

**Desoxygenierung von Epoxiden
&
Synthese eines Carbazol-Triazolyliden
Porphyrinoids**

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
M. Sc. Theo Maulbetsch
aus Freudenstadt

Tübingen
2021

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

14.12.2021

Dekan:

Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter/-in:

Prof. Dr. Doris Kunz

2. Berichterstatter/-in:

Prof. Dr. Lars Wesemann

3. Berichterstatter/-in:

Prof. Dr. Thomas Braun

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von April 2018 bis Juli 2021 am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. Doris Kunz.

Abstract

Diese Arbeit befasst sich mit N-Heterocyclischen Carbenen (NHCs) als Liganden in der Übergangsmetallchemie. Im ersten Teil der Arbeit wird, aufbauend auf dem $C_{NHC}NC_{NHC}$ -Pincer-Liganden 3,6-Di-*tert*-butyl-1,8-bis(3-methylimidazolin-2-yliden)-9-carbazolid (*bimca*^{Me}), ein Iridiumcarbonyl-Komplex in der katalytischen Desoxygenierung von Epoxiden mittels CO untersucht. Hierbei konnte die Desoxygenierung in den Reaktionsbedingungen bis hin zum Labormaßstab optimiert und eine große Substratbreite untersucht werden. Zudem konnte der Reaktionsmechanismus durch Isolierung wichtiger Zwischenstufen aufgeklärt werden.

Im zweiten Teil wird die Synthese eines Carbenanalogons des Porphyrinliganden verfolgt. Diese gelang durch Verknüpfung zweier Carbazoleinheiten über Triazole, welche durch eine Kupfer-katalysierte Klickreaktion (CuAAC) gebildet werden. Nach Alkylierung des Makrocyclus und anschließender Deprotonierung entsteht ein geometrisch und chemisch zum Porphyrin verwandter Carbazol-Triazolyliden-Porphyrin (CTP) Ligand. Dieser zeichnet sich durch einen höheren Elektronendonorcharakter und ein stärkeres Ligandenfeld im Vergleich zu Porphyrinen aus. Dies konnte in theoretischen und auch in analytischen Betrachtungen von Übergangsmetallkomplexen bestätigt werden. So zeigen beispielsweise Eisenkomplexe im Falle von Eisen(III) mit zusätzlich koordiniertem Chlorid einen intermediate-spin-Zustand und damit eine geringere Multiplizität im Vergleich zu entsprechenden Porphyrinkomplexen mit einem high-spin-Zustand. Des Weiteren zeigen der Eisen(II)-dicarbonyl-Komplex eine CO-Streckschwingung von 1981 cm^{-1} und der Monocarbonyl-Komplex von 1927 cm^{-1} im Vergleich zu 1944 cm^{-1} für den niedrigsten vergleichbaren Monocarbonyl-Porphyrinkomplex. Zudem wurden weitere Komplexe mit Scandium, Eisen(II), Eisen(III) und Cobalt(III) synthetisiert und charakterisiert. Insbesondere zeigen die Eisen(II)-Komplexe eine hohe Reaktivität beispielsweise gegenüber Sauerstoff.

Zusätzlich konnte ein tetrameres Nebenprodukt bei der Synthese des CTP-Ligandgrundgerüsts in der Klickreaktion isoliert und charakterisiert werden. Durch seine sattelförmige Geometrie ist dies in der Lage große Moleküle, wie es für das C_{60} -Fulleren gezeigt werden konnte, zu komplexieren. Der Wirt-Gast-Komplex zeigt zudem eine interessante Festkörperstruktur, worin Fulleren mit dem Makrocyclus polymere Koordinationsketten bildet.

Abstract (English)

In this thesis N-heterocyclic carbenes (NHCs) in transition metal chemistry are discussed. In the first part of the thesis, based on the $C_{NHC}NC_{NHC}$ pincer ligand 3,6-di-tert-butyl-1,8-bis(3-methylimidazolin-2-ylidene)-9-carbazolid ($bimca^{Me}$), iridium carbonyl complexes are investigated in the catalytic deoxygenation of epoxides by means of CO. The deoxygenation could be optimized regarding the reaction conditions and a wide range of substrates were tested. A synthetic procedure on a laboratory scale could be worked out. In addition, the reaction mechanism could be elucidated by isolation of key intermediates.

In the second part, the synthesis of a carbene analogue of the porphyrin ligand is pursued. This was achieved by linking two carbazole moieties via triazoles, which are formed by a copper catalysed click reaction (CuAAC). After alkylation of the macrocycle and subsequent deprotonation a carbazole-triazole-porphyrin (CTP) ligand is formed that is geometrically and chemically related to porphyrin. This ligand should have a higher electron donor character and stronger ligand field compared to porphyrins. This could be confirmed in theoretical and also in analytical studies of transition metal complexes. For example, in the case of iron(III) an additional coordinated chloride, the iron complexes show with an intermediate spin state and thus a lower multiplicity compared to respective high spin state porphyrin complexes. Furthermore, the iron(II) dicarbonyl complex shows a CO stretching at 1981 cm^{-1} and the monocarbonyl complex at only 1927 cm^{-1} compared to the lowest value of 1944 cm^{-1} for a monocarbonyl porphyrin complex. In addition, further complexes with scandium, iron(II), iron(III) and cobalt(III) were synthesized and characterized. In particular, the iron(II) complexes show a high reactivity, for example towards oxygen.

In addition, a tetrameric by-product in the synthesis of the CTP ligand skeleton via click reaction could be isolated and characterized. Due to its saddle-shaped geometry, it is able to form host-guest complexes with large molecules, as could be shown for the C_{60} -fullerene. The host-guest complex also shows an interesting solid-state structure, in which fullerene forms polymeric chains with the macrocycle.

Inhaltsverzeichnis

Abstract.....	I
Inhaltsverzeichnis	III
Abkürzungsverzeichnis	V
Liste der Publikationen.....	VII
Wissenschaftlicher Beitrag	VIII
Konferenzbeiträge	IX
1. Einleitung	1
1.1. Katalytische Desoxygenierung von Epoxiden.....	2
1.2. Carbenaporphyrine	4
2. Motivation und Zielsetzung.....	6
3. Ergebnisse und Diskussion.....	9
3.1. Desoxygenierung von Epoxiden mit Kohlenmonoxid	9
3.2. Versuche zur Substitution des bimca-Liganden	17
3.3. Ein Carbenapophyrin und erste Metallkomplexe	27
3.4. Eisen-Carbenapophyrin-Komplexe und deren Reaktivität.....	35
3.5. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Deprotonierung von $\text{H}_2\text{CTP}\cdot 2\text{HBF}_4$	47
3.6. Synthese weiterer Übergangsmetallkomplexe mit dem CTP-Liganden	53
3.7. Koordination des Wolframclusters $\text{W}_6\text{I}_{14}^{2-}$ an $[\text{Fe}(\text{CTP})]^+$	65
3.8. Ein Ethylsubstituierter CTP-Ligand	69
3.9. Ein expanded Porphyrinoid und dessen Wirt-Gast-Komplex mit C_{60}	71
4. Zusammenfassung und Ausblick.....	79
5. Experimenteller Teil	85
6. Molekülverzeichnis	97
7. Literaturverzeichnis	103
8. Anhang	111
9. Veröffentlichungen und Manuskripte.....	139

- A1. Veröffentlichung 1: Deoxygenation of Epoxides with Carbon Monoxide
- A2. Veröffentlichung 2: Carbenaporphyrins: No Longer Missing Ligands in N-Hetero-cyclic Carbene Chemistry
- A3. Manuskript 1: Iron Carbenaporphyrin – an Electron Rich Heme Analogue
- A4. Manuskript 2: Saddle-shaped expanded porphyrinoid fitting C₆₀

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström (10^{-10} m)
Ac	Acetyl-
acac	Acetylacetonat
Ar	Aryl-
Asc	Ascorbat
B	Nicht genauer definierte Base
bar	Bar (10^5 Pa)
bimca	1,8-Bis-(imidazolin-2-yliden)-3,6-di(<i>tert</i> -butyl)carbazolid
Bn	Benzyl-
br. S	Breites Singulett
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl-(2-methylprop-2-yl-)
<i>n</i> -Bu	1-Butyl-
COD	Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienid
CTP	Carbazole-triazolylden-porphyrin
CuAAC	Kupfer-katalysierte Azid Alkin Cycloaddition
d	Dublett (Multiplizität)
d	Tage (Zeit)
d. Th.	Der Theorie
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dme	1,2-Dimethoxyethan
DPPF	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
DMEDA	<i>N,N'</i> -Dimethylethan-1,2-diamin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNCB	2,4-Dinitrochlorbenzol
DNP	2,4-Dinitrophenyl-
ϵ	Extinktionskoeffizient
em.	Emissionswellenlänge
en	Ethylendiamin
eq	Äquivalente
ESI	Elektronensprayionisation
Et	Ethyl-
exc.	Anregungswellenlänge
h	Stunden
Ha	Hartree ($4.3597 \cdot 10^{-18}$ J)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMDS	Hexamethyldisilazid
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
HR-MS	Hochauflösende Massenspektrometrie
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Hz	Hertz (s^{-1})
IR	Infrarot

<i>i</i> Pr	Isopropyl-
<i>n</i> J	Kopplungskonstante über n-Bindungen
kat.	Katalysator
L	Liter (10 ⁻³ m ³)
LMCT	Ligand-zu-Metall-Ladungstransfer
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m	Multipllett
Me	Methyl-
Mes	Mesityl-
MLCT	Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (u/e)
N	Normale
neat	Unverdünnt ohne Lösemittel
NHC	N-heterocyclisches Carben
NIR	Nahinfrarot
NMIz	<i>N</i> -Methylimidazol
NMR	Kernspinresonanz
OEP	Octaethylporphyrin
PE	Petrolether
pK _s	Negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
ppm	Ein Millionstel (part per million; 10 ⁻⁶)
q	Quartett
R	Organischer Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
S _N 2	Bimolekulare Nukleophile Substitution
t	Triplett
TBA	Tetrabutylammoniumkation
TBTA	Tris((1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl)amin
TD-DFT	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
Tf	Trifluormethansulfonyl-
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Tol	Toluol
TPP	Tetraphenylporphyrin
TTP	Tetratolylporphyrin
UV/VIS	Ultraviolettes/sichtbares Licht
V/V	Verhältnis in Volumenanteilen
VE	Valenzelektronen
w/w	Verhältnis in Massenanteilen
X ⁻	Nicht definiertes Anion
xs	Überschuss

Liste der Publikationen

Im Anhang:

- Publikation 1: *Deoxygenation of Epoxides with Carbon Monoxide*,
A1 T. Maulbetsch, E. Jürgens, D. Kunz*,
Chem. Eur. J. **2020**, 26, 10634–10640.
- Publikation 2: *Carbenaporphyrins: No Longer Missing Ligands in N-Heterocyclic Carbene Chemistry*,
A2 T. Maulbetsch, D. Kunz*,
Angew. Chem. Int. Ed. **2021**, 60, 2007-2012; *Angew. Chem.* **2021**, 133, 2035-2040.
- Manuskript 1: *Iron Carbenaporphyrin – an Electron Rich Heme Analogue*,
A3 T. Maulbetsch, D. Kunz,
in Bearbeitung.
- Manuskript 2: *Saddle-shaped expanded porphyrinoid fitting C₆₀*
A4 T. Maulbetsch, P. Frech, M. Scheele, K. W. Törnroos, D. Kunz,
in Bearbeitung.

Zusätzlich:

- A1 als Preprint: *Iridium Catalyzed Deoxygenation of Epoxides with Carbon Monoxide*,
T. Maulbetsch, E. Jürgens, D. Kunz*, *ChemRxiv*, **2019**. DOI: 10.26434/chemrxiv.9778703.v1
- A2 als Preprint: *Carbenaporphyrins: A Missing Ligand in N-Heterocyclic Carbene Chemistry*,
T. Maulbetsch, D. Kunz*, *ChemRxiv*, **2020**. DOI: 10.26434/chemrxiv.12804032.v2
- Offenlegungsschrift: *Verfahren zur homogenkatalytischen Desoxygenierung von Epoxiden mit Kohlenmonoxid*, D. Kunz, E. Jürgens, T. Maulbetsch, AKZ 10 2018 003 492.6, **2018**.

Weitere Publikationen:

- Synthesis and Reactivity of Cobalt(I) and Iridium(I) Complexes Bearing a Pentadentate N-Homoallyl-Substituted Bis(NHC) Pincer Ligand*, Y. Tian, T. Maulbetsch, R. Jordan, K. W. Törnroos, D. Kunz*, *Organometallics* **2020**, 39, 1221–1229.
- Nucleophilic Isomerization of Epoxides by Pincer-Rhodium Catalysts: Activity Increase and Mechanistic Insights*, Y. Tian, E. Jürgens, K. Mill, R. Jordan, T. Maulbetsch, D. Kunz*, *ChemCatChem* **2019**, 11, 4028–4035.

Wissenschaftlicher Beitrag

- Publikation 1: Das Manuskript wurde in Zusammenarbeit mit D. Kunz angefertigt. E. Jürgens hat die Reaktion entdeckt und erste Versuche gemacht. Alle Experimente im Experimentalteil wurden von mir geplant und durchgeführt. Die Röntgenstrukturanalyse wurde von mir durchgeführt und ausgewertet. Spezielle NMR-Experimente, Massenspektren und Elementaranalysen wurden von den entsprechenden Abteilungen der Universität Tübingen durchgeführt und von mir ausgewertet.
- Publikation 2: Das Manuskript wurde in Zusammenarbeit mit D. Kunz angefertigt. Alle Experimente wurden von mir geplant und durchgeführt. Die Röntgenstrukturanalyse wurde von mir durchgeführt und ausgewertet. Spezielle NMR-Experimente, Massenspektren und Elementaranalysen wurden von den entsprechenden Abteilungen der Universität Tübingen durchgeführt und von mir ausgewertet. DFT-Rechnungen wurden von mir selbst durchgeführt und ausgewertet.
- Manuskript 1: Das Manuskript in Rohfassung wurde von mir geschrieben. Alle Experimente wurden von mir geplant und durchgeführt. Die Röntgenstrukturanalyse wurde von mir durchgeführt und ausgewertet. Spezielle NMR-Experimente, Massenspektren und Elementaranalysen wurden von den entsprechenden Abteilungen der Universität Tübingen durchgeführt und von mir ausgewertet. DFT-Rechnungen wurden von mir selbst durchgeführt und ausgewertet.
- Manuskript 2: Das Manuskript in Rohfassung wurde von mir geschrieben. Alle Experimente, bis auf die UV/VIS-Messungen, welche von P. Frech durchgeführt und von M. Scheele wissenschaftlich begleitet wurden, wurden von mir geplant und durchgeführt. K. W. Törnroos hat die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls durchgeführt. Das Vermessen des weiteren Einkristalls und das Auswerten der Daten wurde von mir durchgeführt. Spezielle NMR-Experimente, Massenspektren und Elementaranalysen wurden von den entsprechenden Abteilungen der Universität Tübingen durchgeführt und von mir ausgewertet. DFT-Rechnungen wurden von mir selbst durchgeführt und ausgewertet.

Konferenzbeiträge

Posterpräsentation auf der 19. Vortragstagung für Anorganische Chemie der Fachgruppen Wöhler-Vereinigung und Festkörperchemie und Materialforschung mit dem Titel *Catalytic Deoxygenation of Epoxides with CO*, Universität Regensburg, **2018**.

Posterpräsentation auf dem Publikationsforum der American Chemical Society mit dem Titel *The Atom Economic Homogeneous Catalytic Deoxygenation of Epoxides*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2018**.

Vortrag auf dem 15. Koordinationschemie-Treffen mit dem Titel *Katalytische Desoxygenierung von Epoxiden mit Kohlenmonoxid* Ludwig-Maximilians-Universität München, **2019**.

Vortrag im Anorganisch-Chemischen Kolloquium mit dem Titel *Carbenaporphyrine und Desoxygenierung von Epoxiden*, Eberhard Karls Universität Tübingen, **2021**.

1. Einleitung

Carbene galten lange Zeit als zu reaktiv um sie präparativ handhaben und isolieren zu können.^[1] Erst nachdem *Fischer* im Jahre 1964^[2] den ersten Carben-Metallkomplex beschrieben hatte und es schließlich *Arduengo* im Jahre 1991^[3] schaffte ein freies *N*-heterocyclisches Carben (NHC) zu isolieren, gewannen diese an Bedeutung.^[4] Durch die Ähnlichkeit mit, aber auch die klaren Vorteile gegenüber den Phosphanen ergibt sich ein sehr breites Anwendungsfeld von NHC-Liganden in der Komplexchemie. Vor allem in der Katalyse hielten die NHCs schnell Einzug und verdrängten teilweise die bis dahin etablierten Phosphanliganden.^[5] Ein bekanntes Beispiel hierfür ist der *Grubbs*-Olefinmetathesekatalysator (Abbildung 1), bei dem durch Austausch eines Phosphan- durch einen NHC-Liganden dessen Aktivität in der Katalyse deutlich gesteigert werden konnte.^[6]

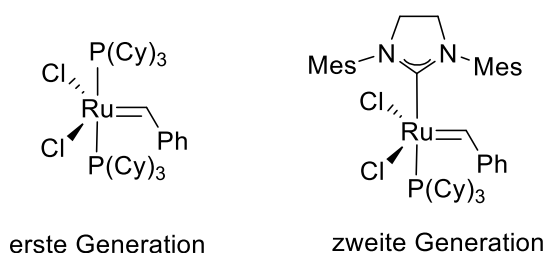


Abbildung 1: *Grubbs*-Olefinmetathese-Katalysatoren als Beispiel für den Einzug von NHCs in die Katalyse.

Die NHCs hielten außerdem Einzug in Ligandensysteme, wie beispielsweise Pincerliganden.^[7] Die Bezeichnung Pincerligand bezeichnet im Allgemeinen ein chelatisierendes tridentates Ligandensystem, welches das meridional koordinierende Metall in sich festklammert (Pincer: englisch für Kneifzange).^[8] Das erste bekannte Pincersystem geht auf *Shaw* aus dem Jahre 1976 zurück (Abbildung 2). Dessen Ligand besteht aus einem Phenylrückgrat an welchem *meta* zueinander über Methyleneinheiten Phosphane gebunden sind. Der daraus entstehende PCP-Pincer ist durch das Carbanion einfach negativ geladen und vermag die meisten Metallatome zu koordinieren.^[9] Eine entsprechende Abwandlung dieses Systems durch Austausch der Phosphane durch NHCs gelang der Gruppe von *Crabtree* im Jahre 2001. Eine weitere Variation wurde durch Austausch des Phenylrückgrats durch Pyridin geschaffen, wodurch eine neutraler CNC-Pincerligand gebildet wird.^[10] *Douthwaite* und Mitarbeiter haben schließlich ebenfalls einen CNC-Pincerliganden mit einer Amidgruppe, welche über Ethylenbrücken mit zwei Imidazol-basierten NHCs verbrückt sind, geschaffen.^[11] Mit den selben Donorgruppen gelang es schließlich 2007 der Arbeitsgruppe *Kunz* ein starres Ligandensystem aufzubauen.^[12] Hierbei

wurde statt eines flexiblen Alkylamidrückgrats Carbazol verwendet. Dadurch ergibt sich ein stabiles und insgesamt starres Ligandensystem. Dieser 1,8-Bis-(imidazolin-2-yliden)-3,6-di(*tert*-butyl)carbazolid Ligand, kurz bimca, führt zu herausragenden Komplexstabilitäten und interessanten Eigenschaften der Metallkomplexe.

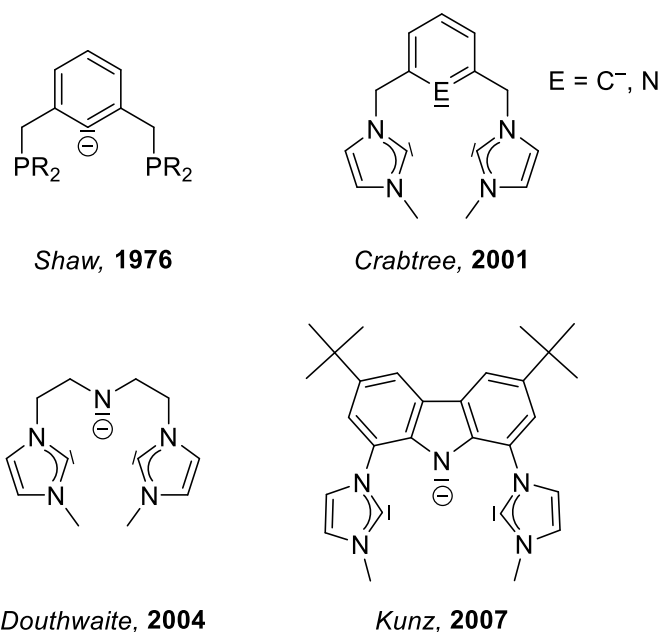


Abbildung 2: Entwicklung tridentater Pincerliganden.

So besitzt er durch seine anionische Amido- und zwei NHC-Einheiten herausragende Elektronendonoreigenschaften.^[12] Dies ist in den entsprechenden Rhodium- und Iridium-Carbonyl-Komplexen im Infrarotspektrum durch eine deutlich erniedrigte CO-Streckschwingung, welche eine starke Rückbindung des Metalls zum CO-Ligand widerspiegelt, zu sehen.^[13]

1.1. Katalytische Desoxygenierung von Epoxiden

Die Katalyse ist ein sehr wichtiger Bestandteil der modernen Chemie. So bauen über 90% aller chemischer Prozesse in der Industrie auf katalysierten Reaktionen auf.^[14] Hierbei kommen in der homogenen Katalyse meist Übergangsmetallkomplexe zum Einsatz, insbesondere die der neunten und zehnten Gruppe, wie beispielsweise Rhodiumverbindungen als Katalysator im Monsanto-Essigsäure-Prozess oder Iridiumkomplexe im konkurrierenden Cativa-Prozess.^[15]

Die Desoxygenierung von Epoxiden zu den entsprechenden Olefinen ist eine wichtige Reaktion in der organischen Synthese.

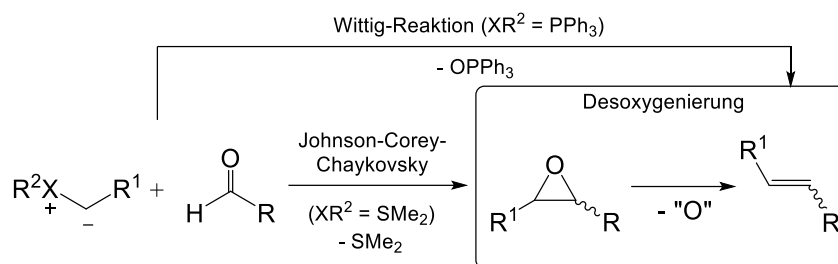


Abbildung 3: Desoxygenierung von Epoxiden in einer *Wittig*-analogen Syntheseroute.

