeschätzt werden konnte. Zweitens wurden zwei weitere Ansätze jeweils gleicher Konzentration in Toluol mit BHT und an der Hydroxygruppe deuteriertem BHT (BHT-OD) versetzt und jeweils in einer Schutzgasküvette mit 20 ml Sauerstoff versehen und die Kinetik mithilfe der UV-VIS Spektren beobachtet (Abbildung 51 rechts).

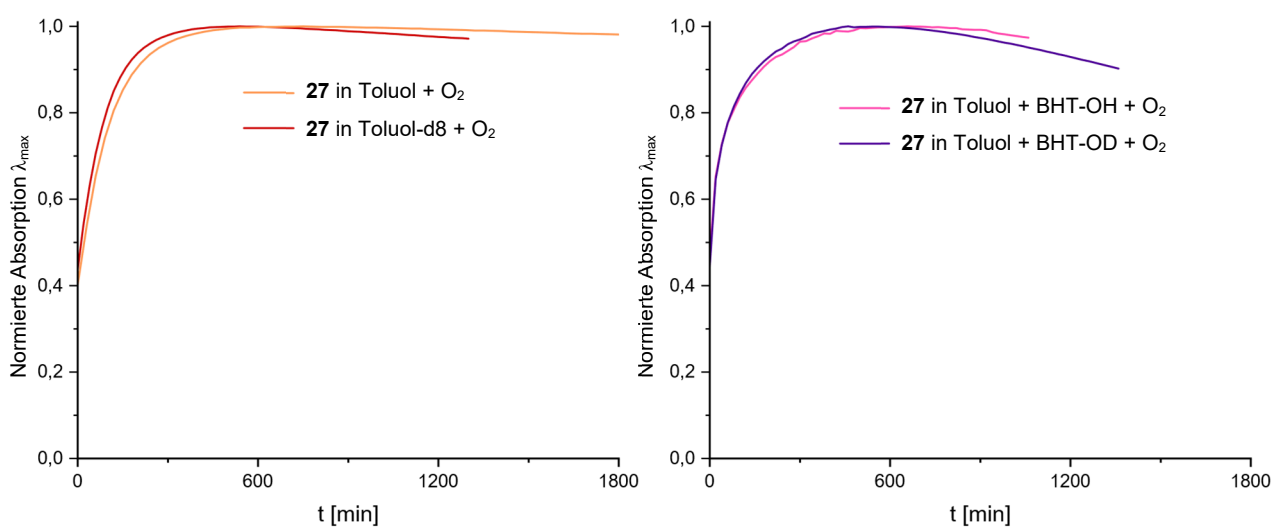
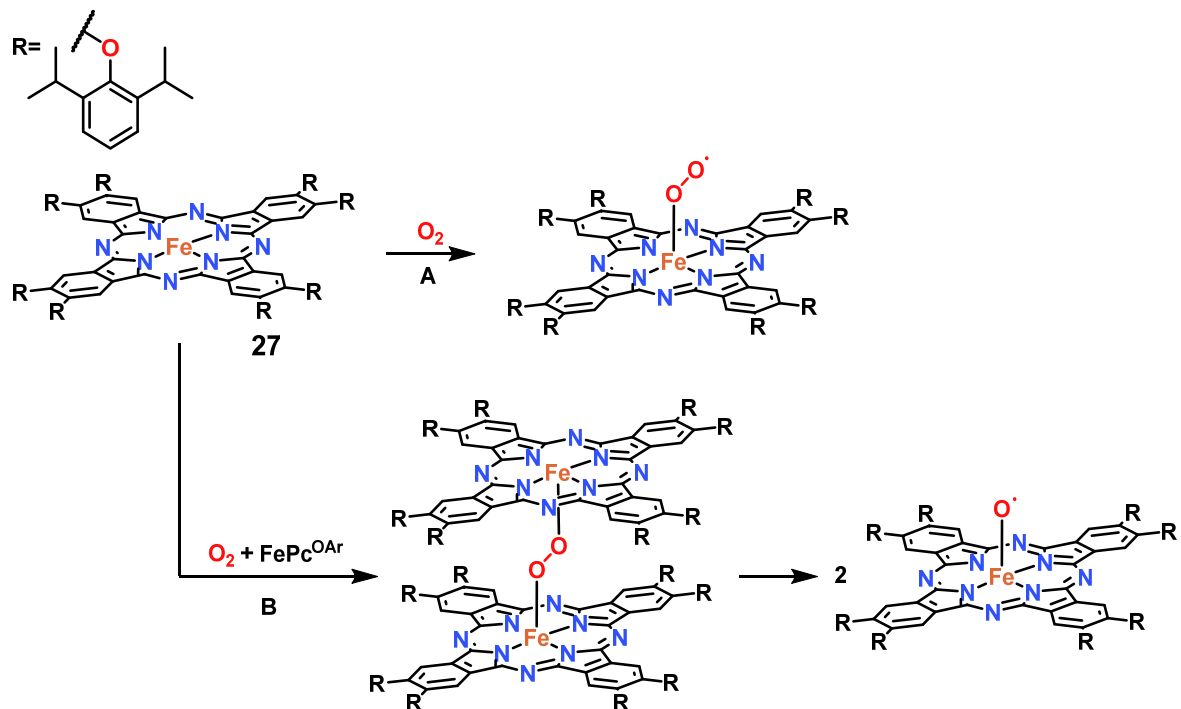


Abbildung 51: Bildungskinetik von **35** über die Oxidation mit O_2 von **27** in Gegenwart von Toluol [ci474] und Toluol-d8 [ci468] (links) und BHT-OH [ci524] und BHT-OD [ci525] (rechts).

In Gegenwart von deuteriertem Lösungsmittel sollten die Reaktionen, insofern es sich bei der Wasserstoffabstraktion um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt handelt, deutlich verlangsamt ablaufen, da infolge der starken Massedifferenz und der damit verbundenen tieferliegenden Nullpunktschwingungsenergie zwischen Wasserstoff und Deuterium der kinetische Isotopeneffekt auftritt.^[245]

Dies konnte in diesem Fall nicht bestätigt werden, da die deuterierte Probe gegenüber der undeuterierten schneller reagierte. Mögliche Fehlerquellen sind Wägungenauigkeiten, da sich die hier verwendeten Mengen im Bereich von 0,1 mg bewegten und sich damit die Konzentration deutlich unterscheiden könnte.

Falls die Oxidation über einen zweikernigen Übergangszustand (siehe Schema 37) verläuft, würde eine Änderung der Konzentration auch die Reaktion beschleunigen, was die Unterschiede erklären könnte. Des Weiteren könnten die Lösungsmittel unterschiedlich mit Sauerstoff gesättigt sein, was ebenfalls zu einer veränderten Reaktionsgeschwindigkeit führen könnte.



Schema 37: Postulierte mögliche Reaktionsmechanismen der Oxidation von **27** mit Sauerstoff.

Gegen Reaktionspfad A spricht, dass das gebildete $\text{FePc}^{\text{OAr}}\text{OO}\cdot$ -Radikal weitere Reaktionsschritte eingehen müsste, bis sich **35** bildet. Dies steht nicht im Einklang mit den aus den UV-VIS Spektren erhaltenen Daten für die Oxidation von **27** mit Sauerstoff, da die Anwesenheit mehrerer isobestischer Punkte für eine Elementarreaktion spricht und die Reaktion dadurch sehr wahrscheinlich nicht über mehrere Reaktionsintermediate abläuft. Bei Reaktionspfad B wird angenommen, dass sich ein äußerst instabiler zweikerniger Übergangszustand ausbildet, der anschließend in zwei $\text{FePc}^{\text{OAr}}\text{O}\cdot$ -Radikale zerfällt, welche dann ein Wasserstoffatom abstrahieren um **35** zu bilden. Die Labilität des Übergangszustandes lässt sich anhand des starken sterischen Einflusses der Arylsubstituenten erklären, deren sperrige Isopropylgruppen die Bildung zweikerniger Komplexe sowie π -stacking stören. Die Verbrückung über ein Sauerstoffatom kann dadurch ausgeschlossen werden, jedoch sollte eine Verbrückung über O_2 aufgrund des größeren Abstandes der Eisenzentren und der damit einhergehenden größeren Entfernung der Isopropylgruppen zueinander in dem Maße möglich sein, dass sich eine derartige kurzlebige Spezies bilden könnte.

Die Rückreaktion von **35** zu **27** durch Erhitzen auf $\geq 100\text{ °C}$ wurde in Gegenwart von 5,5-Dimethyl-1-pyrrolin-N-oxid (DMPO) via EPR-Spektroskopie untersucht. DMPO ist ein bekanntes Reagenz zum Abfangen von Radikalen^[246] und liefert mit OOH- und OH-Radikalen eindeutige Spektren.^[247]

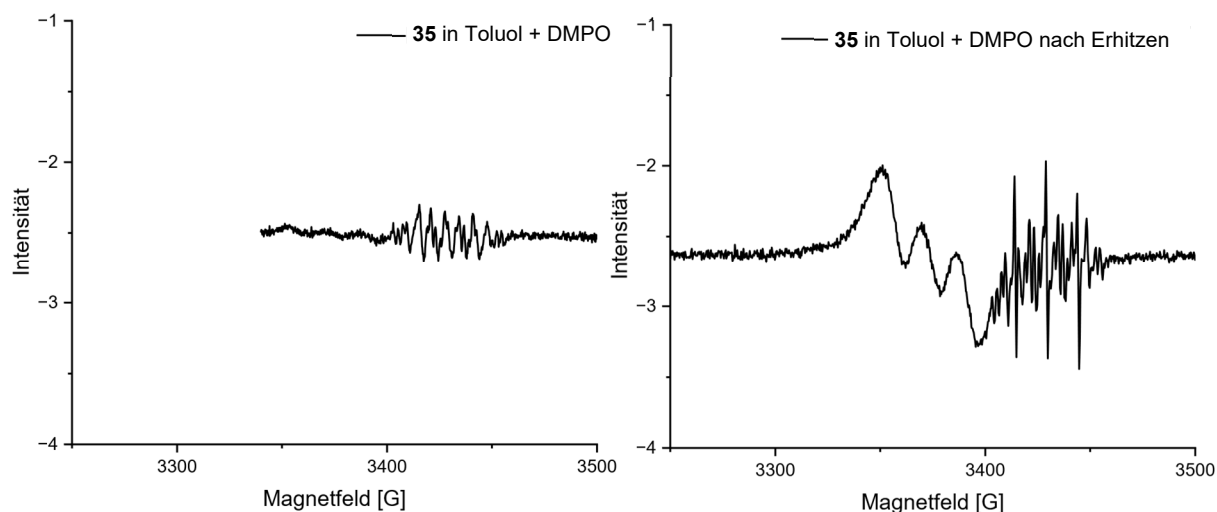


Abbildung 52: EPR-Spektren von **35** in Gegenwart von DMPO vor [ci568b] (links) und nach Erhitzen [ci568c2] (rechts).

Bei der beobachteten Reaktion zeigte sich jedoch ein stark verbreitertes Triplett neben einer Reihe an scharfen Signalen, welche den zu erwartenden Signale ähneln, jedoch nicht identisch sind (siehe Abbildung 52). Das erwartete Muster der DMPO-Radikale bleibt aus und es zeigt sich lediglich ein komplexeres Triplettmuster. Dies lässt darauf schließen, dass **35** nach Abspaltung von OH mit DMPO reagiert und die Kopplung zum Stickstoffkern für die Aufspaltung sorgt und die Verbreiterung der Signale liegt sehr wahrscheinlich an der Wechselwirkung mit dem Eisen-Zentralatom. Nach längerem Erhitzen nimmt die Intensität der scharfen Signale ab und das verbreiterte Triplett verbleibt.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit konnte die Stoffklasse der Lanthanoidborohydride mithilfe von paramagnetischer ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Dabei konnte der Anteil an *Fermi* und *pseudo contact shift* sowohl durch Analyse der Temperaturabhängigkeit der NMR-Verschiebung als auch durch DFT-Rechnungen bestimmt werden. Durch ihre starke Verschiebung und die hohe Auflösung der NMR-Signale, insbesondere der ^{11}B -Signale, stellen die Lanthanoidborohydride eine geeignete Stoffklasse zur Verwendung als Temperatursonde in einem sehr großen Messbereich von mindestens 190 K für die NMR-Spektroskopie dar.

Zur Darstellung heteroleptischer Lanthanoid-Doppeldeckerverbindungen mit Phthalocyanin und Cyclopentadienylliganden wurde eine Vielzahl an Versuchen unternommen, welche schließlich in der Darstellung einer gut löslichen Tripeldeckerverbindung bestehend aus einem Lanthanoid-Doppeldecker und einer Cyclopentadienyl-Zink-Einheit gipfelte.

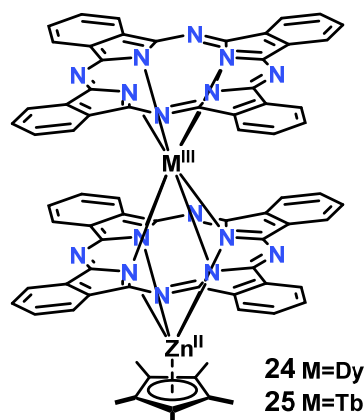
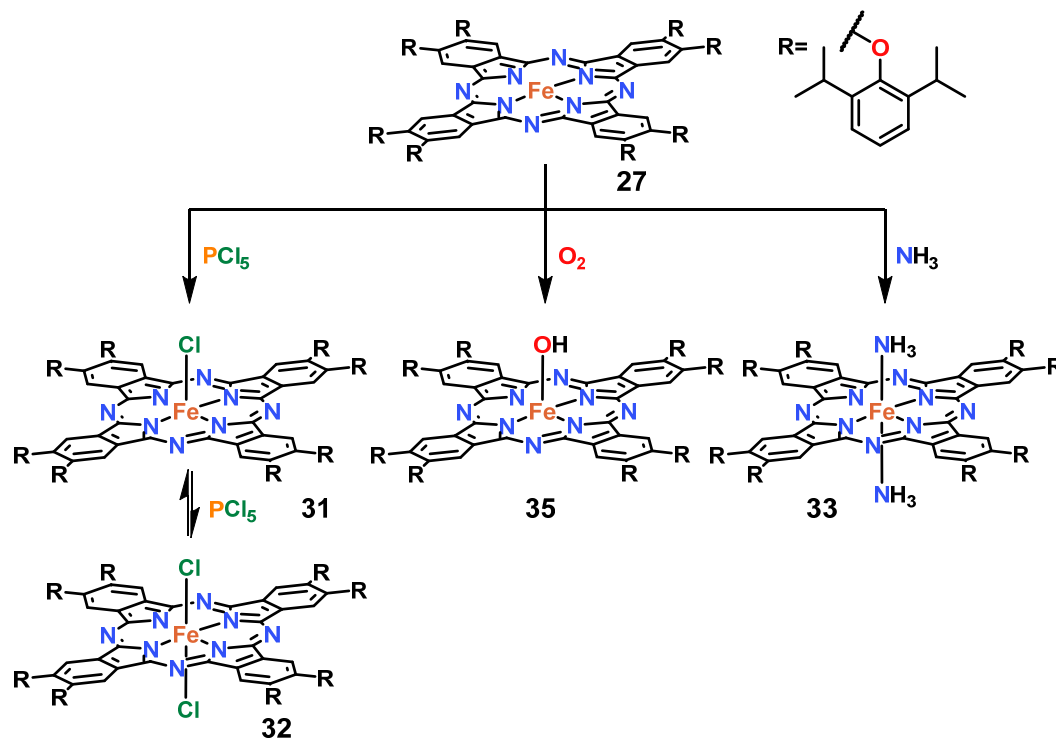


Abbildung 53: Die in einer Reaktion mit Dizinkocen (19) und den Lanthanoid-Doppeldeckerkomplexe 22 und 23 hergestellten heteroleptischen Tripeldeckerverbindungen 24 und 25.

Die Verbindung hebt sich aufgrund ihrer neutralen Ladung und der damit einhergehenden Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Toluol

und Benzol, von bisherigen Einzelmolekülmagneten ab und stellt einen bisher einzigartigen gemischten Doppeldeckerkomplex dar.

Weiterhin wurde der gut lösliche vierfach koordinierte Eisen-Phthalocyaninkomplex **27** synthetisiert, dessen paramagnetische NMR-Verschiebung in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht wurde. Die Verschiebung von H_a lag je nach verwendetem Lösungsmittel im Bereich von 22.92 bis 1.95 ppm, was auf die unterschiedliche Stärke der Koordination der jeweiligen Lösungsmittel zurückzuführen ist. Dabei verschieben die Signale in Richtung hohes Feld, je schwächer das Lösungsmittel koordiniert. Es konnten Kristalle des Addukts von **27** mit THF erhalten werden, welche die beidseitige axiale Koordination von THF bestätigten. Weiterhin zeigte sich, dass **27** im Festkörper luft- und temperaturstabil ist, während die Verbindung in Lösung sehr reaktiv gegenüber Sauerstoff und anderen Reagenzien ist.



Schema 38: Die Reaktivität von **27** mit Chlor- Sauerstoff- und Stickstoffquellen.

Durch Reaktion mit Chlorierungsreagenzien in unterschiedlicher Stöchiometrie konnte sowohl eine einfach (**31**) als auch die zweifach chlorierte Eisen-Phthalocyaninverbindung **32** erhalten werden. Das Eisenzentrum befindet sich bei beiden Komplexen in der Oxidationsstufe +III, während der Ligand zweifach (in **31**) oder einfach (in **32**) negativ geladen ist. Dies führt zu einer stark negativen paramagnetischen Verschiebung des H_α -Atoms, da aufgrund des radikalischen Charakters des Liganden in **32** hohe negative Spindichte vorliegt. Gestützt wird dies von DFT-Rechnungen, welche die experimentell bestimmten Daten bestätigen, sowie mit EPR-Experimenten, mit denen das über den Liganden delokalisierte Elektron nachgewiesen werden konnte. Von großem Interesse ist die hohe Reaktivität gegenüber Chlorquellen, wie zum Beispiel $CDCl_3$, $CFCl_3$, PCl_5 und mCPBA, sowie die Reversibilität der Chlorierung, wobei **32** mit *tert*-Butylisonitril wieder in **26** überführt werden konnte.

Bei der Reaktion mit Ammoniak oder Isonitrilverbindungen entsteht erneut eine axial substituierte diamagnetische Verbindung (**33**), welche sich oxidationsstabil zeigte, bei Temperaturen ≥ 80 °C aber zurück in die Ausgangsverbindung **27** überführt werden konnte.

In Gegenwart von Luftsauerstoff ist die Bildung zweikerniger Komplexe, welche über ein einziges Sauerstoffatom verbrückt sind wegen der sterisch anspruchsvollen Substituenten am Phthalocyaninrückgrat ausgeschlossen. Mittels UV-VIS-Spektroskopie wurde die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation in unterschiedlichen Lösungsmitteln und unter Zugabe diverser Wasserstofftransferreagenzien (HATs) untersucht und dabei die Bildung einer Eisenhydroxospezies (**35**) postuliert. Es konnte eine Kristallstruktur erhalten werden, in welcher das Wasserstoffatom aufgrund der Qualität der Beugungsdaten sowie der kubischen

Symmetrie und der daraus resultierenden Fehlordnung nicht lokalisiert werden konnte.

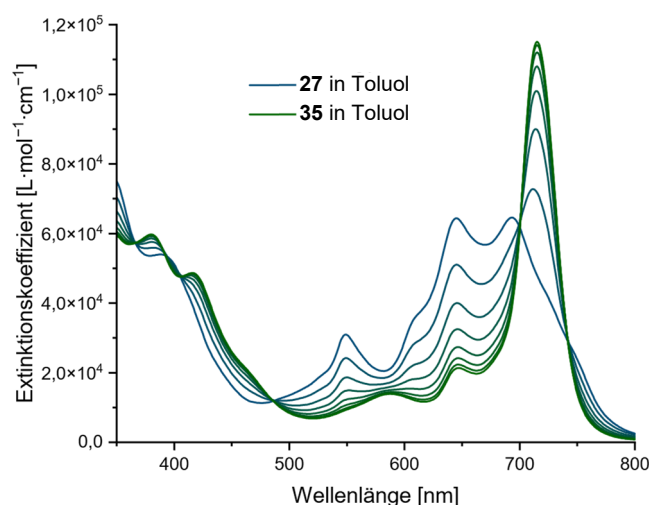


Abbildung 54: In Abbildung 47 dargestellte UV-VIS-Spektren der Oxidation von **27** zu **35** in 200 min Schritten.

Durch die Reaktion von **27** mit Sauerstoff in der Gegenwart von BHT konnte im EPR-Experiment die Bildung des charakteristischen BHT-Radikals nachgewiesen werden, was auf einen HAT-Mechanismus schließen lässt. Dies steht ebenso im Einklang mit der Beobachtung, dass die Oxidation in Lösungsmitteln mit geringerer C–H-Bindungsstärke schneller abläuft.

Die thermische Reversibilität der Oxidation von **27** mit Sauerstoff konnte sowohl durch NMR- als auch UV-VIS-Spektroskopie bestätigt werden und trat bei Temperaturen ≥ 100 °C auf. Dies macht die Verbindung interessant für Anwendungen im Bereich der Sauerstoffreduktion.

Bei sämtlichen Synthesen und Experimenten wurde paramagnetische NMR-Spektroskopie verwendet, um die Verbindungen zu charakterisieren und zu untersuchen. Aufgrund der hohen Symmetrie der Phthalocyaninliganden konnten dabei mithilfe der NMR-Spektroskopie Rückschlüsse auf die axiale Substitution gezogen werden und zwischen einfacher Substitution (bei **31**) und zweifacher Substitution (bei **32**) unterschieden werden.

6. Experimenteller Teil

6.1 Generelle Arbeitstechniken

Es wurde unter Schlenk- und Gloveboxtechnik gearbeitet. Chemikalien und Lösungsmittel wurden von Chemikalienhändlern bezogen (*ABCR*, *Sigma Aldrich*) und ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Die verwendeten absolutierten Lösungsmittel wurden bereits in getrockneter Form von den Herstellern erhalten und zum Teil zusätzlich über eine MB SPS-800 Lösungsmittel-Reinigungsanlage der Firma mBRAUN getrocknet. Deuterierte Lösungsmittel wurden bei der Firma *Deutero GmbH* oder *Sigma Aldrich* gekauft und über K/Benzophenon oder Calciumhydrid getrocknet und anschließend destilliert.

6.1.1 Verwendete Geräte

NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren wurden auf dem Gerät Bruker AVANCE III bei einer Feldstärke von 14.1 T gemessen (600 MHz für ^1H , 150 MHz für ^{13}C). Als interne Referenz dienten bei den ^1H -NMR-Spektren die jeweiligen Lösungsmittelrestsignale der nicht deuterierten Lösungsmittel. Im Fall der ^{13}C -NMR-Spektren wurde auf das deuterierte Lösungsmittel referenziert.^[248] Spinmultiplizitäten wurden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quint (Quintett), sept (Septett) oder m (Multipllett) abgekürzt. Kopplungskonstanten J sind in Hertz (Hz) angegeben.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg an einem *vario Mikro cube* der Firma *Elementar* durchgeführt.

Massenspektrometrie

Massenspektren wurden in der Abteilung für Massenspektrometrie des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg aufgenommen. Dazu wurde ein JEOL JMS-700 oder ein JEOL AccuTOF GCx verwendet. Die Ionisationsmethode ist bei den jeweiligen Verbindungen vermerkt. Die Intensitätsangaben in Prozent beziehen sich jeweils auf den Basispeak und sind auf ca. 5 % genau.

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden vom Strukturanalytischen Laboratorium des Anorganisch-Chemischen Institutes von Prof. H. Wadepohl beziehungsweise Priv. Doz. Joachim Ballmann und H. Haungs mit einem Bruker AXS Smart 1000 CCD Diffraktometer (Mo- K_{α} Strahlung) oder einem Agilent Technologies Supernova-E CCD Diffraktometer (Mo- oder Cu- K_{α} Strahlung) durchgeführt. Kristalldaten und Details der Strukturbestimmung befinden sich in Kapitel 7.2.

UV/VIS-Spektroskopie

UV/VIS-Spektren wurden mit einem Varian Cary 5000 UV-VIS-NIR ($\lambda = 175 - 3300$ nm) aufgenommen. Messungen wurden in Quarzküvetten mit Schichtdicken von 0.2 - 1 cm durchgeführt. Luftempfindliche Substanzen wurden in Küvetten gleicher Schichtdicke vermessen, die durch einen Aufsatz evakuiert und mit Inertgas geflutet werden können.

IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden an einem Bruker Alpha FT-IR Spektrometer ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) aufgenommen. Die Proben wurden als Pulver vermessen und mithilfe der mitgelieferten Software OMEGA von Bruker ausgewertet.

EPR-Spektroskopie

EPR-Spektren wurden an einem Bruker ELEXSYS EPR Spektrometer aufgenommen und mit der beiliegenden Software XEPR ausgewertet. Die Proben wurden in Lösung in EPR-Röhrchen aus Quarzglas vermessen.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Thermogravimetrische Analysen wurden mithilfe eines TGA 2 STAR SYSTEM der Firma METTLER TOLEDO durchgeführt. Unter Luft- oder Inertgasatmosphäre wurde die Substanz in einem Aluminiumtiegel erhitzt und die Massenänderung mittels einer Feinwaage verfolgt.

6.1.2 Chromatographische Methoden

Dünnschichtchromatographie (DC)

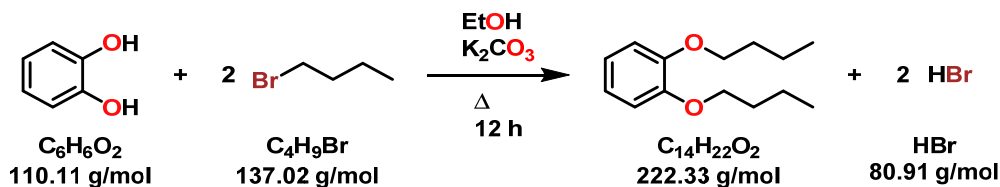
Dünnschichtchromatographische Reaktionskontrolle wurde unter Verwendung der DC-Fertigfolien TLC Silica gel 60 F254 der Firma *Merck* mit einer Schichtdicke von 0.25 mm Kieselgel durchgeführt. Durch Verwendung von UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$ oder 366 nm) wurden Verbindungen auf der DC-Platte sichtbar gemacht.

Säulenchromatographie:

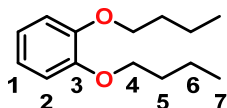
Für alle säulenchromatographischen Trennverfahren wurde Kieselgel 60 (Korngröße $0.040 - 0.063 \text{ mm}$) der Firma *Sigma Aldrich* verwendet.

6.2 Synthetic procedures

6.2.1 Synthesis of 1,2-dibutoxybenzene (**1**).



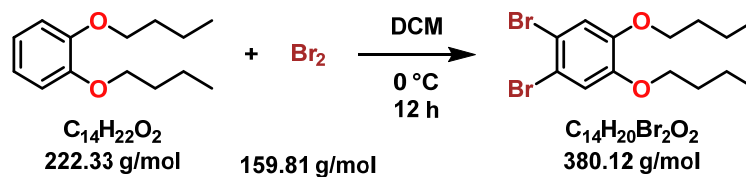
A suspension of pyrocatechol (20.0 g, 181.6 mmol, 1.0 eq), 1-bromobutane (74.7 g, 544.9 mmol, 3.0 eq) and K_2CO_3 (100.4 g, 726.5 mmol, 4.0 eq) in ethanol (160 ml) was heated to reflux for 12 h. The reaction mixture was quenched with water and extracted with Et_2O . The crude product was dried over anhydrous MgSO_4 and purified by flash column chromatography (PE/DCM 1:1) to afford a colorless liquid (28.3 g, 127.3 mmol, 70.1 %).