Stöchiometrische Verfahren hierzu laufen meist über Desoxygenierungsmittel wie Triphenylphosphan, Metallcarbonyle, Silylborane und weitere oxophile Reagenzien ab, welche am Ende der Reaktion in oxidierter Form vom Produkt abgetrennt werden müssen.^[16] Solche, häufig unkatalysierten Reaktionen sind schon seit langem bekannt, so ist eine der ersten Veröffentlichungen hierzu die Desoxygenierung von Epoxyestern mit Triphenylphosphan bei 180 °C von *Wittig* und *Haag* aus dem Jahre 1955.^[17] Diese harschen Bedingungen konnten von *Vedejs* und *Fuchs*, welche mit Lithiumdiphenylphosphid eine Reaktion bereits bei Raumtemperatur unter Inversion der Konfiguration beobachteten, weiter verbessert werden.^[18] Später konnte diese Reaktion auch katalytisch mit Übergangsmetallkatalysatoren durchgeführt werden.^[19] All diese Reaktionen haben jedoch den entscheidenden Nachteil, dass zum einen die oxidierten Nebenprodukte abgetrennt werden müssen und zum anderen diese nicht ohne weiteres wieder durch Reduktion recycelt werden können. Dadurch haben die Reaktionen eine schlechte Atomökonomie. Um dies zu umgehen, ist es von Vorteil leicht flüchtige Reduktionsmittel mit geringen molaren Massen einzusetzen. So sind Reaktion mit Wasserstoff, welcher direkt eingesetzt oder *in situ* erzeugt wird, Bestandteil aktueller Forschung. Hier kann z. B. Methylrheniumtrioxid als Katalysator bei der Desoxygenierung mit Wasserstoff eingesetzt werden,^[20] allerdings werden unerwünschte Nebenreaktionen durch Hydrierung des Olefins in signifikanten Mengen beobachtet. Effizientere Systeme arbeiten mit einer *in situ* H₂-Erzeugung mittels CO durch eine Wassergas-Shift-Reaktion.^[21]

Um Nebenreaktionen des Wasserstoffs zu umgehen, ist es denkbar CO direkt als Desoxygenierungsmittel einzusetzen. Eine solche Reaktion ist auch in Vorarbeiten in unserem Arbeitskreis durch die Verwendung des Iridiumkomplexes $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ (**1**) unter CO-Druck in einem nichtkoordinierenden Lösemittel gelungen.^[22,23]

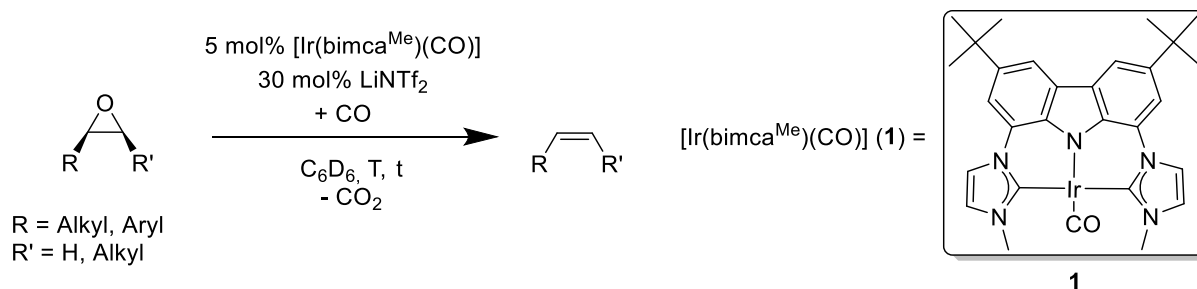


Abbildung 4: Katalytische Desoxygenierung von Epoxiden mit CO nach *Jürgens* und *Maulbetsch*.

Durch den stark nucleophilen Charakter des Metallzentrums in **1** (Abbildung 4) werden nucleophile Katalysen unter sehr milden Bedingungen ermöglicht, wie beispielsweise im Falle von entsprechenden Rh-Komplexen die selektive *Meinwald*-Umlagerung von terminalen Epoxiden zu Methylketonen, welche ebenfalls in der Arbeitsgruppe untersucht wurde.^[24] Dies kann unter sehr milden Bedingungen mit CO-freien Rh-Komplexen durchgeführt werden.^[25,26]

1.2. Carbenaporphyrine

Porphyrine sind eine weitverbreitete Ligandklasse und kommen sowohl in der Natur als auch in der Koordinationschemie vor.^[27] Sie sind abgeleitet von dem Grundkörper Porphin (Abbildung 5) und wurden sowohl in der Natur als auch im Labor durch eine Vielzahl an Substitutionen angepasst.^[28] Das Porphingrundgerüst besitzt durch seine Hybridisierung und planare Geometrie ein macrocyclisches $18\text{-}\pi\text{-e}^-$ -System. Diese Hückelaromatizität ist teils verantwortlich für grundlegende Eigenschaften der Porphyrine. So ergibt sich eine charakteristische UV/VIS-Absorption. Durch $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge zeigt sich eine intensive Absorptionsbande, die Soret-Bande, im Bereich von typischerweise 400–450 nm.^[29]

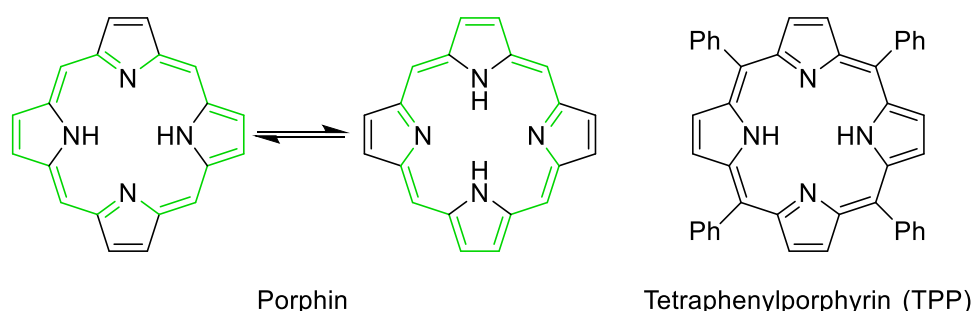


Abbildung 5: Porphin mit seinem $18\text{-}\pi\text{-e}^-$ -System (grün) und Tetraphenylporphyrin (H_2TPP) als Beispiel eines weitverbreiteten Derivats.

Aufgrund ihrer einfachen Derivatisierbarkeit und ihrer herausragenden Eigenschaften als Ligand, sind Porphyrinkomplexe von fast allen Metallen bekannt. Davon abgeleitete Komplexe

finden durch ihre stark diversen Reaktivitäten Anwendungen in einer Vielzahl von Bereichen, wie beispielsweise in der Katalyse,^[30] der Chemosensorik^[31] und als organischer Halbleiter.^[32] Darüber hinaus wurden Porphyrine in ihren Ringgrößen und Donoratomen variiert.^[33] Ein interessantes Beispiel für letzteres sind die *N*-confused-Porphyrine, bei denen ein Stickstoffdonor durch ein Kohlenstoffatom ausgetauscht wurde, indem ein Pyrrolring invertiert wurde (Abbildung 6).^[34] Dadurch erhält der Ligand bei Koordination an ein Metallzentrum nach Deprotonierung einen Carbanioncharakter.

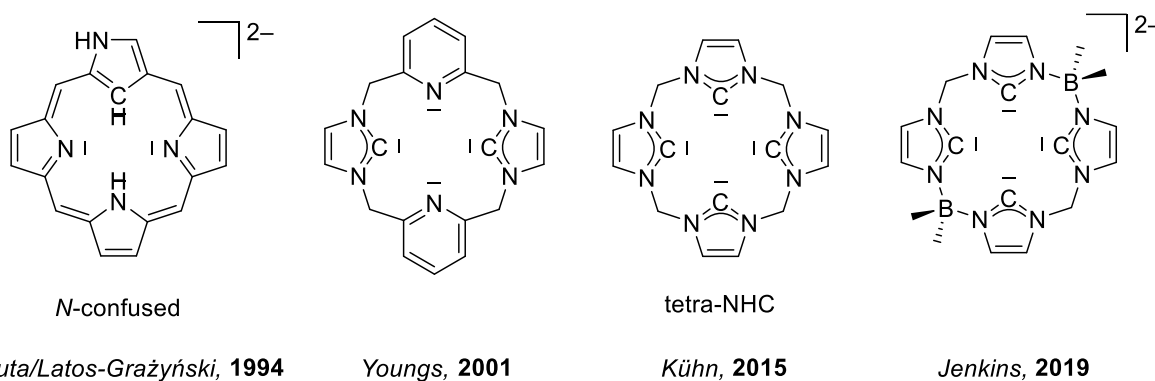


Abbildung 6: Beispiele für literaturbekannte porphyrinoide Liganden mit Carbenen.

Die Idee, nicht nur eine Pyrroleinheit zu invertieren, sondern neutrale NHCs in den Ring einzuführen, um dadurch ein Carbenaporphyrin zu erhalten, besteht schon lange.^[35,36] Dies ist für die Porphyrine bisher jedoch noch nicht gelungen. Bisherige Ansätze nutzten unter anderem methylenverbrückte Imidazolium- und Pyridineinheiten um einen di-NHC-Liganden zu synthetisieren.^[36] Dadurch wird ein neutraler NCNC-Ligand erhalten. In einem ähnlichen Konzept wurde durch Austausch der zwei Pyridin- durch zwei weitere Imidazoliumeinheiten ein entsprechender tetra-NHC-Ligand erhalten.^[37] Die Metallkomplexe dieser Liganden zeigen bereits zu Porphyrinkomplexen ähnliches chemisches Verhalten.

Bisher ist es nicht gelungen vergleichbare Liganden mit anionischen Amidat anstelle von neutralen Stickstoffdonoren zu synthetisieren. Jedoch realisierte die Gruppe um *Jenkins* einen zweifach anionischen Liganden durch Substitution zweier Methylenbrücken im tetra-NHC-Liganden durch Dimethylborat.^[38] All diese Liganden zeigen ähnliche, jedoch meist nicht-planare Koordinationen an Metallzentren im Vergleich zu Porphyrinen. Nichtsdestotrotz zeigen die Metallkomplexe selbst eine teils vergleichbare Chemie zu den Porphyrinkomplexen mit den Vorteilen der stärker elektronendonierenden Carbene. So haben die Eisen-tetra-NHC-Komplexe ein deutlich elektronenreicheres Metallzentrum. Dies zeigt sich unter anderem in niedrigen CO-Streckschwingungen der Carbonylkomplexe. Dadurch stellen diese Komplexe gute Katalysatoren in der Elektrokatalyse dar.^[39]

2. Motivation und Zielsetzung

Wie schon in vorangehenden Arbeiten im Abreitskreis gezeigt wurde, stellen (Gruppe 9)-Metallkomplexe mit dem bimca-Liganden potente Katalysatoren dar. Diese zeichnen sich vor allem durch ihre hohe Nucleophilie aus. So konnte neben der *Meinwald-Umlagerung*^[40] von Epoxiden bei Versuchen mit CO eine Desoxygenierung der Epoxide zum entsprechenden Olefin von *Jürgens* beobachtet werden. Diese Reaktion wurde in meiner Masterarbeit aufgegriffen, näher untersucht und erste Bedingungen konnten optimiert werden.^[22,23]

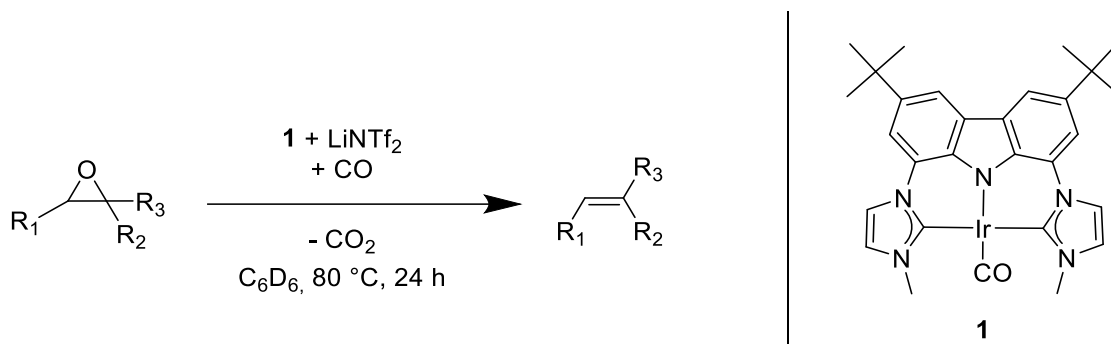


Abbildung 7: katalytische Desoxygenierung von Epoxiden mit CO.

Nun soll die Reaktion systematisch weiterverfolgt und gezielte Untersuchungen zur Aufklärung des genauen Reaktionsmechanismus sollen durchgeführt werden. Darüber hinaus ist es wünschenswert die Reaktionsbedingungen weiter so anzupassen, dass die Reaktion auch im präparativen Maßstab durchführbar wird.

Als zweites Projekt ist die Synthese eines neuen, elektronenreichen Liganden in Anlehnung an den bimca-Liganden geplant. Hierbei soll zum einen durch Einführung rückseitig substituierter Imidazole in den bimca-Liganden dieser elektronenreicher gemacht werden und zum anderen durch Einführung einer zweiten amidischen Koordinationsstelle ein makrocyclischer Ligand aufgebaut werden, welcher strukturell den Porphyrinen ähnelt, jedoch zwei NHC-Einheiten enthält. Diese Carbenporphyrine sollen als eine neue Ligandenklasse die Vorteile und Versatilität der Porphyrine mit denen der NHCs verknüpfen und dadurch einen stark elektronendonierenden Liganden bilden.

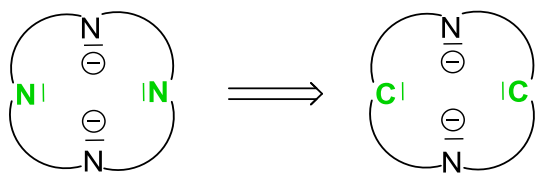


Abbildung 8: Schematische Abwandlung der Donoren im Porphyrin-Grundgerüst zu einem Carbenaporphyrinoid.

Hierbei ist das Ziel die Synthese eines Carbenaporphyrinoid-Liganden und weiterführend Metallkomplexe auf dessen Grundlage darzustellen und zu untersuchen. Diese sollen, neben ihren Reaktivitäten in der Komplexchemie, photophysikalisch untersucht werden, um Aufschlüsse über ihre makrocyclische Aromatizität zu erhalten.

Speziell sollen Komplexe mit Eisen(II) und Eisen(III) in Analogie zu den Häm-Komplexen dargestellt und charakterisiert werden. Um die Ligandenstärke einordnen zu können sollen hierbei die Carbonyl-Metallkomplexe infrarotspektroskopisch untersucht und das magnetische Verhalten weiterer Eisenkomplexe verglichen werden. Außerdem sollen ihre Redox-eigenschaften untersucht werden, da insbesondere hier die stärkere Donorwirkung des Liganden deutliche Unterschiede zu vergleichbaren Komplexen der Porphyrine bewirken sollte.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Desoxygenierung von Epoxiden mit Kohlenmonoxid

Die Ergebnisse dieses Kapitels sind bereits veröffentlicht unter: "Deoxygenation of Epoxides with Carbon Monoxide", T. Maulbetsch, E. Jürgens, D. Kunz*, Chem. Eur. J. 2020, 26, 10634–10640. • Veröffentlichung im Anhang (Nr. A1).

Bei Untersuchungen zur katalytischen CO-Insertion in Epoxide zur Erzeugung von β -Lactonen im Arbeitskreis *Kunz* wurde überraschenderweise als einziges Produkt das entsprechende Olefin anstelle des erwarteten Lactons beobachtet.^[22]

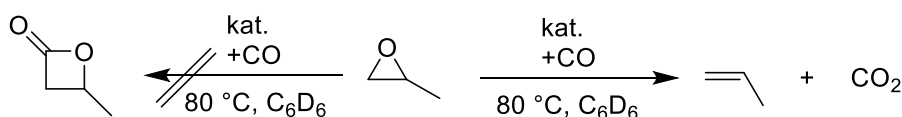


Abbildung 9: Katalytische Lactonsynthese und Desoxygenierung im Vergleich. Als Katalysator dienen 5 mol% $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ und 20 mol% LiNTf_2 .

Aufgrund der synthetischen Möglichkeiten, die eine solche Reaktion bietet wurde sie genauer untersucht und optimiert. Zunächst wurden der elektronenreiche Iridium- und Rhodiumkomplex $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ **1** und $[\text{Rh}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ **2** hierzu untersucht, wobei ersterer nicht nur höhere Reaktionsgeschwindigkeiten, sondern auch eine erhöhte Stabilität aufwies. In weiteren Katalysatortests zeigte nur der Iridiumkomplex $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ eine Aktivität, die jedoch nach 24 h mit einem Umsatz von 31 % deutlich niedriger lag als die von Komplex **1** (98 %). In weiteren Optimierungsversuchen wurde nun zuerst der Einfluss der intensiven Größen auf die Reaktion untersucht. Hierbei zeigte sich keine signifikante Abhängigkeit der Reaktion vom CO-Druck. Selbst bei Umgebungsdruck läuft die Reaktion weiterhin gut ab und zeigt bis 15 bar Überdruck keine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom entsprechenden CO-Partialdruck. Im Gegensatz zum CO-Druck zeigt die Desoxygenierung eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. So zeigt sich bei Raumtemperatur selbst nach 168 h eine Ausbeute von gerade einmal 6 %, bei 80 °C von 98 % nach 24 h und bei 120 °C von 96 % nach nur 30 min.

3 Ergebnisse und Diskussion

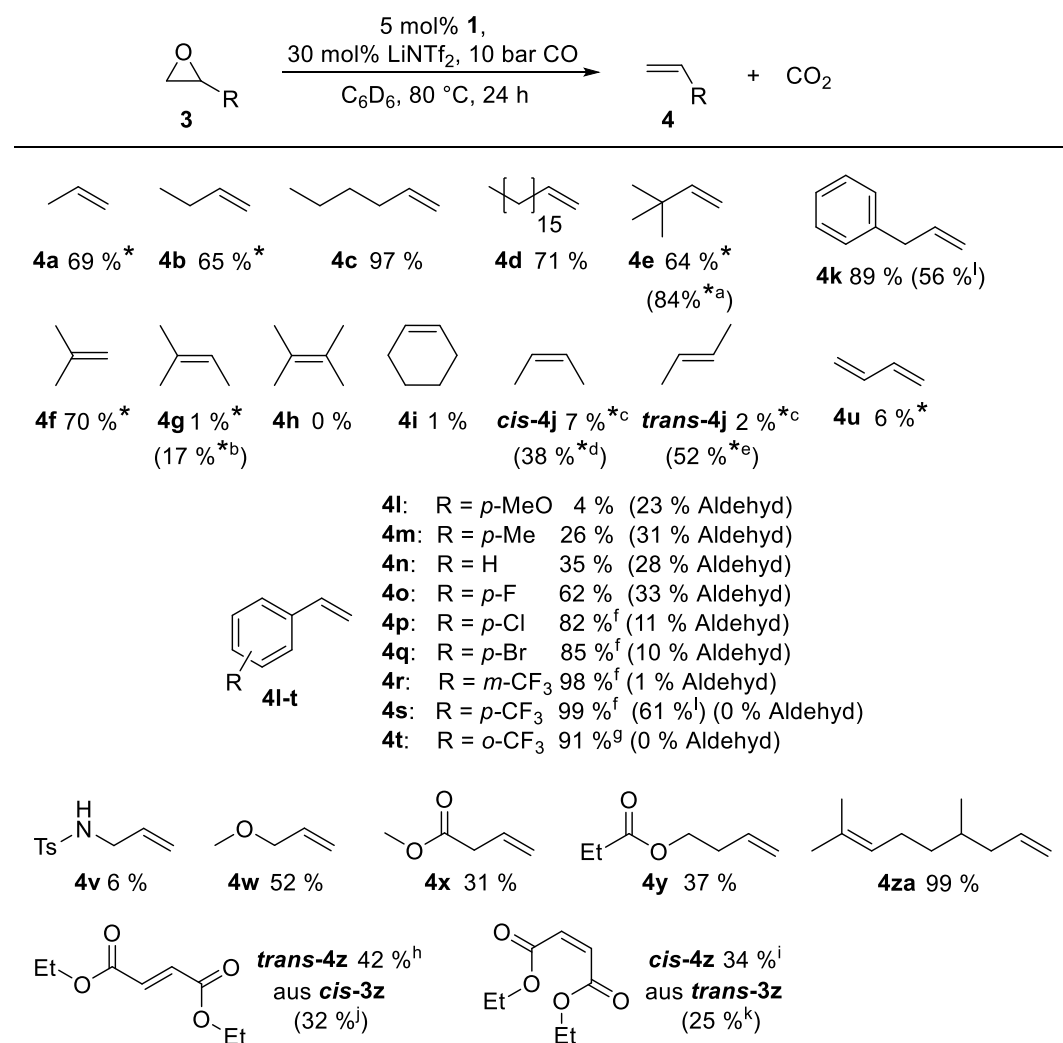


Abbildung 10: Chemo- und Stereoselectivität der Desoxygenierung. Reaktionen wurden in einem mittelwandigen Druck-NMR-Röhrchen (Wilmad) bei 0.2 M Epoxidkonzentration durchgeführt. Ausbeuten wurden per ¹H-NMR bestimmt und auf einen internen Standard bezogen (1,3,5-Trimethoxybenzol). * gibt die Ausbeute des gelösten Produktes unter CO Druck an. [a] 120 °C, 24 h; [b] 120 °C, 96 h; [c] 224 h; [d] 120 °C, 72 h, 11 % **trans-4j**; [e] 120 °C, 72 h, 2 % **cis-4j**; [f] 100 °C, 24 h; [g] 100 °C, 48 h; [h] 240 h, 9 % **cis-3z**; [i] 240 h; 8 % **trans-3z**; [j] 120 °C, 48 h, 7 % **cis-3z**; [k] 120 °C, 48 h, 16 % **trans-3z** [l] isolierte Ausbeute eines 1 mmol Experiments.

Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde eine große Bandbreite an Substraten getestet, welche in der Übersicht (Abbildung 10) dargestellt sind. Insgesamt reagieren endständige aliphatische Epoxide (**3a-k**) in sehr guten Ausbeuten ohne nennenswerte Nebenreaktionen. Verzweigte und interne Epoxide (**3f-j**) zeigen eine deutlich niedrigere Reaktivität mit geringen Ausbeuten bis hin zur vollständigen Reaktionshemmung im Falle des 2,2,3,3-Tetramethyloxirans (**3h**). Durch Erhöhung der Temperatur und Reaktionszeit kann im Falle der di- und trisubstituierten Oxirane eine merkliche Steigerung der Ausbeute erzielt werden. Funktionalisierte Epoxide zeigen unterschiedliche Reaktivitäten mit teils deutlichen Nebenreaktionen. Bei elektronenreichen Epoxiden bildet sich hierbei meist der Aldehyd als Nebenprodukt. Um den elektronischen Einfluss genauer zu untersuchen, wurde eine Reihe substituierter Styroloxide getestet. Hier zeigt sich ein klarer Trend in der Steigerung der

Ausbeute mit zunehmend elektronenärmeren Substituenten bei gleichzeitiger Reduktion der Ausbeute an Aldehyd (**4l-t**). Dies bestätigt die Annahme einer Lewisäure-katalysierten *Meinwald*-Umlagerung als Konkurrenzreaktion zur Desoxygenierung. Versuche dies durch die Wahl schwächerer Lewisäuren zu unterdrücken schlugen fehl. Durch den Einsatz der Lithiumsalze LiBr und LiI konnte die Menge an Aldehyd reduziert und damit die Selektivität gesteigert werden, jedoch konnten dabei nur Teilumsätze in der Desoxygenierung erzielt werden. Dies liegt an der Deaktivierung des Katalysators durch die entsprechenden stärker koordinierenden Anionen. Diese können mit dem intermediären Ir(III)-Komplex zu den inaktiven Ir(III)-Komplexen $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{X}_2(\text{CO})]$ mit $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ abreagieren, welche anschließend aus der Lösung auskristallisieren.