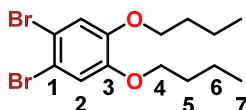
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 295 K, cpr11c, 60010) δ = 6.93 (d, 4H, H1, H2, J = 1.0 Hz), 4.04 (t, 4H, J = 6.6 Hz, H4), 1.88 - 1.82 (m, 4H, H5), 1.60 - 1.53 (m, 4H, H6), 1.03 (t, 6H, J = 7.5 Hz, H7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 295 K, cpr11c, 60030) δ = 149.18 (C3), 120.89 (C1), 114.05 (C2), 68.81 (C4), 31.30 (C5), 19.13 (C6), 13.72 (C7) ppm.

Spectra matched those reported.^[249]

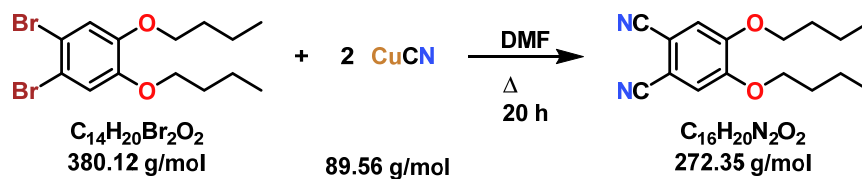
6.2.2 Synthesis of 1,2-dibromo-4,5-dibutoxybenzene (**2**).

To a solution of **1** (28.3 g, 127.3 mmol, 1.0 eq) in DCM (100 ml) a solution of bromine (40.7 g, 254.6 mmol, 2.0 eq) in DCM (20 ml) was added dropwise over the period of 1 h while cooling to 0 °C. Liberated HBr vapors were trapped in a concentrated NaOH solution. The reaction mixture was stirred for 12 h at room temperature, then washed with saturated aqueous Na₂S₂O₃ solution, saturated aqueous NaHCO₃ solution and twice with water. The crude product was dried over anhydrous MgSO₄ and purified by vacuum distillation (T = 160 °C, p = 5·10⁻² mbar) to afford a yellow oil (27.1 g, 71.2 mmol, 55.9 %).

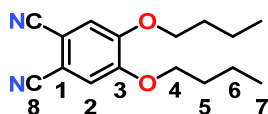


¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 295 K, cpr12d, 60010) δ = 7.06 (s, 2H, H₂), 3.95 (t, 4H, J = 6.6 Hz, H₄), 1.81 - 1.76 (m, 4H, H₅), 1.52 - 1.45 (m, 4H, H₆), 0.97 (t, 6H, J = 7.4 Hz, H₇) ppm.

Spectra matched those reported.^[184]

6.2.3 Synthesis of 4,5-dibutoxyphthalodinitrile (**3**).

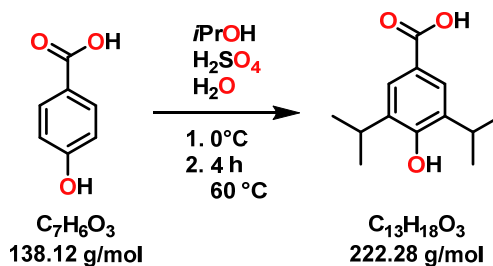
A solution of **2** (27.0 g, 71.0 mmol, 1.0 eq) and CuCN (17.8 g, 198.9 mmol, 2.8 eq) in DMF (150 ml) was heated to reflux for 20 h. The reaction mixture was poured into an aqueous ammonia solution (25 %) and stirred for 2 d. The mixture was filtered, the aqueous phase extracted with DCM and the solvent removed in vacuo. The combined solids were poured into an aqueous ethylenediamine solution and stirred for 12 h. After filtration the solid was washed with water, dissolved in DCM and filtered. The solvent was removed in vacuo, the crude product was purified by flash column chromatography (eluent: DCM) and crystallized from *n*-hexane/ethanol to afford colorless crystals (3.9 g, 14.1 mmol, 19.9 %).



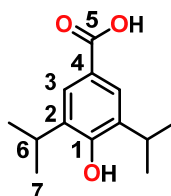
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 295 K, cipr13b, 60010) δ = 7.11 (s, 2H, H2), 4.06 (t, 4H, J = 6.5 Hz, H4), 1.87 - 1.81 (m, 4H, H5), 1.54 - 1.47 (m, 4H, H6), 0.99 (t, 6H, J = 7.4 Hz, H7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 295 K, cipr13b, 60011) δ = 152.62 (C3), 116.10 (C2), 115.92 (C8), 108.55 (C1), 69.59 (C4), 30.86 (C5), 19.22 (C6), 13.88 (C7) ppm.

Spectra matched those reported.^[184]

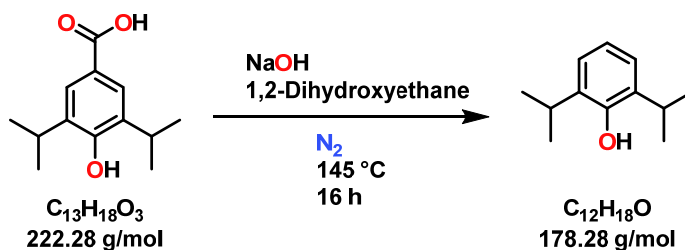
6.2.4 Synthesis of 4-hydroxy-3,5-diisopropylbenzoic acid (**4**).

Concentrated sulfuric acid (72 ml, 1.4 mol, 9.3 eq) was added dropwise to water (5 ml) under cooling to 0 – 5 °C. 4-hydroxybenzoic acid (20.0 g, 144.8 mmol, 1.0 eq) was added to the reaction mixture and isopropanol (33 ml, 434.0 mmol, 3.0 eq) was added dropwise under further cooling. Afterwards the reaction mixture was stirred at 57 – 60 °C for 4 h. The cooled reaction mixture was poured onto a precooled mixture of toluene and water (160 ml toluene and 200 ml water) and the layers were separated. The aqueous layer was extracted with toluene and the organic layers were combined and washed with brine. After removing the solvent under reduced pressure, a brown resin remains which crystallizes over night and can be washed with hexane to yield a white crystalline solid (11.1 g, 49.94 mmol, 34.5 %).

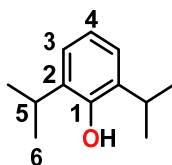


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 295 K, ci401a, 60010): δ = 11.61 (b s, 1H, COOH), 7.84 (s, 2H, H3), 5.28 (s, 1H, OH), 3.14 (spt., 2H, J = 6.85 Hz, H6), 1.28 (d, 12H, H7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 295 K, ci401a, 60012): δ = 171.31 (C5), 154.77 (C1), 133.37 (C2), 126.20 (C3), 121.04 (C4), 26.93 (C6), 22.32 (C7) ppm.

6.2.5 Synthesis of 2,6-diisopropylphenol (**5**).

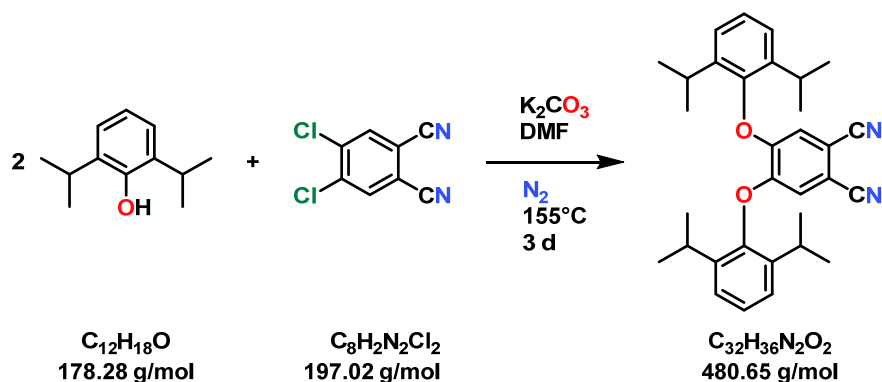
4 (7.0 g, 31.5 mmol, 1.0 eq) was added to 1,2-dihydroxyethane (11 ml, 188.9 mmol, 6.0 eq) under inert gas atmosphere. Sodium hydroxide (2.9 g, 72.4 mmol, 2.3 eq) was added and the reaction mixture was stirred for 16 h at 145 °C. After cooling to room temperature, the reaction mixture was diluted with water (100 ml) and acidified to pH 1 – 2 with concentrated HCl (10 ml). The aqueous layer was extracted with toluene and the combined organic layers were washed with brine, Removing the solvent under reduced pressure yields a yellow brownish oil, which was distilled under reduced pressure (1 – 2 mbar) at 80 °C to yield a colourless oil (5.0 g, 28.1 mmol, 89.1 %).



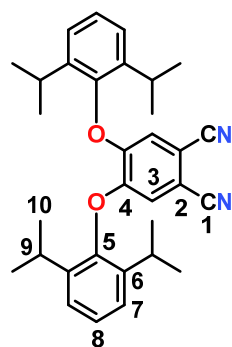
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 295 K, ci402a, 40010): δ = 7.05 (d, 2H, J = 7.6 Hz, H3), 6.89 (t, 1H, J = 7.6 Hz, H4), 4.76 (s, 1H, OH), 3.14 (spt., 2H, J = 6.8 Hz, H6), 1.27 (d, 12H, J = 6.9 Hz, H7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 295 K, ci402a, 40012): δ = 149.90 (C1), 133.57 (C2), 123.42 (C3), 120.59 (C4), 27.11 (C5), 22.73 (C6) ppm.

6.2.6 Synthesis of 4,5-bis(2',6'-diisopropylphenoxy)phthalonitrile (6).



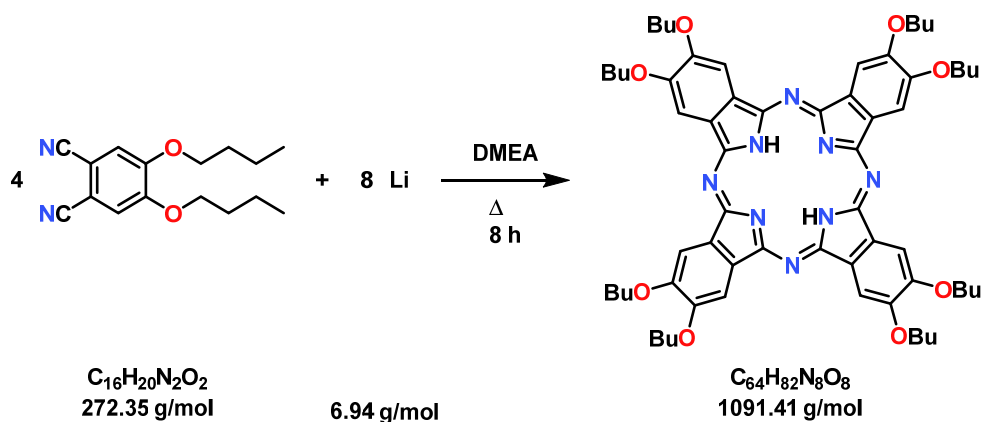
4,5-dichlorophthalonitrile (1.8 g, 9.4 mmol, 1.0 eq), **5** (5.0 g, 28.1 mmol, 5.2 ml, 3.0 eq) and anhydrous potassium carbonate (5.2 g, 37.4 mmol, 4.0 eq) were added to dry DMF (26 ml) under inert gas atmosphere. The reaction mixture was stirred for 72 h at 70 °C. Distilled water (75 ml) was added and neutralized with 2 M aqueous hydrochloric acid. After extraction with dichloromethane (3 × 50 ml) the organic layer was dried over magnesium sulfate. The solvent was removed under vacuum to give the crude product which was purified by recrystallization from methanol to yield a pale green solid (2.3 g, 51.0 %).



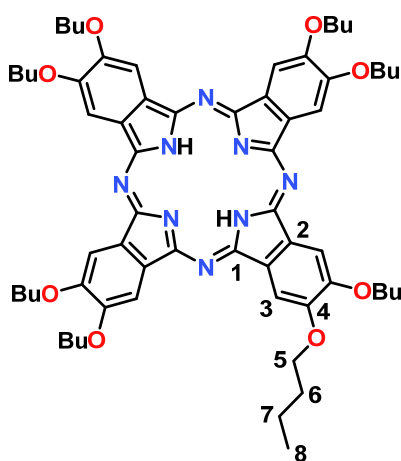
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 295 K, ci454d, 60010): $\delta = 7.33$ (m, 2H, H8), 7.28 (d, 4H, H7), 6.73 (s, 2H, H3), 2.93 (spt, 4H, $J = 6.9$ Hz, H9), 1.20 (dd, 24H, H10) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , 295 K, dl01a, 60011): $\delta = 151.61$ (C4), 147.29 (C5), 140.85 (C6), 127.57 (C8), 125.35 (C7), 117.98 (C3), 115.47 (C1), 109.33 (C2), 27.66 (C9), 24.34 (C10), 22.59 (C10) ppm.

6.2.7 Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octabutoxyphthalocyanine (7).



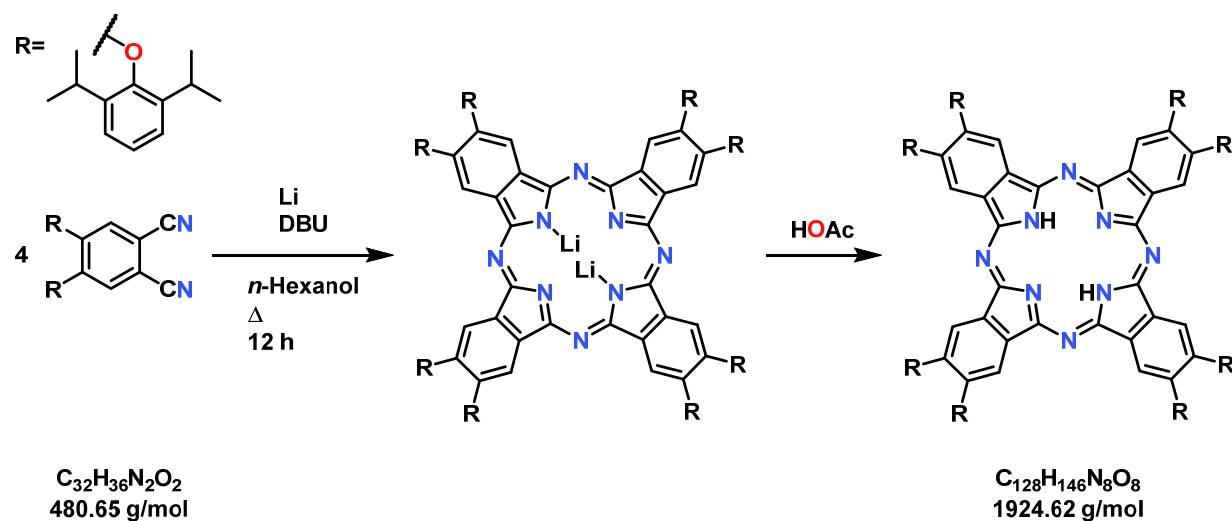
A suspension of **3** (1.0 g, 3.7 mmol, 1.0 eq) and lithium (203.9 mg, 29.4 mmol, 8.0 eq) in 2-(dimethylamino)ethanol (20 ml) was heated to reflux for 8 h. After cooling to room temperature, acetic acid (30 ml) was added dropwise and the mixture was stirred for 30 min. The resulting green solution was extracted with DCM and washed with saturated aqueous NaHCO_3 solution and water. The combined organic layers were dried over anhydrous MgSO_4 and the crude product was purified by flash column chromatography (eluent: DCM) to afford a dark green solid (445.7 mg, 408.4 μmol , 44.5 %).^[20]



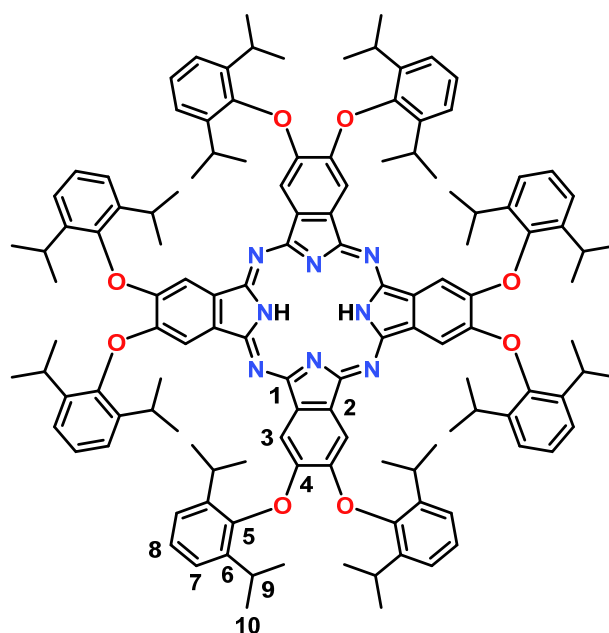
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 295 K, ci095c, 40010) $\delta = 8.37$ (s, 8H, H3), 4.56 (t, 16H, $J = 6.5$ Hz, H5), 2.19 (qnt, 16H, $J = 7.0$ Hz, H6), 1.84 (sxt, 16H, $J = 7.5$ Hz, H7), 1.23 (t, 24H, $J = 7.4$ Hz, H8), -2.79 (b s, 2H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 295 K, ci095c, 40012) $\delta = 151.61$ (C4), 109.56 (C3), 105.31 (C2), 87.67 (C1), 69.24 (C5), 31.73 (C6), 19.64 (C7), 14.22 (C8) ppm.

6.2.8 Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(2,6-diisopropylphenoxy)phthalocyanine ($\text{H}_2\text{Pc}^{\text{OAr}}$) (**8**).



6 (1.0 g, 2.1 mmol, 1.0 eq) was dissolved in anhydrous 1-pentanol (6.3 ml). Lithium was added (43.3 mg, 6.2 mmol, 3.0 eq) and the mixture was stirred for 5 h at 140 °C. The mixture was cooled to rt and aqueous acetic acid (2.0 ml, 0.1 M) was added. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified via column chromatography (eluent: DCM). Volatiles were removed in a Kugelrohr oven for 2 h at 250 °C yielding a green solid (421 mg, 0.22 mmol, 42 %).

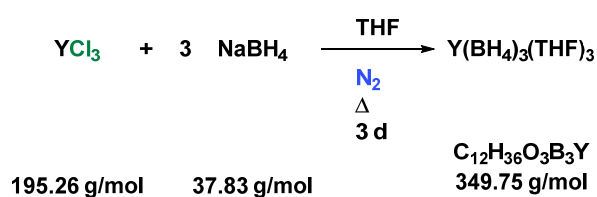


$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 295 K, ci418a, 60020): $\delta = 8.12$ (s, 8H, H3), 7.55 (t, 8H, $J = 7.9$ Hz, H8), 7.45 (d, 16H, $J = 7.9$ Hz, H7), 3.41 (sept, 16H, $J = 6.9$ Hz, H9), 1.27 (br m, 96 H, H10), -0.87 (s, 2H, NH) ppm.

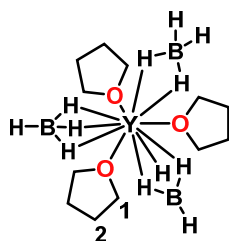
EA [%] calculated for $\text{C}_{128}\text{H}_{146}\text{N}_8\text{O}_8$: C 79.88, H 7.65, N 5.82, found: C 79.72, H 8.05, N 4.75.

All analytical data are in accordance with literature.^[22]

6.2.9 Synthesis of $\text{Y}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (**9**).

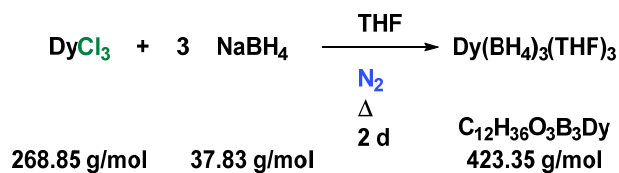


A suspension of yttrium(III) chloride (300.0 mg, 1.5 mmol, 1.0 eq) and sodium borohydride (240.0 mg, 6.3 mmol, 4.1 eq) in THF (10 ml) was stirred under inert gas and reflux conditions for 3 d. The solvent was then removed under reduced pressure and the residue extracted with toluene (5×20 ml). The solvent was then removed to yield a colourless solid (454.7 mg, 1.3 mmol, 85.4 %).



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci117a, 60010): $\delta = 3.73$ (s, 12H, H1), 1.23 (q, 12H, $J = 85.3$ Hz, H2), 1.21 (s, 12H, BH_4) ppm.

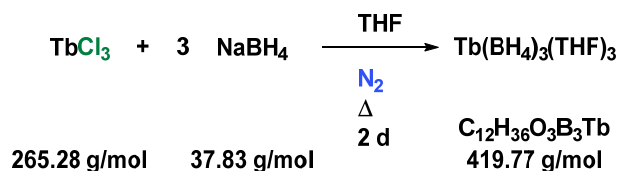
$^{11}\text{B-NMR}$ (192 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci117a, 60011): $\delta = -23.69$ (qnt, $J = 85.4$ Hz) ppm.

6.2.10 Synthesis of $\text{Dy}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (**10**).

A suspension of dysprosium(III) chloride (300.0 mg, 1.1 mmol, 1.0 eq) and sodium borohydride (130.0 mg, 3.5 mmol, 3.0 eq) in THF (20 ml) was stirred under inert gas and reflux conditions for 2 d. The reaction mixture was then decanted and the residue extracted with THF (20 – 40 ml). The solvent was then removed to yield a colourless solid (329.2 mg, 0.8 mmol, 70.2 %).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci125b, 60010): $\delta = 37.70$ (br), 27.49 (br), -580.97 (s) ppm.

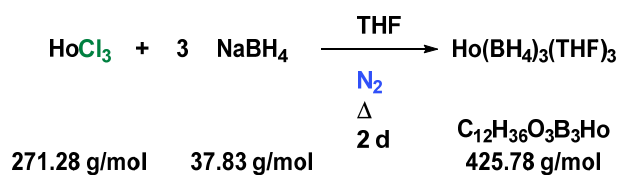
$^{11}\text{B-NMR}$ (192 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci125b, 60011): $\delta = -1042.64$ (s) ppm.

6.2.11 Synthesis of $\text{Tb}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (**11**).

A suspension of terbium(III) chloride (300.0 mg, 1.1 mmol, 1.0 eq) and sodium borohydride (172.0 mg, 4.5 mmol, 4.0 eq) in THF (20 ml) was stirred under inert gas and reflux conditions for 2 d. The reaction mixture was then decanted and the residue extracted with THF (20 – 40 ml). The solvent was then removed to yield a colourless solid (44.4 mg, 0.1 mmol, 9.4 %).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci138, 60010): $\delta = 48.03$ (br), 31.75 (br), -660.47 (s) ppm.

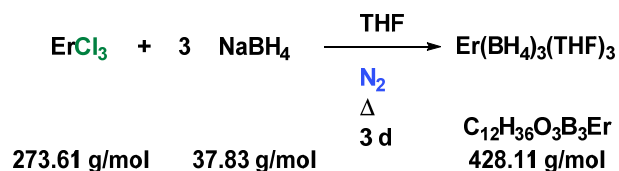
$^{11}\text{B-NMR}$ (192 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci138, 60011): $\delta = -1193.24$ (s) ppm.

6.2.12 Synthesis of $\text{Ho}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (**12**).

A suspension of holmium(III) chloride (300.0 mg, 1.1 mmol, 1.0 eq) and sodium borohydride (173.0 mg, 4.6 mmol, 4.0 eq) in THF (15 ml) was stirred under inert gas and reflux conditions for 2 d. The reaction mixture was then decanted and the residue extracted with THF (20 ml). The solvent was then removed to yield a colourless solid (408.1 mg, 0.9 mmol, 87.3 %).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci139, 60010): $\delta = 19.71$ (br), 14.29 (br), -345.42 (s) ppm.

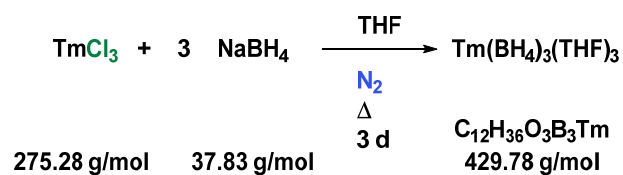
$^{11}\text{B-NMR}$ (192 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci139, 60011): $\delta = -649.68$ (s) ppm.

6.2.13 Synthesis of $\text{Er}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (**13**).

A suspension of erbium(III) chloride (300.0 mg, 1.1 mmol, 1.0 eq) and sodium borohydride (172.0 mg, 4.6 mmol, 4.0 eq) in THF (15 ml) was stirred under inert gas and reflux conditions for 3 d. The reaction mixture was then decanted and the residue extracted with THF (20 ml). The solvent was then removed to yield a rose solid (344.9 mg, 0.8 mmol, 74.1 %).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci140, 60010): $\delta = -4.07$ (br), -10.21 (br), -172.68 (s) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (192 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci140, 60011): $\delta = -339.62$ (s) ppm.

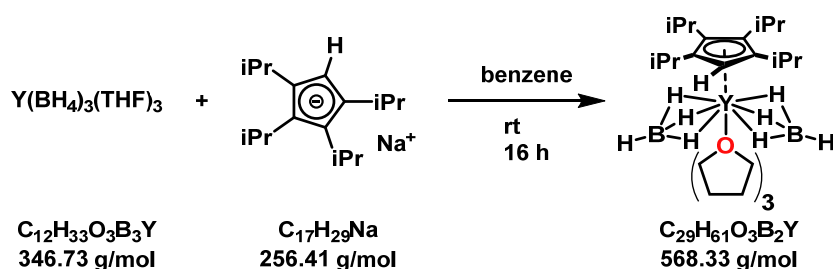
6.2.14 Synthesis of $\text{Tm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (**14**).

A suspension of thulium(III) chloride (300.0 mg, 1.1 mmol, 1.0 eq) and sodium borohydride (172.0 mg, 4.6 mmol, 4.0 eq) in THF (15 ml) was stirred under inert gas and reflux conditions for 3 d. The reaction mixture was then decanted and the residue extracted with THF (20 ml). The solvent was then removed to yield a pinkish solid (307.5 mg, 0.7 mmol, 65.7 %).

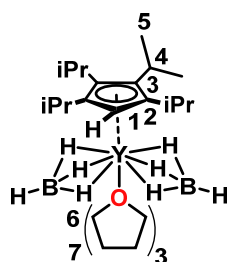
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci141, 60010): $\delta = -16.54$ (br), -19.30 (br), -21.71 (br) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (192 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci141, 60011): $\delta = -89.06$ (s) ppm.

6.2.15 Synthesis of Tetraisopropylcyclopentadienyl yttrium(III)-borohydride THF adduct (**15**).



A solution of **9** (150.0 mg, 432.0 μmol , 1.0 eq) and sodium tetra-isopropyl cyclopentadienyl (110.9 mg, 432.0 μmol , 1.0 eq) in benzene (10 ml) was stirred at room temperature for 16 h. The solvent was then removed under reduced pressure and the residue extracted with *n*-hexane. Evaporation under reduced pressure yielded a colourless solid (97.7 mg, 230.0 μmol , 53.4 %).