Darüber hinaus war es möglich den praktischen Nutzen der Reaktion durch den Einsatz von Naturprodukten zu demonstrieren. So konnte **4za** in 99 % Ausbeute durch Desoxygenierung des entsprechenden Epoxides **3za** synthetisiert werden, welches wiederum durch eine *Johnson-Corey-Chaykovsky*-Reaktion aus Citronellal gewonnen wurde. Für die präparative Durchführung ist die Druckunabhängigkeit der Reaktion von Vorteil. Da die Reaktion auch bei Atmosphärendruck abläuft, eröffnet sich die Möglichkeit diese mittels Standardlabortechnik in normalen Reaktionsgefäßen synthetisch durchzuführen, ohne auf Autoklaven zurückgreifen zu müssen. So kann die Reaktion im 1 mmol-Maßstab in normalen Glasgefäßen bei 1 bar (absolut) CO-Druck für die Produkte **4k** und **4s** durchgeführt werden. Aufgrund der Schwierigkeit einer fraktionierten Destillation in diesem Maßstab geht der größte Ausbeuteverlust auf das Abtrennen des Lösemittels zurück mit 56 % und 61 % isolierter Ausbeute für **4k** und **4s** und 24 % bzw. 17 % des Produktes in der abgetrennten Lösemittelfraktion.

Neben der Substratbreite ist es von Interesse die Stereochemie der Reaktion bei Betrachtung 2,3-disubstituierter Oxirane näher zu untersuchen. Im Falle von Methylsubstituenten (2-Epoxybutan) zeigt sich bei der Desoxygenierung eine Retention der Stereozentren unter Bildung von *cis*-But-2-en aus *cis*-2-Epoxybutan und von *trans*-But-2-en aus *trans*-2-Epoxybutan. Erst bei Annäherung an den vollständigen Substratumsatz beginnt eine langsame Isomerisierung zum stabileren *trans*-But-2-en. Die gegenteilige Selektivität zeigt sich bei der Reaktion der elektronenarmen Epoxybernsteinsäureester. Hier reagiert das *cis*-Epoxid zum entsprechenden *trans*-Olefin und das *trans*-Epoxid zum entsprechenden *cis*-Olefin. Diese Selektivitätsänderung lässt sich durch einen Mechanismuswechsel bei der Aktivierung der Epoxide von einer direkten oxidativen Addition des Iridiums in die C-O-Bindung des Epoxids zu einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Angriff an das Epoxid erklären. Um den beobachteten Mechanismuswechsel

erklären zu können und genauere Einblicke in den Reaktionsablauf zu erhalten, wurden detaillierte Untersuchungen bezüglich des Reaktionsmechanismus unternommen.

Mechanistische Untersuchungen

Am Anfang galt es zu klären, ob es sich bei dem eingesetzten Komplex $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ **1** um die katalytisch aktive Spezies handelt, welche im ersten Schritt mit dem Epoxid reagiert. Da es sich hierbei um einen elektronenreichen, verzerrt quadratisch planaren 16VE Komplex handelt, ist eine weitere Koordination von CO denkbar. Spektroskopische Untersuchungen unter CO-Druck (10 bar) im NMR-Röhrchen zeigen keine Veränderung der NMR-Spektren (^1H , ^{13}C). Ebenso ist weder eine Änderung der CO-Streckschwingung noch eine zusätzliche Bande im IR-Spektrum unter CO-Druck (1 bar) in Lösung zu beobachten. Daher kann eine Reaktion von **1** mit CO im ersten Schritt ausgeschlossen werden.

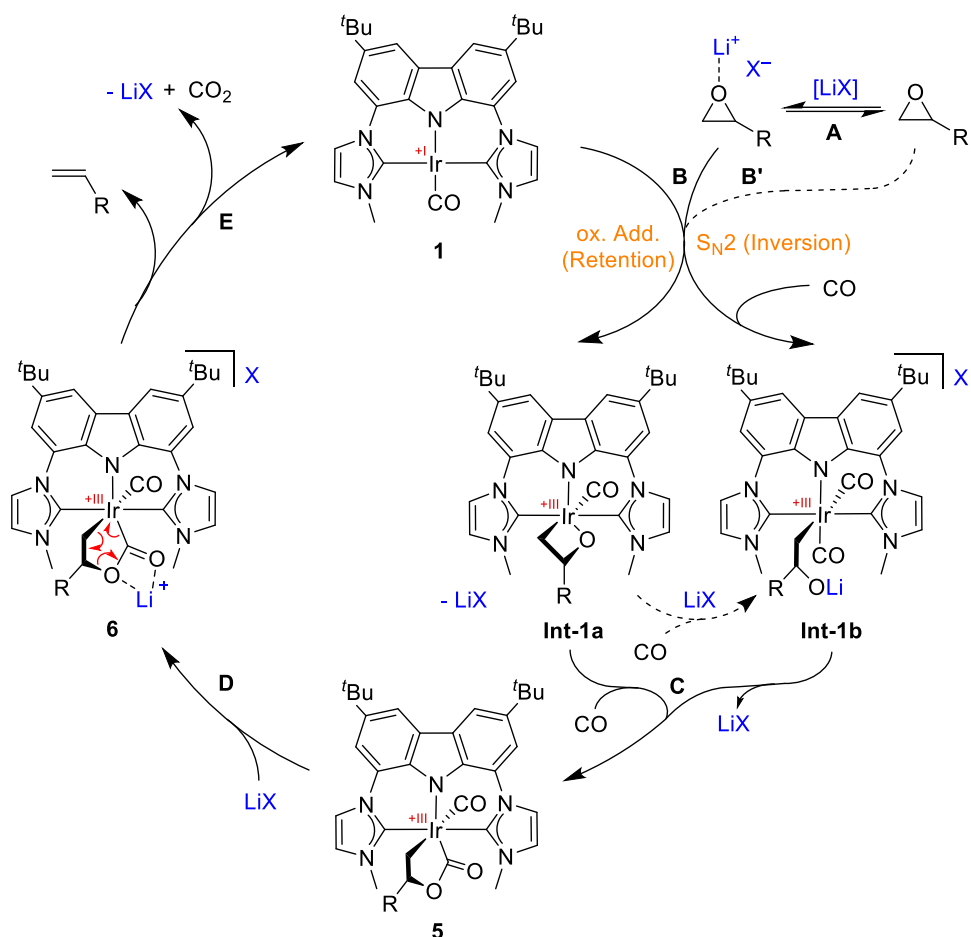


Abbildung 11: Postulierter mechanistischer Ablauf der Desoxygenierung.

Im ersten Schritt (**B**) findet eine oxidative Addition der C-O-Bindung des Epoxides an das Iridiumzentrum statt. Die Bindung wird in einem vorgelagerten Gleichgewicht (**A**) durch die Lewisäure aktiviert, was auch schon von der katalytischen Isomerisierung von Epoxiden zu

Methylketonen bekannt ist.^[40,25,26] Der Angriff an die Epoxidbindung kann auch ohne die Aktivierung durch eine Lewisäure stattfinden, jedoch deutlich langsamer (**B'**). Anschließend findet eine Insertion von CO in die Ir-O-Bindung unter Bildung eines Iridalactonintermediats **5** statt. Dieses Intermediat kann gezielt auch ohne Lewisäure, durch Reaktion des Iridiumkomplexes mit z.B. Epoxypropan, synthetisiert werden da eine Weiterreaktion nur mit Lewisäure stattfindet. Dabei ist durch die Chiralitätszentren die Symmetrie im Komplex verringert, wodurch Signale für acht aromatische Protonen mit einem Integral von je 1H im ¹H-NMR-Spektrum zu sehen sind. Charakteristische Signale bei 1.71 und 1.80 ppm für die Methylenprotonen und bei 3.92 ppm für das Methinproton des Iridalactonrings zeigen mit entsprechenden Signalen im ¹³C-NMR-Spektrum (172.6 (IrCO₂R), 182.8 (IrCO) ppm) die Entstehung des Intermediats an. Dies wird weiterhin durch IR-Spektren mit Banden bei 2014 cm⁻¹ (CO) und 1630 cm⁻¹ (IrCO₂R) bestätigt. Diese sind mit Literaturwerten eines ähnlichen 2-Platina- γ -lactons, dem einzigen strukturell charakterisierten Metallalacton, und eines acyclischen Iridaesters vergleichbar.^[41] Die genaue Struktur konnte zudem durch Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen bestätigt werden, die aus einer gesättigten Acetonlösung erhalten wurden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 12 links dargestellt. Aufgrund der nicht optimalen Kristallqualität kann diese nur als Konnektivitätsbeweis herangezogen werden und lässt keine genauere Diskussion der Bindungsverhältnisse zu. Dennoch bestätigt diese eindeutig die Annahmen zur Bildung des Iridalactonringes und stimmt mit den weiteren analytischen Daten überein.

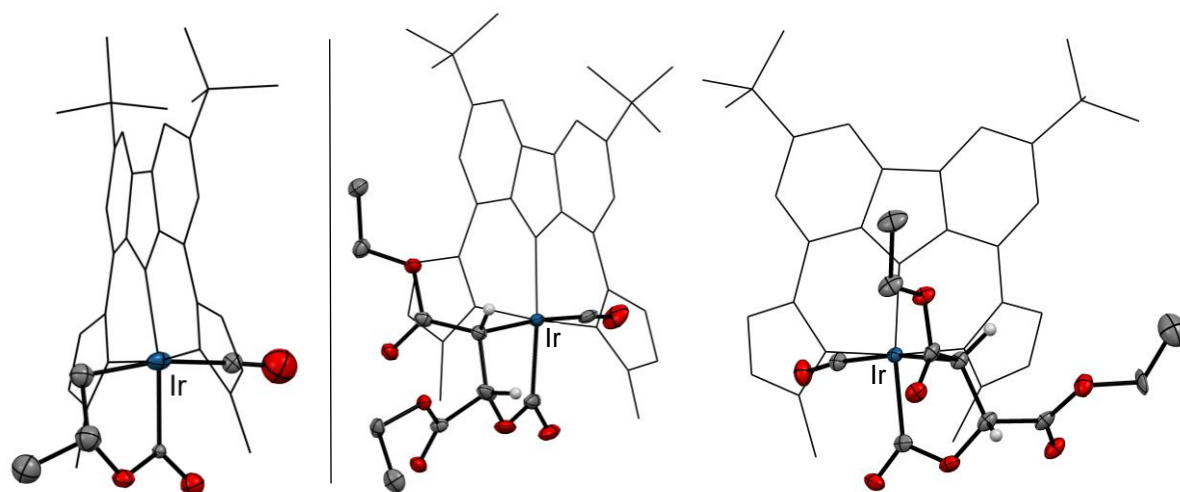


Abbildung 12: Molekülstruktur im Festkörper der Intermediate: Links: **5a** ausgehend von Epoxypropan; Mittig: *cis-5z* (ausgehend von *trans-3z*) und rechts *trans-5z* (ausgehend von *cis-3z*). Darstellung erfolgt mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Auslenkparameter. Das Ligandengrundgerüst ist aus Übersichtlickeitsgründen als Drahtmodell dargestellt. Wasserstoffatome, bis auf die Methinprotonen im Iridalactonring und Lösemittel, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Wie bereits erläutert reagieren die elektronenreichen Epoxide *cis/trans*-2,3-Dimethyloxiran unter Retention zu *cis/trans*-But-2-en und die elektronenarme Epoxide *cis/trans*-2,3-Bis(ethylcarboxyl)oxiran unter Inversion zum entsprechenden *trans/cis*-1,2-Bis(ethylcarboxyl)-ethen. Die Annahme, dass dies unter einem Mechanismuswechsel von einer direkten Insertion in die C-O-Bindung zu einem S_N2-Angriff des Epoxides in Schritt **B/B'** stattfindet, muss sich somit auch in einer Inversion eines Stereozentrums im Intermediat niederschlagen. Im Falle elektronenreicher Epoxide konnte das Intermediat leider nicht beobachtet oder isoliert werden, dies gelang jedoch im Fall der 1,2-Bis(ethylcarboxyl)-substituierten Epoxide. Die ³J_{HH} Kopplungen der Methinprotonen des Iridalactonringes bestätigen die erwartete Konfiguration der Intermediate. Im Falle des *cis*-Epoxides beträgt diese im Intermediat 3.2 Hz, welche hier, für gesättigte Fünfringe typisch,^[42] für eine *trans*-Konfiguration spricht und im Falle des *trans*-Epoxides von 6.8 Hz, was für ein *cis*-Intermediat spricht. Dies konnte zusätzlich durch Kristallisation beider Intermediate anhand ihrer Molekülstrukturen (in Abbildung 12 mittig und rechts dargestellt) bestätigt werden.

Das Intermediat ist ohne Lewissäure, selbst bei längerem Erhitzen auf 80 °C stabil. Zur Weiterreaktion unter CO₂-Abspaltung zum Olefin wird somit eine Lewissäure benötigt. Nach Zugabe von LiNTf₂ zu einer Lösung des Intermediates **5a** in C₆D₆ kommt es bereits bei Raumtemperatur zur langsamen Bildung von Olefin-Produktsignalen. Bei stöchiometrischer Reaktion von Intermediat **5a** und Lewissäure kann im ¹H-NMR-Spektrum eine Verschiebung der Signale beobachtet werden, welche bei den Signalen der N-Me-Gruppen am stärksten ist. Dies führt zu der Annahme der Bildung des Lewissäureadduktes **6**, welches schließlich zu den Produkten und dem ursprünglichen Komplex **1** zerfällt. β-Lactone zerfallen ebenfalls bei erhöhter Temperatur zu CO₂ und dem Olefin. Jedoch konnte im Fall der Ir-katalysierten Reaktion bereits bei Raumtemperatur eine Olefinbildung ohne Signale des entsprechenden Lactons beobachtet werden, weshalb der Weg über einen Zerfall von β-Lactonen ausgeschlossen werden kann. Zusätzlich konnte in Versuchen mit β-Lactonen weder die Rückreaktion noch eine Weiterreaktion beobachtet werden, welche beispielsweise unter Ringexpansion von *Milstein* beschrieben ist.^[43]

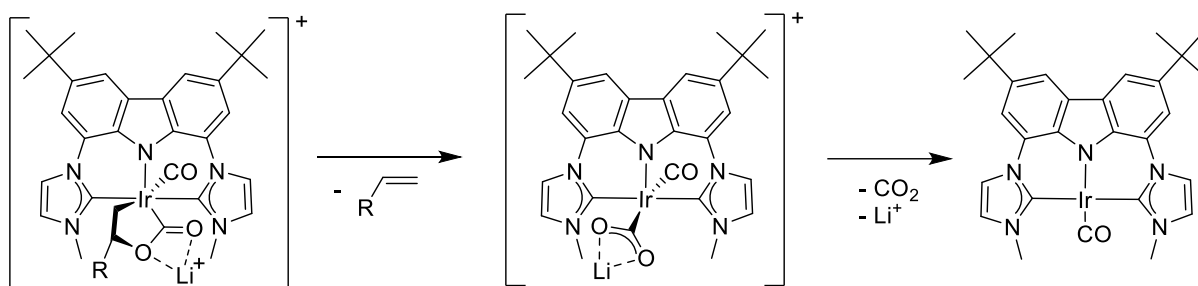


Abbildung 13: Bildung und Zerfall des intermediären CO₂-Komplexes.

Über die Veröffentlichung^[44] hinaus konnte nach Eliminierung des Olefins bei niedrigen Temperaturen zudem ein intermediärer Li-stabilerter CO₂-Komplex beobachtet werden (Abbildung 13). Dieser kann im Massenspektrum mit m/z von 682.4 [M-CO]⁺ beobachtet und in einer unabhängigen Reaktion aus dem Komplex **1** und CO₂ unter Li⁺-Zusatz erzeugt werden. Das Lithium wird hierbei zur Stabilisierung des CO₂-Komplexes benötigt. Ohne Lithiumkationen oder in einem koordinierenden Lösemittel (DMSO) kommt es nicht zu einer Reaktion zwischen **1** und CO₂. Der gebildete CO₂-Komplex zerfällt bei erhöhter Temperatur schnell zu **1** und CO₂. Somit entsteht unter Reaktionsbedingungen direkt das Olefin, CO₂ und der Iridiumkomplex **1**, welcher erneut in den Katalysezyklus einsteigt und ihn somit schließt.

Insgesamt ist es nun möglich eine homogenkatalysierte Reaktion zur umweltfreundlichen Desoxygenierung von insbesondere terminalen Epoxiden mit CO unter milden Bedingungen durchzuführen.

Aufbauend auf dieser Arbeit hat die Arbeitsgruppe *Coates* eine Desoxygenierung von Epoxiden unter hohem CO-Druck (62–82 bar) und [Mn(CO)₅]⁻ als aktiver Desoxygenierungskatalysator mit einem Aluminiumsalenkomplex als Gegenion und Lewisäure entwickelt.^[45] Diese hat den Vorteil interne Epoxide in guten Ausbeuten stereoselektiv zu Desoxygenieren, jedoch nicht terminale, für die die hier entwickelte Methode ideal ist.

3.2. Versuche zur Substitution des bimca-Liganden

Die in Kapitel 3.1 gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass die Desoxygenierung durch die hohe Nucleophilie des $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ -Katalysators (**1**) ermöglicht wird. Eine noch höhere Nucleophilie sollte den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, die oxidative Addition des Epoxides an das Metallzentrum, weiter beschleunigen. Dadurch wäre es möglich die Reaktionsbedingungen milder zu gestalten. Um den Komplex elektronenreicher zu machen, soll der bimca-Ligand durch gezielte Substitutionen entsprechend angepasst werden. Da eine Substitution der *N*-Methylgruppe auch immer mit einem höheren sterischen Anspruch einhergeht, sollen die elektronischen Eigenschaften des Liganden durch Einführung elektronenschiebender Reste R und R' am rückwärtigen Teil der Imidazoleinheiten eingeführt werden (Abbildung 14). Dadurch werden in erster Linie nicht die Sterik am Metallzentrum, sondern nur die elektronischen Eigenschaften des Liganden beeinflusst. Der entsprechende Metallkomplex **1-R** sollte dadurch ein deutlich nucleophileres Metallzentrum aufweisen und somit besser zur Katalyse geeignet sein als **1**, da im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine oxidative Addition oder ein nucleophiler Angriff an das Epoxid stattfindet.^[44] Beide Varianten profitieren hierbei von einem elektronenreicheren Metallzentrum und daher von einem stärker elektronendonierenden Liganden.

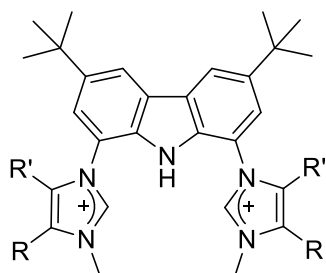


Abbildung 14: elektronenreiche bimca^{Me} -Ligandvorstufe mit rückseitig substituierten Imidazolen.

Die Reste R und R' sollen durch eine *Ullmann*-Kupplung mit bereits substituiertem Imidazol in der etablierten Ligandsynthese eingeführt werden.^[46,47] Das entsprechend substituierte Imidazol kann nach literaturbekannten Vorschriften auf einfache Weise in guten bis sehr guten Ausbeuten synthetisiert werden.^[48]

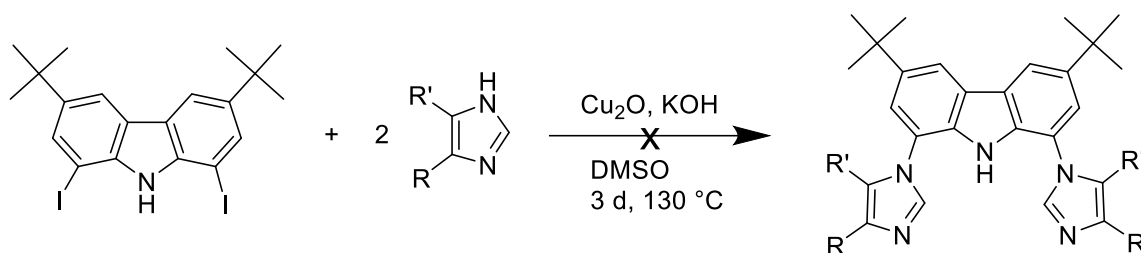


Abbildung 15: Versuche zur Einführung der substituierten Imidazole durch die etablierte Syntheseroute.

Zunächst wurde versucht zwei 4,5-Dimethylimidazoleinheiten mit je zwei elektronenschiebenden Methylgruppen ($R = R' = \text{Me}$) in einer etablierten *Ullmann*-Kupplung in den Liganden einzuführen. Dabei konnte weder Produktbildung beobachtet noch ein definiertes Produkt isoliert werden. Nur Spuren des Eduktes 1,8-Diodcarbazol konnten identifiziert werden. Aus diesem Grund wurde versucht die Syntheseroute durch Variation der Bedingungen und Katalysatoren, welche in Tabelle 1 aufgelistet sind, anzupassen.

Tabelle 1: Versuche zur Synthese des substituierten bimca-Grundgerüsts.

#	Imidazolderivat	Katalysator/Zusätze	Lösemittel	Bedingungen
1	4,5-Dimethylimidazol	Cu_2O , KOH	DMSO	130 °C, 3 d
2	4,5-Dimethylimidazol	Cu_2O , K_2CO_3	DMSO	90 °C, 3 d
3	4,5-Dimethylimidazol	Cu_2O , K_3PO_4	DMSO	105 °C, 6 d
4	4,5-Dimethylimidazol	Cu_2O , KO <i>t</i> Bu	DMSO	120 °C, 3 d
5	4,5-Dimethylimidazol	Cu_2O , K_3PO_4	DMSO	120 °C, 17 d
6	4,5-Dimethylimidazol	$\text{Fe}(\text{acac})_3$, Cu_2O , Cs_2CO_3	DMF	90 °C, 30 h
7	4,5-Dimethylimidazol	Cu-Pulver K_3PO_4	MeCN	90 °C, 12 h
8	4,5-Dimethylimidazol	CuI, L-Prolin, K_2CO_3	DMSO	80 °C, 16 h
9	4,5-Dimethylimidazol	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$, DPPF, KO <i>t</i> Bu	1,4-Dioxan	100 °C, 24 h
10	4-Methylimidazol	Cu_2O , KOH	DMSO	120 °C, 3 d
11	4-Methylimidazol	Cu_2O , K_3PO_4	DMSO	120 °C, 17 d
12	4-Methylimidazol	Cu_2O , KO <i>t</i> Bu	DMSO	120 °C, 3 d
13	4-Methylimidazol	Cu_2O , KBn	DMSO	120 °C, 3 d

Bei keinem der Ansätze mit 4,5-Dimethylimidazol (Eintrag 1–9) konnte ein definiertes Produkt, von den eingesetzten Edukten abgesehen, beobachtet werden. Um eine mögliche, zu große Sterik der beiden Methylgruppen auszuschließen, wurden weitere Versuche mit 4-Methylimidazol (Eintrag 10–13) durchgeführt. Auch hier kam es zu keiner sauberen Reaktion. Im Falle der Reaktion mit Benzylkalium als Base (Eintrag 13) konnte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ebenfalls kein definiertes Produkt beobachtet werden. Im Massenspektrum entspricht ein Peak bei $m/z = 440.4$ dem gewünschten protonierten Produkt. Isolierungsversuche waren nicht erfolgreich und deuten zusammen mit dem Fehlen definierter Signale im NMR-Spektrum auf das Vorhandensein von nur geringen Spuren des Produktes hin. Aufgrund der schlechten Reaktivität dieses Systems wurde die Syntheseroute über eine *Ullmann*-Kupplung nicht weiterverfolgt.

Stattdessen wurde eine andere Syntheseroute verfolgt, in der das Imidazol direkt am Carbazolrückgrat aufgebaut werden soll. Dies erfolgt durch eine *Radziszewski*-Imidazolsynthese (Abbildung 16) unter Verwendung von Diaminocarbazol als Edukt analog zur Literatursynthese Aryl-substituierter Imidazole.^[48]

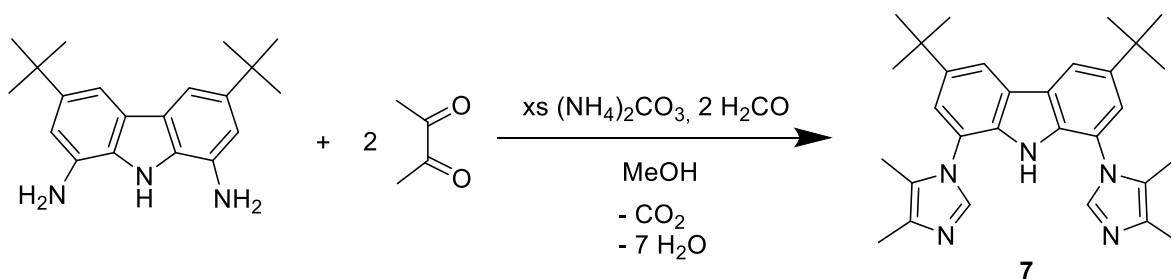


Abbildung 16: Versuch zum direkten Aufbau des Imidazols am Carbazolrückgrat.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist hierbei die Bildung vieler neuer Signale zu beobachten, welche jedoch nicht zugeordnet werden können. Im Massenspektrum werden Peaks bei $m/z = 468.3$ und 389.3 detektiert. Das erste Signale entspricht dem gewünschten Produkt **7** ($[\text{M}+\text{H}]^+$) und das zweite Signal ($[\text{M}+\text{H}]^+$) entspricht dem Nebenprodukt **7a** (Abbildung 17). Somit kam es hierbei nur zur Bildung einer Imidazoleinheit.

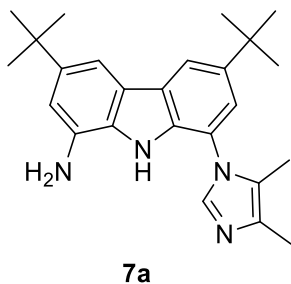


Abbildung 17: Isoliertes Nebenprodukt der *Radziszewski*-Imidazolsynthese.

Versuche zur Aufreinigung des Rohproduktes zeigten hier ebenfalls keine signifikante Bildung des gewünschten Produktes an, welches somit nicht isoliert werden konnte. Das einfachsubstituierte Produkt **7a** konnte dagegen mit 1.5 % Ausbeute in Spuren isoliert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum von **7a** (Abbildung 18) sind deutlich fünf aromatische Signale mit einem Integral von je 1H zu erkennen. Zusätzlich sind bei 12.28 ppm ein breites Signal für das Carbazol-NH-Proton und bei 4.51 ppm ein sehr breites Signal für die Aminogruppe zu erkennen. Die beiden Methylgruppen des 4,5-Dimethylimidazols zeigen Signale bei 1.99 und 2.09 ppm mit je einem Integral von 3H. Dies bestätigt mit dem gemessenen Molekülpeak im Massenspektrum die erfolgreiche Bildung eines Imidazols. Aufgrund der Bildung von **7a** in nur geringen Spuren kann auch diese Verbindung auf diese Weise nicht in nennenswerten Mengen synthetisiert werden.

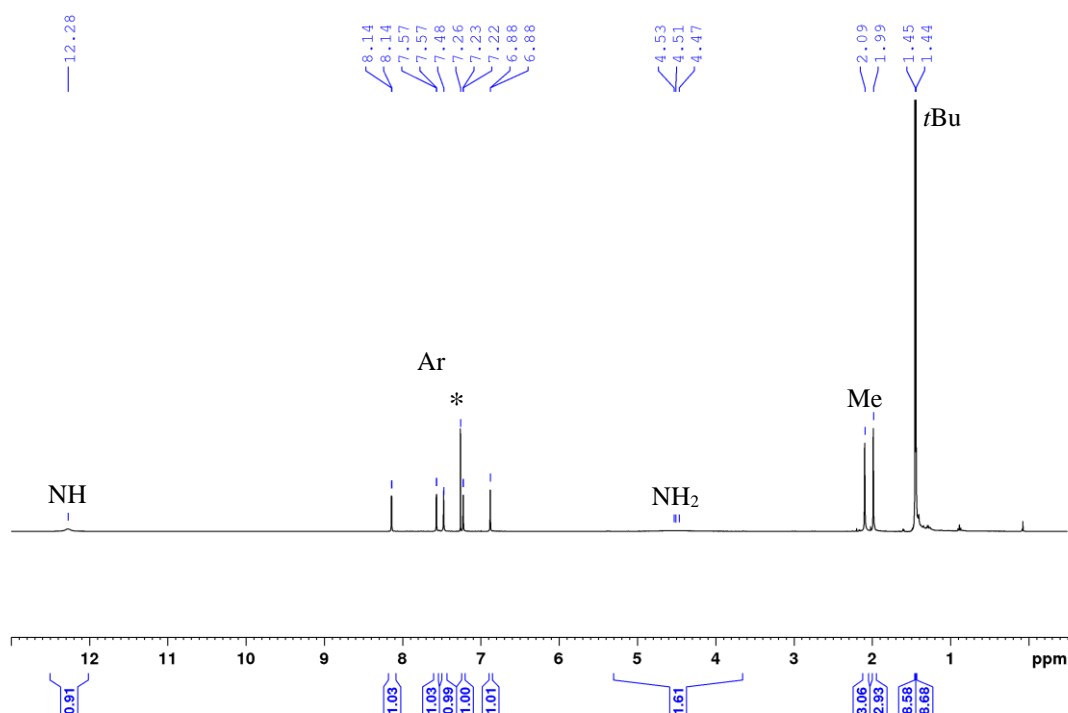


Abbildung 18: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, CDCl_3 *) des einfachen Imidazolderivates **7a**.

Verbindung **7a** zeigt auch keine signifikante Weiterreaktion zum gewünschten Bisimidazol-derivat **7** unter den zuvor verwendeten Bedingungen der *Radziszewski*-Imidazolsynthese. Wie zuvor zeigt sich auch hier nur im Massenspektrum ein Signal des gewünschten Produktes **7**, welches nicht isoliert oder auf andere Weise detektiert werden konnte.

Durch Kristallisation der Rohproduktmischung der zuvor beschriebenen *Radziszewski*-Imidazolsynthese konnte ein weiteres Nebenprodukt röntgenographisch identifiziert werden (Abbildung 19). Bei Verbindung **7b** kam es jedoch nicht zu einer Imidazolbildung, sondern zu einer Dimerisierung zweier Carbazoleinheiten durch inter- und intramolekulare Ringbildung. Dabei wurden die ehemaligen Carbazolstickstoffatome durch 2,3-Butadion miteinander verknüpft und durch den weiteren Einbau von Formaldehyd zur Verknüpfung zweier Carbazoleinheiten je zwei Sechs- und Siebenringe gebildet.

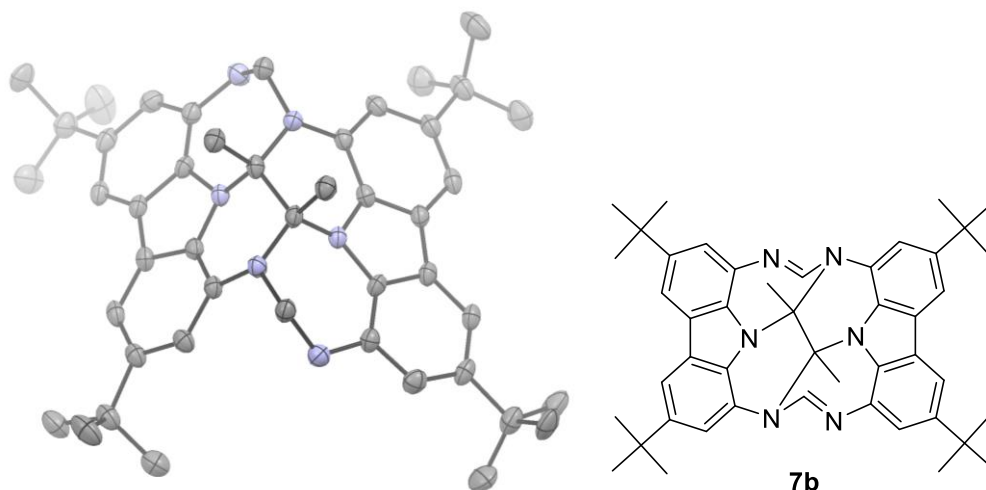


Abbildung 19: Dimeres Nebenprodukt **7b** bei der *Radziszewski*-Imidazolsynthese. Links: Molekülstruktur im Festkörper (anisotrope Auslenkungsparameter bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Rechts: Schematische Repräsentation des Moleküls.

Somit zeigt die Syntheseroute, bei der das substituierte Imidazol direkt am Carbazolrückgrat nach *Radziszewski* aufgebaut wurde, zumindest Teilerfolge. Obwohl das gewünschte Produktsignal im Massenspektrum beobachtet werden konnte, konnte Verbindung **7** nicht isoliert werden. Jedoch gelang es in 1.5 % Ausbeute das einfach substituierte Produkt **7a** zu isolieren. Dies reagierte unter den Bedingungen der *Radziszewski*-Synthese nicht zu dem gewünschten Produkt weiter. Eine weitere Optimierung der Synthese könnte die Produktbildung ermöglichen. Ein möglicher Lösungsansatz hierzu wäre die pH-Kontrolle während der Reaktion, um eine Hemmung der zweiten Imidazolbildung durch Protonierung der zweiten NH_2 -Gruppe zu vermeiden. Außerdem könnte die Dimerisierung zu **7b** durch Verdünnen verhindert werden.

Aufgrund dieser Schwierigkeiten wurde eine Einführung elektronenreicher Substituenten an den Imidazolstickstoffen in Betracht gezogen. Diese werden in den etablierten Syntheserouten durch nucleophile Substitution eingeführt, wodurch sich das entsprechende Imidazoliumsalz als Ligandvorstufe bildet. Hierbei tritt jedoch auch eine Eliminierungsreaktion als Nebenreaktion auf,^[49] wie es bei der *bimca*^{*t*-Bu}-Synthese für *tert*-Butylchlorid beobachtet werden konnte. Somit muss auf eine andere Syntheseroute zurückgegriffen werden. Imidazol zeigt in seiner elektronischen aromatischen Struktur Ähnlichkeiten zum Pyridin. Pyridin kann mit elektronenarmen Halogenaromaten in einer nucleophilen Aromatensubstitution in das entsprechende *N*-substituierte Pyridiniumsalz umgewandelt werden. Dies kann nun in einer *Zincke*-Reaktion mit primären Aminen substituiert werden, wodurch der Aminrest ins Pyridiniumsalz eingeführt wird (Abbildung 20).

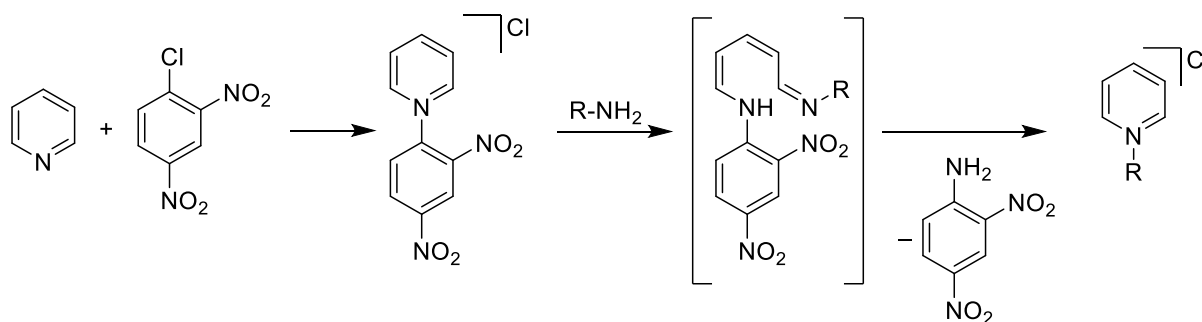


Abbildung 20: Zincke-Reaktion zur *N*-Substitution eines Pyridins.

Da die Zincke-Reaktion in der Literatur auch für Imidazoliumsalze beschrieben wird,^[50] wird dies für die Einführung elektronendonierender Substituenten in den bimca-Liganden untersucht. Hierzu wird im ersten Schritt das Ligandgrundgerüst mit 2,4-Dinitrochlorbenzol unter Feuchtigkeitsausschluss geschmolzen, um so das entsprechende Imidazoliumsalz in 87 % Ausbeute zu erhalten.^[51]

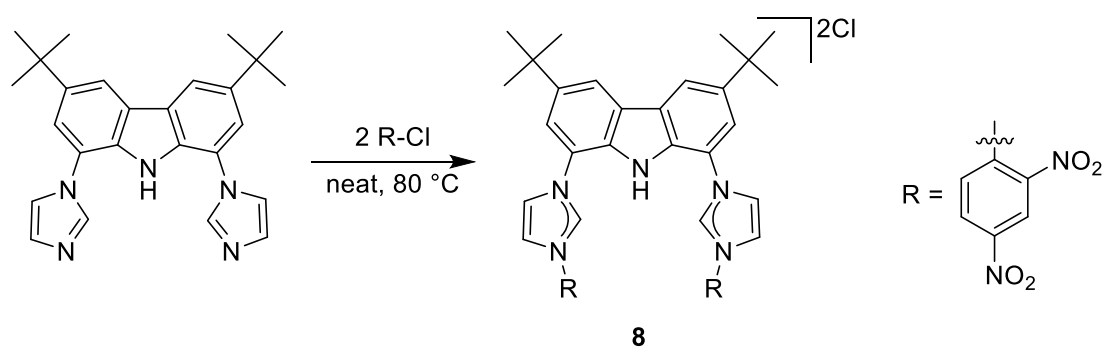


Abbildung 21: Synthese des Zinckesalzes durch nucleophile aromatische Substitution.

Die erfolgreiche Synthese von **8** zeigt sich im ¹H-NMR-Spektrum durch eine deutliche Tieffeld-Verschiebung der Imidazolium-2'-Signale zu 10.71 ppm und des Carbazol-NH-Signals zu 13.31 ppm (vgl. Hbimca^{Me}2HBF₄ mit 9.81 und 11.42 ppm)^[46]. Dies bringt den deutlich elektronenziehenden Effekt der Dinitrophenylsubstituenten zur Geltung im Vergleich zu den elektronendonierenden Methylsubstituenten in Hbimca^{Me}2HBF₄.

Zusätzlich konnten Kristalle durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung von **8** (DCM) erhalten werden. Diese konnten kristallographisch analysiert werden und bestätigen die erwartete Konnektivität (Abbildung 22). Deutlich zu erkennen sind hierbei die zwei Dinitrophenylsubstituenten an den Imidazoliumeinheiten.

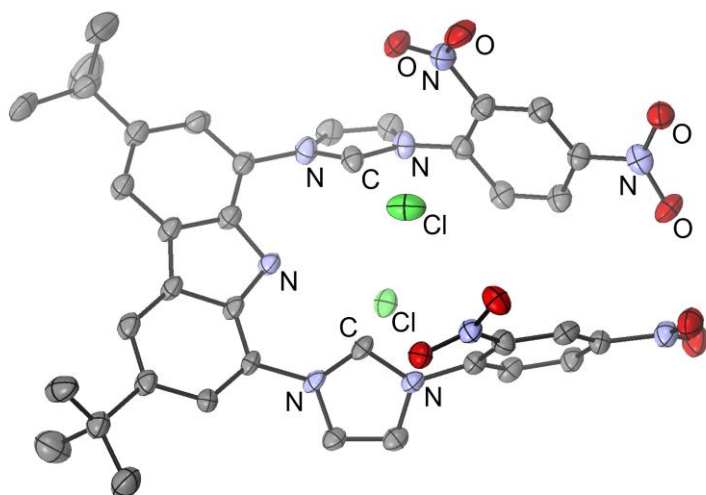


Abbildung 22: Molekülstruktur von **8** im Festkörper (anisotrope Auslenkungsparameter bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die zwei Reste sind aus sterischen Gründen deutlich gegenüber den Imidazoliumeinheiten verdreht. Zusätzlich sind die zwei Chlorid-Gegenionen über Wasserstoffbrücken an das Imidazolium-2'-CH und Carbazol-NH gebunden (C-Cl-Abstand von 3.4 Å und N-Cl-Abstand von 3.1 Å), wie es auch schon von anderen bimca-Vorstufen mit Halogenid-Gegenionen bekannt ist.^[47]

Um die *Zincke*-Reaktion zu testen, wurde in ersten Versuchen **8** mit *p*-Toluidin unter verschiedenen Bedingungen umgesetzt. *Zhao et al.* beschreiben hierzu eine Umsetzung in Ethanol/Wasser bei 35 °C im Ultraschallbad für 90 min.^[50] Diese Bedingungen wurden ebenfalls zur Substitution mit *p*-Toluidin getestet, wobei das gewünschte Produkt nicht beobachtet werden konnte. Stattdessen konnte das unsubstituierte Bis(imidazol)carbazol beobachtet werden. Versuche bei unterschiedlichen Bedingungen (Tabelle 2) ergaben ebenfalls die gleiche nucleophile aromatische Substitution am Dinitrophenylrest und nicht die gewünschte *Zincke*-Reaktion.

Tabelle 2: getestete Reaktionsbedingungen der *Zincke*-Reaktion mit **8** und *p*-Toluidin.

#	Lösemittel	Bedingungen
1	Ethanol/Wasser 8:2	120 min bei 40 °C im Ultraschallbad

2	DMF/Wasser 10:1	60 min bei 40 °C im Ultraschallbad
3	DMF/Wasser 10:1	60 min bei 40 °C im Ultraschallbad; 16 h bei 105 °C
4	DMSO	20 min bei 25 °C im Ultraschallbad; 16 h bei 105 °C
5	<i>n</i> -Butanol	20 min bei 25 °C im Ultraschallbad; 16 h bei 105 °C
6	Toluol	20 min bei 25 °C im Ultraschallbad; 16 h bei 105 °C

Damit scheint die *Zincke*-Reaktion unter den beschriebenen Bedingungen für dieses System nicht ohne Weiteres zu funktionieren. Die Schwierigkeit der Reaktion im Falle von Imidazoliumderivaten wurde auch schon von anderen Gruppen beschrieben.^[49,52] Die Gruppe um *Lehmann* zeigt hierbei eine analoge Syntheseroute mit einem breiten Substratspektrum auf, indem das Imidazolium durch ein Oxadiazolium ersetzt wird.^[49] Dies kann nach deren Beschreibung besser mit primären Aminen zu den gewünschten Imidazoliumsalzen reagieren. Dies könnte auch hier eine alternative Syntheseroute zu der *Zincke*-Reaktion darstellen, jedoch mit dem Nachteil der deutlich aufwendigeren Synthese der Oxadiazoliumvorstufe.

3.3. Ein Carbenaporphyrin und erste Metallkomplexe

Die Ergebnisse dieses Kapitels sind bereits veröffentlicht unter: "Carbenaporphyrins: No Longer Missing Ligands in N-Heterocyclic Carbene Chemistry", T. Maulbetsch, D. Kunz*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2007-2012; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 2035-2040.

- Veröffentlichung im Anhang (Nr. A2).

In der Theorie versprechen Carbenaporphyrine, wie in der Einleitung dargestellt, durch den höheren Elektronendonorcharakter einige Vorteile gegenüber Porphyrinen. Dennoch sind bisher keine Beispiele solcher Liganden, in denen neutrale NHCs in Porphyrine eingebettet sind, literaturbekannt. In Vorarbeiten von *Moser* und *Schmidt* im hiesigen Arbeitskreis gelang es nicht solche Systeme mit Pyrrol und methinverknüpften Imidazol-basierten Carbenen aufzubauen.^[53] Um die beobachtete Eliminierungsreaktion an den Methyleneinheiten zu unterdrücken, wurde in einem modifizierten Syntheseansatz der sp^2 -hybridisierte Kohlenstoff zur Stabilisierung durch den Einsatz von Carbazol in dessen Rückgrat integriert.^[46] Jedoch zeigte sich hierbei die Verknüpfung der Carbazole über Imidazoleinheiten als synthetisch äußerst schwierig.^[54] Aus diesem Grund wurde bereits bei Schmidt versucht auf triazolbasierte NHCs als verbrückende Einheit zu setzen, dessen Triazolgrundkörper **9** durch eine Cycloaddition gebildet werden kann.^[55-57] In einer ähnlichen Syntheseroute (Abbildung 23) wurde nun erneut versucht den Liganden darzustellen. Da bei Schmidt die Synthese des Diazides **VII** nicht erfolgreich verlief, welches zur Klickreaktion als Edukt benötigt wird, wird anfangs versucht dies über alternative Wege darzustellen. Die erfolgreiche Synthese des Diazides **VII** gelang schließlich über eine abgewandelte Synthesevorschrift^[58] und weitere Optimierung über eine *Sandmeyer*-artigen Reaktion mit 93 % Ausbeute durch Azidierung des Diamins **V**. Das Diamin wurde zunächst über eine literaturbekannte Syntheseroute über eine Nitrierung und anschließende Reduktion in 37 % Ausbeute dargestellt.^[59] Diese Reaktion zeigt eine hohe Anfälligkeit der Reaktionsbedingungen und dadurch oft noch geringere Ausbeuten mit erheblichen Mengen an Nebenprodukten. Die Schwierigkeit der Reaktion wurde schließlich durch die Gruppe von *Leito* in einer alternativen Syntheseroute umgangen. Hier erwies sich eine Synthese ausgehend von dem entsprechenden 1,8-Dibromocarbazol **IV**, welches über eine *Ullmann*-Reaktion mit Ammoniak (33 % in Wasser) in 85 % Ausbeute an **V** aminiert werden kann, als eine gute Alternative.^[60] Durch geringfügige Abwandlungen der Eduktverhältnisse

konnte die Reaktion in größerem Maßstab mit 25 % NH₃ in Wasser und 86 % Ausbeute durchgeführt werden.

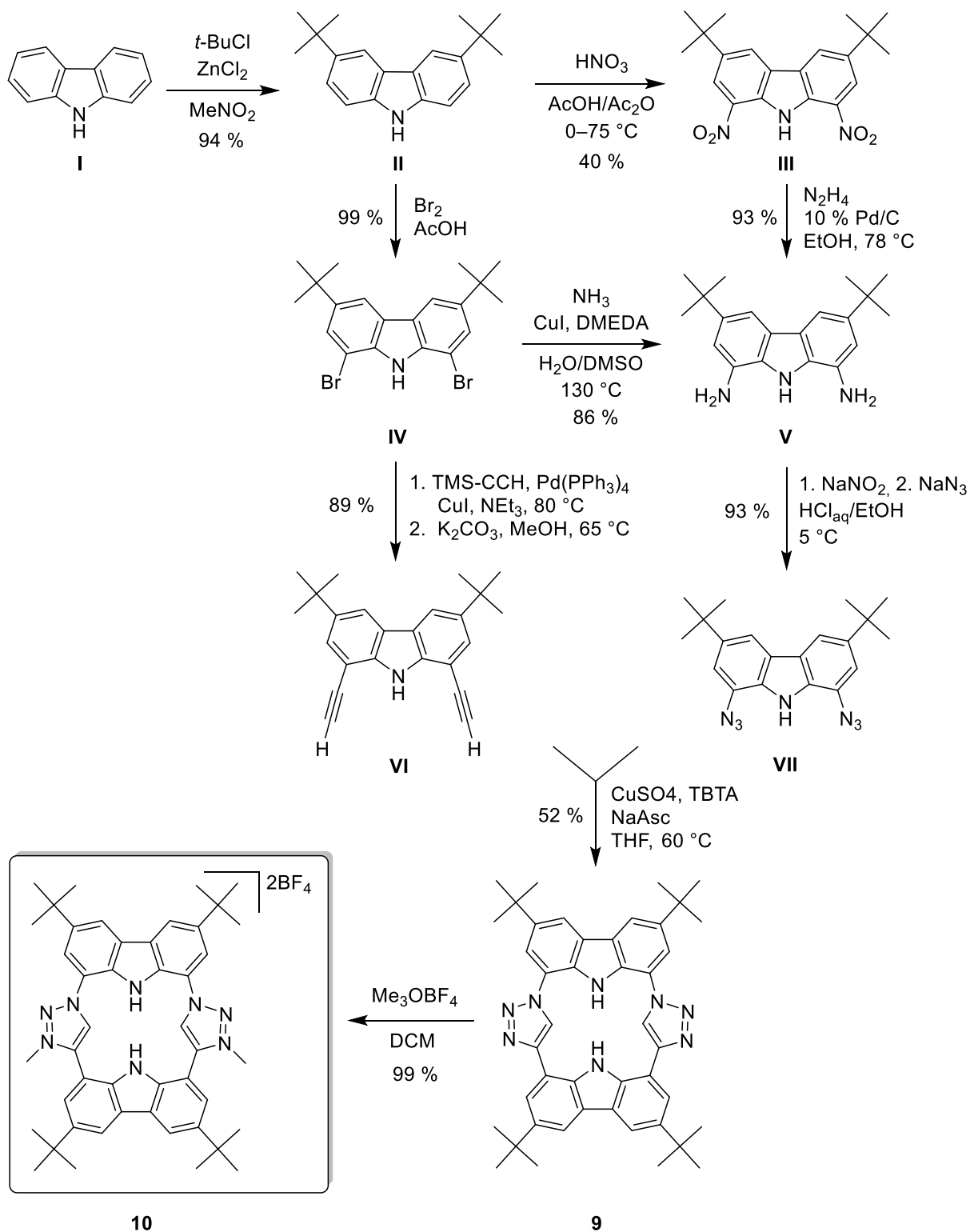


Abbildung 23: Synthesestrategie der Ligandvorstufe **10** ausgehend von Carbazol **I** über eine CuAAC-Reaktion zum Aufbau des Grundkörpers **9**. Die Gesamtausbeute an **10** beträgt 40 % ausgehend von **I**.