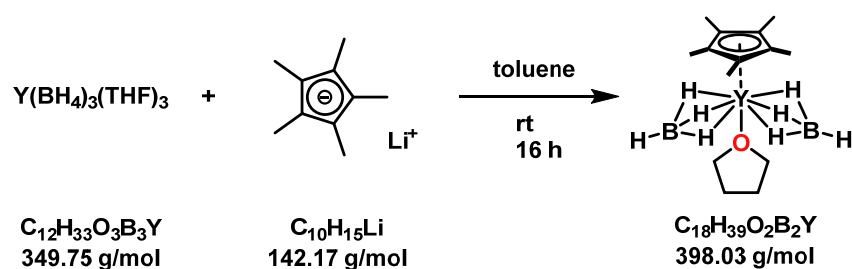


$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci122a, 60010): δ = 5.74 (s, 1H, H1), 3.57 (s, 12H, H6), 3.27 (spt., 4H, J = 8.4 Hz, H4), 1.55 (d, 6H, J = 7.0 Hz, H5), 1.38 (d, 6H, J = 7.1 Hz, H5), 1.31 (s, 12H, H7), 1.28 (d, 6H, J = 6.8 Hz, H5), 1.11 (d, 6H, J = 6.6 Hz, H5) ppm.

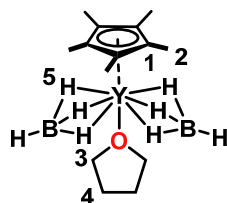
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci122a, 60014): δ = 134.10 (C2), 131.27 (C3), 102.64 (C1), 68.33 (C6), 26.47 (C4), 26.25 (C4), 25.87 (C5), 24.42 (C7), 23.74 (C5), 23.26 (C5), 22.24 (C5) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$ (192 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci122a, 60011): δ = -22.82 (qnt, J = 86.3 Hz) ppm.

6.2.16 Synthesis of pentamethylcyclopentadienyl yttrium(III)-borohydride THF adduct (**16**).



A solution of **9** (500.0 mg, 1.4 mmol, 1.0 eq) and lithium pentamethylcyclopentadienyl (205.0 mg, 1.4 mmol, 1.0 eq) in toluene (30 ml) was stirred at room temperature for 16 h. The reaction mixture was then decanted and the solvent removed under reduced pressure to yield a colourless solid (540.1 mg, 1.4 mmol, 94.9 %).

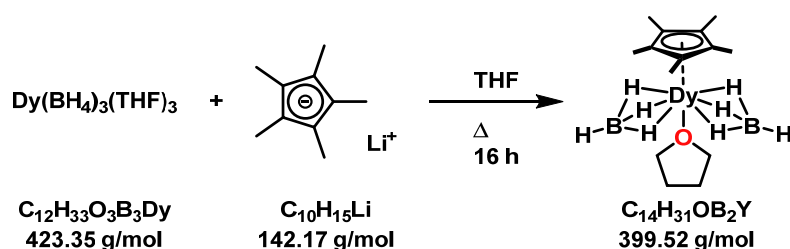


$^1\text{H}(^{11}\text{B})$ -NMR (600 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci168a, 60011): $\delta = 3.49$ (s, 8H, H3), 2.25 (s, 15H, H2), 1.28 (s, 8H, H4), 0.72 (s, 8H, H5) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci122a, 60014): $\delta = 119.74$ (C1), 68.50 (C3), 24.07 (C4), 11.00 (C2) ppm.

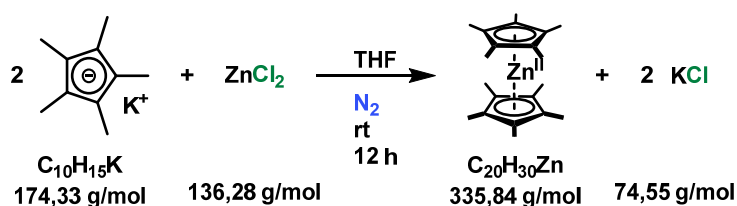
^{11}B -NMR (192 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci168a, 60013): $\delta = -26.68$ (s) ppm.

6.2.17 Synthesis of pentamethylcyclopentadienyl dysprosium(III) borohydride THF adduct (**17**).

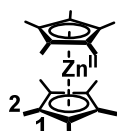


A solution of **10** (94.0 mg, 222.0 μmol , 1.0 eq) and lithium pentamethylcyclopentadienyl (47.9 mg, 336.8 μmol , 1.5 eq) in THF (20 ml) was stirred under reflux for 16 h. The reaction mixture was filtered and the solvent removed under reduced pressure. The residue was extracted with *n*-hexane. Evaporation under reduced pressure yielded a colourless solid (21.3 mg, 53.3 μmol , 24.0 %) which was used without further analysis.

6.2.18 Synthesis of zincocene $\text{Zn}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ (**18**).



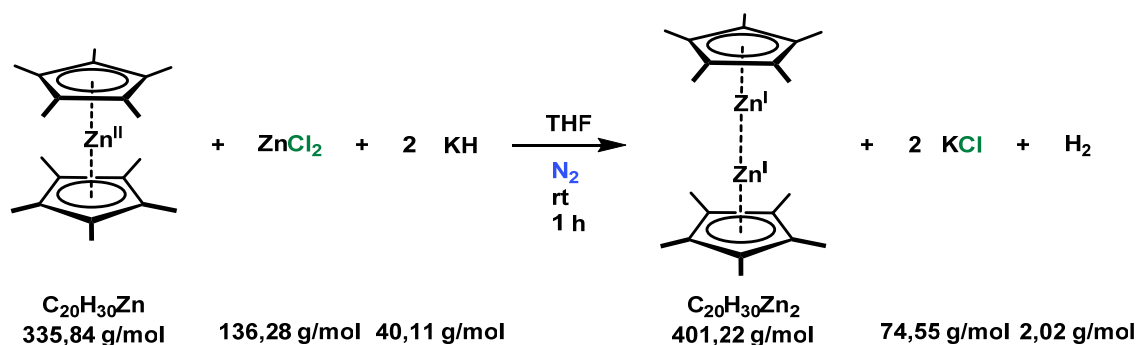
A solution of potassium pentamethylcyclopentadienyl (2.8 g, 15.9 mmol, 2.0 eq) and zinc(II) chloride (1.1 g, 7.9 mmol, 1.0 eq) in THF (20 ml) was stirred under inert gas atmosphere at room temperature for 12 h. The solvent was removed in vacuo and the residue was dissolved in toluene. The solution was filtered and the remaining solid washed with toluene. Removing the solvent under reduced pressure afforded a pale yellow solid (1.1 g, 3.2 mmol, 40.6 %).



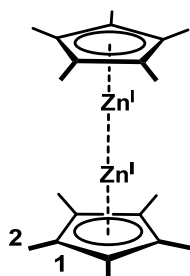
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci294a, 60010): $\delta = 1.87$ (s, 30H, H2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci294a, 60011): $\delta = 110.48$ (C1), 9.91 (C2) ppm.

Spectra matched those reported.^[250]

6.2.19 Synthesis of dizincocene $\text{Zn}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$ (**19**).

A solution of **18** (500.0 mg, 1.5 mmol, 1.0 eq), zinc(II) chloride (202.9 mg, 1.5 mmol, 1.0 eq) and potassium hydride (119.4 mg, 2.9 mmol, 2.0 eq) in THF (20 ml) was stirred under inert gas atmosphere at room temperature for 1 h. The volatiles were removed in vacuo and the residue was dissolved in toluene. The solution was filtered and the solvent was removed under reduced pressure. The product was obtained as a colourless solid (178.0 mg, 443.7 μmol , 29.8 %).

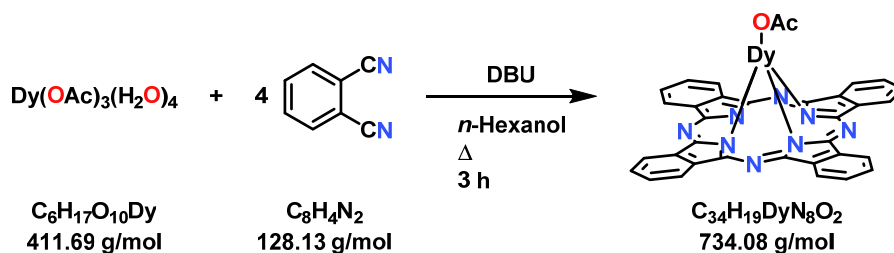


$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci295a, 60010): $\delta = 2.02$ (s, 30H, H2) ppm.

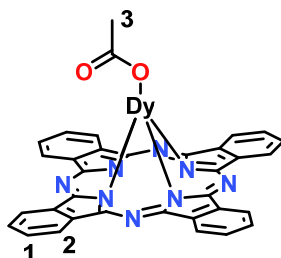
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci295a, 60011): $\delta = 108.67$ (C1), 10.03 (C2) ppm.

Spectra matched those reported.^[251]

6.2.20 Synthesis of phthalocyanato dysprosium(III) acetate (PcDyOAc) (20).

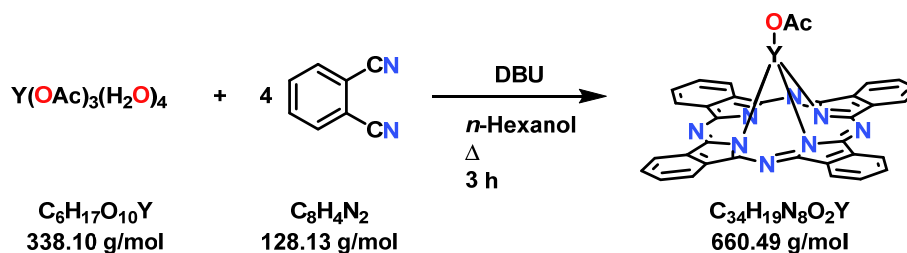


A solution of dysprosium(III) acetate hydrate (1.0 g, 2.4 mmol, 1.0 eq), phthalodinitrile (2.2 g, 16.9 mmol, 7.0 eq) and DBU (1.3 ml, 8.4 mmol, 3.5 eq) in *n*-hexanol (25 ml) was stirred under inert gas atmosphere and reflux for 1.5 h. The reaction mixture was poured onto hexanes to precipitate the crude product. After washing with hexanes and diethyl ether and extracting with DCM and a mixture of chloroform and methanol (1:1) the crude product was further purified via column chromatography (eluent: DCM) to yield a green-blue solid (1.3 g, 1.7 mmol, 70.0 %).

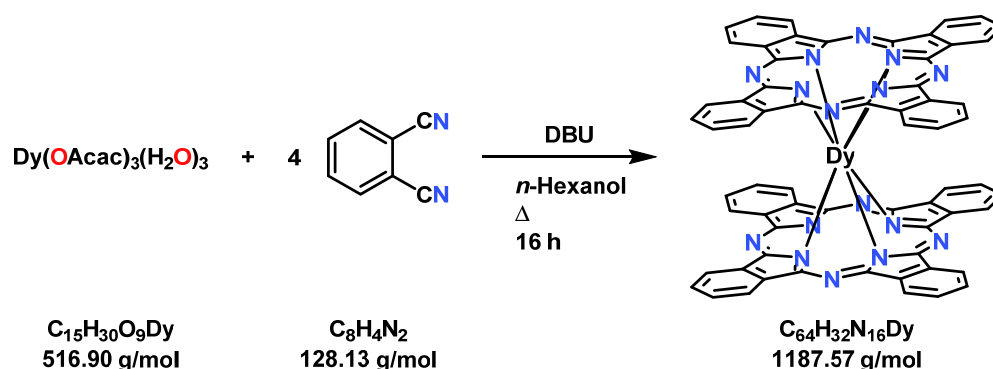


$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 295 K, $\text{c}_{\text{t}253}$, 60011): $\delta = 169.79$ (s, 1.5H, H3), 37.11 (s, 1.5H, H3), -6.84 (s, 8H, H2), -19.07 (s, 8H, H1) ppm.

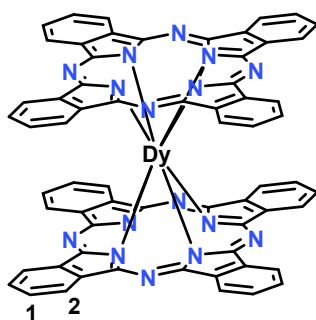
6.2.21 Synthesis of phthalocyanato yttrium(III) acetate (PcYOAc)
(21).



A solution of yttrium(III) acetate hydrate (1.0 g, 2.9 mmol, 1.0 eq), phthalodinitrile (2.7 g, 20.8 mmol, 7.0 eq) and DBU (1.5 ml, 6.3 mmol, 2.1 eq) in *n*-hexanol (25 ml) was stirred under inert gas atmosphere and reflux for 1.5 h. The reaction mixture was poured onto hexanes to precipitate the crude product. After washing with hexanes and diethyl ether and extracting with DCM and a mixture of chloroform and methanol (1:1) the crude product was further purified via column chromatography to yield a green blue solid (1.4 g, 2.1 mmol, 69.7 %) and was directly used without further analysis.

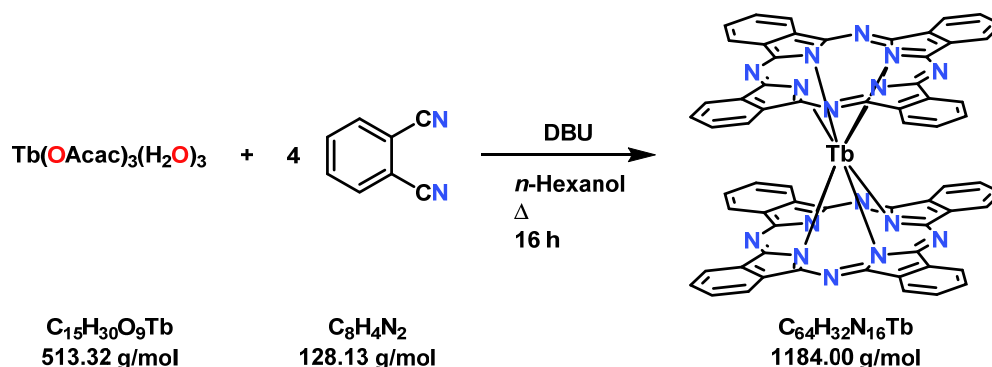
6.2.22 Synthesis of bisphthalocyanato dysprosium (DyP_{C₂}) (**22**).

A solution of dysprosium(III) acetylacetonate hydrate (1.0 g, 1.9 mmol, 1.0 eq), phthalodinitrile (2.4 g, 18.9 mmol, 9.8 eq), DBU (1.4 g, 9.1 mmol, 4.7 eq) and benzyltrimethylammonium chloride (20 mg, 107.70 μmol , 0.06 eq) in *n*-hexanol (30 ml) was stirred under reflux for 16 h. The reaction mixture was poured onto hexanes to precipitate a dark solid which was furthermore washed with hexanes and diethyl ether until the washings remain colorless. Then the solid was dissolved in a mixture of chloroform and methanol (500 ml, 1:1) and phthalocyanine byproduct filtered off. Evaporation under reduced pressure yields a dark green solid which was further purified via column chromatography (eluent: chloroform/methanol, 99:1) to yield a green powder (489.0 mg, 411.8 μmol , 21.3 %).

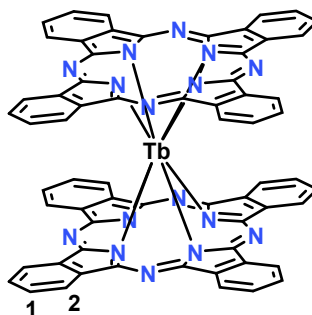


$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci265c, 60010): $\delta = -39.82$ (s, 16H, H1), -72.22 (s, 16H, H2) ppm.

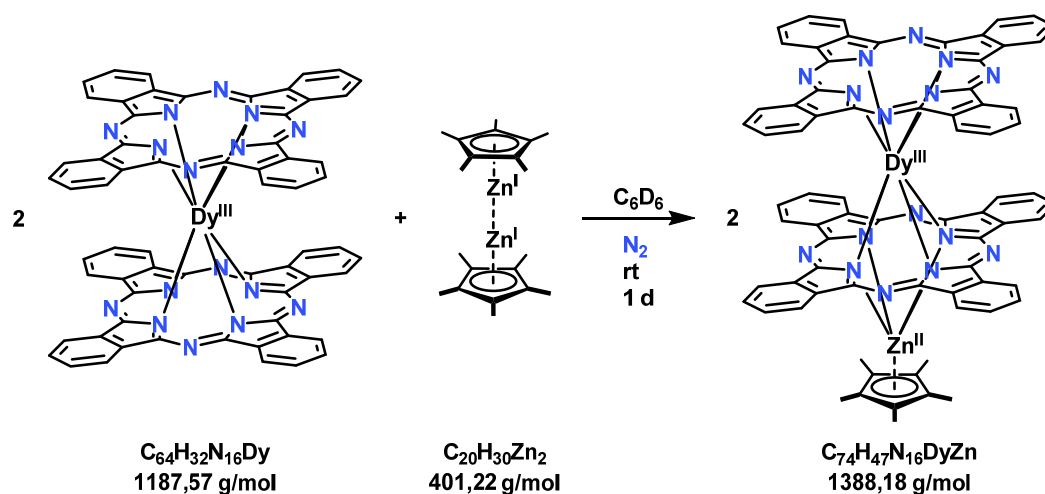
EA [%] calculated for $\text{C}_{64}\text{H}_{32}\text{N}_{16}\text{Dy}$: C 64.73, H 2.72, N 18.87, found: C 62.40, H 3.23, N 17.03.

6.2.23 Synthesis of bisphthalocyanato terbium (TbPc₂) (**23**).

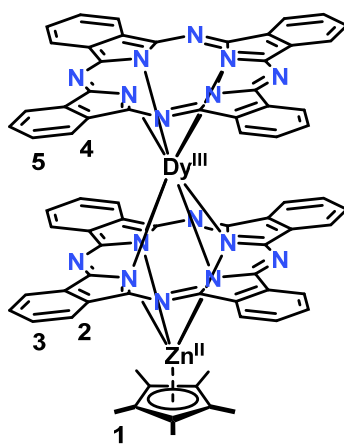
A solution of terbium(III) acetylacetonate hydrate (666.0 mg, 1.3 mmol, 1.0 eq), phthalodinitrile (1.6 g, 12.7 mmol, 9.8 eq), DBU (940.0 mg, 6.2 mmol, 4.8 eq) and benzyltrimethylammonium chloride (20.0 mg, 107.7 μmol , 0.1 eq) in *n*-hexanol (20 ml) was stirred under reflux for 16 h. The reaction mixture was poured onto hexanes to precipitate a dark solid which was furthermore washed with hexanes and diethyl ether until the washings remain colorless. Then the solid was dissolved in a mixture of chloroform and methanol (500 ml, 1:1), oxidized with MnO_2 (200.0 mg) and phthalocyanine byproduct filtered off. Evaporation under reduced pressure yields a dark green solid which was further purified via column chromatography (chloroform/methanol, 99:1) to yield a green powder (303.0 mg, 255.9 μmol , 19.7 %).



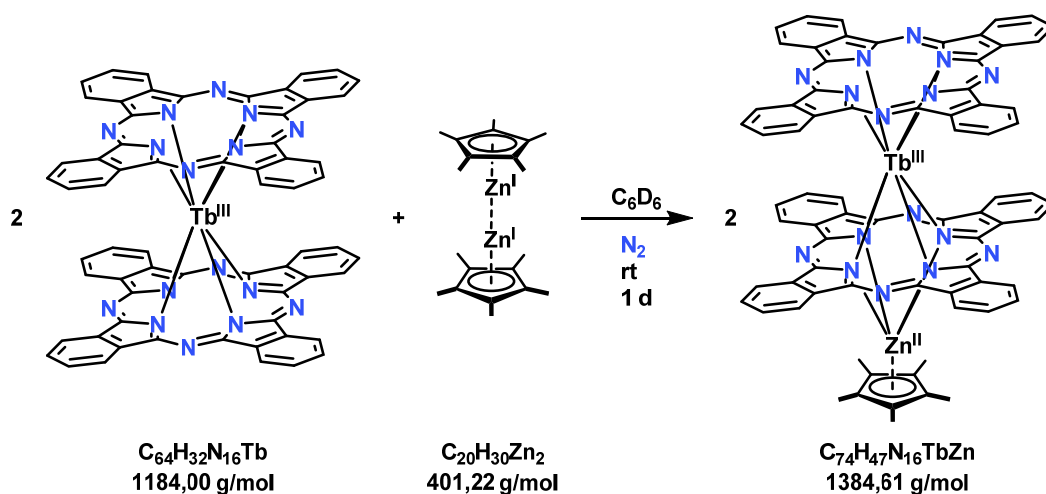
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci236a, 60011): $\delta = -65.54$ (s, 16H, H1), -121.87 (s, 16H, H2) ppm.

6.2.24 Synthesis of [PcDy(μ -Pc)ZnCp*] (**24**).

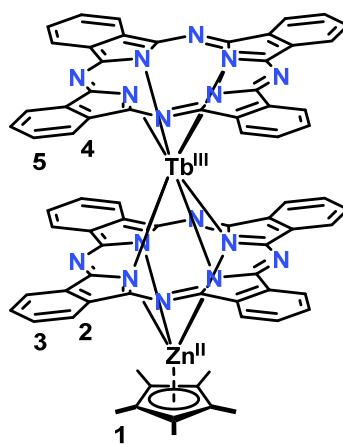
A suspension of **22** (74.2 mg, 62.7 μmol , 1.0 eq) and **(19)** (26.4 mg, 65.8 μmol , 1.1 eq) in toluene (10 ml) was stirred at room temperature for 1 d, then heated to 50 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h. The remaining solid was filtered and the solvent was removed in vacuo to afford a blue solid in quantitative yield.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci241a, 40010): $\delta = 43.08$ (s, 15H, H1), -8.02 (s, 8H, H3), 10.31 (s, 8H, H5), -22.08 (s, 8H, H2), -25.71 (s, 8H, H4) ppm.

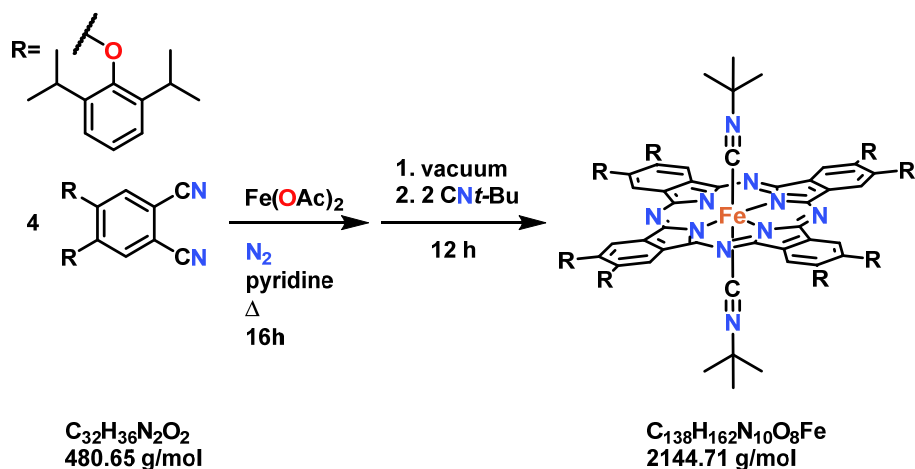
6.2.25 Synthesis of [PcTb(μ -Pc)ZnCp*] (**25**).

A suspension of **23** (4.9 mg, 4.1 μmol , 2.0 eq) and **19** (830.2 μg , 2.1 μmol , 1.0 eq) in benzene- d_6 (5 μl) was stirred at room temperature for 1 d, then heated to 50 $^\circ\text{C}$ for 2 h. The remaining solid was filtered and the solvent was removed in vacuo to afford a blue solid in quantitative yield.

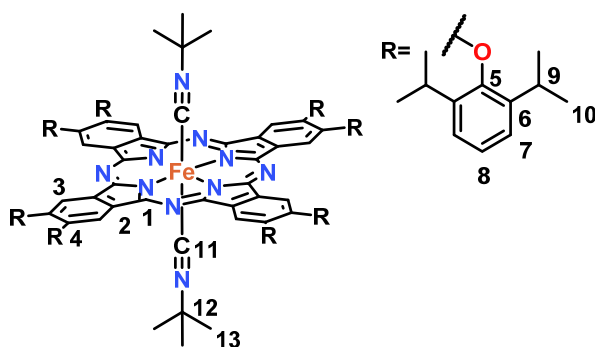


$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci206a, 60010): $\delta = 93.12$ (s, 15H, H1), -23.47 (s, 8H, H3), -23.89 (s, 8H, H5), -49.08 (s, 8H, H2), -51.52 (s, 8H, H4) ppm.

6.2.26 Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octa(2',6'-diisopropylphenoxy)phthalocyaninato iron bis(*tert*-butylisocyanide) (**26**).



6 (2.0 g, 1.1 mmol, 1.0 eq), iron acetate (212.3 mg, 1.2 mmol, 1.2 eq) were added to dry pyridine (150 ml) under inert gas atmosphere. The solution was stirred for 16 h under reflux conditions. The solvent was then removed under vacuum and the dark-green residue was washed with degassed water (2×100 ml). The solid was then dissolved in toluene and *tert*-butylisocyanide (3.2 g) was added to the mixture and stirred for 16 h at 50 °C to give a dark-blue solution which was directly purified by column chromatography (eluent hexane/dichloromethane, 1:1) to yield a dark blue solid (1.2 g, 59.0 %).



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 295 K, ci473b, 60010): $\delta = 7.92$ (s, 8H, H3), 7.45 (t, 8H, $J = 7.8$ Hz, H8), 7.41 (d, 16H, $J = 7.8$ Hz, H7), 3.47 (sept, 16H, $J = 6.9$ Hz, H9), 1.26 (b, 96 H, H10), -0.70 (s, 18H, H13) ppm.

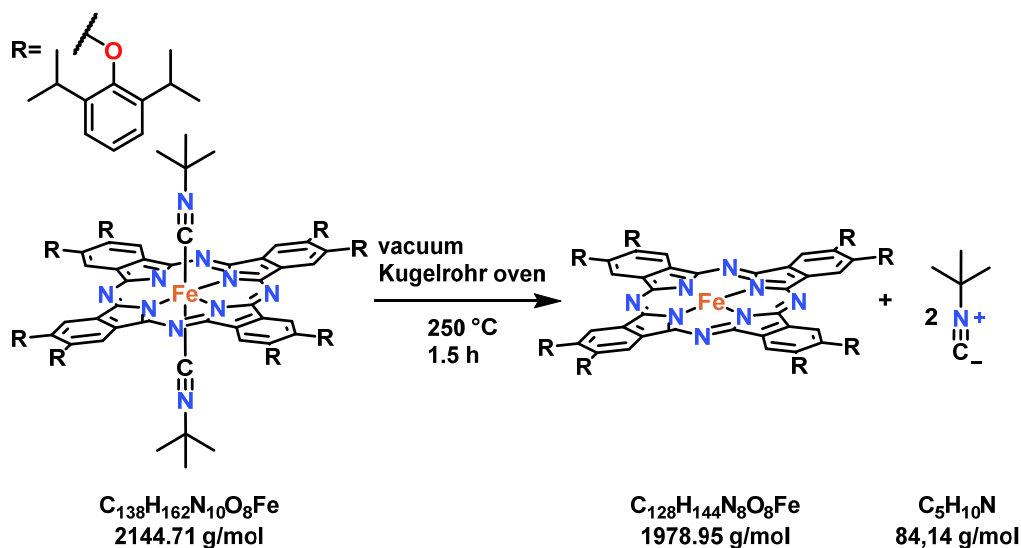
^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3 , 295 K, ci473c, 60013): δ = 149.53 (C6), 149.15 (Cq, C1), 145.76 (Cq, C2), 141.80 (Cq, C5), 134.96 (Cq, C4), 126.07 (CH, C8), 124.56 (CH, C7) 106.08 (CH, C3), 53.42 (Cq, *t*-Bu), 29.69 (CH_3 , *i*Pr), 28.30 (CH_3 , *t*-Bu), 27.31 (CH, *i*Pr) ppm.

The ^{13}C -signal of the isonitrile-groups is missing.