Die Synthese von **9** gelang *Arnold* über eine Kupfer(I)-katalysierte 1,3-dipolaren Cycloaddition (CuAAC).^[61] Da hierbei trotz sehr hoher Katalysatorladung von 25 mol% unter Einsatz des

teuren Liganden TBTA (Tris((1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methyl)amin) nur eine geringe Ausbeute von 17 % erzielt wurde, habe ich zunächst Versuche zur Reaktionsoptimierung in Hinblick auf Katalysator, Konzentration, Lösemittel und Reaktionsbedingungen unternommen. Hierdurch war es möglich die Ausbeute auf bis zu 52 % zu steigern, bei gleichzeitiger Reduktion der Katalysatormenge auf 10 mol%. Die NMR-Daten des makrocyclischen Grundkörpers **9** stimmen mit der Literatur überein. Die weitere Charakterisierung durch Einkristallstrukturanalyse nach Kristallisation aus einer THF-Lösung bestätigt die Identität. In der Festkörperstruktur, welche in Abbildung 24 gezeigt ist, ist eine Neigung der Triazoleinheiten gegenüber den Carbazolen von 36° zu erkennen. Die NH-Protonen der Carbazole sind leicht in die gegenüberliegende Seite gedreht und koordinieren über Wasserstoffbrücken an den Sauerstoff eines THF-Moleküls. Dies zeigt, ebenso wie die Farblosigkeit der Verbindung, dass hier kein makrocyclisches aromatisches π -System vorliegt. Stattdessen behalten die einzelnen Heteroaromaten ihre Aromatizität.

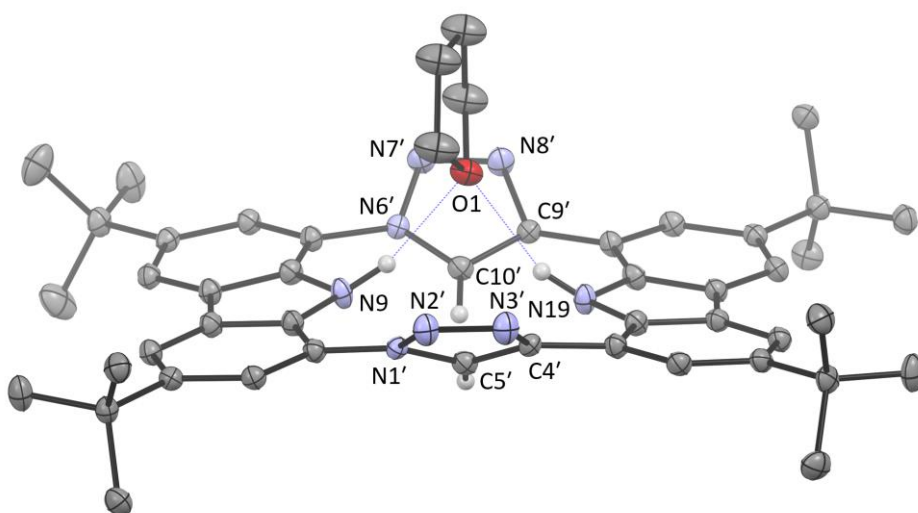


Abbildung 24: Molekülstruktur des Makrocyclus **9**. Darstellung erfolgt mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit der anisotropen Auslenkparameter. Wasserstoffatome, bis auf die Triazol- und NH-Protonen und weitere Lösemittel sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Mit Methylmerweinsalz wird das Ligandgrundgerüst **9** nun am Triazol methyliert und der Ligandenvorläufer **10** als BF_4^- -Salz quantitativ erhalten. Die Gesamtausbeute der Reaktion über 8 Stufen ausgehend von Carbazol **I** beträgt 40 %. Die erfolgreiche Methylierung kann anhand des Signals im ^1H -NMR-Spektrum bei 4.55 ppm mit einem Integral von 6H für die beiden Methylgruppen bestätigt werden. Ebenso zeigt sich im ^{13}C -NMR-Spektrum eine deutliche Tieffeldverschiebung der CH-Einheit der Triazole von 124.8 ppm zu 132.2 ppm. Zusätzlich konnten aus THF Kristalle erhalten werden, welche die in Abbildung 25 dargestellte Molekülstruktur im Festkörper aufweisen.

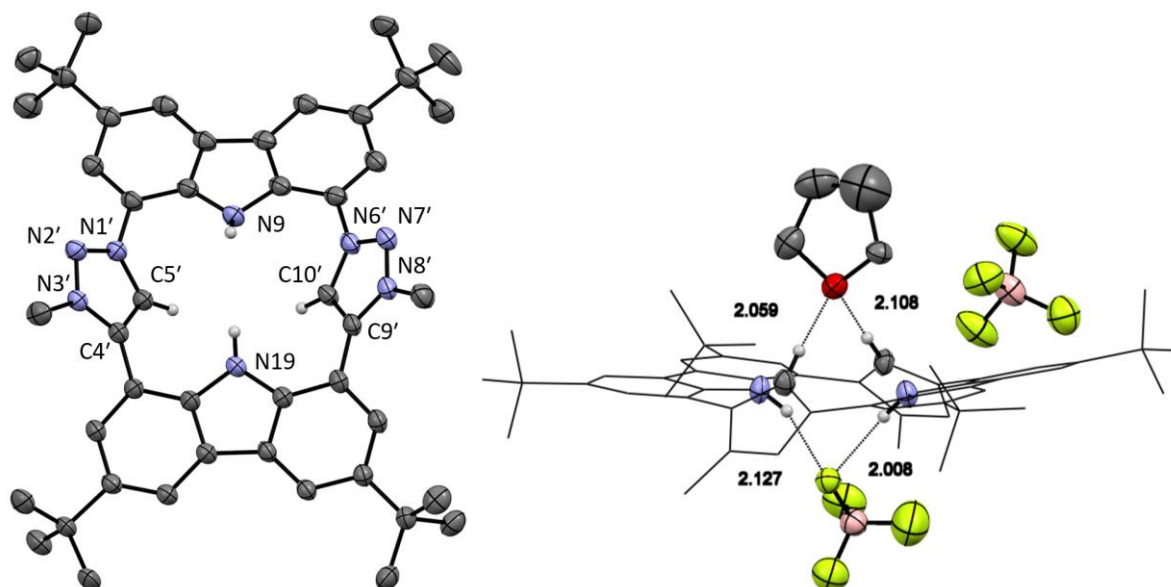


Abbildung 25: Molekülstruktur des Proliganden **10** im Festkörper (anisotrope Auslenkungsparameter bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die weiteren Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Es zeigt sich eine ähnliche Struktur zu **9** mit um 44.1° gegen die Carbazolen verdrehten Triazoliumeinheiten. Die Bildung von Wasserstoffbrücken von den Carbazol-NH-Protonen zu einem Fluor eines BF_4^- -Gegenions und zusätzlich Wasserstoffbrücken der Triazolium-CH-Protonen zu einem THF-Molekül wird außerdem beobachtet. Ebenso ist die Ligandvorstufe farblos und deutet zusammen mit der Festkörperstruktur auf getrennte π -Systeme hin. Dadurch ist davon auszugehen, dass hier weder ein $18\text{-}\pi\text{-e}^-$ -System noch ein antiaromatisches $20\text{-}\pi\text{-e}^-$ -System vorliegt.^[62–67] Im UV/VIS-Spektrum ist eine erste Absorption bei 359 nm sichtbar, wohingegen eine Soret-Bande bei typischerweise 400–450 nm fehlt, welche für Porphyrine durch $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge im $18\text{-}\pi\text{-e}^-$ -System charakteristisch ist.^[29] TD-DFT-Rechnungen zeigen, dass es sich bei dem ersten Absorptionsmaximum bei 359 nm um einen elektronischen Übergang aus einem besetzten carbazolzentrierten Orbital in ein unbesetztes triazolzentriertes Orbital handelt. Aus diesem Übergang zeigt **10** eine gelbe Fluoreszenz bei Anregung mit 358 nm mit einem Emissionsmaximum bei 553 nm in THF und 492 nm im Festkörper (exc. 380 nm).

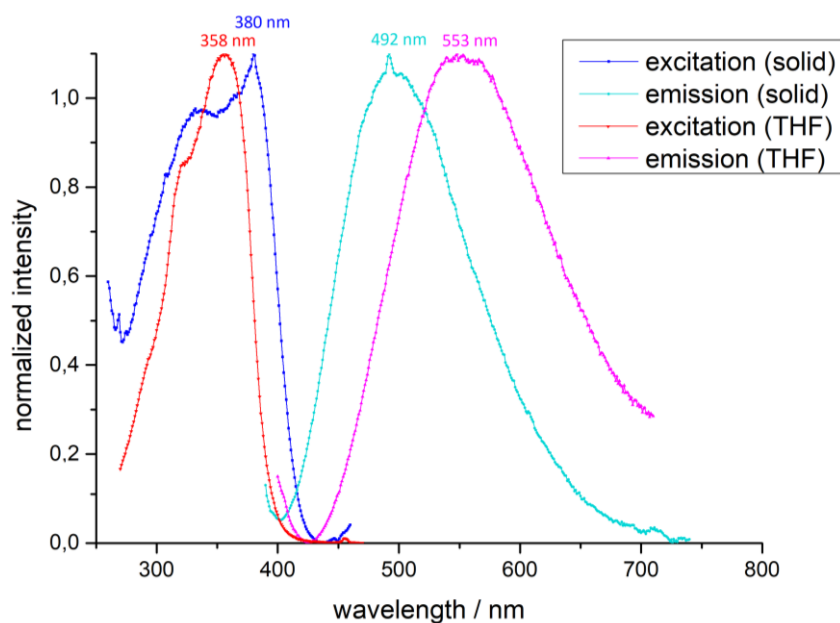


Abbildung 26: Anregungs- und Emissionsspektrum von **10** im Festkörper und in Lösung.

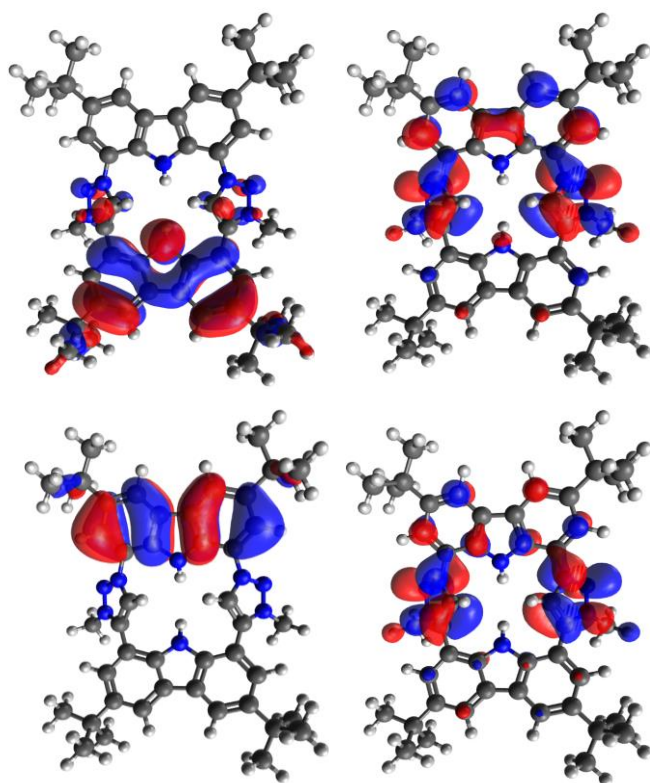


Abbildung 27: HOMO (links oben) und LUMO (rechts oben) von **10** sowie die Orbitale HOMO-3 (links unten) und LUMO+1 (rechts unten), dessen elektronischer Übergang (374 nm) am stärksten zur Absorption bei 359 nm beiträgt (isosurface 0.02).

In der Literatur werden solche, auf Carbazol basierte porphyrinoide Systeme, oft durch Oxidation in ein makrocyclisches aromatisches $18\text{-}\pi\text{-e}^-$ -System überführt.^[62–66] Jedoch deuten schon DFT-Rechnungen im Fall von **10** bzw. seiner deprotonierten Form nicht auf ein stabiles System nach der Oxidation hin. Aus diesem Grund wurden Versuche in diese Richtung nicht

unternommen. Stattdessen wurde die Ligandenvorstufe **10** erfolgreich mit LiHMDS in THF deprotoniert, was zur Bildung eines gelben Lithiumkomplexes **11** führt. Dieser kann im ^1H -NMR-Spektrum anhand des Wegfalls der Signale für die Carbazol-NH- und Triazolium-CH-Protonen und einer zusätzlichen leichten Hochfeldverschiebung der aromatischen Signale identifiziert werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist bei 187.9 ppm das Signal des mesoionischen Carbens zu erkennen, was gut mit den erwarteten Werten übereinstimmt.^[55,56] Im ^7Li -NMR-Spektrum ist bei Raumtemperatur ein Signal bei 0.6 ppm zu sehen. Wird auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt sind zwei Signale bei 1.6 ppm, im typischen Bereich für Lithiumcarbenkomplexe^[68], und -0.6 ppm (nicht abtrennbares LiBF_4) zu beobachten. Dies deutet auf eine schwache Li-C-Bindung und dadurch einen schnellen Li-Austausch bei Raumtemperatur hin, was erklärt, weshalb selbst bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ keine Li-C-Kopplung zu erkennen ist. Stattdessen ist im ^{13}C -NMR-Spektrum das Carbensignal verbreitert. Die genaue Koordinationsweise des Lithiums in Verbindung **9** kann hier nicht geklärt werden, jedoch deuten DFT-Rechnungen auf jeweils eine N,C,N- η^3 -Koordination der Li^+ -Ionen und eine zusätzliche Koordination von je zwei THF-Molekülen an die Lithiumkationen hin. Im Vergleich hierzu liegt das Li^+ -Ion in Tetraphenylporphyrin η^4 - und zusätzlich durch ein Ethermolekül koordiniert vor.^[69]

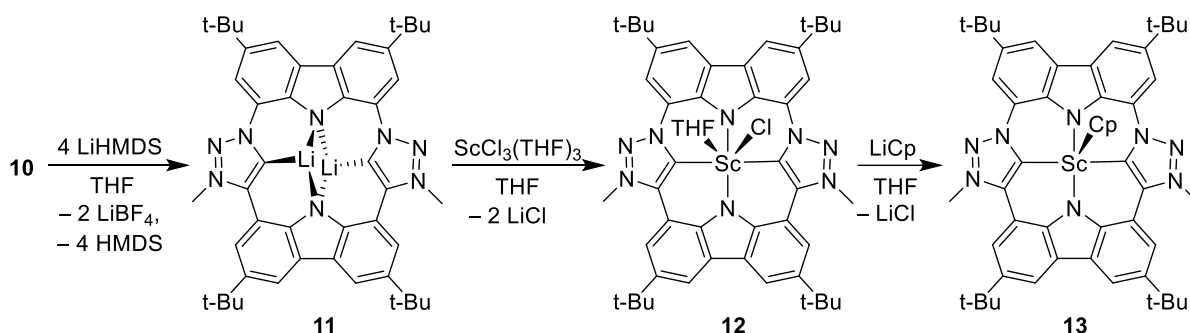


Abbildung 28: Deprotonierung des Makrocyclus **10** zum Dilithiumkomplex **11** und Synthese der CTP-Scandiumkomplexe **12** und **13**. Wahrscheinlich sind zwei THF-Moleküle an jedes der Lithiumatome in Komplex **11** koordiniert.

Transmetallierung des Lithiumkomplexes mit Scandiumchlorid in THF ergibt eine orange, unter UV-Licht (366 nm) orange fluoreszierende Lösung des gewünschten Scandiumkomplexes **12**. Im Vergleich zum Lithiumkomplex zeigt dieser im ^1H -NMR-Spektrum leicht tieffeldverschobene Signale der aromatischen Protonen, was mit der höheren Lewisacidität korreliert. Ein Carbensignal kann aufgrund des Quadrupolmoments und hohen Kernspins (^{45}Sc : $I = 7/2$) des Scandiumzentrums nicht detektiert werden. Hingegen kann über ein ^{45}Sc -NMR-Spektrum die erfolgreiche Koordination des CTP-Liganden mit einem Signal bei 285.0 ppm ($[\text{ScCl}_3(\text{THF})_3]$ bei 217.8 ppm) bestätigt werden. Versuche, den empfindlichen Komplex zu isolieren, führten zur Zersetzung. Dennoch ist es gelungen, einzelne Kristalle, die aus einer

übersättigten THF-Lösung gewonnen wurden, kristallographisch zu vermessen. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 29 abgebildet. Das Scandium wird η^4 vom porphyrinoiden CTP-Liganden koordiniert und zusätzlich von einem Chlorido-Liganden und einem THF-Molekül in einer insgesamt prismatischen Geometrie.

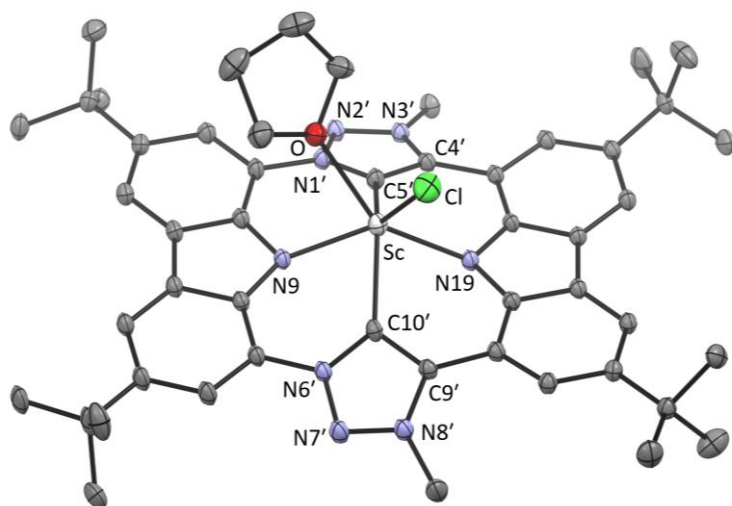


Abbildung 29: Molekülstruktur von **12** im Festkörper (anisotrope Auslenkungsparameter bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Das Scandium steht hierbei 0.99 Å über der Koordinationsebene des Liganden. Dies ist typisch für Scandium und Seltenerdkomplexe mit Porphyrinen.^[70] Die zwei literaturbekannten Scandiumchloridokomplexe haben eine fünffache Koordination mit einem Abstand von 0.6-0.7 Å des Scandiums zur Koordinationsebene.^[71,72] Die Carbazoleinheiten sind mit 4.0° fast planar zueinander und die Triazoleinheiten sind zueinander mit 44.1° in Richtung des Scandiums verdreht. Insgesamt zeigt sich somit eine ähnliche Koordinationsgeometrie im Vergleich zu Porphyrinen, jedoch sollte der neue Ligand stärkere Donoreigenschaften aufweisen. Dies wurde theoretisch für CTP-Scandiumkomplexe im Vergleich zu den entsprechenden Porphyrin-komplexen untersucht. Die *Mulliken*-Populationsanalyse der Scandiumzentren zeigt eine jeweils deutlich reduzierte positive Ladung des Scandiums mit dem neuen CTP-Liganden bei sonst gleicher Umgebung.^[72]

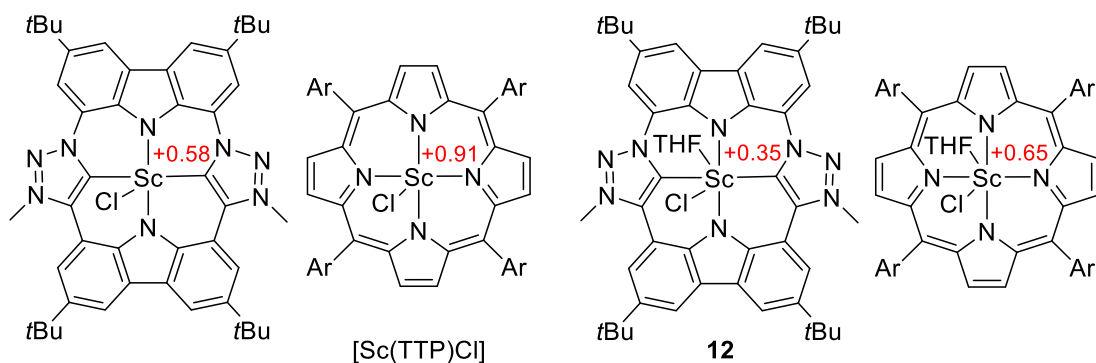


Abbildung 30: Vergleich der Mulliken-Populationsanalyse der Scandiumzentren von **12** und [Sc(TTP)Cl] (Ar = p-Tolyl). Die optimierten Strukturen (BP86/def2-TZVP) sind innerhalb des Fehlers identisch zu den verfügbaren Molekülstrukturen im Festkörper.

Der Scandiumchloridokomplex kann nun weiter mit LiCp umgesetzt werden, um einen Halbsandwichkomplex durch Substitution des Chlorids zu generieren. Von den entsprechenden Porphyrinhalbsandwichkomplexen ist bekannt, dass die Cp-Protonen einen deutlichen Hochfeldshift aufgrund des Ringstromes erfahren.^[73] Dadurch könnte ein möglicher Ringstrom im CTP-Liganden nach Koordination detektiert werden. Die Umsetzung erfolgt durch direkte Reaktion des generierten Scandiumchloridokomplexes mit LiCp und liefert in 80 % Ausbeute den gewünschten Komplex **13** als einen orangen Feststoff. Im ¹H-NMR-Spektrum sind die Cp-Protonen bei 5.21 ppm zu beobachten. Dies liegt im typischen Bereich für Sc-Cp-Komplexe und zeigt die Abwesenheit eines Ringstromes an.^[74] Im UV/VIS-Spektrum zeigt Komplex **13** eine Absorption im sichtbaren Bereich bei 485 nm und eine stärkere bei 408 nm (THF), was die orange Farbe erklärt. Ebenso zeigt auch dieser Komplex eine orange Fluoreszenz im Festkörper mit einem Emissionsmaximum bei 614 nm (exc. 449 nm) und in Lösung (THF) ein Maximum bei 517 nm (exc. 411 nm).

Insgesamt lässt sich damit festhalten, dass es möglich ist über eine CuAAC-Klickreaktion im entscheidenden Schritt und anschließender Methylierung einen porphyrinoiden Liganden zu synthetisieren. Dieser zeigt im Gegensatz zu Porphyrinen kein aromatisches oder antiaromatisches makrocyclisches π -System, dennoch weist er in seinen Komplexen vergleichbare Eigenschaften in Hinblick auf die Koordinationsgeometrie bei insgesamt höherer Elektronendonorfunktion auf.

3.4. Eisen-Carbenaporphyrin-Komplexe und deren Reaktivität

Die detaillierten Ergebnisse dieses Kapitels liegen als Manuskript vor und werden zur Veröffentlichung in einem Peer-Review-Journal eingereicht

- Manuskript im Anhang (Nr. A3).

Nach der erfolgreichen Synthese erster Übergangsmetallkomplexe mit dem Carbenaporphyrin-Liganden (CTP)^[75] wird versucht entsprechende Komplexe mit Eisen zu synthetisieren. Diese sollen in Anlehnung an die Häm kleine Moleküle aktivieren können und im Gegensatz zu diesen durch ihr elektronenreicheres Metallzentrum insgesamt bessere Reaktivitäten in Hinblick auf die Stabilisierung höherer Oxidationsstufen aufweisen.^[76,77] Die direkte Synthese von Eisen(II)-Komplexen durch Transmetallierung des Dilithiumkomplexes mit Fe(II)-Vorstufen war nicht erfolgreich und lieferte kein definiertes Produkt in NMR-Versuchen. Entsprechend wurden zuerst Eisen(III)-Komplexe dargestellt und später weiter zu Fe(II) reduziert. Der entsprechende Eisen(III)-chlorido-Komplex **14** kann in Analogie zum Scandiumkomplex durch Transmetallierung des *in situ* erzeugten Lithiumkomplexes **11** in THF mit Eisen(III)-chlorid erzeugt werden.

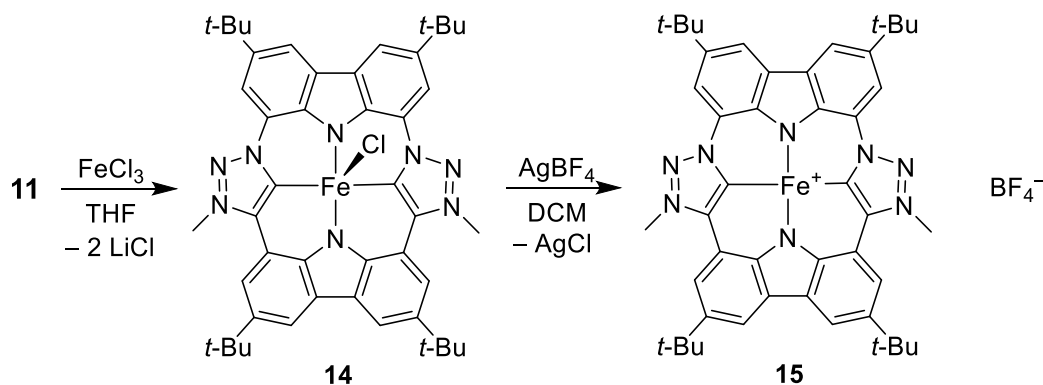


Abbildung 31: Transmetallierung des Dilithiumkomplexes mit Eisen(III)-chlorid und anschließendem Ligandaustausch des Chlorido-Liganden durch BF_4^- .

Das Rohprodukt fällt hierbei aus der Lösung aus und wird nach Filtration und anschließender Extraktion mit DCM in 68 % Ausbeute als tiefroter Feststoff erhalten. Der paramagnetische Komplex zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Signale im Bereich von -5.09 bis 14.13 ppm und entsprechend ein intensives Signal im ESR bei $g = 4.250$ und ein schwaches bei 2.002 . Die intensive Farbe kann durch Absorptionsbanden im UV/VIS-Spektrum bei 391 nm und 500 nm

(DCM) erklärt werden. Die Banden im sichtbaren Bereich um 500 nm werden laut TD-DFT-Rechnungen durch Elektronentransfer vom Liganden auf das Metallzentrum (engl. ligand to metal charge transfer, LMCT) verursacht. Durch langsame Kristallisation einer THF/MeCN-Lösung konnten Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse gewonnen werden. Die erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 32 abgebildet und zeigt deutlich die η^4 -Koordination des Liganden an das Eisenzentrum, welches durch den zusätzlichen Chlorido-Liganden insgesamt quadratisch-pyramidal koordiniert ist. Zwei solcher Moleküle zeigen schwache π - π -Wechselwirkungen im Festkörper, Rücken an Rücken, mit einem Abstand von 3.76 Å. Hierbei sind die Moleküle leicht gegeneinander translativ versetzt, sodass die *t*-Bu-Gruppen ineinander verzahnen. Deren Sterik kann auch den im Vergleich zu Porphyrinen mit typischen 3.4–3.7 Å leicht erhöhten interplanaren Abstand erklären.^[78]

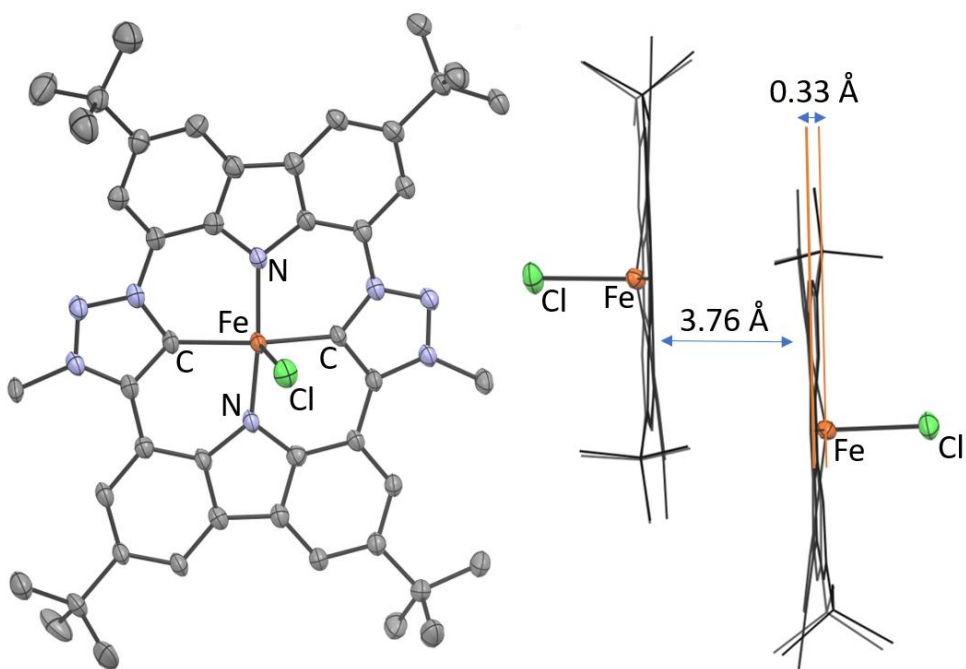


Abbildung 32: Molekülstruktur von [Fe(CTP)Cl] **14** im Festkörper. Links: Einzelnes Molekül und rechts zwei benachbarte Moleküle im Kristallgitter mit π - π -Wechselwirkungen.

Das Eisen steht in **14** 0.33 Å über der Ligandkoordinationsebene. Dies ist im Vergleich zu Porphyrinkomplexen, bei welchen Abstände von 0.39–0.54 Å (0.49 Å für [Fe(OEP)Cl]) typisch sind, deutlich geringer.^[79] Dieser Unterschied lässt sich im Falle der Eisenkomplexe durch deren Spinzustand erklären. So sind die in der Literatur bekannten Beispiele alle high-spin (mit $S = 5/2$), da der zusätzliche Chlorido-Ligand keine ausreichende Ligandenfeldaufspaltung erzeugt, um den intermediate- oder low-spin-Zustand zu stabilisieren. Im Gegensatz dazu liegt das Eisen durch das stärkere Ligandenfeld des CTP-Liganden in **14** im intermediate-spin-Zustand ($S = 3/2$) vor und damit näher an der Ligandenebene. Dies wird auch durch Messung der

magnetischen Suszeptibilität nach der *Evans*-Methode in DCM mit $\mu = 3.90$ bestätigt, was für drei ungepaarte Elektronen spricht.^[80] Wird der gebundene Chlorido-Ligand mit Hilfe von Silbertetrafluoroborat durch das schwach koordinierende BF_4^- -Anion substituiert, wird der tief blaugrüne Komplex **15** erhalten. Dieser zeigt im ESR dieselben Signale wie der Chlorid-Komplex, jedoch weist das ^1H -NMR-Spektrum deutlich verschobene Signale im Bereich zwischen -11 und 24 ppm auf.

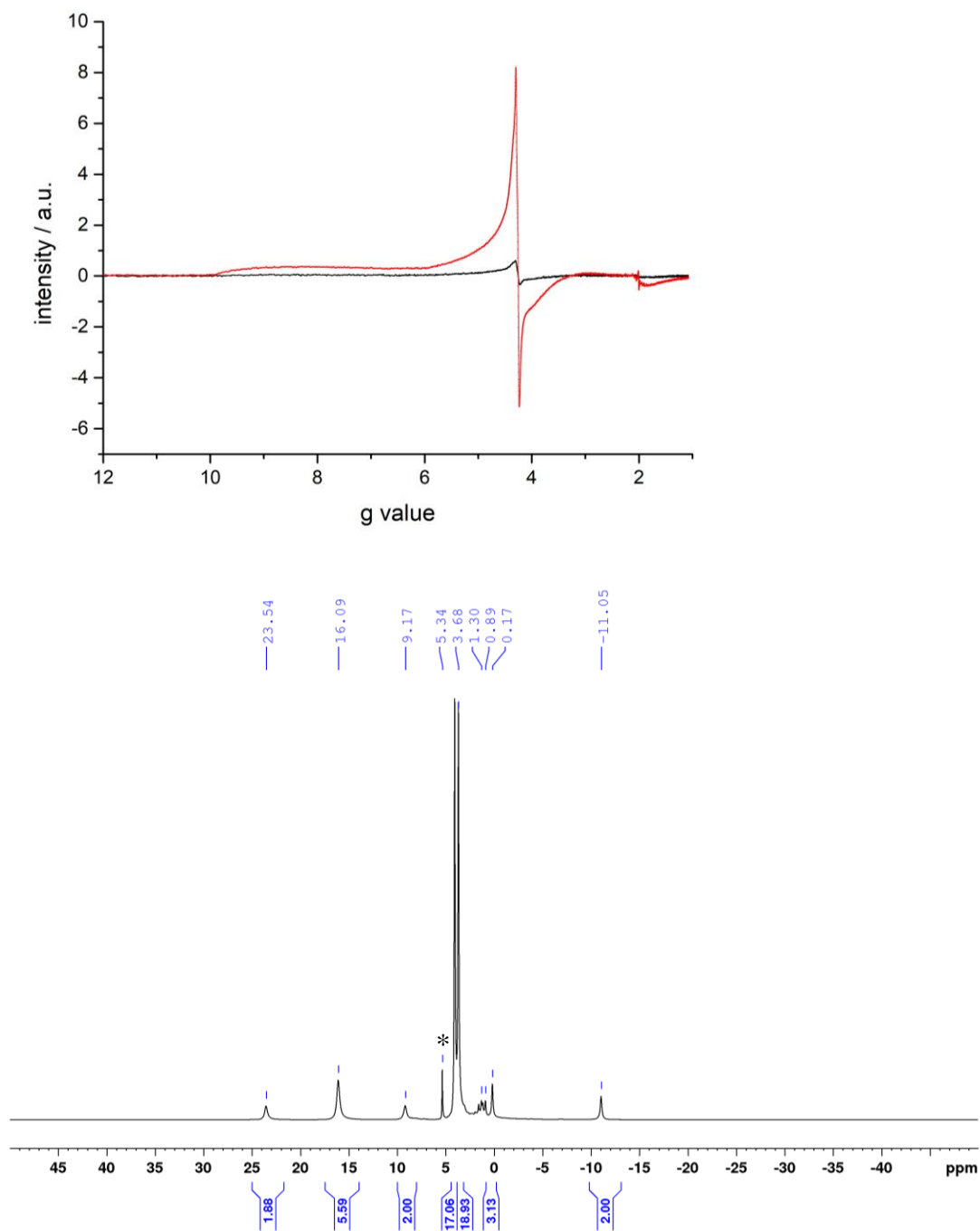


Abbildung 33: Oben: ESR-Spektrum (DCM) von **15** bei Raumtemperatur (schwarz) und 130 K (rot). Unten: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, DCM-d_2^*) von **15**.

Der Paramagnetismus zeigt sich ebenfalls bei der Messung der magnetischen Suszeptibilität nach der *Evans*-Methode. Mit $\mu = 3.78$ ist hier ebenso ein intermediate-Spinzustand mit drei ungepaarten Elektronen vorzufinden. Laut TD-DFT-Rechnungen wird die Farbe des Komplexes ebenfalls durch LMCT-Übergänge verursacht. Die Banden bei 607 nm und 808 nm liegen deutlich im roten bzw. NIR-Bereich. Ebenso zeigt sich wieder eine starke Bande bei 393 nm von ligandzentrierten Übergängen. Aus einer übersättigten THF-Lösung konnten Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse erhalten werden.

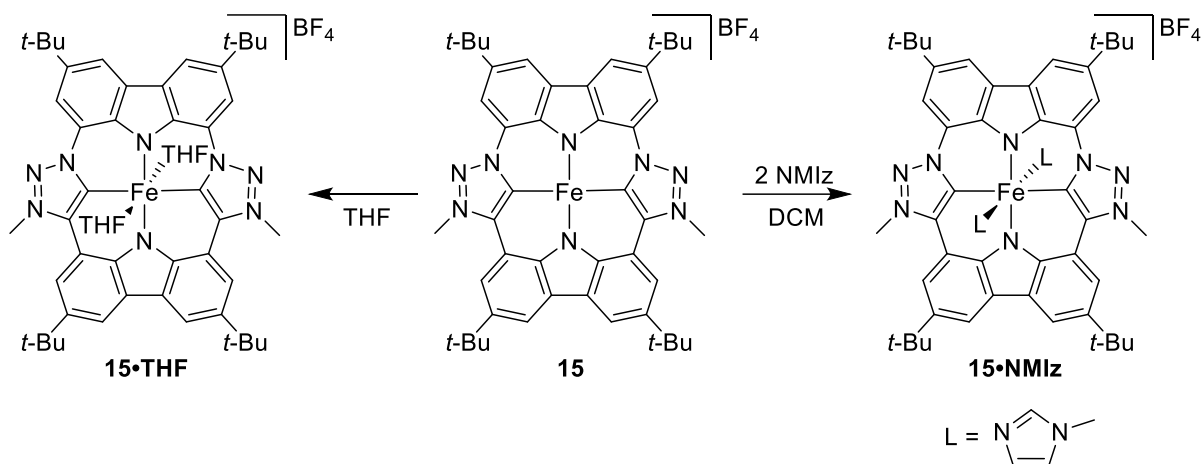


Abbildung 34: Reaktion von **15** mit THF und *N*-Methylimidazol (NMIz).

Wie in Abbildung 35 zu sehen, wird das Eisenzentrum in **15•THF** planar durch den CTP-Liganden und zusätzlich durch zwei THF-Moleküle insgesamt oktaedrisch koordiniert. Hierbei zeigt sich übereinstimmend mit der DFT-Rechnung (mit $S = 3/2$), eine geringe Wechselwirkung der THF-Moleküle mit dem Eisenzentrum und somit ein Fe-O-Abstand von 2.3 Å, der geringfügig größer als bei vergleichbaren Porphyrinkomplexen mit typischen 2.19 Å ist.^[81]

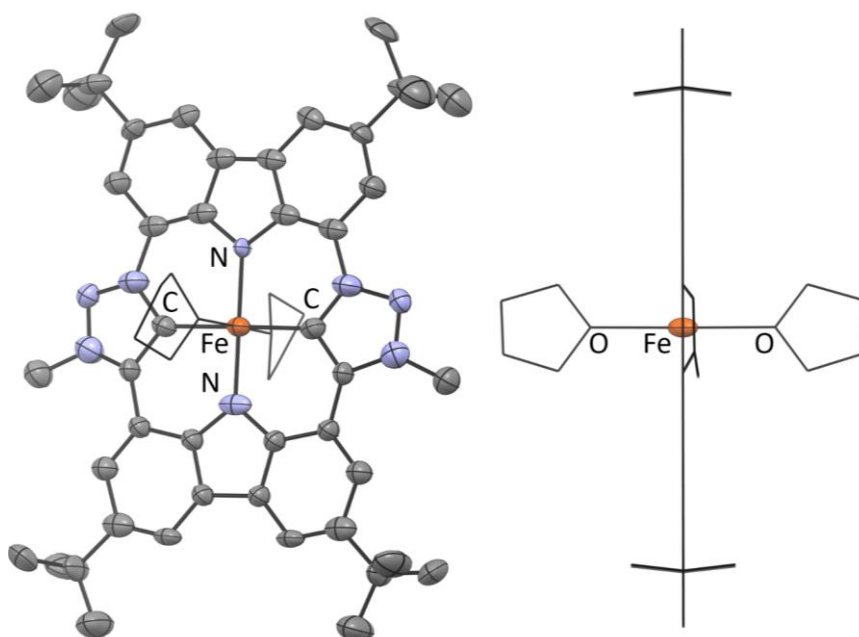


Abbildung 35: Kristallstruktur von **15•THF**. Das kokristallisierte THF sowie die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Andere axiale Liganden können auf einfache Weise durch Reaktion des kationischen Eisen(III)-CTP-Komplexes eingeführt werden. So kann zum Beispiel der stärkere Ligand *N*-Methylimidazol eingeführt werden, welcher in **15•NMIz** auf dieselbe Weise axial von beiden Seiten an das insgesamt oktaedrisch umgebene Eisenzentrum koordiniert. Kristallographische Untersuchungen bestätigen dies, lassen jedoch aufgrund der nicht optimalen Kristallqualität keine weitere Bindungsdiskussion zu. Der entstandene gelbgrüne Komplex **15•NMIz** weist nun durch das stärkere Ligandenfeld einen low-spin-Zustand ($S = 1/2$) mit $\mu = 1.54$ in DCM-Lösung auf. Damit ist er sowohl im Spinzustand als auch geometrisch zu den Porphyrinanaloga identisch.^[82]

Eisen(II)-CTP-Komplexe können durch Reduktion von **14** mit Kaliumgraphit in THF dargestellt werden. $[\text{Fe}(\text{CTP})]$ (**16**) wird hierbei *in situ* quantitativ als braune Lösung erhalten.

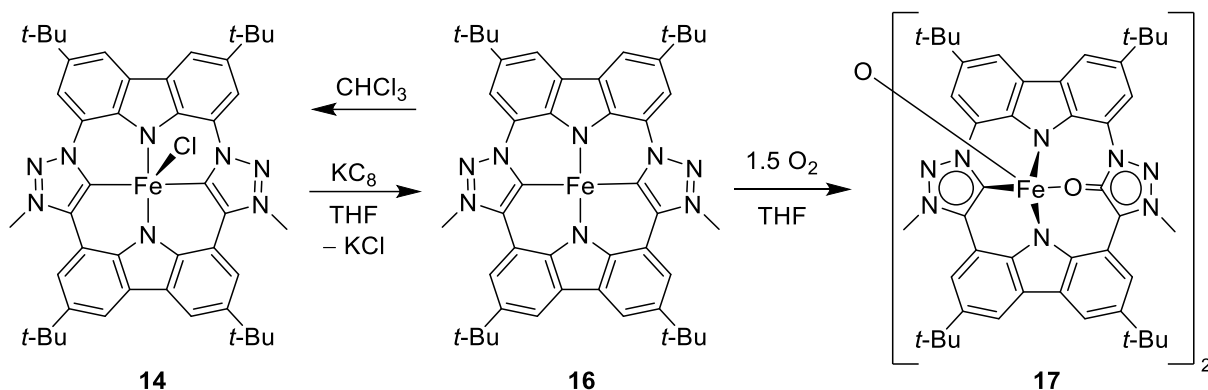


Abbildung 36: Reduktion von **14** mit Kaliumgraphit zu dem Eisen(II)-Komplex **16** und Weiteroxidation mit O_2 zu **17** und mit CHCl_3 zu **14**.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt Signale im Bereich zwischen 30 und 5 ppm, typisch für paramagnetische Komplexe. Dies wird auch durch die gemessene magnetische Suszeptibilität in Lösung mit $\mu = 2.98$ (entspricht einem intermediate-Spin mit $S = 1$) bestätigt. Im UV/VIS-Spektrum zeigen sich breite Banden bei 485 und 669 nm mit einer stärkeren bei 395 nm. Im Gegensatz zu den Eisen(III)-Komplexen sind die Banden im sichtbaren Bereich über 400 nm anhand TD-DFT-Rechnungen vorrangig Ligand-zu-Metall-Ladungstransferübergänge. Im Falle der Eisen-Porphyrinkomplexe ist dies ebenso der Fall, jedoch sind hier noch zusätzlich deutliche Anteile eines π - π^* -Übergangs eingemischt.^[83] Der Fe(II)-Komplex **16** selbst zeigt eine hohe Reaktivität, wie zum Beispiel gegenüber halogenhaltigen Lösemitteln und Oxidationsmitteln wie Sauerstoff. So zeigt die Analyse von Einkristallen, dass **16** mit Chloroform zu **14** reagiert. Diese Oxidation des Metallkomplexes unter Chlorid-Abstraktion vom Lösemittel ist auch für Eisen(II)-Porphyrine bekannt.^[84] Ebenso zeigt sich eine rasche Reaktion mit Sauerstoff. Aus einer Reaktionslösung (THF) konnten nach Sauerstoffzugabe Einkristalle des Oxidationsproduktes **17** erhalten werden. In der Molekülstruktur (Abbildung 37) zeigt sich ein für Porphyrine typisches Motiv, in dem zwei Eisenzentren über Sauerstoff verbrückt sind. Zusätzlich zeigt sich in **17** jedoch auch eine Oxidation des Liganden, in dem eine der beiden Triazoleinheiten zu einem Triazolon oxidiert wurde. Dies koordiniert mit dem Sauerstoff an das Eisenzentrum. Die C-O-Bindungslänge liegt mit 1.27 Å im typischen Bereich einer C=O-Doppelbindung von mesoionischen Oxiden.^[85]

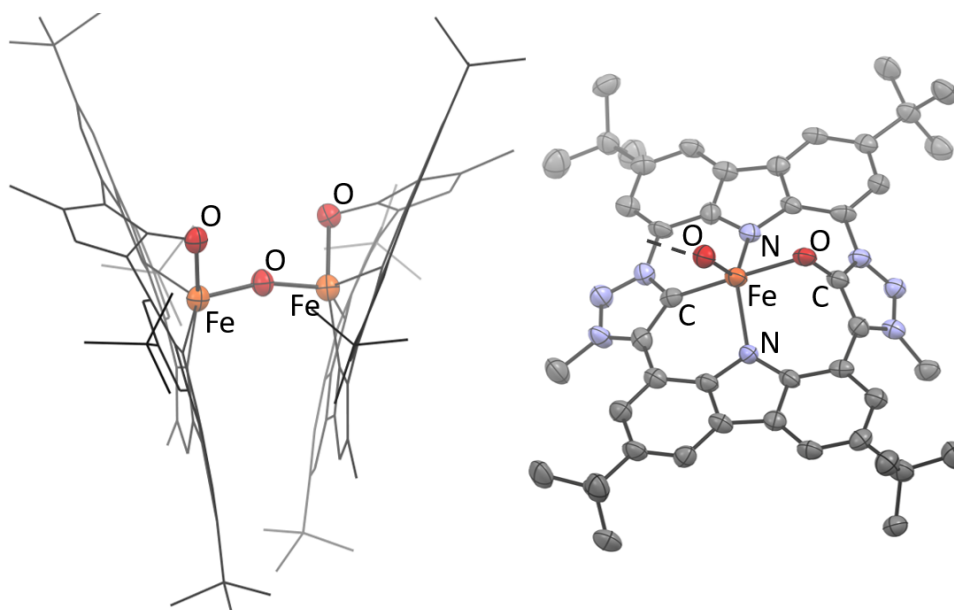


Abbildung 37: Molekülstruktur des Oxidationsproduktes **17** (anisotrope Auslenkungsparameter bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und THF-Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Links: Ligand aus Übersichtlichkeitsgründen als Wireframe dargestellt und rechts: Darstellung einer Molekülhälfte von **17**.