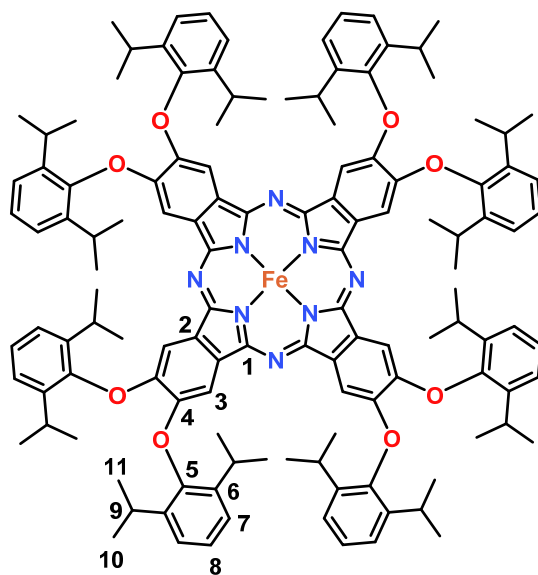
UV/Vis (375-700 nm, CH_2Cl_2): λ [nm] = 662, 600.

EA [%] calculated for $\text{C}_{138}\text{H}_{162}\text{FeN}_{10}\text{O}_8$: C 75.28, H 7.61, N 6.53, found: C 75.79, H 7.82, N 6.52.

6.2.27 Synthesis of 2,3,9,10,16,17,23,24-octa(2',6'-diisopropylphenoxy)phthalocyaninato iron (FePc^{OAr}) (**27**).



26 (400.0 mg, 186.5 μmol 1.0 eq) was heated at 250 °C for 1.5 h under reduced pressure in a Kugelrohr oven to yield the uncoordinated compound (**27**) in quantitative yield. Due to coordination the NMR spectra vary in different solvents.



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, THF-d_8 , 295 K, ci369a, 60010): $\delta = 6.51$ (br s, 24H, H7, H8), 1.95 (s, 8H, H-3), 1.89 (m, 16H, $J = 6.9$ Hz, H9), 0.59 (br, 96H, H10, H11) ppm.

^{13}C -NMR (151 MHz, THF-d₈, 295 K, ci369a, 60012): $\delta = 163.04$ (C4), 145.20 (C5), 143.45 (C6), 125.52 (C8), 123.84 (C7), 64.51 (C2), 52.39 (C3), 26.18 (C9), 24.34-22.44 (C10/11), -196.12 (C1) ppm.

^1H -NMR (600 MHz, C₆D₆, 295 K, ci325a, 60010): $\delta = 11.81$ (s, 8H, H3), 8.42 (m, 16H, H7), 8.27 (m, 8H, H8), 5.37 (m, 16H, H9), 2.23 (b s, 96H, H10, H11) ppm.

^{13}C -NMR (151 MHz, C₆D₆, 295 K, ci324c, 60012): $\delta = 160.96$ (C3), 147.64 (C5), 147.49 (C6), 127.22 (C7), 125.75 (C8), 47.37 (C9), 27.57 (C10, C11) ppm.

^1H -NMR (600 MHz, toluene-d₈, 295 K, dl20, 60010): $\delta = 10.70$ (s, 8H, H3), 8.20 (d, 16H, $J = 8.4$ Hz, H7), 8.07 (t, 8H, $J = 8.4$ Hz, H8), 4.99 (sept, 16H, $J = 6.7$ Hz, H9), 1.99 (br, 96H, H10, H11) ppm.

^{13}C -NMR (151 MHz, toluene-d₈, 295 K, mh08, 60021): $\delta = 161.24$ (C4), 147.34 (2 C5/6), 128.26 (C6), 126.61 (C8), 125.56 (C7), 47.82 (C3), 28.14 (C9), 24.38 (CH10), 22.80 (CH11), -37.89 (C1) ppm.

^1H -NMR (600 MHz, CS₂, 295 K, ci373b, 60011): $\delta = 17.28$ (s, 8H, H3), 9.86 (d, 16H, H7), 9.53 (t, 8H, H8), 7.03 (sept, 16H, H9), 3.39 (br d, 96 H, H10, H11) ppm.

^{13}C -NMR (151 MHz, CS₂, 295 K, ci373b, 60013): $\delta = 160.66$ (C4), 152.23 (C5), 149.86 (C6), 129.06 (C8), 128.59 (C7), 43.14 (C3), 30.68 (C1), 30.13 (C9), 27.06 (C10), 25.26 (C11) ppm.

^1H -NMR (600 MHz, CD₂Cl₂, 295 K, ci337a, 60011): $\delta = 17.96$ (s, 8H, H3), 9.92 (d, 16H, $J = 10.0$ Hz, H7), 9.51 (t, 8H, $J = 10.2$ Hz, H8), 7.15 (s, 16H, H9), 3.38 (s, 48H, H10), 3.03 (s, 48H, H11) ppm.

^{13}C -NMR (151 MHz, CD₂Cl₂, 295 K): $\delta = 160.78$ (C4), 153.03 (C5), 150.39 (6), 129.44 (C8), 128.99 (C7), 63.39 (C2), 42.04 (C3), 30.25 (C9), 26.70 (C10), 25.30 (C11), 9.58 (C1) ppm.

^1H -NMR (600 MHz, *n*-pentane-H12, 295 K, dl20a, 60010): $\delta = 22.63$ (s, 8H, H3), 10.82 (s, 16H, H7), 10.30 (s, 8H, H8), 8.81 (s, 16H, H9), 4.13 (s, 48H, H10), 3.72 (s, 48H, H11) ppm.

^1H -NMR (400 MHz, methylcyclohexane-d₁₄, 295 K, ci374c, 60011): $\delta = 22.92$ (s, 8H, H3), 11.10 (s, 16H, H7), 10.66 (s, 8H, H8), 9.26 (s, 16H, H9), 4.39 (br d, 96 H, H10, H11) ppm.

^{13}C -NMR (400 MHz, methylcyclohexane- d_{14} , 295 K, ci374c, 60013): $\delta = 158.68$ (C4), 156.06 (C5), 153.43 (C6), 135.30 (C8), 130.05 (C7), 39.37 (C3), 14.08 (C9), 0.96 (C10/11), -11.22 (C1) ppm.

UV/Vis (200 - 800 nm, CH_2Cl_2): λ [nm] ($\epsilon \cdot 10^4 [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$) = 690 (3.57), 563 (1.30), 393 (2.93), 294 (4.87), 249 (4.32).

UV/Vis (200 - 800 nm, thin layer): λ [nm] = 671, 554, 390, 327.

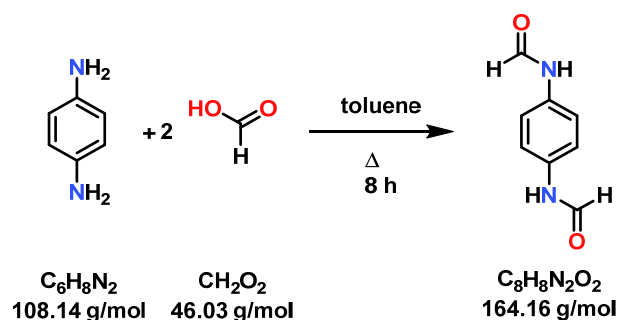
UV/Vis (200 - 800 nm, toluene): λ [nm] ($\epsilon \cdot 10^4 [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$) = 692 (2.98), 646 (3.05), 549 (1.47), 328 (5.12).

UV/Vis (200 - 800 nm, THF): λ [nm] ($\epsilon \cdot 10^4 [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$) = 680 (4.48), 544 (1.19), 387 (3.42), 329 (6.00).

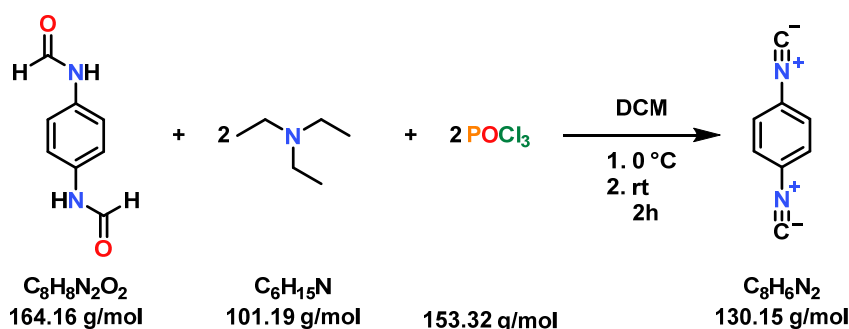
UV/Vis (200 - 800 nm, *n*-hexane): λ [nm] ($\epsilon \cdot 10^4 [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$) = 685 (5.86), 655 (2.31), 623 (2.11), 563 (1.55), 475 (1.33), 391 (3.37).

EA [%] calculated for $\text{C}_{128}\text{H}_{144}\text{FeN}_8\text{O}_8$: C 77.71, H 7.34, N 5.66, found: C 77.22, H 7.44, N 5.03.

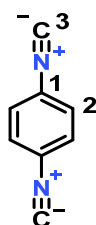
6.2.28 Synthesis of N,N' -(1,4-phenylene)diformamide (**28**).



A solution of benzene-1,4-diamine (5.4 g, 50.0 mmol, 1.0 eq) and formic acid (9.4 g, 204.5 mmol, 4.1 eq) in toluene (100 ml) was stirred for 8 h under reflux conditions. After cooling, the reaction mixture was extracted with toluene (2×100 ml) and the solvent removed under reduced pressure to yield a white solid which was directly used in the next reaction.

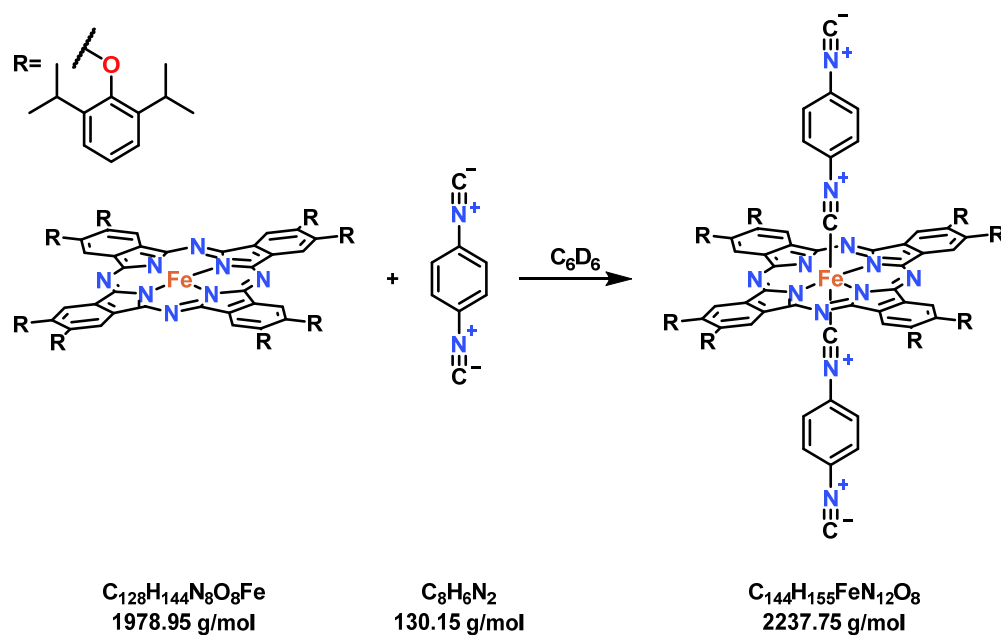
6.2.29 Synthesis of phenylendiisocyanide (**29**).

A solution of **28** (8.2 g, 50.0 mmol, 1.0 eq) and triethylamine (51.0 ml, 367.9 mmol, 7.4 eq) in dichloromethane (200 ml) was cooled to 0 °C and phosphoryl chloride was added within 30 min. The reaction mixture was then stirred for 1 h at 0 °C and afterwards for 2 h at room temperature. The reaction mixture was then again cooled to 0 °C and a solution of sodium carbonate (25 g) in water (100 ml) was added within 25 min. Then the reaction mixture was stirred for another hour. The organic layer was separated and the solvent removed under reduced pressure. Further purification via column chromatography (eluent: DCM) yielded a colorless solid (3.7 g, 28.1 mmol, 56.2 %).

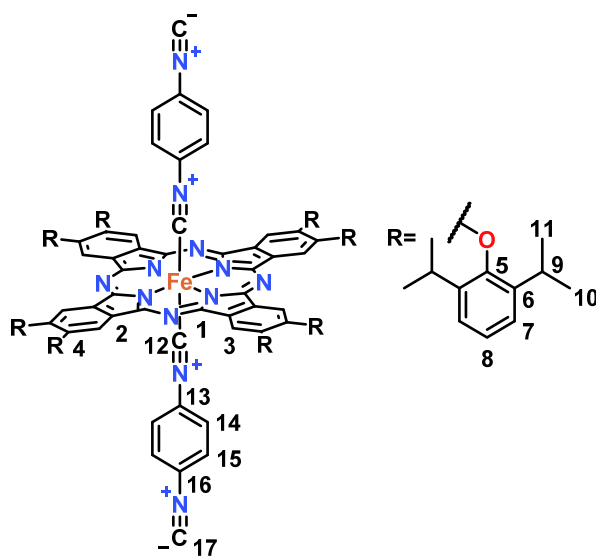


$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 295 K, ci396a, 60020): $\delta = 7.42$ (s, 4H, H2) ppm.

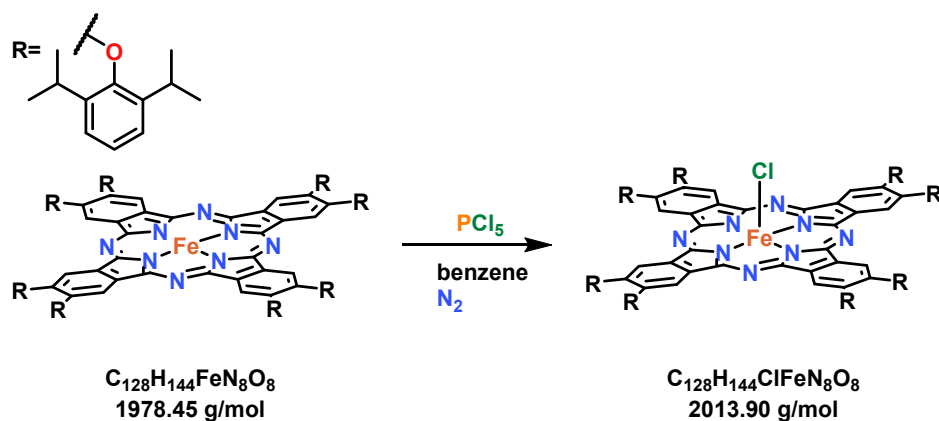
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 295 K, ci396a, 60022): $\delta = 167.48$ (C1), 127.70 (C2), 126.93 (C3) ppm.

6.2.30 Synthesis of $\text{FePc}^{\text{OAr}}(\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NC})_2$ (**30**).

A solution of **27** (10.0 mg, 5.1 μmol , 1.0 eq) and **29** (0.3 mg, 2.3 μmol , 0.5 eq) in benzene- d_6 was shaken and the reaction progress was monitored via NMR spectroscopy.

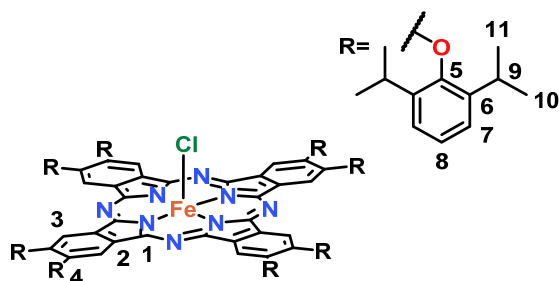


$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci398a, 60010): $\delta = 8.54$ (s, 8H, H3), 7.55 (s, 8H, H8), 7.45 (s, 16H, H7), 6.19 (s, 4H, H14), 5.25 (s, 4H, H15), 3.71 (s, 16H, H9), 1.26 (s, 96H, H10, H11) ppm.

6.2.31 Synthesis of $\text{FePc}^{\text{OAr}}\text{Cl}$ (**31**).

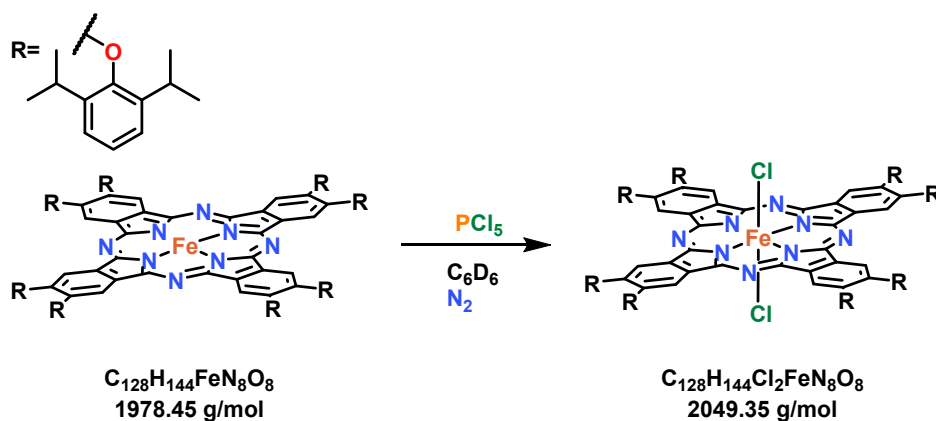
To a solution of **27** (54.0 mg, 27.3 μmol , 1.0 eq) in benzene (10 ml), PCl_5 (5.7 mg, 27.3 μmol , 1.0 eq) was added and the reaction mixture was stirred at 60 °C for 1 h under inert gas atmosphere. Removing the solvent under reduced pressure yielded a dark powder in quantitative yield (**31**).

Layering distilled water with a solution of **31** in THF for a few days yields small square crystals.

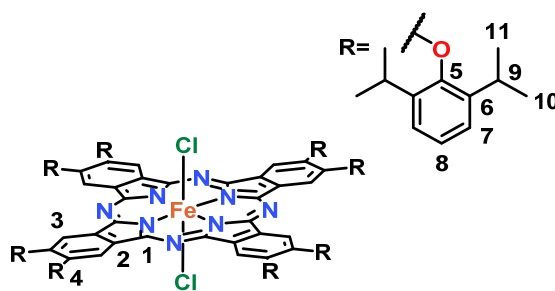


$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci415a, 60010): $\delta = 14.35$ (s, 8H, H3), 8.64 (s, 8H, H7), 8.44 (s, 8H, H7), 8.22 (s, 8H, H8), 5.38 (s, 8H, H9), 4.71 (s, 8H, H9), 1.96 (m, 96H, H10, H11) ppm.

UV/Vis (200 - 800 nm, toluene): λ [nm] ($\epsilon \cdot 10^4 [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$) = 822 (0.51), 655 (2.17), 399 (1.67), 329 (1.93).

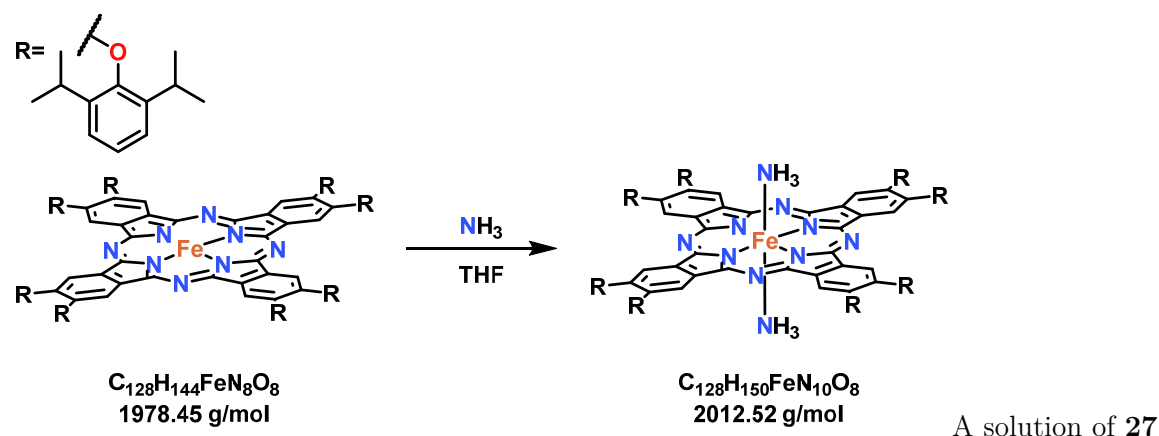
6.2.32 Synthesis of $\text{FePc}^{\text{OAr}}\text{Cl}_2$ (**32**).

To a solution of **27** (4.2 mg, 2.1 μmol , 1.0 eq) in C_6D_6 (0.5 ml) in a NMR tube with J. Young inlet valve, an excess of PCl_5 was added and heated with a heatgun to form **32** without byproducts.

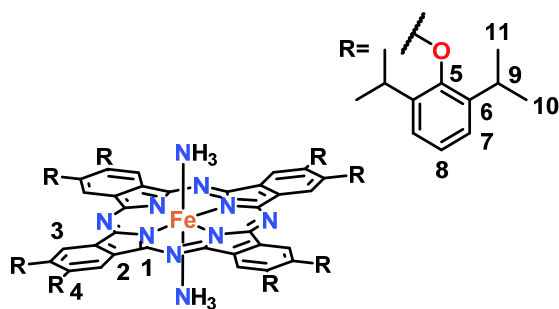


$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci359c, 60023): $\delta = 5.91$ (s, 16H, H7), 5.51 (s, 8H, H8), 1.65(s, 16H, H9), 0.54 (s, 48H, H10), -0.33 (s, 48H, H11), -71.81 (s, 8H, H3) ppm.

UV/Vis (200 - 800 nm, *n*-hexane): λ [nm] ($\epsilon \cdot 10^4 [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$) = 760 (0.19), 659 (0.37), 545 (1.02), 399 (0.65), 340 (0.85).

6.2.33 Synthesis of $\text{FePc}^{\text{OAr}}(\text{NH}_3)_2$ (**33**).

(92.0 mg, 46.5 μmol , 1.0 eq) in THF (10 ml) was stirred vigorously and injected with ammonia gas for 1 h. Removing the solvent under reduced pressure yielded a green powder in quantitative yield (**33**).



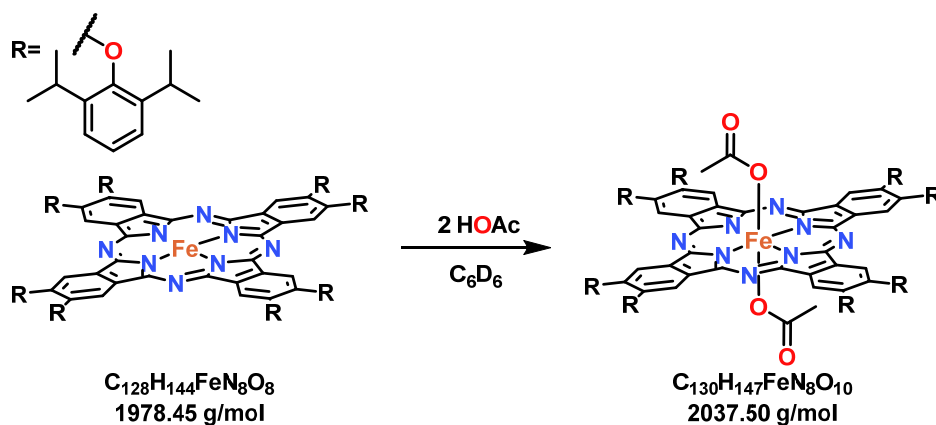
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 295 K, ci413a, 60010): $\delta = 8.45$ (s, 8H, H3), 7.63 (m, 8H, H8), 7.47 (m, 16H, H7), 3.82(s, 16H, H9), 1.42 (s, 96H, H10, H11), -9.95 (s, 6H, NH_3) ppm.

EA [%] calculated for $\text{C}_{128}\text{H}_{150}\text{FeN}_{10}\text{O}_8$: C 76.39, H 7.51, N 6.96, found: C 75.12, H 7.54, N 6.42.

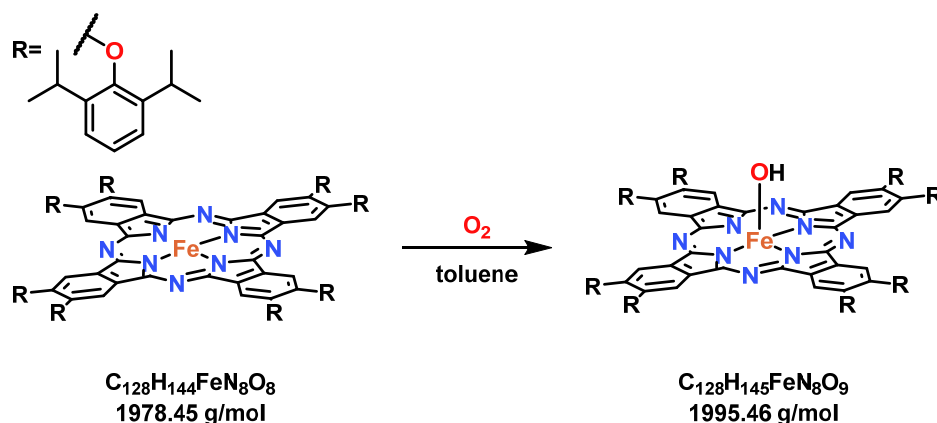
UV/Vis (300 - 800 nm, *n*-hexane): λ [nm] ($\epsilon \cdot 10^4 [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$) = 685 (0.93), 657 (0.94), 598 (0.34), 563 (0.31), 3.91 (0.64), 340 (1.30).

UV/Vis (300 - 800 nm, THF): λ [nm] ($\epsilon \cdot 10^4 [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$) = 660 (2.40), 602 (0.80), 338 (2.37).

UV/Vis (300 - 800 nm, toluene): λ [nm] ($\epsilon \cdot 10^4 [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$) = 710 (0.63), 657 (2.29), 597 (0.69), 344 (2.14).

6.2.34 Synthesis of $\text{FePc}^{\text{OAr}}(\text{OAc})_2$ (**34**).

To a solution of **27** (5.0 mg, 2.5 μmol , 1.0 eq) in C_6D_6 (0.5 ml) in a NMR tube with J. Young inlet valve a drop of glacial acetic acid was added and after a few days dark blue crystal needles of **34** could be obtained.

6.2.35 Synthesis of $\text{FePc}^{\text{OAr}}\text{OH}$ (**35**).

To a solution of **27** (50.9 mg, 25.7 μmol , 1.0 eq) in toluene (2 ml) in a Schlenk tube with J. Young inlet valve first vacuum and then 1.5 bar oxygen was introduced. The reaction was monitored via NMR spectroscopy by releasing and then reapplying the oxygen pressure. After completion the solvent was removed in vacuum and the remaining solid treated with hexanes which were also removed to fully remove toluene residues. This yielded **35** as a dark green powder in quantitative yield.