Eine vergleichbare Ligandoxidation ist bei der Reaktion von Eisenkomplexen von *N*-confused Porphyrinen beobachtet worden.^[86] Hier ist durch Oxidation, jedoch ein Hydroxyid-verbrücktes Dimer entstanden. Der Hauptunterschied zu **17** liegt hier in der längeren C-O-Bindung der Pyrroloneinheit mit 1.336 Å und der Koordination des Eisenzentrums side-on an diese C-O-Bindung anstelle einer direkten Koordination des Sauerstoffatoms wie in **17**. Dadurch sitzt hier das Eisen 0.223 Å über der N₃-Koordinationsebene, was deutlich geringer als die 0.88 Å Abstand des Eisens zur CTP-Koordinationsebene im Falle von **17** ist. Das Triazolone in **17** ist gegenüber den Carbazolen um 50° in Richtung der μ -Oxo-Brücke geneigt und die Carbeneinheit um 22°. Dadurch ergibt sich um das Eisen eine nahezu lineare Koordination des Triazolonsauerstoffs und der Carbeneinheit mit 167° und insgesamt eine leicht verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination des Eisens. Der genaue Oxidationsmechanismus konnte hier nicht aufgeklärt werden. *Rachlewicz et. al.*^[87] beschreibt jedoch einen Mechanismus welcher über eine Insertion von Disauerstoff in die Fe-C-Bindung und anschließender Spaltung der O-O-Bindung unter Bildung einer C=O und einer Fe=O Bindung abläuft. Anschließend wird der Eisen-gebundene Sauerstoff teils durch Lösemitteloxidation abgegeben. Dies scheint auch im Falle von **17** ein plausibler Mechanismus zu sein.

Der Eisen(II)-Komplex **16** kann des Weiteren auch mit anderen starken Liganden zu stabilen low-spin-Komplexen umgesetzt werden (Abbildung 38). So zeigt sich bei der Reaktion mit CO die Bildung des Dicarboxyl-Komplexes **18b** mit aromatischen Signalen im ¹H-NMR-Spektrum

zwischen 8.14 und 8.45 ppm. Dies liegt im typischen Bereich für diamagnetische CTP-Komplexe, was daher für einen low-spin-Zustand spricht. Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sich bei 168.3 ppm ein charakteristisches Signal für die Carbene. Die chemische Verschiebung liegt im Bereich für vergleichbare mesoionische Carbene, die an Carbonyl-Eisen-Fragmente koordinieren.^[88] Ein Signal für den eisengebundenen CO-Liganden konnte nicht aufgelöst werden. Die beobachtete Verbreiterung der Carbonsignale spricht für eine dynamische Umgebung am Eisen, was durch schnellen Austausch der CO-Liganden bewirkt werden könnte. Ein solches Gleichgewicht mit nur schwach gebundenem CO wird auch bei entsprechenden Eisen(II)-Porphyrinkomplexen beobachtet.^[89]

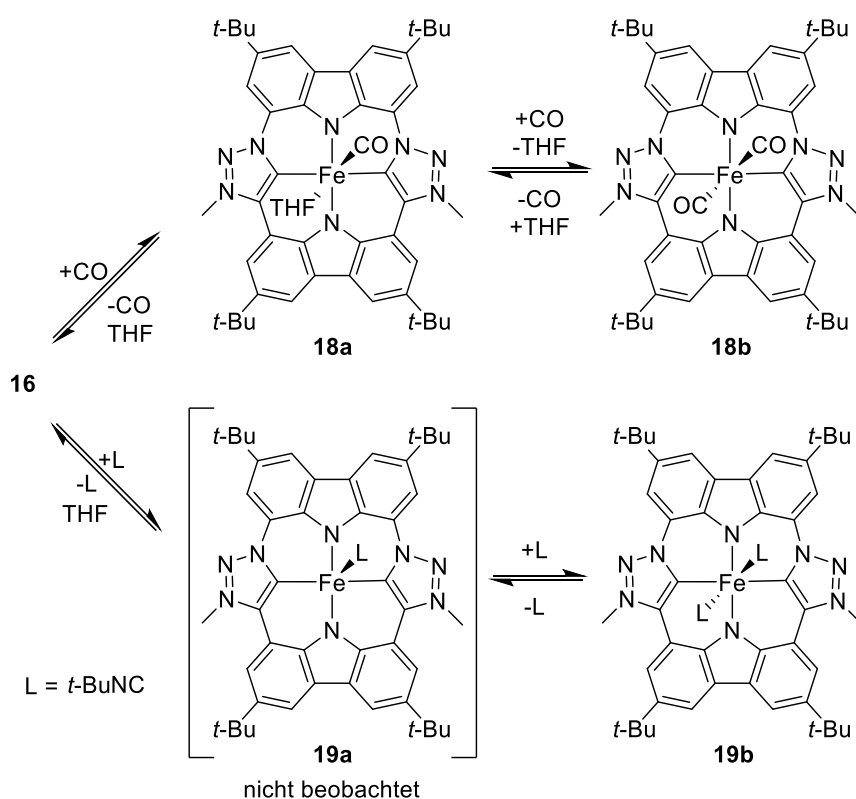


Abbildung 38: Gleichgewicht des Eisen(II)-Komplexes **16** mit den isoelektronischen Liganden CO und *t*-BuNC.

Die IR-Messung einer Festkörperprobe (ATR) von **18b** zeigt eine intensive CO-Schwingung bei 1981 cm^{-1} . Dies ist deutlich geringer als bei bisher bekannten Komplexen, mit 2021 cm^{-1} für $[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{CO})_2]$ und 2010 cm^{-1} für den tetra-NHC-dicarbonyl-Eisenkomplex von Kühn.^[38,90] In CO-gesättigter Lösung (THF) zeigt sich ein charakteristisches Signal bei 1982 cm^{-1} , vergleichbar zur ATR-Festkörpermessung, und ein zusätzliches kleines Signal bei 1927 cm^{-1} (Abbildung 39). Mit steigender Temperatur verändern sich die Peakverhältnisse mit dem Anstieg des Signals bei 1927 cm^{-1} und einer Abnahme des Signals bei 1982 cm^{-1} . Dies kann

dem Verlust eines CO-Liganden von **18b** unter Bildung des Monocarbonyl-Komplexes **18a** zugeschrieben werden.

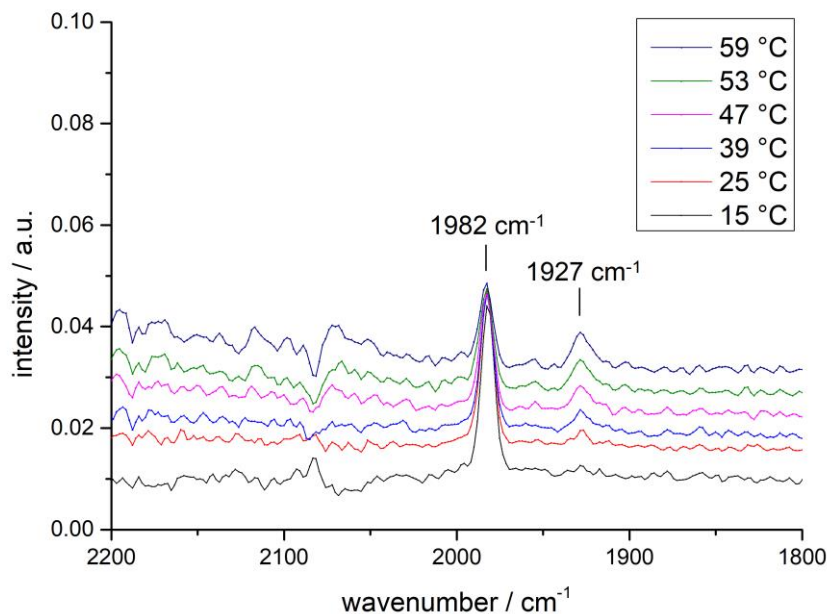


Abbildung 39: Ausschnitt des IR-Spektrums einer Probe von **18b** in CO gesättigtem THF bei verschiedenen Temperaturen.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Peakverhältnisse können die thermodynamischen Größen mit $\Delta H \approx -50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S \approx -130 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ und $\Delta G \approx -8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei Raumtemperatur grob berechnet werden. Durch Austausch der CO-Atmosphäre durch Argon verschwindet das Signal bei 1982 cm^{-1} vollständig und nur noch das Signal bei 1927 cm^{-1} ist zu beobachten. In den NMR-Spektren des Monocarbonyl-Komplexes **18a** zeigt sich nur eine sehr geringfügige Verschiebung aller Signale im Vergleich zu **18b** mit der Ausnahme des Carbonsignals im ^{13}C -NMR-Spektrum, welches um 12.5 ppm zu 180.8 ppm weiter ins Tieffeld verschoben wird. Das Signal des CO-Liganden kann nicht beobachtet werden. Entfernen des Lösemittels im Vakuum führt zum gleichzeitigen Verlust des CO unter Bildung des CO-freien Komplexes **16**.

Insgesamt zeigt sich damit im IR-Spektrum eine deutlich niedrigere CO-Schwingung von **18a** und **18b** im Vergleich zu den literaturbekannten Vertretern bei vergleichbarer Geometrie. Wobei der Porphyrinkomplex (Deuteroporphyrin) mit CO und THF in Lösung (THF) eine CO-Streckschwingung von 1962 cm^{-1} und somit 35 Wellenzahlen höher als **18a** zeigt.^[77,91] Dies weist auf eine insgesamt stärkere π -Rückbindung des Eisens in **18a** und **18b** hin, was wiederum auf den stärkeren Donorcharakter des CTP-Liganden zurückzuführen ist.

Aus einer THF-Lösung konnten Kristalle durch Eindiffusion von Pentan erhalten werden, die den Monocarbonyl-Komplex **18a** mit zusätzlich koordiniertem THF bestätigen. Aus einer CO-gesättigten Lösung konnten dagegen Kristalle des Dicarbonyl-Komplexes **18b** erhalten werden. Wie in Abbildung 40 dargestellt sitzt das Eisen in beiden Fällen in der Ligandenebene und wird axial von zwei Liganden insgesamt oktaedrischen koordiniert. In **18a** ist das Fe-Zentrum von einem CO- und einem THF-Molekül koordiniert. Die kurzen Fe-C und Fe-O-Abständen von 1.71 Å und 2.2 Å liegen im typischen Bereich für solche Porphyrinkomplexe.^[77,91] Der Fe-C-O-Winkel ist hierbei mit 178° nahezu linear. Im Falle von **18b** sind zwei CO-Liganden mit einem Fe-C Bindungsabstand von 1.826 Å und einem Fe-C-O Winkel von 175.7° an das Eisenzentrum koordiniert. Dies ist geringfügig kürzer als in Dicarbonyl-Porphyrinkomplexen mit 1.856 Å für [Fe(OEP)(CO)₂], aber vergleichbar mit den 1.820 Å des Dicarbonyl-tetra-NHC-Komplexes von *Kühn*.^[90,92] Dieser weist ebenfalls vergleichbare Fe-C-O Winkel auf, jedoch ist dort der Ligand, im Gegensatz zu unserem, neutral und nicht planar.

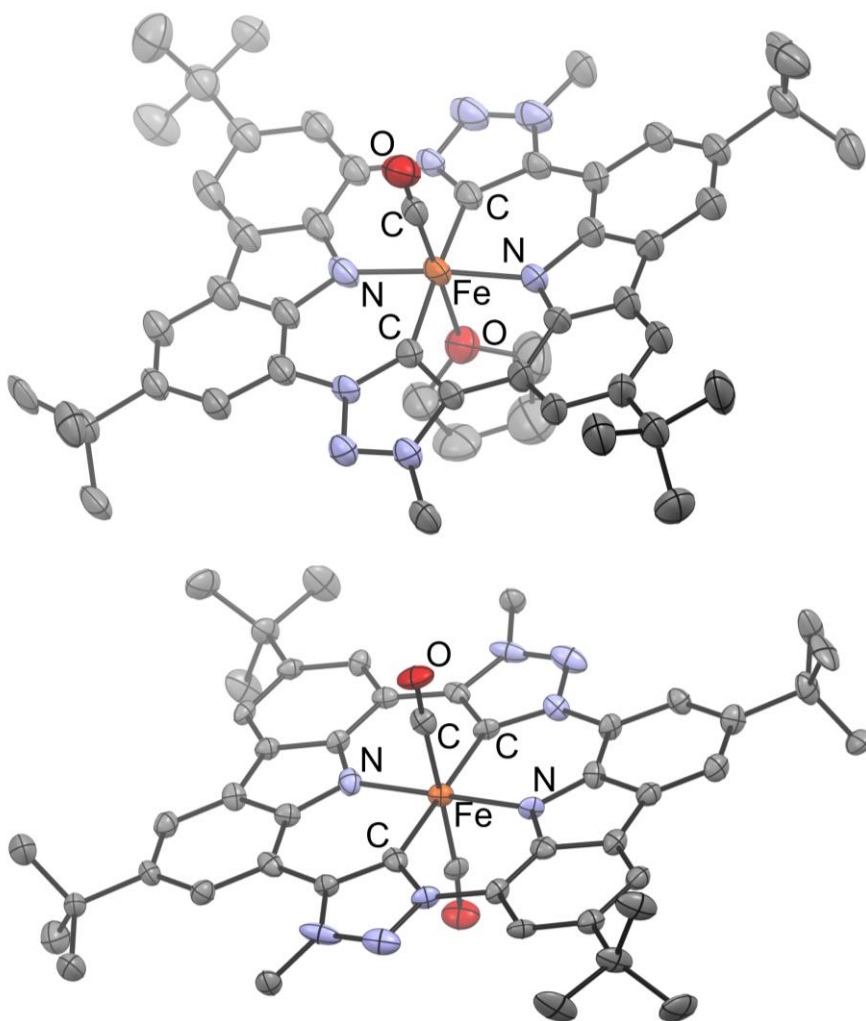


Abbildung 40: Molekülstruktur von **18a** und **18b** im Festkörper (anisotrope Auslenkungsparameter bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und weitere THF-Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Durch Zugabe von zwei Äquivalenten *tert*-Butylisonitril zu einer *in situ* erzeugten Lösung von **16** bildet sich der zu **18b** isoelektronische Komplex **19b**. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt sich ein charakteristisches Signal für die *tert*-Butylgruppe des koordinierten Isonitrils bei 0.47 ppm mit einem Integral von 18H im Vergleich zum freien Isonitril mit einer Verschiebung von 1.38 ppm. Die deutliche Verschiebung des Signals kann auf die Wechselwirkung mit dem Ringstrom der aromatischen Einheiten des Liganden zurückgeführt werden. Im ¹H-EXSY zeigt sich deutlich ein Austausch zwischen freiem und gebundenem Isonitril, was auch das breite Signal hierfür im ¹H-NMR-Spektrum erklärt. Im ¹³C-NMR-Spektrum sind charakteristische Signale bei 179.2, 56.8 und 30.9 ppm für das Isonitril und bei 186.8 ppm für das Carben-C-Atom des Liganden zu sehen. Damit zeigt sich hier ein dynamischer Austausch des Isonitrils ähnlich dem des CO-Liganden. Jedoch zeigt sich im Gegensatz zu **18a** nicht die Bildung des einfach koordinierten Komplexes **19a**. Bei der Umsetzung von **16** mit einem Äquivalent Isonitril kommt es direkt zur Bildung von **19b**. Überschüssiges **16** verbleibt unverändert in Lösung neben **19b**.

Im Ganzen ist es somit möglich Fe(III)- und Fe(II)-Komplexe mit dem CTP-Liganden darzustellen. Die Komplexe zeigen ähnliche Reaktivitäten und Eigenschaften im Vergleich zu ihren analogen Porphyrinkomplexen, mit jedoch klaren Unterschieden bewirkt durch die hohe Elektronendonorstärke des CTP-Liganden. So weisen die Fe(III)-Komplexe selbst mit schwachen Liganden wie Cl⁻ einen intermediate-spin-Zustand auf, wohingegen Porphyrinkomplexe im high-spin-Zustand vorliegen. Die hohe Donorstärke bewirkt zudem im IR-Spektrum der Carbonyl-Komplexe **18a** und **18b** eine deutlich niedrigere CO-Schwingung als in vergleichbaren Porphyrinkomplexen.

3.5. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Deprotonierung von $\text{H}_2\text{CTP}\cdot 2\text{HBF}_4$

Der CTP-Ligand muss vor der Koordination an Metallzentren aus dem entsprechenden Proliganden **10** durch vierfache Deprotonierung erzeugt werden. Da drei der vier Protonen chemisch unterschiedlich sind und somit unterschiedliche $\text{p}K_s$ -Werte aufweisen, sollte es möglich sein eine gezielte Teildeprotonierung durchzuführen. In Abbildung 41 sind die chemisch unterschiedlichen C-H-aciden Gruppen farblich hervorgehoben.

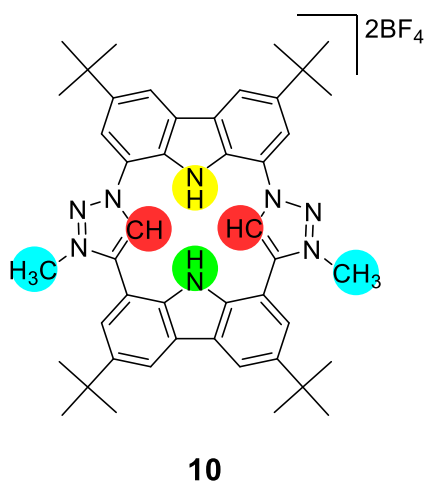


Abbildung 41: Aus sterischer Sicht zugängliche C-H-Bindungen des Proliganden **10** mit erhöhter Acidität.

Ausschließliche Deprotonierung der Carbazol-NH-Protonen zu H_2CTP

Bei der Deprotonierung, beispielsweise mit LiHMDS oder MgBn_2 , kann intermediär die Bildung eines roten, schwerlöslichen Feststoffs beobachtet werden. Dieser geht langsam wieder in Lösung unter Bildung des gewünschten Li-/Mg-Komplexes. Wird die Reaktion unterbrochen und der Niederschlag NMR-spektroskopisch analysiert, kann dieser als das Produkt einer Teildeprotonierung des Liganden identifiziert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 43 ist deutlich ein Signal bei 12.45 ppm mit einem Integral von 2H zu erkennen, welches den Triazoliumprotonen zugeordnet werden kann. Dieses ist somit gegenüber **10** (9.92 ppm) deutlich ins Tieffeld verschoben, was ein Zeichen für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Triazol-C-H- und den Carbazolid-N-Atomen ist. Das entsprechende ^{13}C -NMR-Signal des Triazols ist verbreitert bei 131.9 ppm zu erkennen und damit nur leicht gegenüber **10** (132.2 ppm) verschoben.

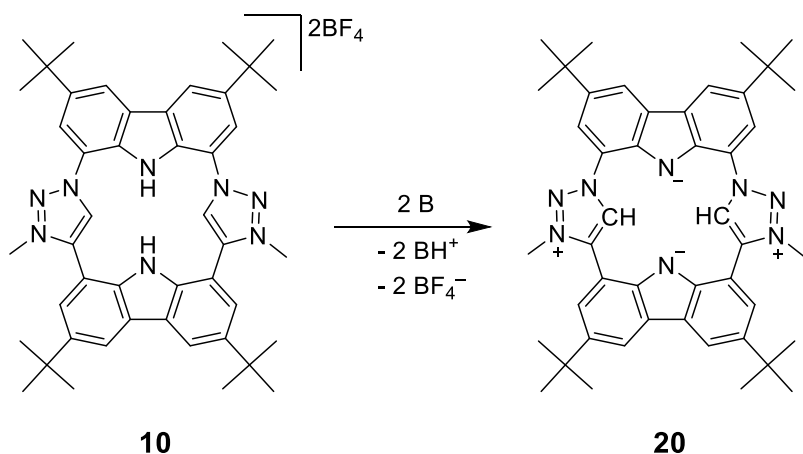


Abbildung 42: Teildeprotonierung von **10** unter Bildung des neutralen Makrocyclus **20**.

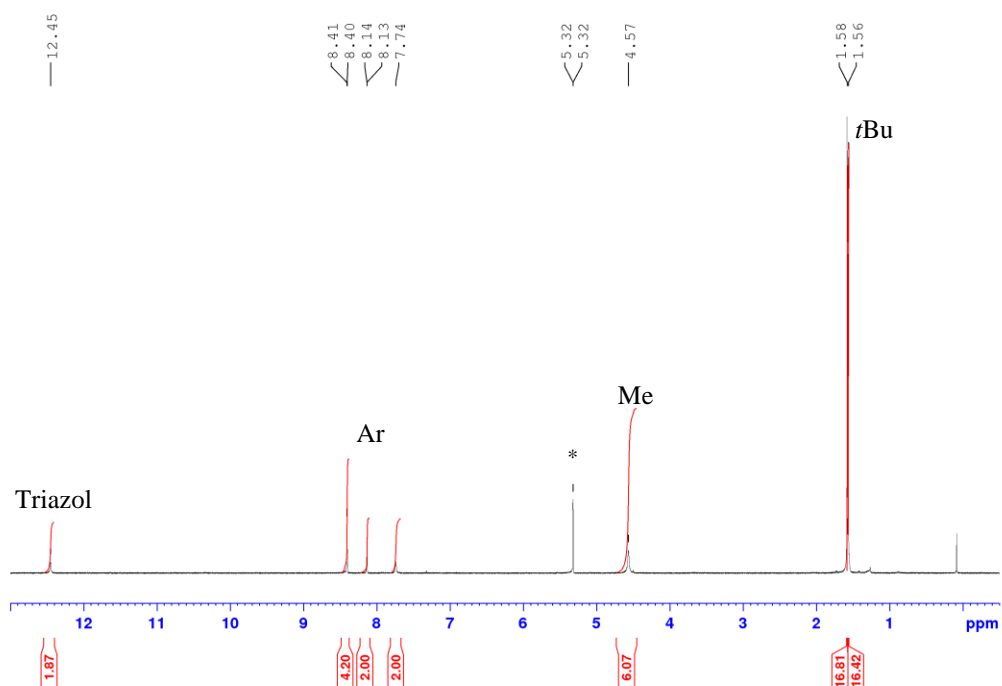


Abbildung 43: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 *) des teildeprotonierten Proliganden **20** (H_2CTP).

Die restlichen Signale können im ^{13}C -NMR-Spektrum aufgrund der Überlagerungen und dem schlechten Signal/Rauschverhältnis nicht zugeordnet oder gar nicht beobachtet werden.

Protonierung einer Triazoliumeinheit (HCTP-)

Bei Versuchen durch direkte Deprotonierung mit Et_2Zn den Zinkkomplex zu generieren, entstand, ebenso wie bei der Synthese des gewünschten Produktes, ein gelber Niederschlag von **21** in THF (Abbildung 44). Dieser zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in Acetonitril- d_3 ; Abbildung 45) jedoch nicht den symmetriebedingten halben, sondern ein vollständigen Signalsatz. So sind Signale für alle vier *t*-Bu-Gruppen getrennt sichtbar und im aromatischen Bereich zeigen sich insgesamt neun Signale, welche den acht Carbazolprotonen und einem Triazoliumproton zugeordnet werden können. Das Triazoliumsignal ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 9.44 ppm zu beobachten, das entsprechende $^{13}\text{C-NMR}$ -Signal bei 129.6 ppm (Abbildung 46). Damit ist es nur geringfügig gegenüber **10** (132.2 ppm) verschoben. Die geringe Differenz spricht hier gegen eine Ausbildung von Wasserstoffbrücken, was jedoch auch durch die Metallkoordination verhindert wird. Das Carbonsignal ($^{13}\text{C-NMR}$) kann bei 160.0 ppm beobachtet werden. Die exakte Zuordnung der weiteren Signale wird durch deren Vielzahl und die Unterschiede der chemischen Verschiebung erschwert.