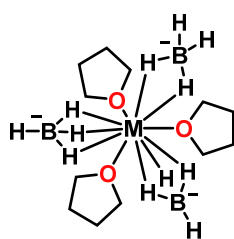
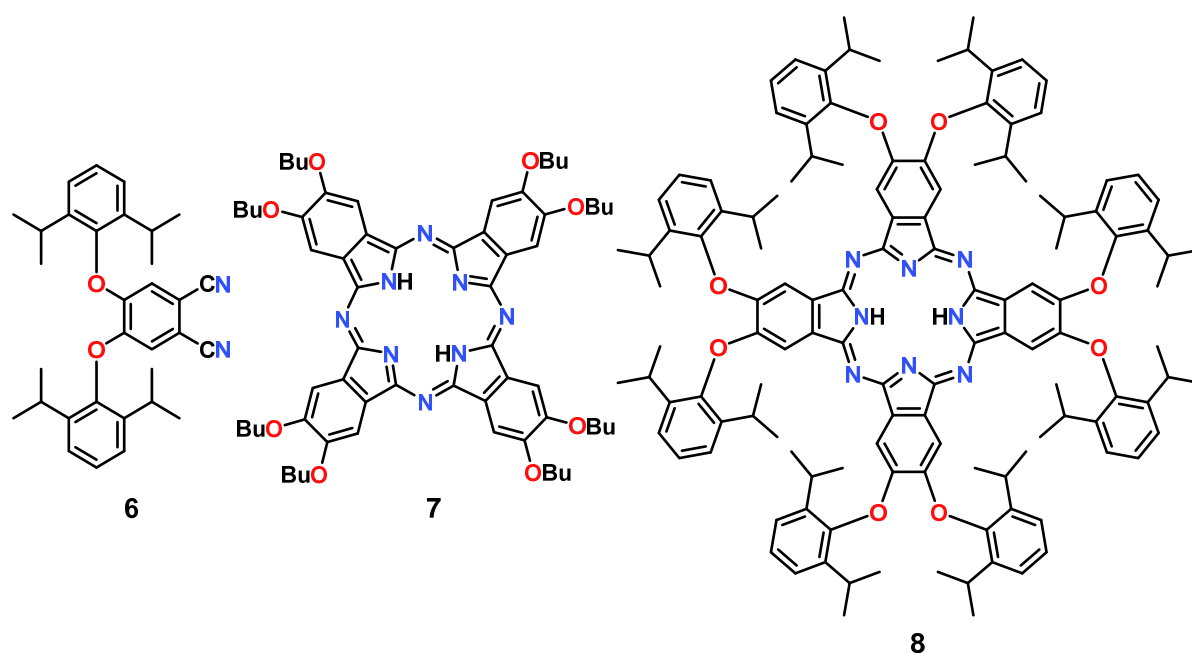
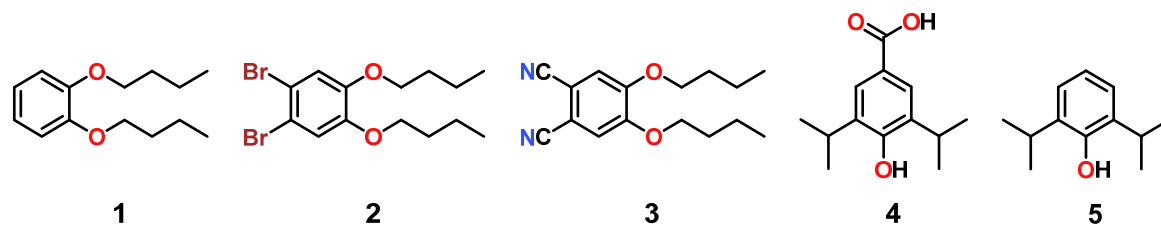
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K, ci556b, 60010): δ = 15.27 (s, 8H, H_α), 8.22 (d, 24H, $\text{H}_m^{\text{ar}} + \text{H}_p^{\text{ar}}$), 4.92 (s, 8H, H_i), 4.23 (s, 8H, H_i), 1.40 (b s, 96H, CH_3) ppm.

UV/Vis (200 - 800 nm, benzene): λ [nm] ($\epsilon \cdot 10^4 [\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$) = 721 (5.73), 654 (0.97), 592 (0.82), 414 (2.73), 348 (3.31), 301 (4.55).

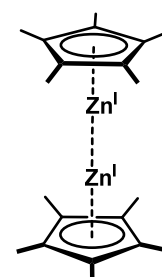
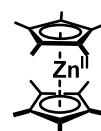
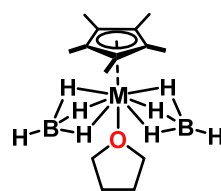
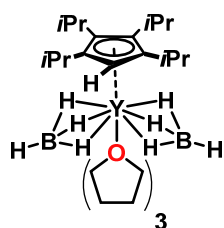
EA [%] calculated for $\text{C}_{128}\text{H}_{145}\text{FeN}_8\text{O}_9$: C 77.05, H 7.32, N 5.62, found: C 74.91, H 7.83, N 4.64.

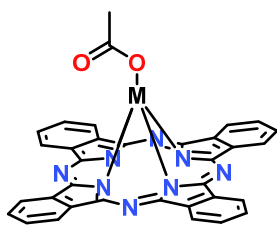
7. Anhang

7.1 Verbindungsverzeichnis



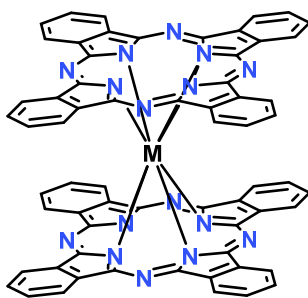
9 M=Y
10 M=Dy
11 M=Tb
12 M=Ho
13 M=Er
14 M=Tm





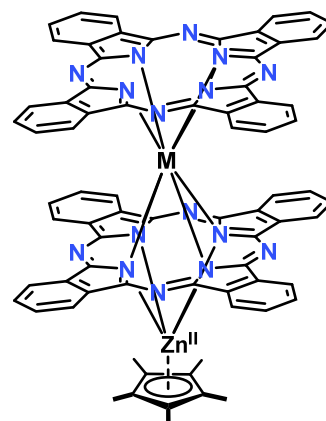
20 M=Dy

21 M=Y



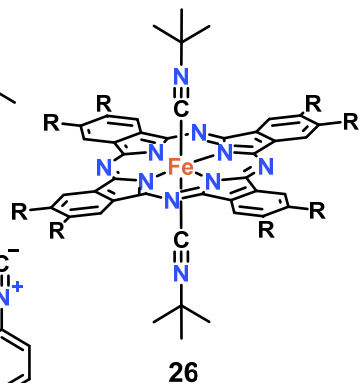
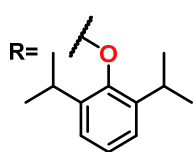
22 M=Dy

23 M=Tb

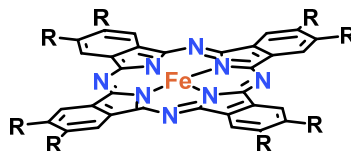


24 Dy

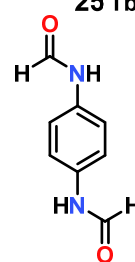
25 Tb



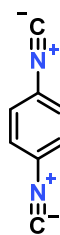
26



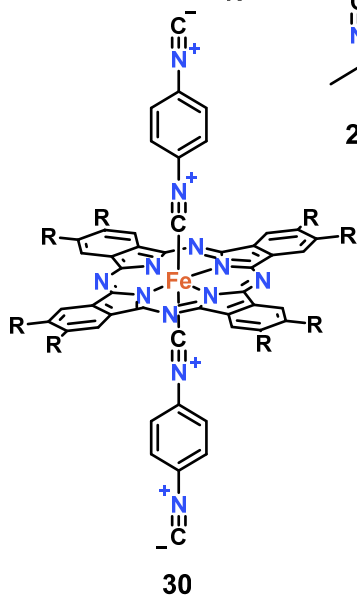
27



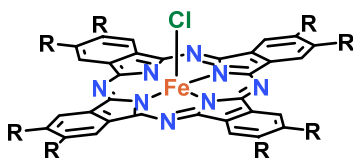
28



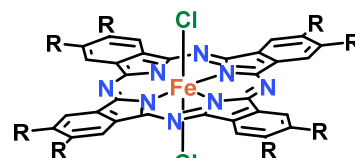
29



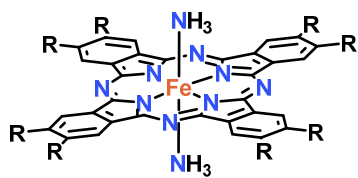
30



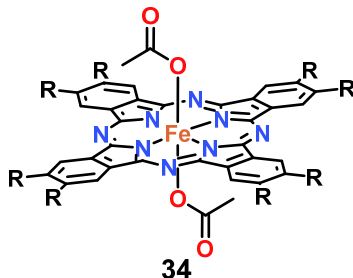
31



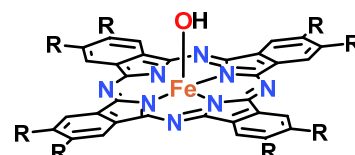
32



33



34



35

7.2 Details der Kristallstrukturanalysen

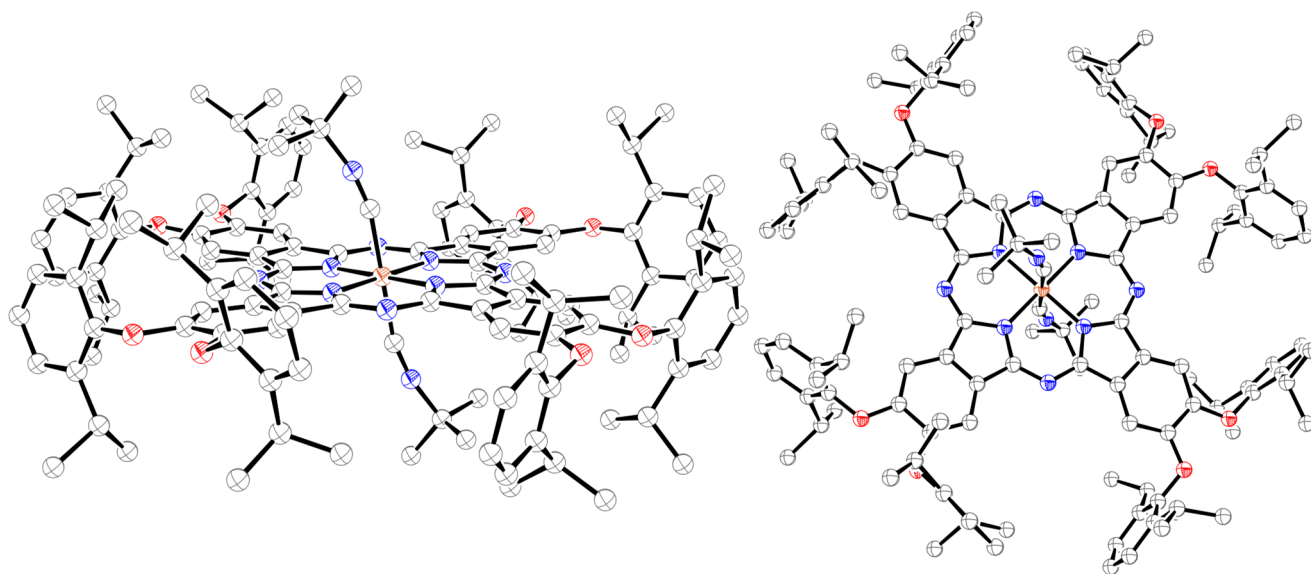


Abbildung 55: Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts) der Kristallstruktur von **26** [en_cif]. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide beträgt 50 %.

Tabelle 8 Kristallstrukturdaten von **10** (links) und **25** (rechts).

	10	25
Identification code	en_ci5	en_ci1
Empirical formula	C ₁₂ H ₃₆ B ₃ DyO ₃	C ₈₁ H ₅₅ N ₁₆ TbZn
Formula weight	423.34	1476.70
Temperature /K	120(1)	120(1)
X-radiation λ /Å	Mo K α , 0.71073	Mo K α , 0.71073
Crystal system	orthorhombic	triclinic
Space group	Pbcn	P-1
a /Å	9.03161(5)	12.93961(16)
b /Å	14.19253(7)	13.67541(17)
c /Å	14.81475(7)	20.9449(2)
α /°	90	92.5578(9)
β /°	90	107.4623(10)
γ /°	90	114.4507(12)
Volume/Å ³	1898.975(17)	3156.99(7)
Z	4	2
ρ_{calc} /g · cm ⁻³	1.481	1.553
μ /mm ⁻¹	3.934	1.555
F(000)	852	1496
Crystal size /mm ³	0.41 · 0.21 · 0.17 (block)	0.28 · 0.13 · 0.02 (plate)
2θ range for data collection /°	5.346 to 68.386	4.26 to 68.468
Reflections collected	155972	157425
Independent reflections	3908 [R _{int} = 0.054, R _{sigma} = 0.0125]	25162 [0.0663]
Index ranges h, k, l	-14 ... 14, -22 ... 22, -23 ... 23	-19 ... 19, -21 ... 21, -33 ... 33
Data/restraints/parameters	3908/0/103	25162/1/886
Goodness-of-fit on F ²	1.256	1.045
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0280$, $wR_2 = 0.0653$	$R_1 = 0.0373$, $wR_2 = 0.0739$
Final R indices [all data]	$R_1 = 0.0306$, $wR_2 = 0.0664$	$R_1 = 0.0533$, $wR_2 = 0.0797$
Largest diff. peak/hole /e · Å ⁻³	1.46/-0.83	1.32/-0.84

Tabelle 9 Kristallstrukturdaten von **26** (links) und **27(THF)₂** (rechts).

	26	27(THF)₂
Identification code	en_ci6_sq	en_ci11
Empirical formula	C ₁₃₈ H ₁₆₂ FeN ₁₀ O ₈	C ₁₃₆ H ₁₆₀ FeN ₈ O ₁₀
Formula weight	2144.62	2122.56
Temperature /K	120(1)	120(1)
X-radiation λ /Å	Mo K α , 0.71073	Cu K α , 1.54184
Crystal system	triclinic	orthorhombic
Space group	P-1	Pnma
a /Å	13.7417(3)	34.8001(3)
b /Å	14.9902(9)	41.9088(4)
c /Å	18.3075(9)	9.52656(9)
α /°	76.923(5)	90
β /°	72.852(4)	90
γ /°	84.544(3)	90
Volume/Å ³	3508.5(3)	13893.8(2)
Z	1	4
ρ_{calc} /g · cm ⁻³	1.015	1.015
μ /mm ⁻¹	0.161	1.288
F(000)	1150	4552.0
Crystal size /mm ³	0.1 · 0.1 · 0.1 (cube)	0.23 · 0.19 · 0.16 (irregular)
2 θ range for data collection /°	4.896 to 61.17	6.602 to 140.92
Reflections collected	109758	356313
Independent reflections	21497 [R _{int} = 0.0731, R _{sigma} = 0.0602]	13415 [R _{int} = 0.1000, R _{sigma} = 0.0217]
Index ranges h, k, l	-19 ... 19, -21 ... 21, -26 ... 26	-42 ... 42, -51 ... 50, -11 ... 11
Data/restraints/parameters	21497/196/749	13415/94/756
Goodness-of-fit on F ²	1.035	1.025
Final R indexes [I \geq 2 σ (I)]	$R_1 = 0.0626$, $wR_2 = 0.1388$	$R_1 = 0.0875$, $wR_2 = 0.02330$
Final R indices [all data]	$R_1 = 0.0993$, $wR_2 = 0.1566$	$R_1 = 0.0933$, $wR_2 = 0.2375$
Largest diff. peak/hole /e · Å ⁻³	0.90/-0.48	1.36/-0.49

Tabelle 10 Kristallstrukturdaten von **32** (links) und **35** (rechts).

	32	35
Identification code	en_ci12	en_me8
Empirical formula	C ₁₄₀ H ₁₇₂ Cl ₂ FeN ₈ O ₈	C ₁₂₈ H ₁₄₄ FeN ₈ O ₉
Formula weight	2221.60	1857.27
Temperature /K	120(1)	120(1)
X-radiation λ /Å	Cu K α , 1.54184	CuK α , 1.54184
Crystal system	triclinic	cubic
Space group	P-1	Pn-3n
a /Å	12.4223(6)	37.3635(6)
b /Å	16.7976(8)	37.3635(6)
c /Å	18.1716(7)	37.3635(6)
α /°	104.435(4)	90
β /°	95.235(4)	90
γ /°	103.757(4)	90
Volume/Å ³	3520.8(3)	52161(3)
Z	1	12
ρ_{calc} /g · cm ⁻³	1.048	0.710
μ /mm ⁻¹	1.619	1.004
F(000)	1192.0	11160.0
Crystal size /mm ³	0.08 · 0.07 · 0.04 (block)	0.1 · 0.1 · 0.1 (cube)
2θ range for data collection /°	5.642 to 134.15	5.794 to 104.574
Reflections collected	83362	388877
Independent reflections	12535 [R _{int} = 0.1823, R _{sigma} = 0.1146]	4938 [R _{int} = 0.3674, R _{sigma} = 0.1207]
Index ranges h, k, l	-14 ... 14, -20 ... 20, -21 ... 21	-33 ... 36, -36 ... 38, -37 ... 33
Data/restraints/parameters	12535/540/809	4938/210/340
Goodness-of-fit on F ²	1.039	0.946
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1162$, $wR_2 = 0.3011$	$R_1 = 0.0814$, $wR_2 = 0.2347$
Final R indices [all data]	$R_1 = 0.2074$, $wR_2 = 0.3882$	$R_1 = 0.1826$, $wR_2 = 0.2870$
Largest diff. peak/hole /e · Å ⁻³	0.97/-0.55	0.20/-0.25

Tabelle 11 Kristallstrukturdaten von **34**.

34	
Identification code	en_ci8
Empirical formula	C ₁₆₈ H ₁₅₁ FeN ₈ O ₁₂
Formula weight	2602.32
Temperature /K	120(1)
X-radiation λ /Å	Cu K α , 1.54184
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a /Å	9.3471(3)
b /Å	20.4920(5)
c /Å	21.6344(7)
α /°	62.208(3)
β /°	89.863(2)
γ /°	80.684(2)
Volume/Å ³	3604.8(2)
Z	1
ρ_{calc} /g · cm ⁻³	1.199
μ /mm ⁻¹	1.339
F(000)	1373.0
Crystal size /mm ³	0.15 · 0.03 · 0.03 (needle)
2 θ range for data collection /°	8.194 to 140.998
Reflections collected	96271
Independent reflections	13652 [R _{int} = 0.136, R _{sigma} = 0.0863]
Index ranges h, k, l	-11 ... 11, -24 ... 24, -26 ... 26
Data/restraints/parameters	13652/196/901
Goodness-of-fit on F ²	1.023
Final R indexes [I \geq 2 σ (I)]	$R_1 = 0.0661$, $wR_2 = 0.1450$
Final R indices [all data]	$R_1 = 0.1225$, $wR_2 = 0.1760$
Largest diff. peak/hole /e · Å ⁻³	0.64/-0.76

7.3 NMR-Spektren

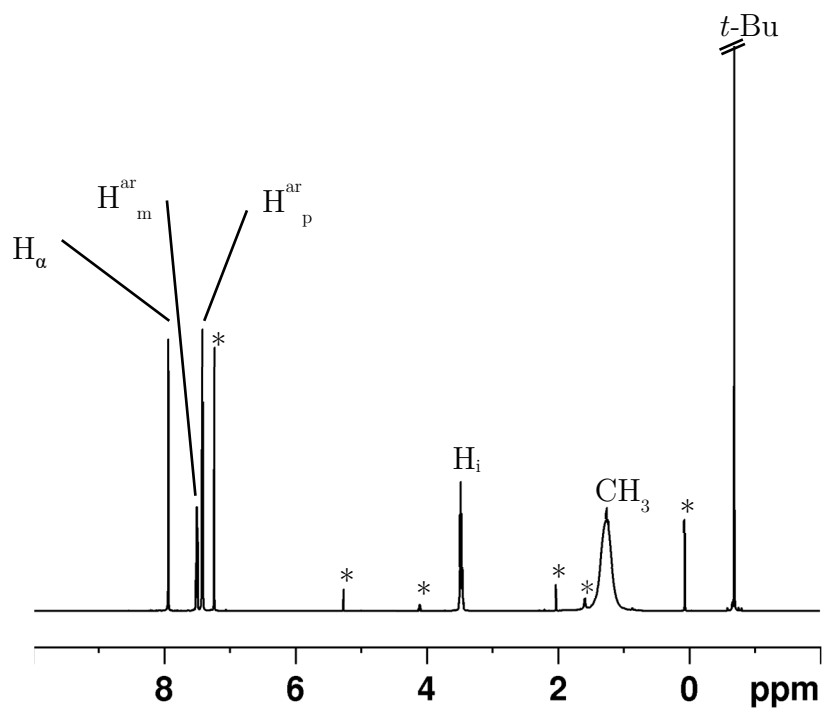


Abbildung 56: ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz) von **26** in Chloroform- d_1 (mh06f1/60010).

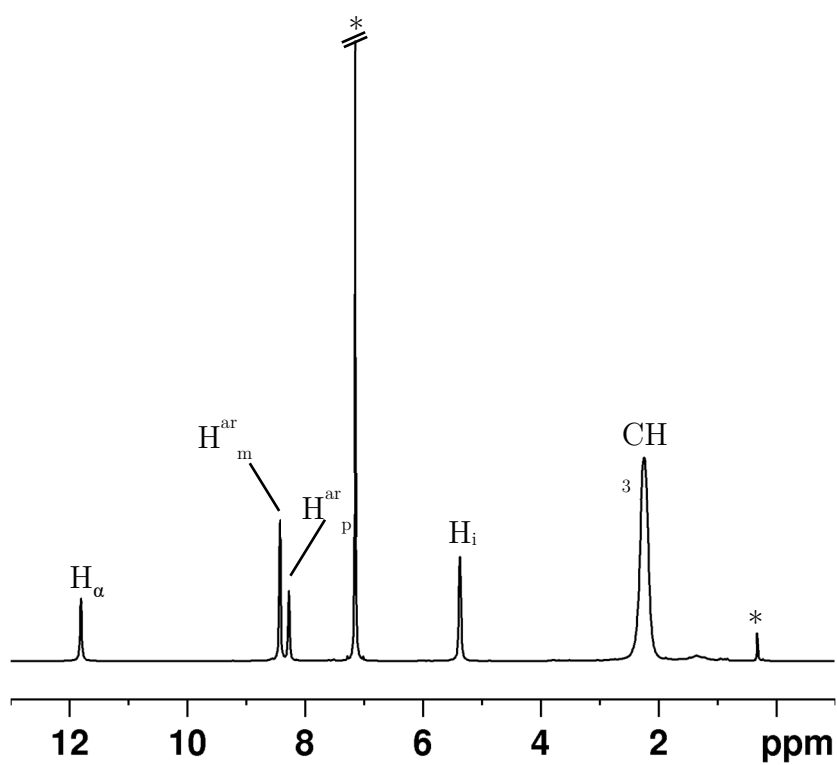


Abbildung 57: ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz) von **27** in Benzol- d_6 (ci325a/60010).

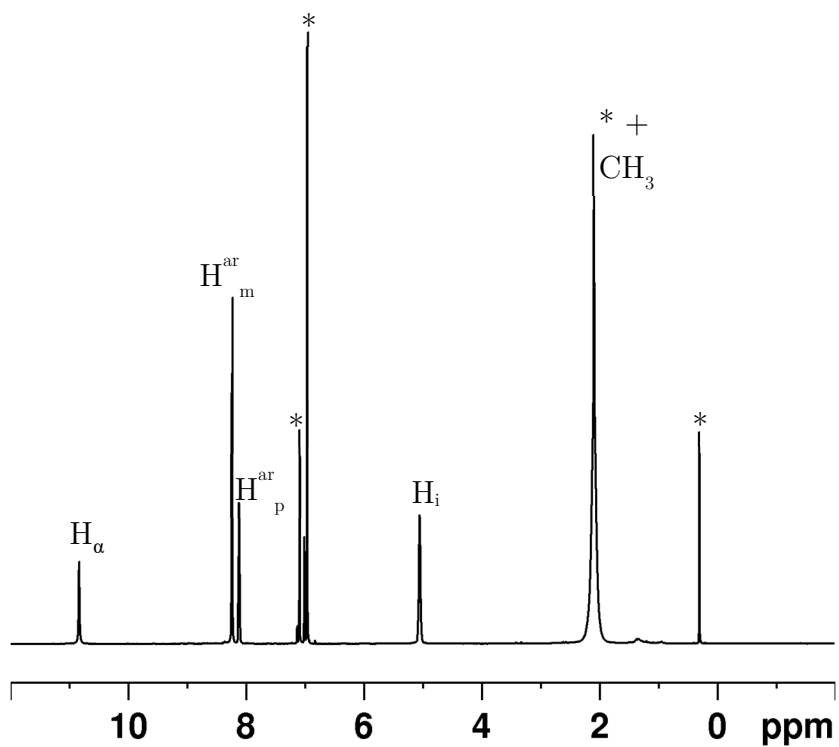


Abbildung 58: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz) von **27** in Toluol- d_8 (mh08/60020).

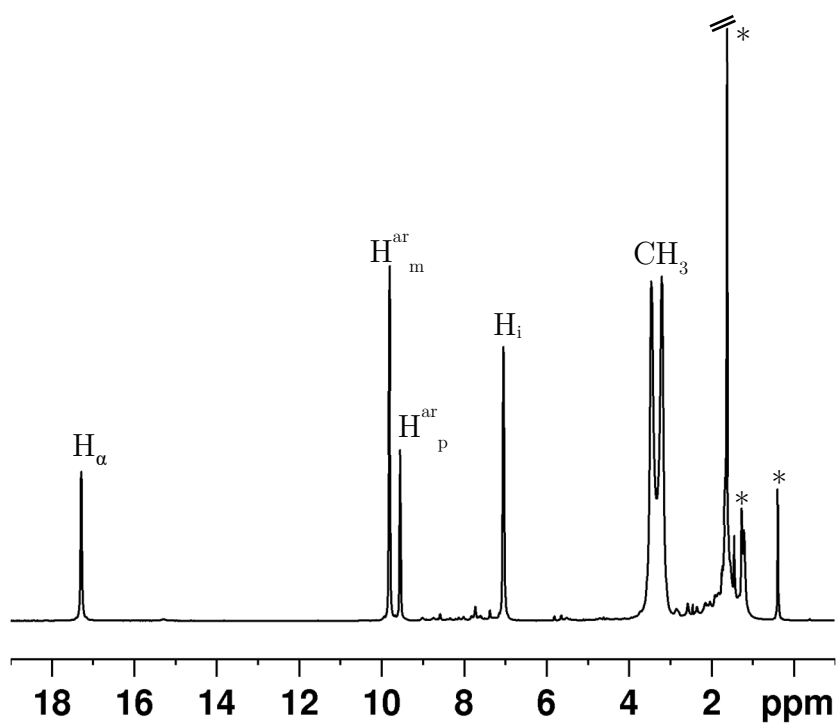


Abbildung 59: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz) von **27** in CS_2 (ci373b/60011).

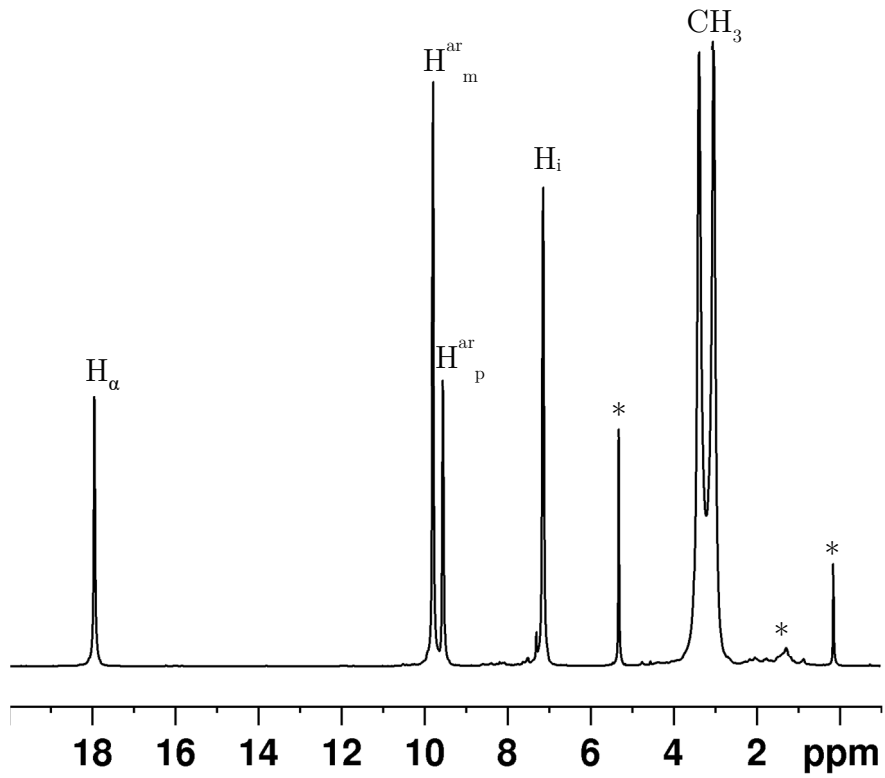


Abbildung 60: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz) von **27** in DCM-d_2 (ci337a/60011).

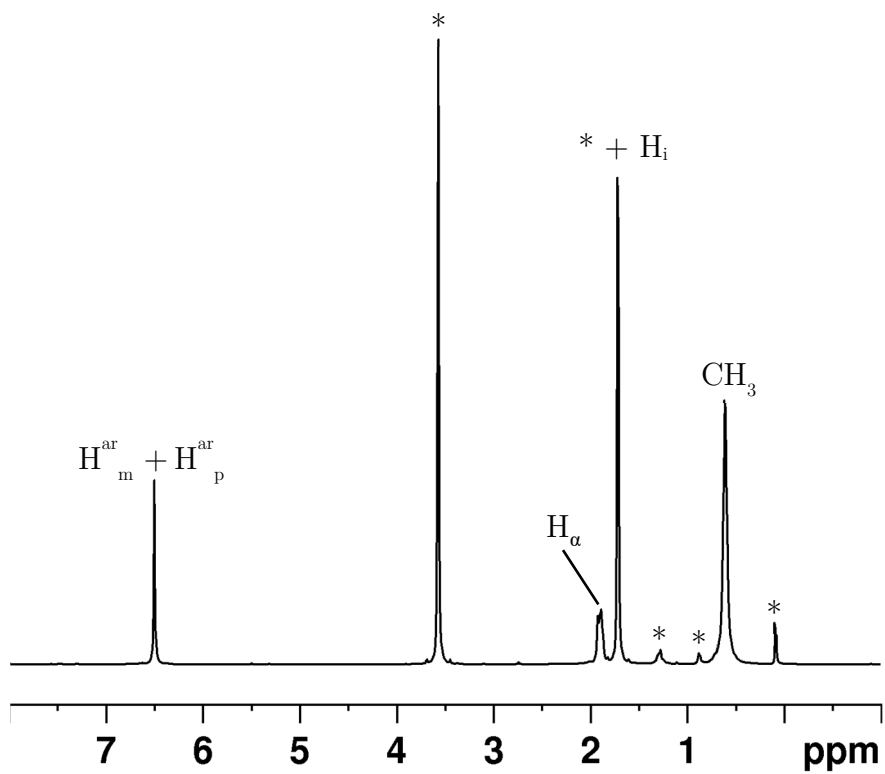


Abbildung 61: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz) von **27** in THF-d_8 (ci369a/60011).

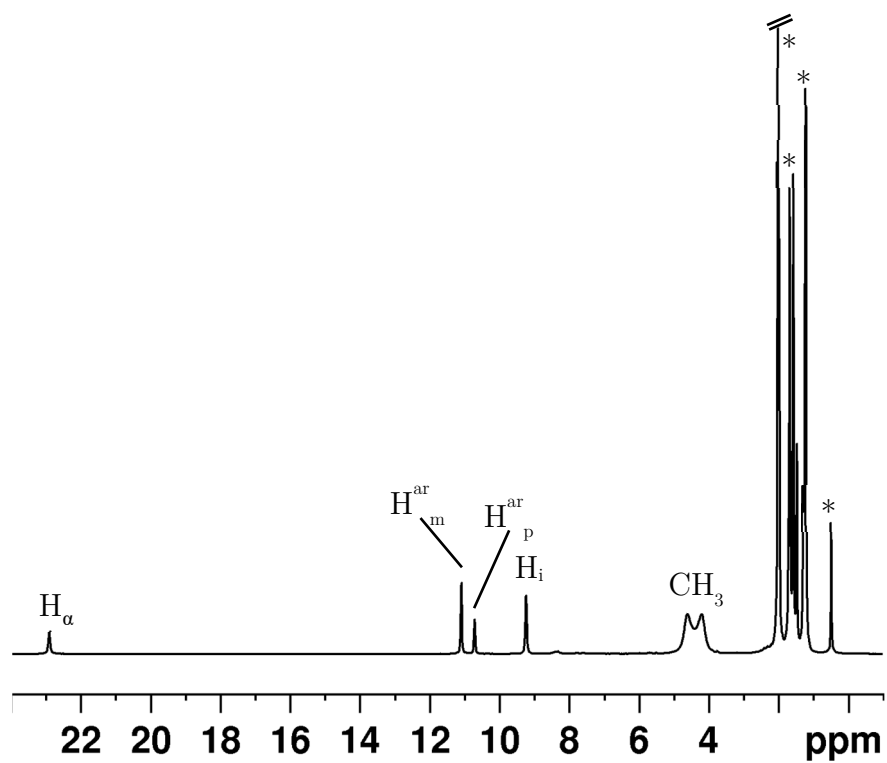


Abbildung 62: ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz) von **27** in Methylcyclohexan- d_{14} (ci374c/60011).

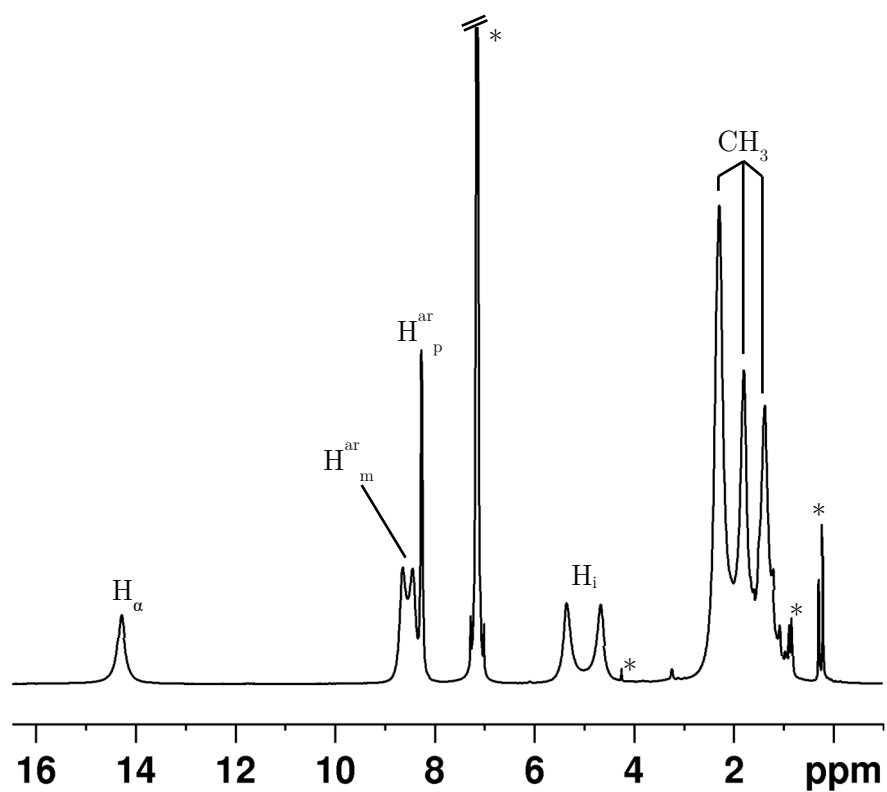


Abbildung 63: ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz) von **31** in Benzol- d_6 (ci415a/60030).

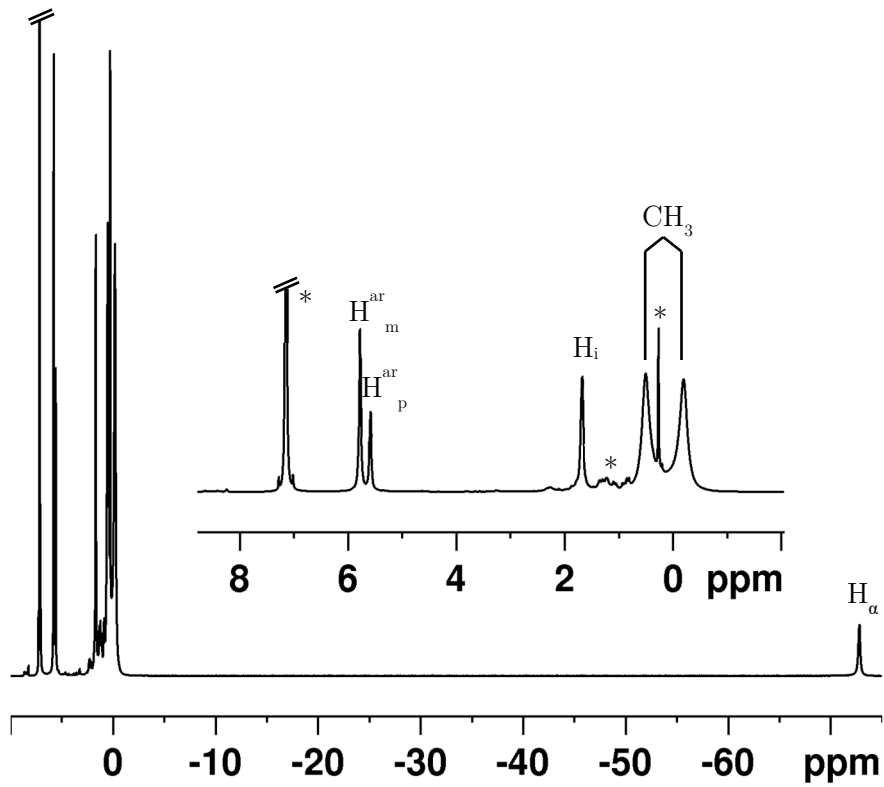


Abbildung 64: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600 MHz) von **32** in Benzol-d_6 (ci359c/60023).

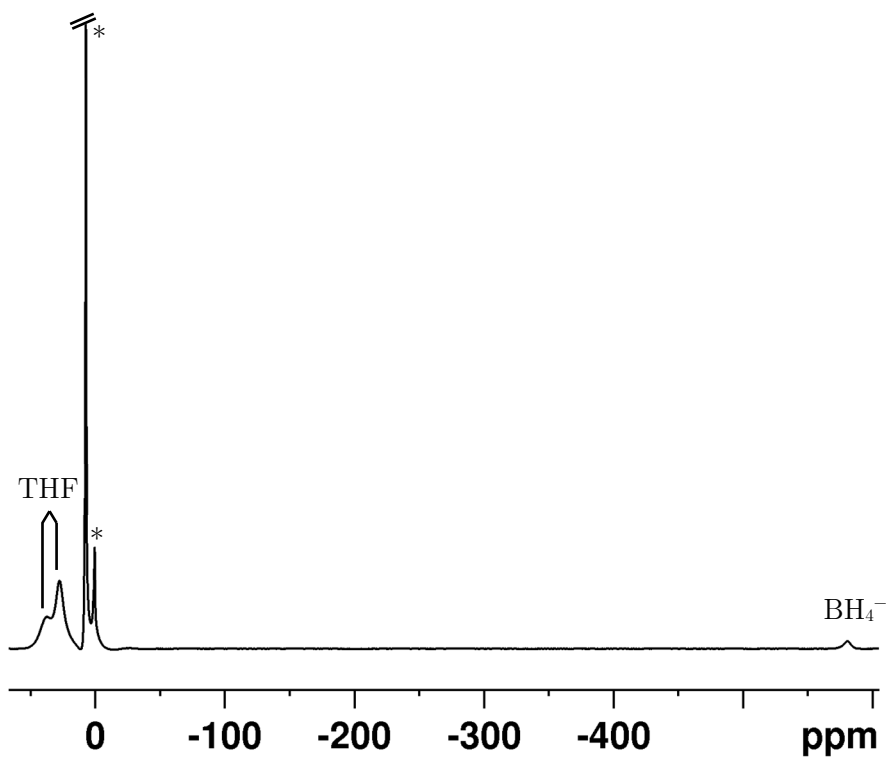


Abbildung 65: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **10** in Benzol-d_6 (ci125b/60010).

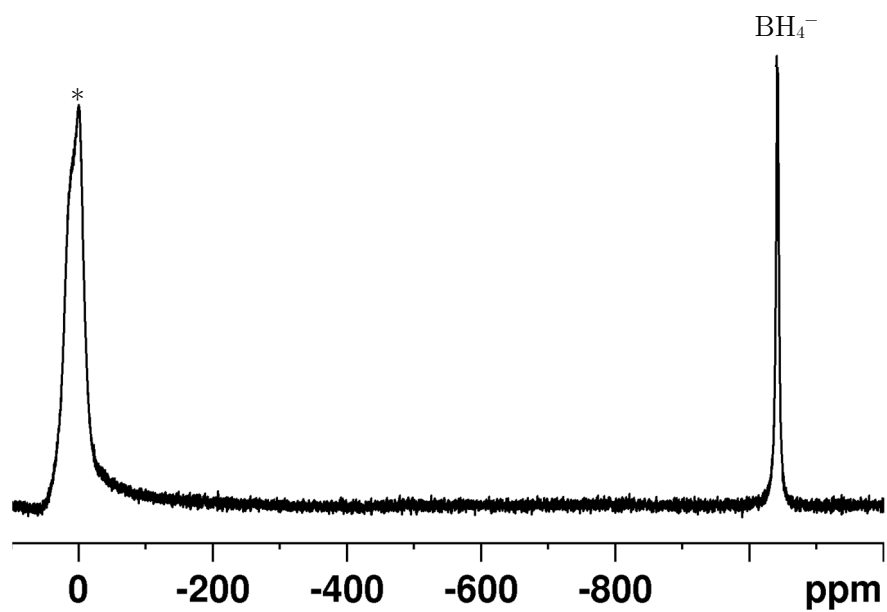


Abbildung 66: ^{11}B -NMR-Spektrum von **10** in Benzol- d_6 (ci125b/60011).

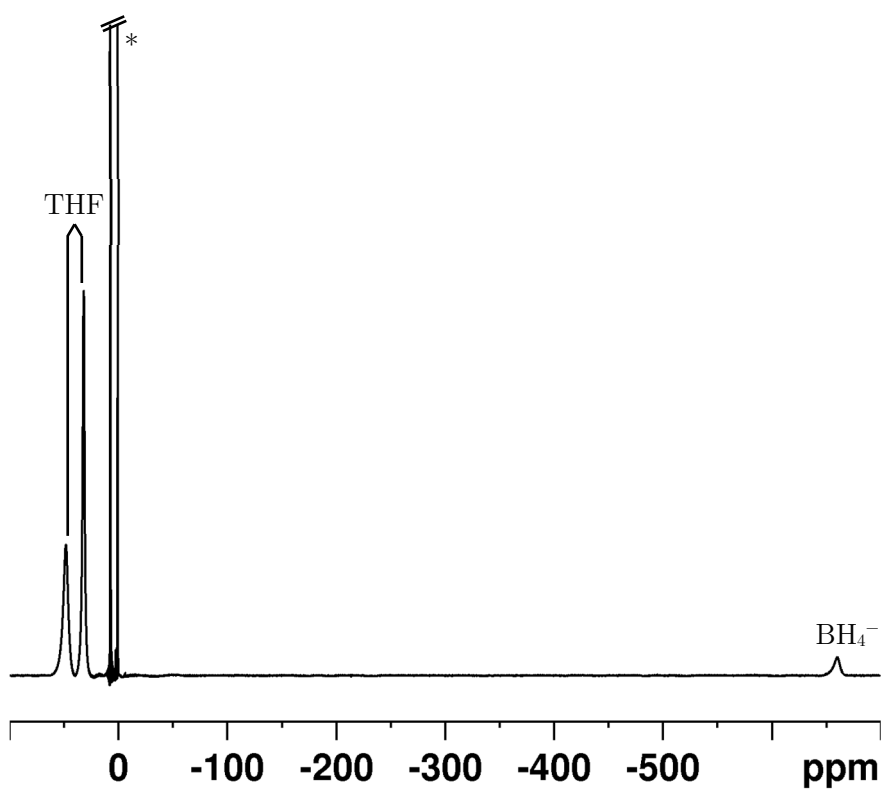


Abbildung 67: ^1H NMR-Spektrum von **11** in Benzol- d_6 (ci138/60010).

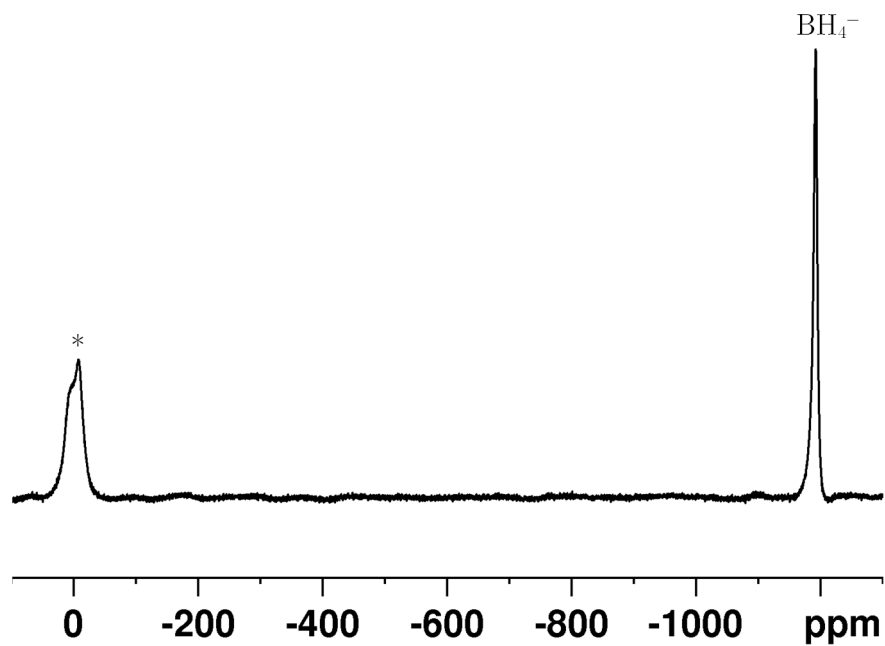


Abbildung 68: ^{11}B -NMR-Spektrum von **11** in Benzol- d_6 (ci138/60011).

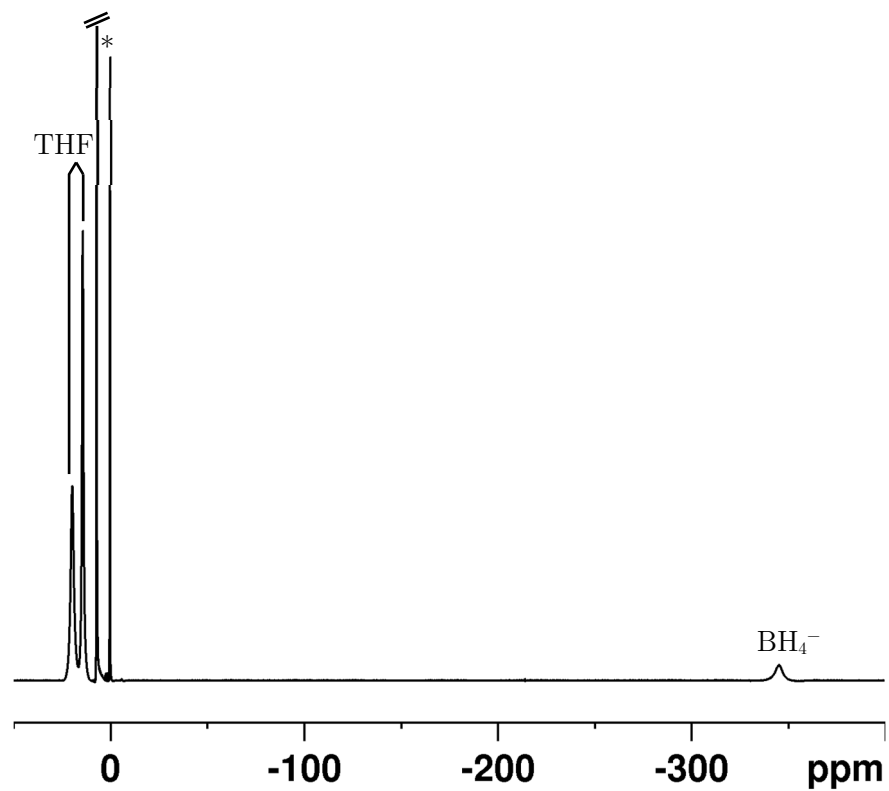


Abbildung 69: ^1H -NMR-Spektrum von **12** in Benzol- d_6 (ci139/60010).

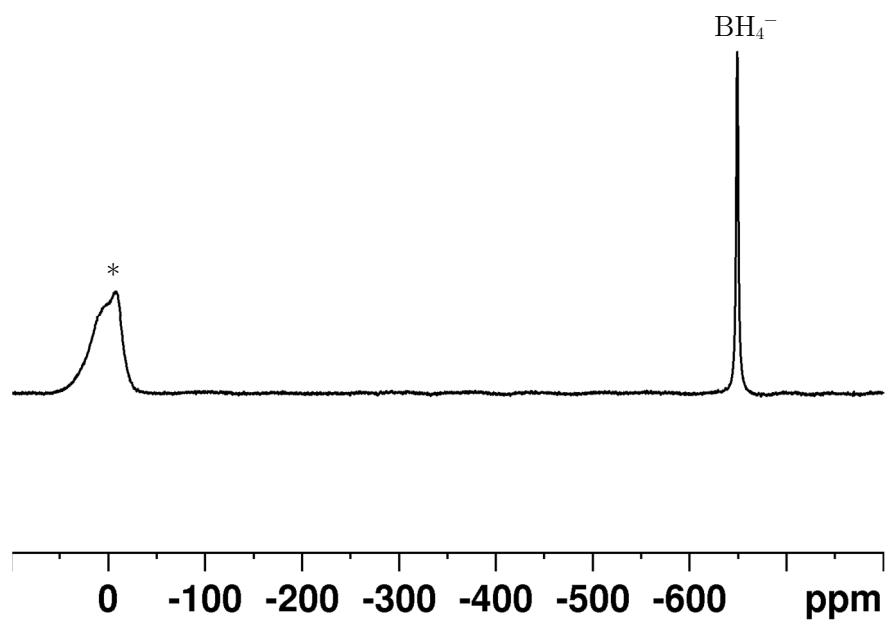


Abbildung 70: ^{11}B -NMR-Spektrum von **12** in Benzol- d_6 (ci139/60011).

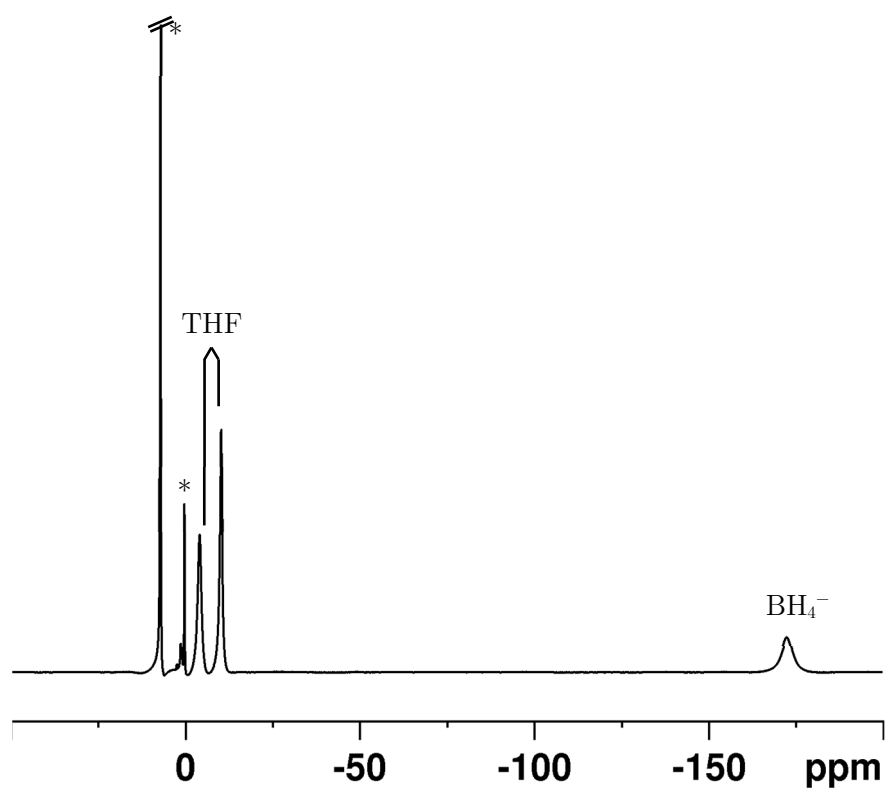


Abbildung 71: ^1H -NMR-Spektrum von **13** in Benzol- d_6 (ci140/60010).

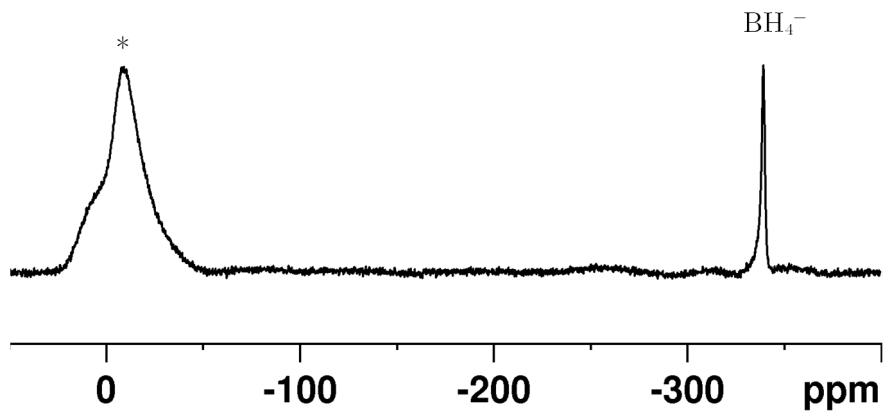


Abbildung 72: ^{11}B -NMR-Spektrum von **13** in Benzol- d_6 (ci140/60011).

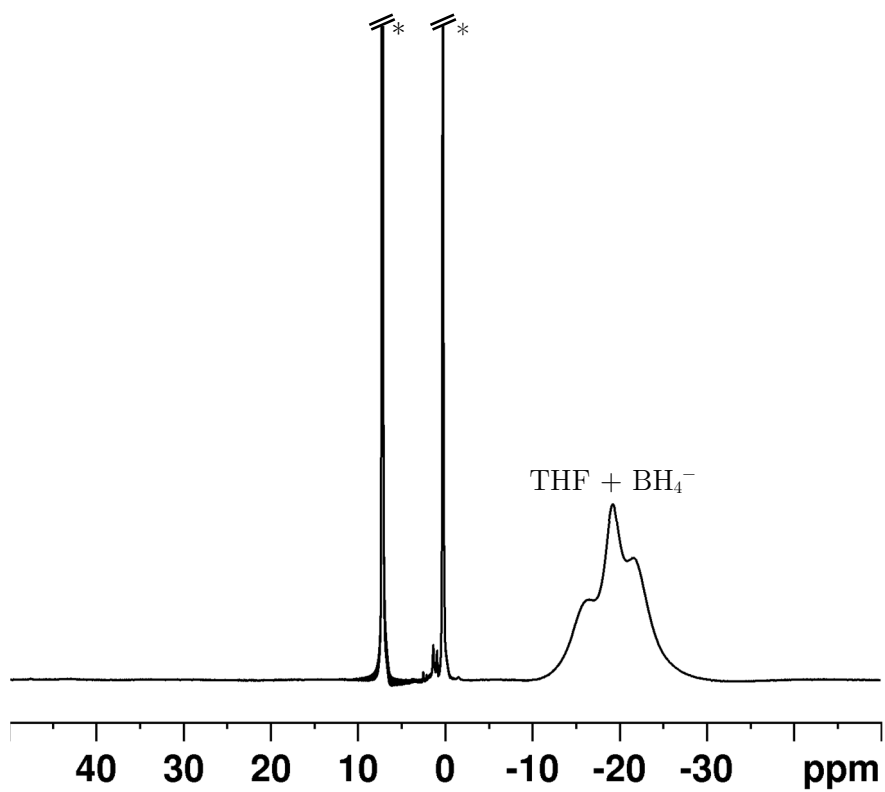


Abbildung 73: ^1H -NMR-Spektrum von **14** in Benzol- d_6 (ci141/60010).

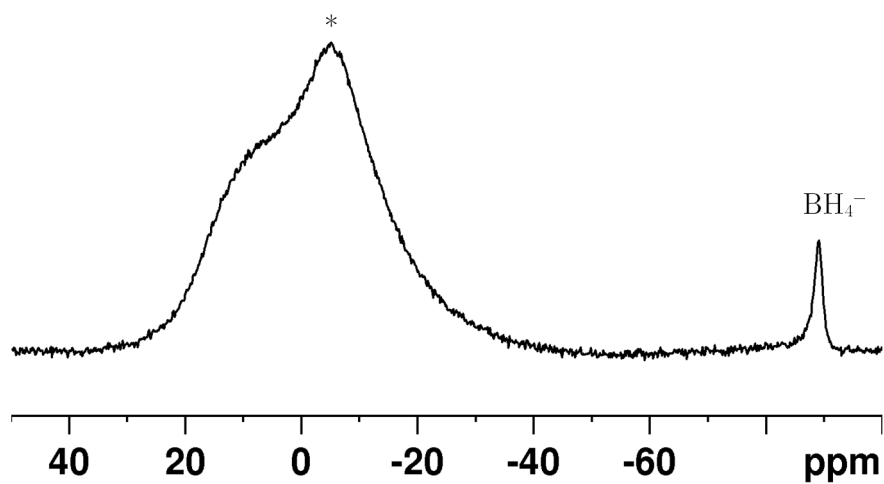


Abbildung 74: ^{11}B -NMR-Spektrum von **14** in Benzol- d_6 (ci141/60011).

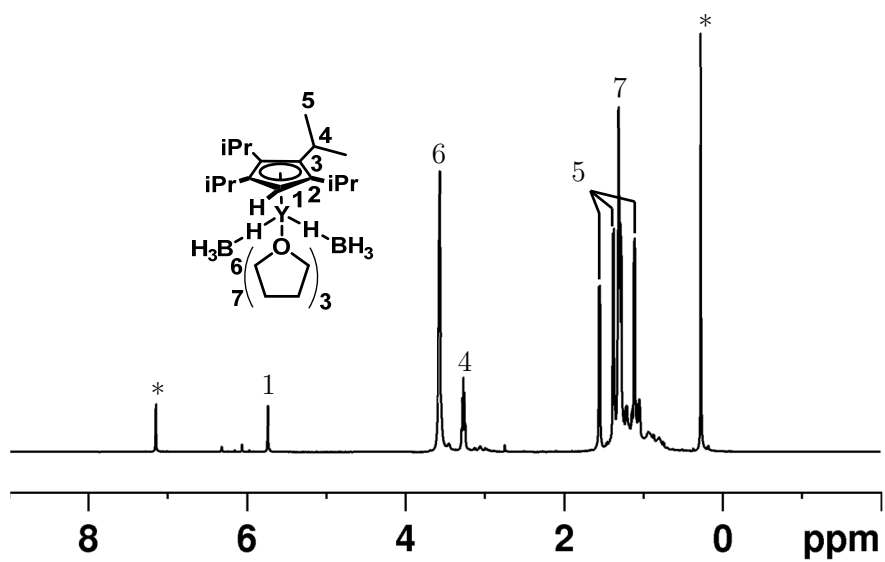


Abbildung 75: ^1H -NMR-Spektrum von **9** in Benzol- d_6 (ci122a/60010).

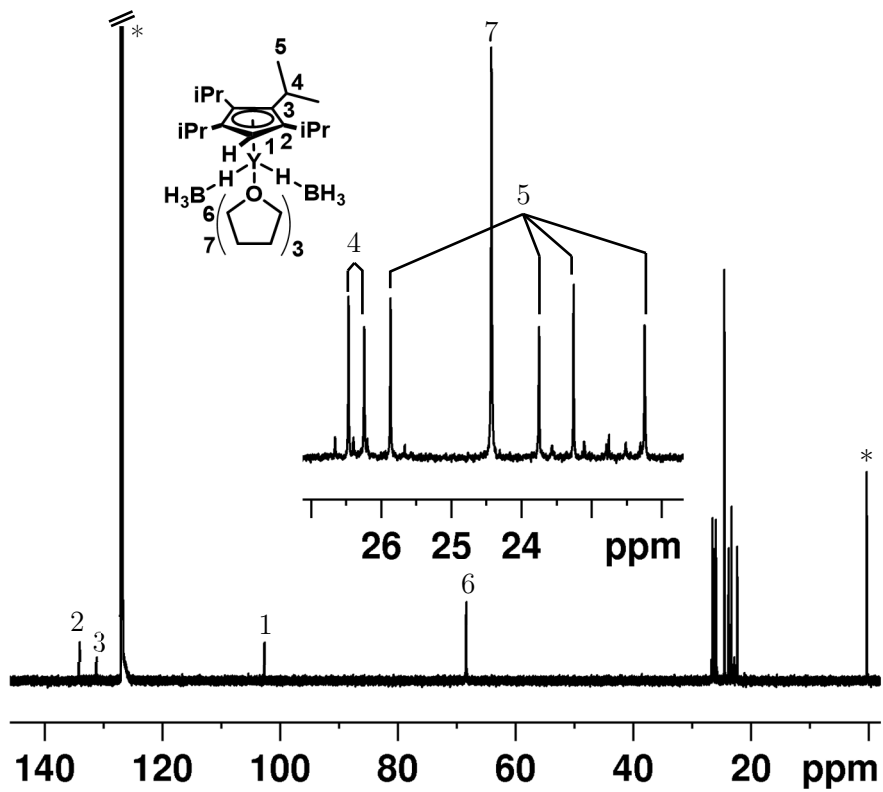


Abbildung 76: ^{13}C -NMR-Spektrum von **9** in Benzol- d_6 (ci122a/60014).

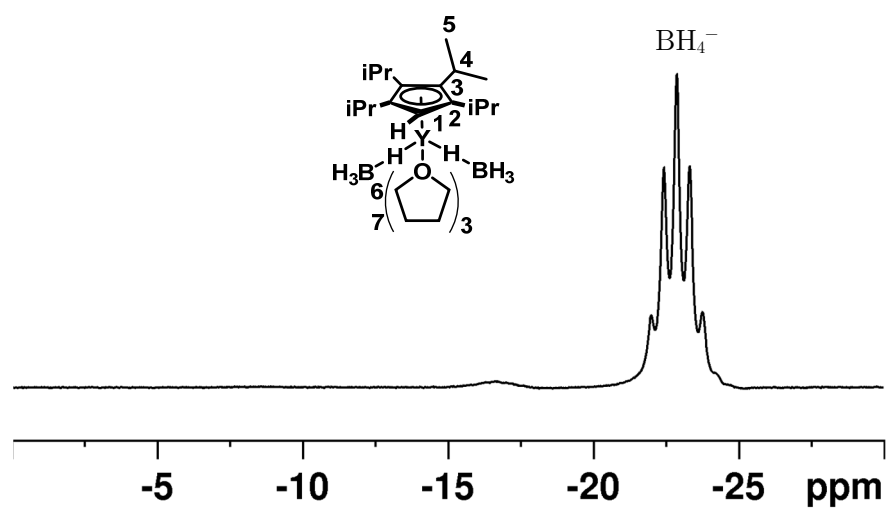


Abbildung 77: ^{11}B -NMR-Spektrum von **9** in Benzol- d_6 (ci122a/60011).

7.4 UV-VIS-Spektren

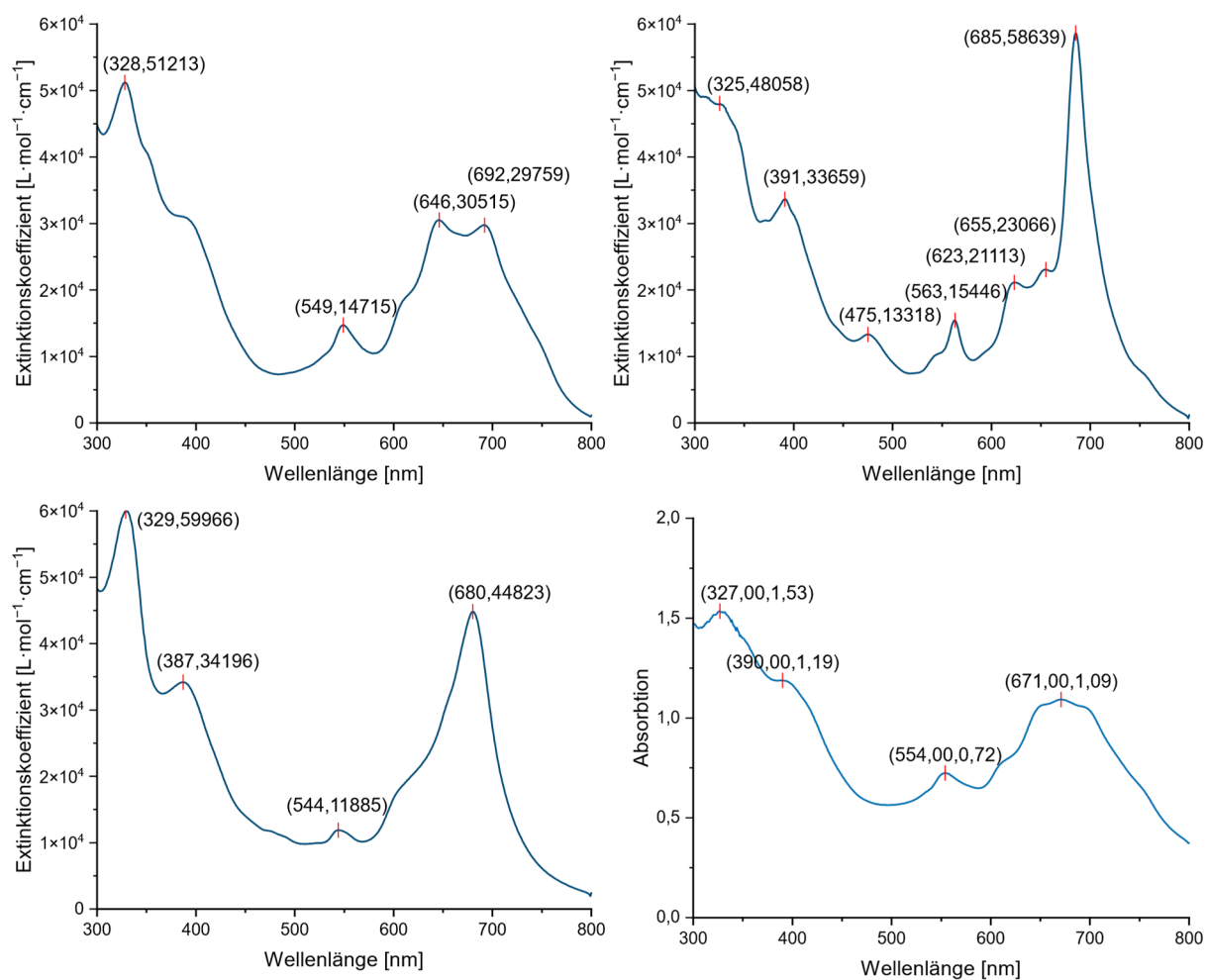


Abbildung 78: UV-VIS-Spektren mit Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten von (27) in Toluol (oben links), n-Hexan (oben rechts), THF [ci509] (unten links) und im Festkörper [ci514] (unten rechts).

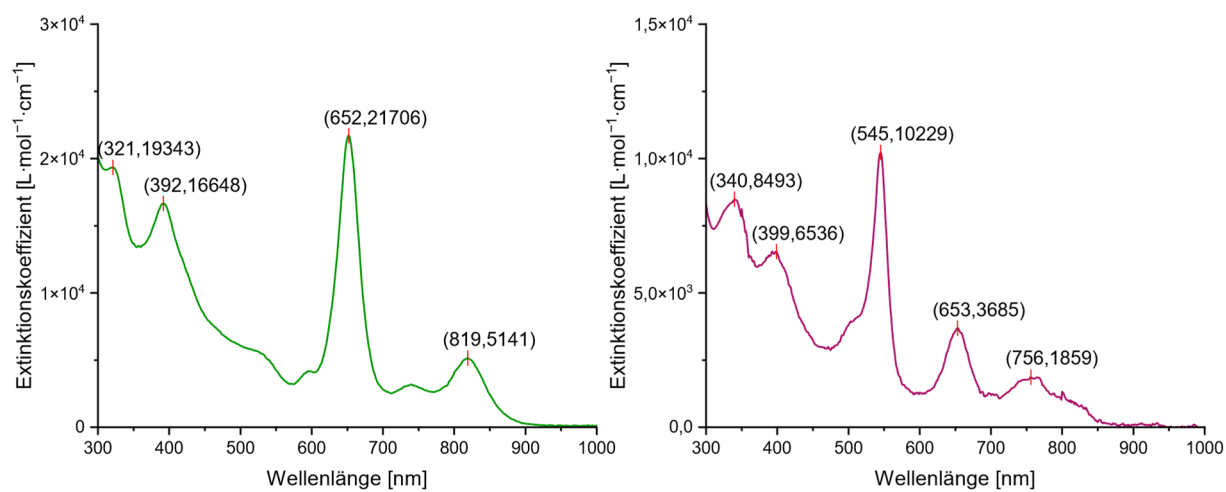


Abbildung 79: UV-VIS-Spektren mit Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten von (31) [ci575a] in Toluol (links) und (32) [ci575b] in n-Hexan (rechts).

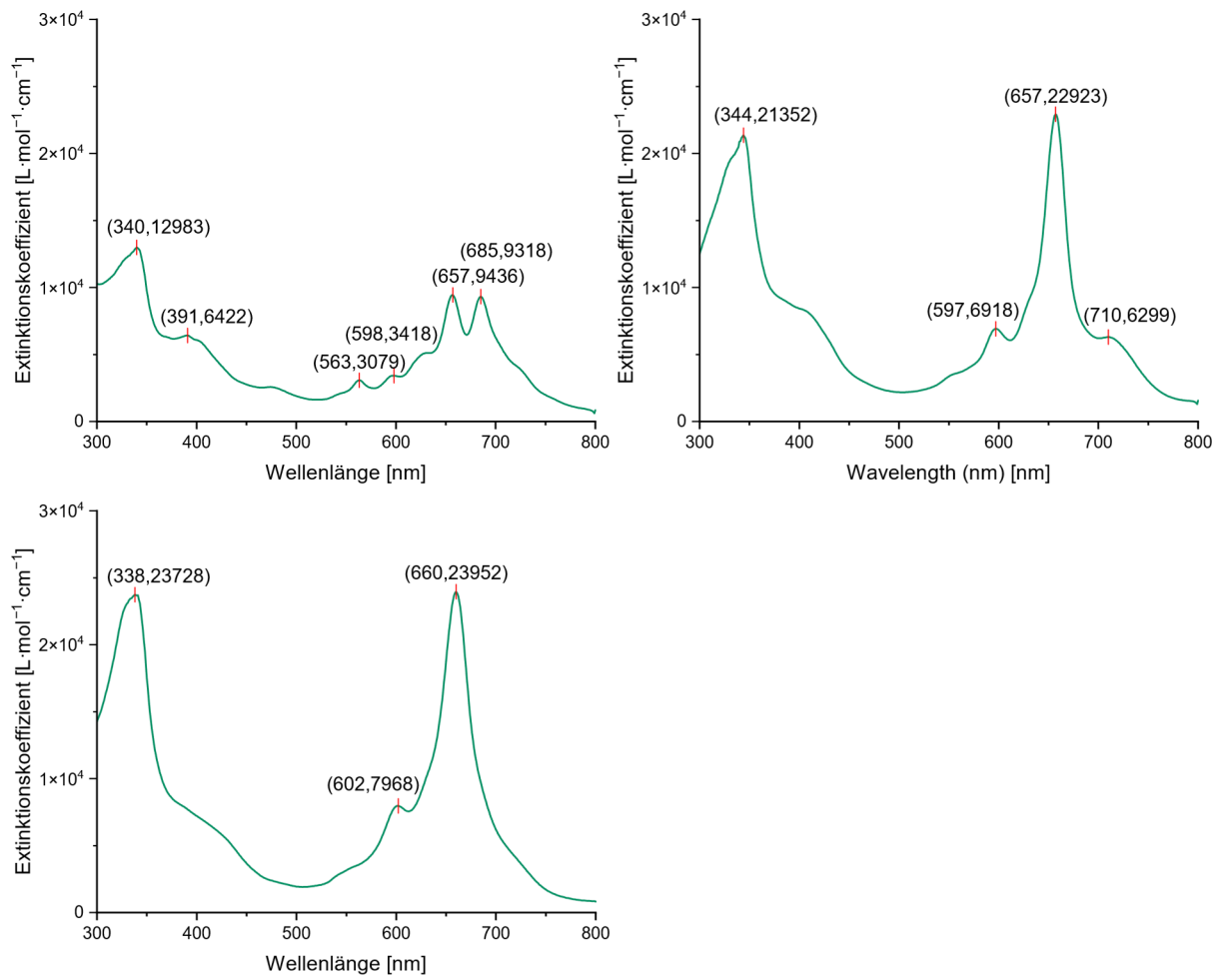


Abbildung 80: UV-VIS-Spektren mit Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten von (**33**) in *n*-Hexan [ci576b] (oben links), Toluol [ci576c] (oben rechts) und THF [ci576d] (unten links).

8. Literaturverzeichnis

- [1] K. M. Smith, in *Comprehensive Coordination Chemistry II* (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Pergamon, Oxford, **2003**, pp. 493-506.
- [2] M. Sono, M. P. Roach, E. D. Coulter, J. H. Dawson, *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 2841-2888.
- [3] S. Hiroto, Y. Miyake, H. Shinokubo, *Chemical Reviews* **2017**, *117*, 2910-3043.
- [4] V. N. Nemykin, E. A. Lukyanets, *ARKIVOC* **2010**, *2010*, 136-208.
- [5] A. Braun, J. Tcherniac, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1907**, *40*, 2709-2714.
- [6] H. de Diesbach, E. von der Weid, *Helvetica Chimica Acta* **1927**, *10*, 886-888.
- [7] R. P. Linstead, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1934**, 1016-1017.
- [8] G. T. Byrne, R. P. Linstead, A. R. Lowe, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1934**, 1017-1022.
- [9] M. A. Dahlen, *Industrial & Engineering Chemistry* **1939**, *31*, 839-847.
- [10] C. G. Claessens, U. Hahn, T. Torres, *The Chemical Record* **2008**, *8*, 75-97.
- [11] C. V. Kumar, G. Sfyri, D. Raptis, E. Stathatos, P. Lianos, *RSC Advances* **2015**, *5*, 3786-3791.
- [12] A. P. Yuen, S. M. Jovanovic, A.-M. Hor, R. A. Klenkler, G. A. Devenyi, R. O. Loutfy, J. S. Preston, *Solar Energy* **2012**, *86*, 1683-1688.
- [13] N. Ishikawa, T. Iino, Y. Kaizu, *The Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 9543-9550.
- [14] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara, Y. Kaizu, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 11265-11271.
- [15] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara, Y. Kaizu, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 8694-8695.
- [16] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Okubo, N. Tanaka, T. Iino, Y. Kaizu, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 2440-2446.
- [17] N. Ishikawa, M. Sugita, W. Wernsdorfer, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 2931-2935.
- [18] K. Katoh, Y. Yoshida, M. Yamashita, H. Miyasaka, B. K. Breedlove, T. Kajiwara, S. Takaishi, N. Ishikawa, H. Isshiki, Y. F. Zhang, T. Komeda, M. Yamagishi, J. Takeya, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 9967-9976.
- [19] K. Katoh, T. Komeda, M. Yamashita, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 4708-4723.
- [20] Y. Horii, K. Katoh, N. Yasuda, B. K. Breedlove, M. Yamashita, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 3297-3305.
- [21] M. Damjanović, T. Morita, K. Katoh, M. Yamashita, M. Enders, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 14421-14432.
- [22] C. G. G. Bezzu, Ph.D. Dissertation, Cardiff University (United Kingdom) **2009**.
- [23] Personal Communication, YellowBee Packaging and Supplies Inc, Canada, **2023**.
- [24] S. Shafiee, E. Topal, *Energy Policy* **2009**, *37*, 181-189.
- [25] D. saheb Koussa, M. Koussa, *Energy* **2016**, *102*, 216-230.

- [26] F. Creutzig, P. Jochem, O. Y. Edelenbosch, L. Mattauch, D. P. v. Vuuren, D. McCollum, J. Minx, *Science* **2015**, *350*, 911-912.
- [27] J. P. Collman, R. Boulatov, C. J. Sunderland, in *The Porphyrin Handbook* (Eds.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, Amsterdam, **2003**, pp. 1-49.
- [28] C. Crestini, P. Tagliatesta, in *The Porphyrin Handbook* (Eds.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, Amsterdam, **2003**, pp. 161-203.
- [29] G. Löbber, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- [30] C. E. Dent, R. P. Linstead, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1934**, 1027-1031.
- [31] N. B. McKeown, in *The Porphyrin Handbook* (Eds.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, Amsterdam, **2003**, pp. 61-124.
- [32] L. Lípová, P. Krchňák, J. Komenda, P. Ilík, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **2010**, *1797*, 63-70.
- [33] N. B. McKeown, *Phthalocyanine materials : synthesis, structure, and function*, Cambridge, U.K., New York, Cambridge University Press, 1998., **1998**.
- [34] P. Gregory, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2000**, *04*, 432-437.
- [35] P. Gregory, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **1999**, *3*, 468-476.
- [36] A. G. Dandridge, Drescher, H. A. E., Thomas, J., and Scottish Dyes, Ltd, Great Britain Patent 322169, ICI, Great Britain, **1928**.
- [37] C. E. Dent, R. P. Linstead, A. R. Lowe, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1934**, 1033-1039.
- [38] R. P. Linstead, A. R. Lowe, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1934**, 1022-1027.
- [39] R. P. Linstead, A. R. Lowe, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1934**, 1031-1033.
- [40] J. M. Robertson, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1936**, 1195-1209.
- [41] R. P. Linstead, J. M. Robertson, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1936**, 1736-1738.
- [42] T. Haruhiko, S. Shojiro, O. Shojiro, S. Shinsaku, *Chemistry Letters* **1980**, *9*, 1277-1280.
- [43] N. Kobayashi, A. B. P. Lever, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 7433-7441.
- [44] N. B. McKeown, I. Chambrier, M. J. Cook, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* **1990**, 1169-1177.
- [45] A. W. Snow, N. L. Jarvis, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 4706-4711.
- [46] M. K. Lowery, A. J. Starshak, J. N. Esposito, P. C. Krueger, M. E. Kenney, *Inorganic Chemistry* **1965**, *4*, 128-128.
- [47] M. Sommerauer, C. Rager, M. Hanack, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 10085-10093.
- [48] A. Shaabani, *Journal of Chemical Research, Synopses* **1998**, 672-673.
- [49] A. Kempa, J. Dobrowolski, *Canadian Journal of Chemistry* **1988**, *66*, 2553-2555.
- [50] G. de la Torre, C. G. Claessens, T. Torres, *Chemical Communications* **2007**, 2000-2015.

- [51] Y. D. Kim, J. P. Kim, O. S. Kwon, I. H. Cho, *Dyes and Pigments* **2009**, *81*, 45-52.
- [52] K. Katoh, Y. Horii, N. Yasuda, W. Wernsdorfer, K. Toriumi, B. K. Breedlove, M. Yamashita, *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 13582-13600.
- [53] C. C. L. Leznoff, A. B. P., *Phthalocyanines, Properties and Applications, Volume 1*, Wiley, **1989**.
- [54] M. Damjanovic, K. Katoh, M. Yamashita, M. Enders, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 14349-14358.
- [55] M. Damjanović, Y. Horie, T. Morita, Y. Horii, K. Katoh, M. Yamashita, M. Enders, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 11986-11992.
- [56] M. Damjanović, T. Morita, Y. Horii, K. Katoh, M. Yamashita, M. Enders, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 3423-3429.
- [57] Y. Horii, S. Kishiue, M. Damjanović, K. Katoh, B. K. Breedlove, M. Enders, M. Yamashita, *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24*, 4320-4327.
- [58] T. Morita, M. Damjanović, K. Katoh, Y. Kitagawa, N. Yasuda, Y. Lan, W. Wernsdorfer, B. K. Breedlove, M. Enders, M. Yamashita, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 2995-3007.
- [59] Y. Horii, M. Damjanović, M. R. Ajayakumar, K. Katoh, Y. Kitagawa, L. Chibotaru, L. Ungur, M. Mas-Torrent, W. Wernsdorfer, B. K. Breedlove, M. Enders, J. Veciana, M. Yamashita, *Chemistry – A European Journal* **2020**, *26*, 8621-8630.
- [60] N. B. McKeown, in *Category 2, Hetarenes and Related Ring Systems, Vol. 17*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2004**.
- [61] Z. Bao, A. J. Lovinger, J. Brown, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 207-208.
- [62] Q. L. Song, M. L. Wang, E. G. Obbard, X. Y. Sun, X. M. Ding, X. Y. Hou, C. M. Li, *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, 251118.
- [63] G. Chaidogiannos, F. Petraki, N. Glezos, S. Kennou, S. Nešpůrek, *Applied Physics A* **2009**, *96*, 763-767.
- [64] M. Emmelius, G. Pawlowski, H. W. Vollmann, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1989**, *28*, 1445-1471.
- [65] H. Muströph, M. Stollenwerk, V. Bressau, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 2016-2035.
- [66] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, B. A. Murrer, *Chemical Communications* **1998**, 719-720.
- [67] D. K. Panda, F. S. Goodson, S. Ray, S. Saha, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 5358-5360.
- [68] M.-E. Ragoussi, M. Ince, T. Torres, *European Journal of Organic Chemistry* **2013**, *2013*, 6475-6489.
- [69] A. B. Sorokin, *Catalysis Today* **2021**, *373*, 38-58.
- [70] T. Abe, N. Taira, Y. Tanno, Y. Kikuchi, K. Nagai, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 1950-1952.
- [71] G. Guillaud, J. Simon, J. P. Germain, *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, *178-180*, 1433-1484.

- [72] J. Brunet, A. Pauly, L. Mazet, J.-P. Germain, M. Bouvet, B. Malezieux, *Thin Solid Films* **2005**, *490*, 28-35.
- [73] X. Li, X. He, Y. Chen, X. Fan, Q. Zeng, *Journal of Molecular Structure* **2011**, *1002*, 145-150.
- [74] A. Ray, K. Santhosh, S. Chattopadhyay, A. Samanta, S. Bhattacharya, *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 5544-5550.
- [75] N. B. McKeown, *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 1979-1995.
- [76] A. Bilgin, A. Mendi, U. Yildiz, *Polymer* **2006**, *47*, 8462-8473.
- [77] C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chemical Science* **2012**, *3*, 2191-2201.
- [78] D. V. Konarev, L. V. Zorina, M. Ishikawa, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *Crystal Growth & Design* **2013**, *13*, 4930-4939.
- [79] K. Palewska, J. Sworakowski, J. Lipiński, *Optical Materials* **2012**, *34*, 1717-1724.
- [80] S. M. Contakes, S. T. Beatty, K. K. Dailey, T. B. Rauchfuss, D. Fenske, *Organometallics* **2000**, *19*, 4767-4774.
- [81] B. M. Hassan, H. Li, N. B. McKeown, *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 39-45.
- [82] M. Brewis, G. J. Clarkson, M. Helliwell, A. M. Holder, N. B. McKeown, *Chemistry – A European Journal* **2000**, *6*, 4630-4636.
- [83] M. Gouterman, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1961**, *6*, 138-163.
- [84] W. T. Simpson, *The Journal of Chemical Physics* **1949**, *17*, 1218-1221.
- [85] H. C. Longuet-Higgins, C. W. Rector, J. R. Platt, *The Journal of Chemical Physics* **1950**, *18*, 1174-1181.
- [86] J. R. Platt, in *Radiation Biology, Vol. 3* (Ed.: A. Holländer), McGraw Hill, New York, **1956**.
- [87] M. J. S. Dewar, H. C. Longuet-Higgins, *Proceedings of the Physical Society. Section A* **1954**, *67*, 795.
- [88] W. Moffitt, *The Journal of Chemical Physics* **1954**, *22*, 320-333.
- [89] R. Pariser, R. G. Parr, *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 767-776.
- [90] N. Ham, K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys* **1956**, *26*, 13.
- [91] J.-L. Soret, *Compt. Rend* **1883**, *97*, 1269-1270.
- [92] D. W. Clack, N. S. Hush, *Journal of the American Chemical Society* **1965**, *87*, 4238-4242.
- [93] R. H. Felton, H. Linschitz, *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*, 1113-1116.
- [94] L. D. Rollmann, R. T. Iwamoto, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 1455-1463.
- [95] S. Jin, G. Cheng, G. Z. Chen, Z. Ji, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2005**, *09*, 32-39.
- [96] M. L'Her, A. Pondaven, in *The Porphyrin Handbook* (Eds.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, Amsterdam, **2003**, pp. 117-169.
- [97] R. Taube, *Pure and Applied Chemistry* **1974**, *38*, 427-438.
- [98] J. A. Cissell, T. P. Vaid, A. L. Rheingold, *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 2367-2369.
- [99] E. W. Y. Wong, C. J. Walsby, T. Storr, D. B. Leznoff, *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 3343-3350.

- [100] P. Turek, P. Petit, J. J. Andre, J. Simon, R. Even, B. Boudjema, G. Guillaud, M. Maitrot, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 5119-5122.
- [101] K. M. Kadish, L. A. Bottomley, J. S. Cheng, *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 2731-2737.
- [102] A. B. P. Lever, J. P. Wilshire, *Inorganic Chemistry* **1978**, *17*, 1145-1151.
- [103] F. P. Guengerich, F. K. Yoshimoto, *Chemical reviews* **2018**, *118*, 6573-6655.
- [104] J. T. Groves, in *Cytochrome P450: Structure, Mechanism, and Biochemistry* (Ed.: P. R. Ortiz de Montellano), Springer US, Boston, MA, **2005**, pp. 1-43.
- [105] A. B. Sorokin, *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, *389*, 141-160.
- [106] B. Floris, M. P. Donzello, C. Ercolani, in *The Porphyrin Handbook* (Eds.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, Amsterdam, **2003**, pp. 1-62.
- [107] M. S. Yusubov, C. Celik, M. R. Geraskina, A. Yoshimura, V. V. Zhdankin, V. N. Nemykin, *Tetrahedron Letters* **2014**, *55*, 5687-5690.
- [108] Y.-J. Wang, B. Fang, D. Zhang, A. Li, D. P. Wilkinson, A. Ignaszak, L. Zhang, J. Zhang, *Electrochemical Energy Reviews* **2018**, *1*, 1-34.
- [109] R. Wang, H. Wang, F. Luo, S. Liao, *Electrochemical Energy Reviews* **2018**, *1*, 324-387.
- [110] W.-J. Yang, L.-Q. He, J. Guo, K.-C. Zhou, *Journal of Advanced Microscopy Research* **2017**, *12*, 143-146.
- [111] H. Huang, X. Wei, S. Gao, *Electrochimica Acta* **2016**, *220*, 427-435.
- [112] Y. Liu, J. Ruan, S. Sang, Z. Zhou, Q. Wu, *Electrochimica Acta* **2016**, *215*, 388-397.
- [113] X. Zheng, X. Cao, J. Wu, J. Tian, C. Jin, R. Yang, *Carbon* **2016**, *107*, 907-916.
- [114] J. Li, Y. Zhang, X. Zhang, J. Huang, J. Han, Z. Zhang, X. Han, P. Xu, B. Song, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9*, 398-405.
- [115] M. Chiwata, H. Yano, S. Ogawa, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida, *Electrochemistry* **2016**, *84*, 133-137.
- [116] D. Raciti, J. Kubal, C. Ma, M. Barclay, M. Gonzalez, M. Chi, J. Greeley, K. L. More, C. Wang, *Nano Energy* **2016**, *20*, 202-211.
- [117] V. Beermann, M. Gocyla, E. Willinger, S. Rudi, M. Heggen, R. E. Dunin-Borkowski, M.-G. Willinger, P. Strasser, *Nano Letters* **2016**, *16*, 1719-1725.
- [118] J. Zhang, L. Qu, G. Shi, J. Liu, J. Chen, L. Dai, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 2230-2234.
- [119] X. Bai, E. Zhao, K. Li, Y. Wang, M. Jiao, F. He, X. Sun, H. Sun, Z. Wu, *Carbon* **2016**, *105*, 214-223.
- [120] M. Ma, S. You, W. Wang, G. Liu, D. Qi, X. Chen, J. Qu, N. Ren, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8*, 32307-32316.
- [121] H. Wu, J. Geng, H. Ge, Z. Guo, Y. Wang, G. Zheng, *Advanced Energy Materials* **2016**, *6*, 1600794.
- [122] L.-T. Song, Z.-Y. Wu, F. Zhou, H.-W. Liang, Z.-Y. Yu, S.-H. Yu, *Small* **2016**, *12*, 6398-6406.
- [123] M. Li, T. Liu, L. Fan, X. Bo, L. Guo, *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *686*, 467-478.
- [124] L. Dai, M. Liu, Y. Song, J. Liu, F. Wang, *Nano Energy* **2016**, *27*, 185-195.
- [125] X. Chen, R. Li, J. Wang, Q. Zhong, Y. Bu, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 2159-2162.

- [126] M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen, J.-P. Dodelet, *Science* **2009**, *324*, 71-74.
- [127] J. Zhang, Z. Zhao, Z. Xia, L. Dai, *Nature Nanotechnology* **2015**, *10*, 444-452.
- [128] L. Yu, X. Pan, X. Cao, P. Hu, X. Bao, *Journal of Catalysis* **2011**, *282*, 183-190.
- [129] X. Chen, L. Yu, S. Wang, D. Deng, X. Bao, *Nano Energy* **2017**, *32*, 353-358.
- [130] L. Zhang, H. Li, J. Zhang, *Journal of Power Sources* **2014**, *255*, 242-250.
- [131] Y. Li, Q. Li, H. Wang, L. Zhang, D. P. Wilkinson, J. Zhang, *Electrochemical Energy Reviews* **2019**, *2*, 518-538.
- [132] K. Parvez, S. Yang, Y. Hernandez, A. Winter, A. Turchanin, X. Feng, K. Müllen, *ACS Nano* **2012**, *6*, 9541-9550.
- [133] C. T. Carver, B. D. Matson, J. M. Mayer, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 5444-5447.
- [134] L. Wan, K. Zhao, Y.-C. Wang, N. Wei, P. Zhang, J. Yuan, Z. Zhou, S.-G. Sun, *ACS Catalysis* **2022**, *12*, 11097-11107.
- [135] G. N. H. J. La Mar, W. D.; Holm, R. H., *NMR of Paramagnetic Molecules – Principles and Applications*, Academic Press, INC., New York and London, **1973**.
- [136] I. L. Bertini, C., *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, *150*, 1-28.
- [137] I. L. Bertini, C.; Parigi, G., *Solution NMR of Paramagnetic Molecules. Applications to Metallobiomolecules and Models, Vol. 2*, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [138] I. L. Bertini, C., *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, *150*, 29-75.
- [139] H. M. McConnell, R. E. Robertson, *The Journal of Chemical Physics* **1958**, *29*, 1361-1365.
- [140] H. M. McConnell, *The Journal of Chemical Physics* **1957**, *27*, 226-229.
- [141] R. J. Kurland, B. R. McGarvey, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1970**, *2*, 286-301.
- [142] H. Liimatainen, T. O. P. O. Pennanen, J. Vaara, *Canadian Journal of Chemistry* **2009**, *87*, 954-964.
- [143] S. A. Rouf, J. Mareš, J. Vaara, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2015**, *11*, 1683-1691.
- [144] J. A. Peters, J. Huskens, D. J. Raber, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1996**, *28*, 283-350.
- [145] J. D. Satterlee, *Concepts in Magnetic Resonance* **1990**, *2*, 69-79.
- [146] I. L. Bertini, C., in *Physical Methods for Chemists* (Ed.: R. S. Drago), Saunders College Publishing, Philadelphia, PA, U.S.A., **1992**, pp. 500-558.
- [147] P. Zeeman, *Verh. Phys. Ges. Berlin* **1882**, 127-130.
- [148] P. d. P. Atkins, J., *Physikalische Chemie*, 4th ed. ed., Viley-VCH, **2006**.
- [149] M. Enders, in *Modeling of Molecular Properties*, Viley-VCH, **2011**, pp. 49-63.
- [150] A. A. Pinkerton, M. Rossier, S. Spiliadis, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1985**, *64*, 420-425.
- [151] I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2002**, *40*, 249-273.
- [152] R. Golding, M. Halton, *Australian Journal of Chemistry* **1972**, *25*, 2577-2581.

- [153] A. V. Arbuznikov, J. Vaara, M. Kaupp, *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 2127-2139.
- [154] M. Kruck, H. Wadepohl, M. Enders, L. H. Gade, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 1513-1513.
- [155] D. C. Sauer, M. Kruck, H. Wadepohl, M. Enders, L. H. Gade, *Organometallics* **2013**, *32*, 885-892.
- [156] C. Adam, P. Kaden, B. B. Beele, U. Müllich, S. Trumm, A. Geist, P. J. Panak, M. A. Denecke, *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 14068-14074.
- [157] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 1804-1816.
- [158] R. Clérac, R. E. P. Winpenny, in *50 Years of Structure and Bonding – The Anniversary Volume* (Ed.: D. M. P. Mingos), Springer International Publishing, Cham, **2017**, pp. 35-48.
- [159] J. I. Gittleman, B. Abeles, S. Bozowski, *Physical Review B* **1974**, *9*, 3891-3897.
- [160] M. Atanasov, D. Aravena, E. Suturina, E. Bill, D. Maganas, F. Neese, *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *289-290*, 177-214.
- [161] J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 14236-14239.
- [162] K. R. Meihaus, J. R. Long, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 17952-17957.
- [163] L. Ungur, L. F. Chibotaru, *Inorganic Chemistry* **2016**, *55*, 10043-10056.
- [164] F. Gendron, B. Pritchard, H. Bolvin, J. Autschbach, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 19886-19900.
- [165] F. Neese, D. A. Pantazis, *Faraday Discussions* **2011**, *148*, 229-238.
- [166] J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chemical Science* **2011**, *2*, 2078-2085.
- [167] P. Zhang, L. Zhang, S. Xue, S. Lin, J. Tang, *Chinese Science Bulletin* **2012**, *57*, 2517-2524.
- [168] S. Demir, M. Nippe, M. I. Gonzalez, J. R. Long, *Chemical Science* **2014**, *5*, 4701-4711.
- [169] K. Liu, W. Shi, P. Cheng, *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *289-290*, 74-122.
- [170] A. K. Bar, C. Pichon, J.-P. Sutter, *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *308*, 346-380.
- [171] N. F. Chilton, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 2097-2099.
- [172] F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 11445-11449.
- [173] C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton, D. P. Mills, *Nature* **2017**, *548*, 439-442.
- [174] F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield, *Science* **2018**, *362*, 1400-1403.
- [175] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141-143.
- [176] C. J. Milios, R. E. P. Winpenny, in *Molecular Nanomagnets and Related Phenomena* (Ed.: S. Gao), Springer, Berlin, Heidelberg, **2015**, pp. 1-109.
- [177] O. Waldmann, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 10035-10037.

- [178] E. Ruiz, J. Cirera, J. Cano, S. Alvarez, C. Loose, J. Kortus, *Chemical Communications* **2008**, 52-54.
- [179] J. M. Frost, K. L. M. Harriman, M. Murugesu, *Chemical Science* **2016**, *7*, 2470-2491.
- [180] J. Villain, F. Hartman-Boutron, R. Sessoli, A. Rettori, *Europhysics Letters (EPL)* **1994**, *27*, 159-164.
- [181] M. N. Leuenberger, D. Loss, *Europhysics Letters (EPL)* **1999**, *46*, 692-698.
- [182] M. Enders, in *Comprehensive Inorganic Chemistry III (Third Edition)* (Eds.: J. Reedijk, K. R. Poeppelmeier), Elsevier, Oxford, **2023**, pp. 209-229.
- [183] C. G. Bezzu, M. Helliwell, J. E. Warren, D. R. Allan, N. B. McKeown, *Science* **2010**, *327*, 1627-1630.
- [184] K. Binnemans, J. Slevén, S. De Feyter, F. C. De Schryver, B. Donnio, D. Guillon, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 3930-3938.
- [185] J. K. U. Prakash, E. D.; Singh, M. H., (2011) International Patent No. WO 2011/161687 A1, H. F. Ltd., India.
- [186] N. B. McKeown, S. Makhseed, K. J. Msayib, L.-L. Ooi, M. Helliwell, J. E. Warren, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 7546-7549.
- [187] N. Kobayashi, H. Ogata, N. Nonaka, E. A. Luk'yanets, *Chemistry – A European Journal* **2003**, *9*, 5123-5134.
- [188] S. M. Cendrowski-Guillaume, M. Nierlich, M. Lance, M. Ephritikhine, *Organometallics* **1998**, *17*, 786-788.
- [189] U. Mirsaidov, T. G. Rotenberg, T. N. Dymova, *Dokl Akad Nauk Tadzh SSR* **1976**, *19*, 30-33.
- [190] B. Bleaney, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1972**, *8*, 91-100.
- [191] E. A. Suturina, K. Mason, C. F. G. C. Geraldès, I. Kuprov, D. Parker, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 12215-12218.
- [192] *Handbook of Chemistry and Physics*, 95th ed., CRC Press, **2014**.
- [193] Eintrag zu Methanol in der GESTIS-Stoffdatenbank des IFA, abgerufen am 20. März 2023., https://gestis-api.dguv.de/api/print/de/011240?excluded_chapters=&id=72598be911974faa9fee175bd7647d2b6050fd3856fbaf7d7559c3e56a707189.
- [194] Eintrag zu Ethylenglykol in der GESTIS-Stoffdatenbank des IFA, abgerufen am 20. März 2023., https://gestis-api.dguv.de/api/print/de/012060?excluded_chapters=&id=617a2cf_a7ed66fc4db4c8fca6f0ab2e6014e35ddaf85bef4333de2c0ff13a156.
- [195] F. Bonnet, C. Da Costa Violante, P. Roussel, A. Mortreux, M. Visseaux, *Chemical Communications* **2009**, 3380-3382.
- [196] D. del Río, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 1244-1247.
- [197] R. Blom, J. Boersma, P. Budzelaar, B. Fischer, A. Haaland, H. Volden, J. Weidlein, R. Zingaro, *Acta Chemica Scandinavica*, **1986**, *40*, 113-120.
- [198] R. Weiss, J. Fischer, in *The Porphyrin Handbook* (Eds.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, Amsterdam, **2003**, pp. 171-246.
- [199] K. Katoh, S. Yamashita, N. Yasuda, Y. Kitagawa, B. K. Breedlove, Y. Nakazawa, M. Yamashita, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 9262-9267.

- [200] S. Klyatskaya, A. Eichhöfer, W. Wernsdorfer, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, 2014, 4179-4185.
- [201] E. Andrew, *Nature (London)* **1958**, 183, 1802.
- [202] I. J. Lowe, *Physical Review Letters* **1959**, 2, 285-287.
- [203] H. Wang, K. Qian, K. Wang, Y. Bian, J. Jiang, S. Gao, *Chemical Communications* **2011**, 47, 9624-9626.
- [204] M. Hiller, M. Maier, H. Wadepohl, M. Enders, *Organometallics* **2016**, 35, 1916-1922.
- [205] M. Hiller, S. Krieg, N. Ishikawa, M. Enders, *Inorganic Chemistry* **2017**, 56, 15285-15294.
- [206] C. G. Bezzu, Cardiff University **2009**.
- [207] M. Gouterman, in *The Porphyrins* (Ed.: D. Dolphin), Academic Press, New York, NY, U.S.A., **1978**, pp. 1-165.
- [208] K. Nakai, J. Usami, N. Kobayashi, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2007**, 11, 222-227.
- [209] P. A. Stuzhin, C. Ercolani, in *The Porphyrin Handbook* (Eds.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, Amsterdam, **2003**, pp. 263-364.
- [210] G. Mund, D. Vidovic, R. J. Batchelor, J. F. Britten, R. D. Sharma, C. H. W. Jones, D. B. Leznoff, *Chemistry – A European Journal* **2003**, 9, 4757-4763.
- [211] J. Wang, M. P. Schopfer, S. C. Puiu, A. A. N. Sarjeant, K. D. Karlin, *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, 1404-1419.
- [212] C. Lichtenberg, M. Adelhardt, M. Wörle, T. Büttner, K. Meyer, H. Grützmacher, *Organometallics* **2015**, 34, 3079-3089.
- [213] K. E. Preuss, J. Wu, M. Jennings, *Acta Crystallographica Section E* **2005**, 61, m430-m432.
- [214] V. N. Nemykin, A. A. Purchel, A. D. Spaeth, M. V. Barybin, *Inorganic Chemistry* **2013**, 52, 11004-11012.
- [215] D. E. C. Yu, M. Matsuda, H. Tajima, A. Kikuchi, T. Taketsugu, N. Hanasaki, T. Naito, T. Inabe, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, 718-723.
- [216] Personal Communication, A. Schnegg, Max-Planck-Institut für chemische Energiekonversion, Mülheim an der Ruhr, **2022**.
- [217] W. Goldeman, A. Nasulewicz-Goldeman, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2014**, 24, 3475-3479.
- [218] W. Kanda, W. Moneta, M. Bardet, E. Bernard, N. Debaecker, J. Laugier, A. Bousseksou, S. Chardon-Noblat, J.-M. Latour, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, 34, 588-590.
- [219] D. E. Fenton, H. Okawa, *Chemische Berichte* **1997**, 130, 433-442.
- [220] J. H. Satcher, M. W. Droege, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorganic Chemistry* **2001**, 40, 1454-1458.
- [221] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review* **1964**, 136, B864-B871.
- [222] W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Review* **1965**, 140, A1133-A1138.
- [223] K. Raghavachari, G. W. Trucks, *The Journal of Chemical Physics* **1989**, 91, 1062-1065.
- [224] R. C. Binning Jr., L. A. Curtiss, *Journal of Computational Chemistry* **1990**, 11, 1206-1216.

- [225] M. P. McGrath, L. Radom, *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 511-516.
- [226] L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J. P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning, Jr., L. Radom, *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *103*, 6104-6113.
- [227] G. W. T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, 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, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [228] A. Malek, L. Latos-Grazynski, T. J. Bartczak, A. Zadlo, *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 3222-3230.
- [229] M. V. Sargent, F. M. Dean, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (Eds.: A. R. Katritzky, C. W. Rees), Pergamon, Oxford, **1984**, pp. 599-656.
- [230] J. C. Prager, *Environmental contaminant reference databook. Volume 1*, John Wiley & Sons, New York, NY, **1995**.
- [231] T. Nishimura, T. Sakurai, H. Shinokubo, Y. Miyake, *Dalton Transactions* **2021**, *50*, 6343-6348.
- [232] J. W. Buchler, K. L. Lay, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1982**, *21*, 432-432.
- [233] S. K. Ghosh, S. Bhowmik, D. Sil, S. P. Rath, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 17846-17859.
- [234] N. Suzuki, T. Higuchi, Y. Urano, K. Kikuchi, H. Uekusa, Y. Ohashi, T. Uchida, T. Kitagawa, T. Nagano, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 11571-11572.
- [235] G. C. Quan, M. Denis, B. Abeykoon, J.-B. Tommasino, E. Jeanneau, C. Journet, T. Devic, A. Fateeva, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2019**, *23*, 103-116.
- [236] J. Li, B. C. Noll, A. G. Oliver, C. E. Schulz, W. R. Scheidt, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 15627-15641.
- [237] M. Schappacher, L. Ricard, J. Fischer, R. Weiss, E. Bill, R. Montiel-Montoya, H. Winkler, A. X. Trautwein, *European Journal of Biochemistry* **1987**, *168*, 419-429.
- [238] S. W. Benson, *Journal of Chemical Education* **1965**, *42*, 502.
- [239] T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, 2d ed., Butterworths, London, **1958**.
- [240] B. d. B. Darwent, *Bond Dissociation Energies in Simple Molecules*, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., U.S.A. **1970**.
- [241] J. A. Kerr, *Chemical Reviews* **1966**, *66*, 465-500.
- [242] H. Mauser, *I. Zur Theorie der isosbestischen Punkte* **1968**, *23*, 1021-1025.

- [243] in VI. *Kinetische Analyse von Photoreaktionen mit Hilfe von E-, ED- und EDQ-Diagrammen, Vol. IV/5a*, 4th Edition ed., Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **1975**.
- [244] A. M. Clover, *Journal of the American Chemical Society* **1924**, *46*, 419-430.
- [245] L. Melander, L. G. Melander, W. H. Saunders, *Reaction rates of isotopic molecules*, John Wiley & Sons, New York, NY, U.S.A. **1980**.
- [246] K. Makino, T. Hagiwara, A. Murakami, *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* **1991**, *37*, 657-665.
- [247] G. R. Buettner, *Free Radical Research Communications*, **1993**, *19 Suppl 1*, S79-87.
- [248] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [249] N. Boden, R. C. Borner, R. J. Bushby, A. N. Cammidge, M. V. Jesudason, *Liquid Crystals* **1993**, *15*, 851-858.
- [250] R. B. Blom, J.; Budzelaar, P. H. M.; Fischer, B.; Haaland, A.; Volden, H.V.; Weidlein, J., *Acta Chemica Scandinavica* **1986**, *40a*, 113-120.
- [251] A. Grirrane, I. Resa, A. Rodriguez, E. Carmona, E. Alvarez, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, A. Galindo, D. del Río, R. A. Andersen, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 693-703.

Danksagungen

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Markus Enders für die interessante Themenstellung, die Bereitstellung eines vorbildlich ausgestatteten Arbeitsplatzes, sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit sowie für die Diskussionen, Anregungen und Gespräche über den Laboralltag hinaus. Die täglichen Gespräche, Vorschläge und Anmerkungen bei Problemen und spürbare Unterstützung haben viel zum Fortschritt dieser Arbeit beigetragen und mir sehr imponiert.

Ebenfalls möchte ich Herrn Prof. Dr. Gerald Linti für die Übernahme des Koreferats meiner Doktorarbeit danken.

Meinem ehemaligen Laborkollegen Helge-Boj Hansen möchte ich für seine Hilfe im Laboralltag, die angenehme Arbeitsatmosphäre und all die sinnigen und unsinnigen Diskussionen, sei es über den öffentlichen Nahverkehr oder hochtragende philosophische Probleme, danken. Den Masterstudenten Megan Wright sowie Marcel Eck danke ich für die kurze aber schöne gemeinsame Zeit, die vielen Lacher und Gespräche, obwohl ich nach wie vor der Meinung bin, dass Après-Ski und Ballermann-Hits keine ernstzunehmende Musikrichtung darstellen. Den Forschungspraktikanten und Bachelorstudenten Pia, Max, Meriton, Moritz, Abdinasir, Philipp, Kay, Pascal und Domenik möchte ich für ihr motiviertes und selbstständiges Arbeiten danken, welches zu dieser Arbeit beitrug.

Des Weiteren möchte ich mich ganz herzlich bei allen Mitgliedern der Arbeitskreise Gade, Ballmann und Roşca für die interessante und lehrreiche Zeit bedanken, namentlich David, Felix, Leon, Bastian, Robert, Vincenz, Tim, Joachim, Lukas, Jean-Marc, Benjamin, Dragoş, Julianna und Felix. Danke für eine gute Arbeitsatmosphäre an der Glovebox, reich gefüllte Lösungsmittelvorräte, den Schlüssel zum EPR/IR-Gerät, den ich gerne mehrere Stunden in Beschlag nahm und

vor allem den ein oder anderen netten AK-Ausflug. Beate und Dana möchte ich für ihre Unterstützung am NMR und an sämtlichen anderen Spektrometern, die sehr nette familiäre Arbeitsatmosphäre und den ein oder anderen Gartentipp danken.

Ein großes Dankeschön geht an alle Mitarbeiter der Analytischen Abteilungen des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg sowie an die Mitarbeiter der Chemikalienausgabe, der Schlosserei, der Feinmechanik, der Glasbläserei und der Elektroinstallation, die sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Danke an meine Korrekturleser Lena, Max, David und Adrian für ihre akribische Begutachtung dieser Arbeit und ihre Verbesserungsvorschläge.

Einen großen Trommelwirbel für meine Freunde, Adrian, Richard, Johannes, Martin, Lena, Max, Mo, Helge, Tobi, Alex, Esther und Flo mit denen ich teilweise auch während des Studiums unzählige Male in der Altstadt, beim Indie-Rock im Karlstor, im Cave 54 oder bei einer gemütlichen Runde Doppelkopf vom Studiums- oder Arbeitsalltag entspannen konnte. Ein großes Dankeschön auch an die Maifeldderby-Gang, Felix, Matthias, Valentin und Johann.

Danke an meine Freunde aus der Heimat, Marcus und Jessy mit Familie, sowie Christian und Stefan und Carina mit Familie, Omer und Paul, mit denen man sich eigentlich viel zu selten trifft doch jedes Mal fühlt, als wäre man nie weg gewesen.

Meiner Freundin Ramona danke ich für ihre Unterstützung und Motivation, ohne die ich es nicht so weit geschafft hätte. Mehr als einmal stand sie mir bei kleineren und größeren Problemen bei und hat mich stets mit sanftem Druck zum Schreiben animiert. Vielen Dank an Monika, Helmut, Liane, Markus und Sonja mit Jonas und Felix für die schönen gemeinsamen Stunden in Steinbach und Osterburken.

Zum Schluss möchte ich meiner Familie danken, die mich über das gesamte Studium unterstützt hat und mir das Studium der Chemie anfangs überhaupt erst ermöglicht hat. Allen voran meiner Mutter, die bei Problemen immer ein offenes Ohr für mich hatte.