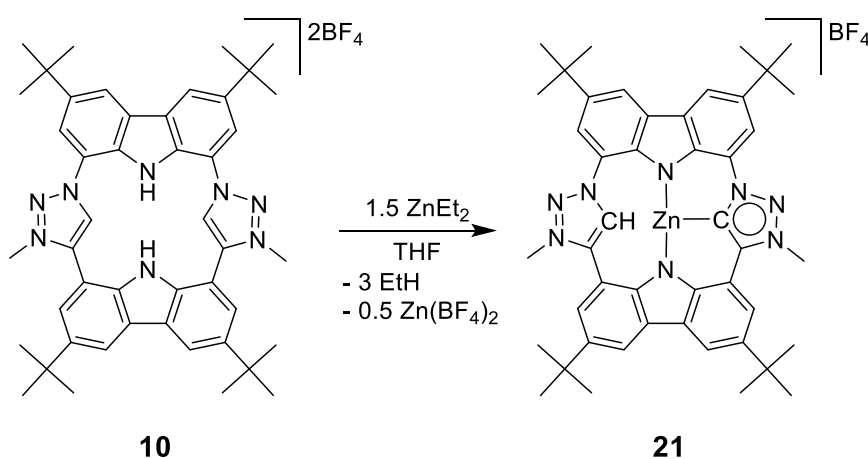


Abbildung 44: Teildeprotonierung mit Diethylzink unter Bildung des unsymmetrischen Komplexes **21**.

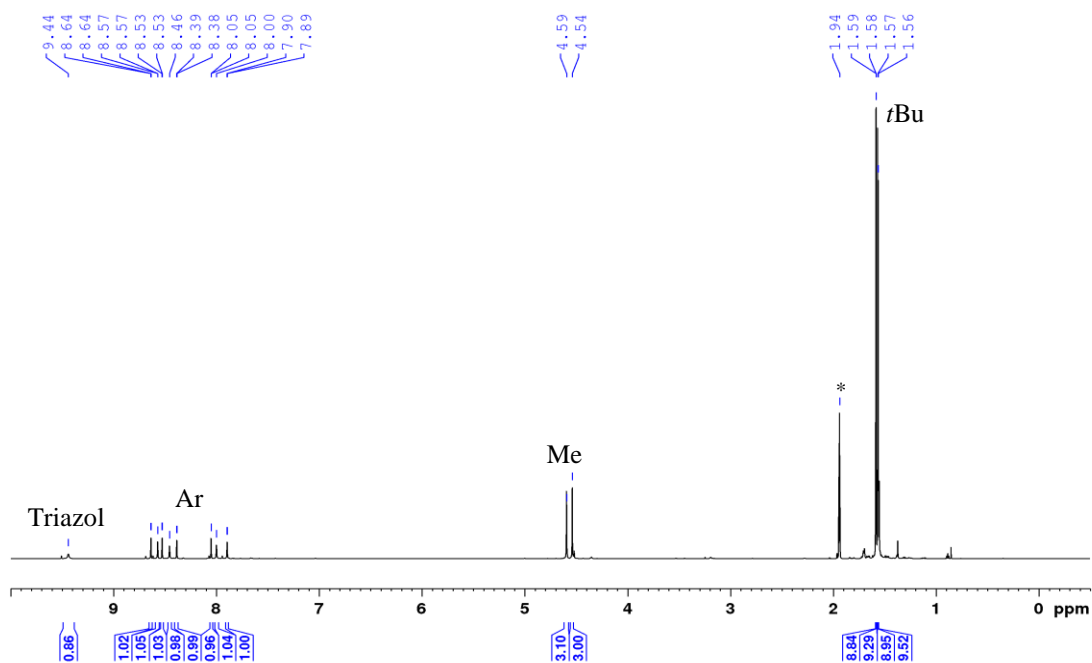


Abbildung 45: ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz, MeCN-d_3 *) des teildeprotonierten Zinkkomplexes **21**.

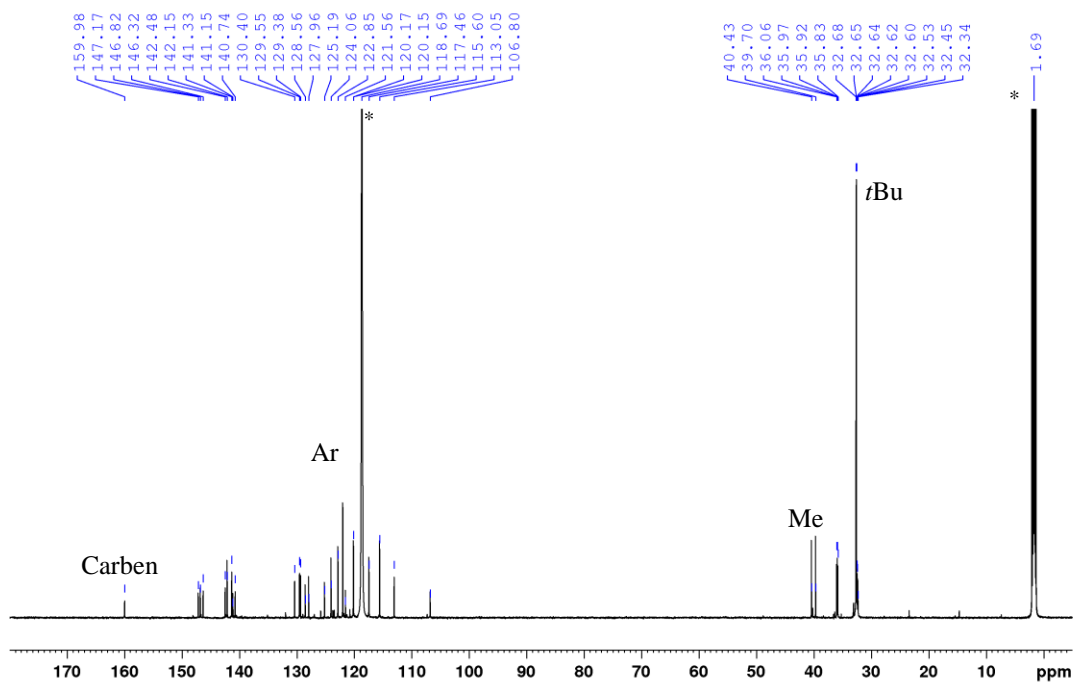
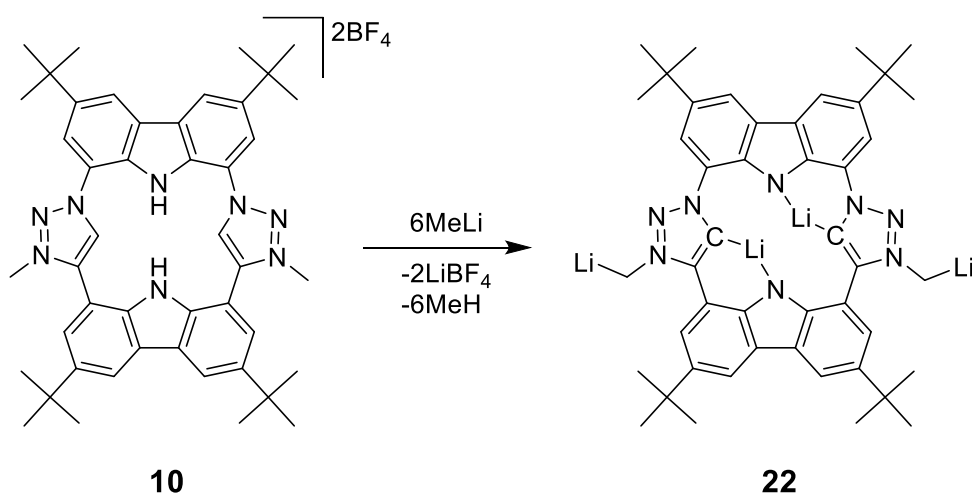


Abbildung 46: ^{13}C -NMR-Spektrum (150 MHz, MeCN-d_3 *) des teildeprotonierten Zinkkomplexes **21**.

Deprotonierung der Methylgruppen (CTP⁴⁺)

Wird die starke Base Methyllithium zur Deprotonierung der Ligandvorstufe **10** verwendet, so ist es mit einem Überschuss möglich, zusätzlich zu den erwünschten vier Protonen im Innenring, auch die Methylgruppen jeweils einfach zu deprotonieren. Der entstehende Komplex **22** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum ein charakteristisches Signal für die Methylengruppen bei 3.90 ppm mit einem Integral von 4H. Im ¹³C-NMR-Spektrum ist das Methylensignal von **22** bei 46.0 ppm tieffeldverschoben gegenüber dem Methylsignal des Lithiumkomplexes **11** bei 37.3 ppm.

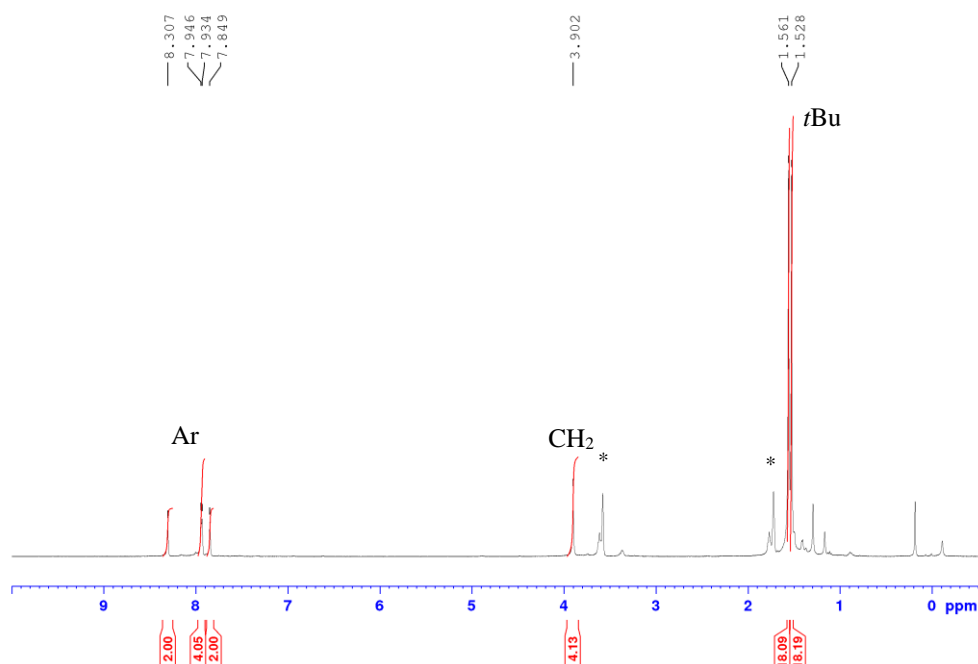


Abbildung 47: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, THF-d₈ *) des an den Methylgruppen deprotonierten Lithiumkomplexes **22**.

Jedoch zeigt sich nur eine kurze Lebensdauer der Verbindung **22** von unter einem Tag, da es hier zu einer langsamen Polymerisation des Lösemittels THF kommt. Das durch Deprotonierung der Methylgruppen entstehende Carbanion könnte als weiterer Donor ebenfalls an Metalle koordinieren und so den Porphyrinkomplex mit einem weiteren Metallkomplex verknüpfen. Dies wurde in einem NMR-Ansatz untersucht, in dem der stabile [Sc(CTP)(Cp)] Komplex in THF mit MeLi an den Methylgruppen deprotoniert wurde und als weitere Metallvorstufe Dichlorbis(triphenylphosphin)platin(II) zugesetzt wurde. Leider konnte hier kein definiertes Produkt im ^1H -NMR-Spektrum identifiziert werden.

3.6. Synthese weiterer Übergangsmetallkomplexe mit dem CTP-Liganden

Um die Koordinationseigenschaften des neuen CTP-Liganden zu untersuchen, wurde ein Screening der Transmetallierung mit Übergangsmetallvorstufen unternommen. Hierzu wird die Ligandvorstufe **10** in THF mit LiHMDS zuerst deprotoniert und anschließend *in situ* mit der Metallvorstufe umgesetzt. In Tabelle 3 sind die NMR-Versuche mit kurzer Beschreibung der erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst. Nicht aufgeführt sind die bereits in vorherigen Kapiteln diskutierten Ergebnisse. Die Resultate einiger Versuche (in der Tabelle grau hinterlegt) werden nachfolgend genauer diskutiert.

Tabelle 3: Transmetallierungsversuche von $[\text{Li}_2\text{CTP}]$ mit Übergangsmetallvorstufen.

#	Metallvorstufe/Liganden	Ergebnis
1	$[\text{TiCl}_4(\text{THF})_2]$	Tiefviolette Lösung mit definierten ^1H -NMR-Signalen (siehe Experimentalteil); Kristallisation kleiner, nicht messbarer Kristalle. In der Masse konnte nur das Hydrolyseprodukt $[\text{Ti}(\text{CTP})\text{O}+\text{H}]^+$ nachgewiesen werden, was jedoch den Ti-Einbau bestätigt.
2	$\text{FeCl}_2/\text{FeOTf}_2$	Kein definiertes Produkt erhalten.
3	$[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2]$	Definiertes Produkt $[\text{Ru}(\text{CTP})\text{CO}]$ 29 , bestätigt durch HR-MS, CO-Schwingung im IR-Spektrum bei 1910 cm^{-1} . NMR-spektroskopisch identifiziert (siehe Experimentalteil).
4	CoCl_2	Kein definiertes Produkt.
5	$[\text{CoCl}_2(\text{en})_2\text{Cl}]$	Kein definiertes Produkt. Massenspektrum zeigt m/z-Signal für das Fragment: $[\text{CoCTP}]^+$.
6	$\text{Co}(\text{acac})_3$	Kein definiertes Produkt. ^1H -NMR-Spektrum zeigt min. 2 paramagnetische Spezies.
7	$\text{Co}(\text{acac})_3 + \text{NMIz}$	Reaktion zu $[\text{Co}(\text{CTP})(\text{NMIz})_2]\text{BF}_4$ (23a), bestätigt durch MS, NMR und Kristallstrukturanalyse.
8	$\text{Co}(\text{acac})_3 + t\text{-BuNC}$	Reaktion zu $[\text{Co}(\text{CTP})(t\text{-BuNC})_2]\text{BF}_4$ (23b), identifiziert durch NMR und HR-MS.

9	RhCl ₃ + MeCN	Reaktion zu [Rh(CTP)(Cl)(MeCN)] (24), identifiziert durch Kristallstrukturanalyse.
10	[Ir(Cl)(COD)] ₂	Unklares NMR-Spektrum, Produkt [Ir ₂ (CTP)(COD) ₂] (25) identifiziert durch Kristallstrukturanalyse.
11	[NiCl ₂ (dme) ₂]	Tiefrotes Produkt, unlöslich in allen getesteten Lösemitteln.
12	PdCl ₂	Rotes Produkt, unlöslich in allen getesteten Lösemitteln.
13	PtCl ₂	Rotes Produkt, unlöslich in allen getesteten Lösemitteln.
14	Cu(OTf) ₂	braunes Produkt, unlöslich in allen getesteten Lösemitteln.
15	KAuCl ₄	Undefiniertes Produkt, Teils Reduktion zum Au(I)-Komplex 26 , bestätigt durch Kristallstrukturanalyse.
16	ZnCl ₂	Definiertes Produkt [Zn(CTP)(THF)] (27), Identifikation durch NMR und Kristallstrukturanalyse.

Wie aus der Tabelle ersichtlich wird, muss die Transmetallierung je nach Metallvorstufe teils noch weiter angepasst werden, da sich über die bisher etablierte Route nicht immer das gewünschte Produkt bildet. Jedoch konnte gezeigt werden, dass stabile Komplexe mit einer Reihe von Übergangsmetallen auf einfache Weise möglich sind.

Cobalt-CTP-Komplexe

Neben Eisen sind auch Cobalt-Komplexe durch die ebenfalls ausgeprägte Redoxchemie und Einelektron-Übergänge von Interesse. So sind Cobaltporphyrinoide ebenfalls in biologischen redoxaktiven Systemen wie dem Vitamin B12 (Cobalamin) zu finden.^[93] Versuche, einen Cobalt(II)-Komplex durch direkte Transmetallierung des Lithium-Komplexes **11** mit Cobalt(II)-Vorstufen zu generieren, schlugen fehl. Cobalt(III) sollte hingegen aufgrund seiner höheren Ladung bessere Löslichkeitseigenschaften aufweisen und durch seine Elektronenkonfiguration von d⁶ mit starken Liganden im low-spin-Zustand vorliegen, was eine NMR-spektroskopische Analytik deutlich vereinfacht. Erste Versuche hierzu wurden mit der Cobalt(III)-Vorstufe [CoCl₂(en)₂]Cl unternommen, um einen dem Eisen(III) analogen Cobalt(III)-chlorido-Komplex zu generieren. Jedoch konnte hier NMR-spektroskopisch kein definiertes Spektrum erhalten werden. In der massenspektrometrischen Untersuchung konnte

aber ein Signal bei $m/z = 773.34$ detektiert werden, was dem positiven Fragment $[\text{Co}(\text{CTP})]^+$ entspricht. Dies bestätigt einen zumindest teilweisen Einbau des Cobalts in den Liganden. Weitere Versuch mit der Vorstufe $\text{Co}(\text{acac})_3$ ergaben ebenfalls keine definierten ^1H -NMR-Spektren. Wird hingegen LiCl zugesetzt, kommt es zur Bildung definierter paramagnetischer Signale im ^1H -NMR-Spektrum. Diese können jedoch nicht zugeordnet werden und deuten durch ihre Anzahl auf das Vorhandensein von mindestens zwei unterschiedlichen Spezies hin. Durch Zugabe von weiteren Liganden bei der Transmetallierung des Lithiumkomplexes mit Cobalt(III)-acetylacetonat kann hingegen der entstehende Komplex isoliert werden. So kommt es bei der Transmetallierung unter Zusatz von zwei Äquivalenten $t\text{-BuNC}$ oder NMIz zur Bildung der jeweiligen gewünschten Komplexe. Da es sich hierbei in beiden Fällen um diamagnetische Komplexe handelt, können diese per NMR-Spektroskopie gut analysiert werden. Der $t\text{-BuNC}$ -Co(III)-Komplex $[\text{Co}(\text{CTP})(t\text{-BuNC})_2]\text{BF}_4$ **23b** zeigt als charakteristisches Signal bei 0.64 ppm mit einem Integral von 18H das Signal der *tert*-Butylgruppen der koordinierten Isonitrile im ^1H -NMR-Spektrum. Diese zeigen, im Gegensatz zu dem isoelektronischen Eisen(II)-Komplex **19b**, im ^1H -EXSY-Spektrum kein Austauschsignal mit freiem Isonitril. Dies deutet auf eine stärkere Bindung an das Cobaltzentrum hin, was mit seiner höheren Lewisacidität erklärt werden kann. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Signal der Carbene/Isonitrilkohlenstoffe durch die Kopplung zum Cobalt mit einem Kernspin von 7/2 nicht zu beobachten.

Im analogen Komplex **23a** mit Methylimidazol zeigen sich im ^1H -NMR-Spektrum im Bereich von etwa 5 bis 6 ppm drei Signale des Imidazols und das Signal der Methylgruppe bei 2.99 ppm mit einem Integral von 6H. Daher sind auch hier zwei NMIz axial ans Metallzentrum koordiniert. Im Gegensatz zu Cobaltkomplex **23b** zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von **23a** (Abbildung 48) ein scharfes Signal bei 162.4 ppm, welches dem Carben zugeordnet werden kann.

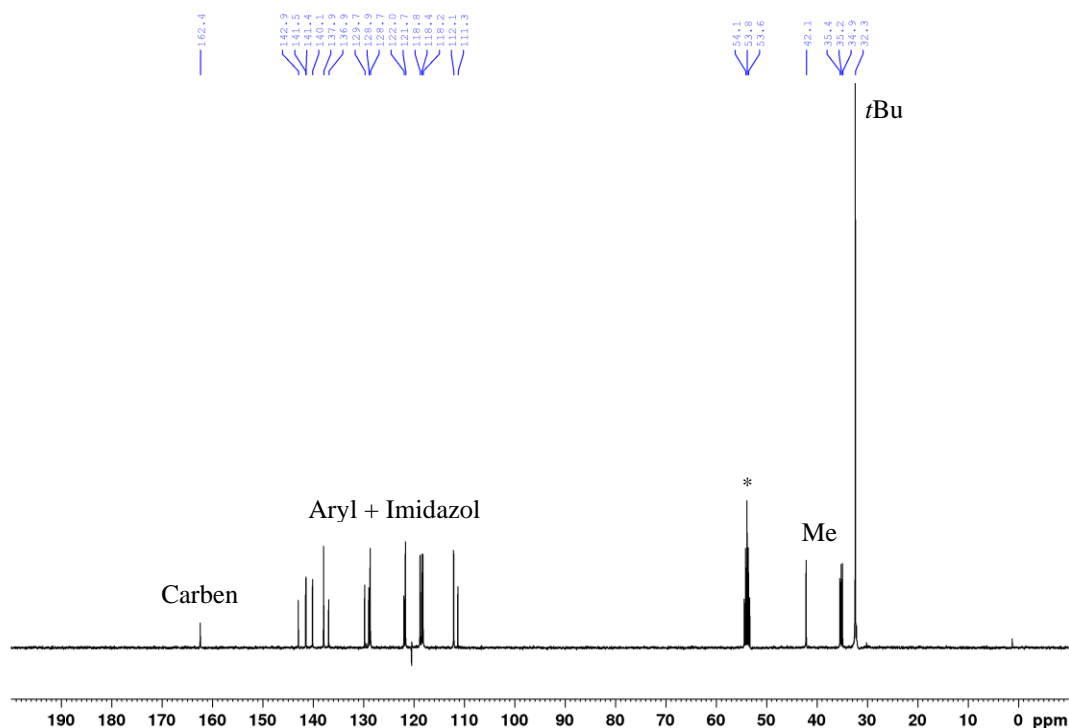


Abbildung 48: ^{13}C -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 *) von $[\text{Co}(\text{CTP})(\text{NMIz})_2]\text{BF}_4$ (**23a**).

Offenbar liegt hier keine Kopplung des Cobalts mit dem Carbenkohlenstoff vor. Die Identität des Komplexes **23a** kann durch hochauflösende Massenspektren mit einem Signal bei $m/z = 937.45469$ $[\text{M}]^+$ bestätigt werden. Ebenso konnten durch Eindiffusion von Pentan in eine DCM-Lösung Kristalle von **23a** erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse konnte die erwartete Konnektivität bestätigen, die Daten reichen jedoch nicht für eine genauere Bindungsdiskussionen aus. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 49 abgebildet. Deutlich zu erkennen ist hierbei die oktaedrische Koordination des Cobalts durch den planaren CTP-Liganden und zwei axiale 1-Methylimidazole, welche über den Imin-Stickstoff koordinieren. Somit zeigt der Cobalt(III)-Komplex dieselbe Struktur wie der entsprechende Eisen(III)-Komplex **15•NMIz**. Beide liegen im low-spin-Zustand vor und weisen dieselbe Anordnung und Konnektivität im Festkörper auf. Da beide Festkörperstrukturen von minderer Qualität sind können genauere Vergleiche leider nicht erfolgen.

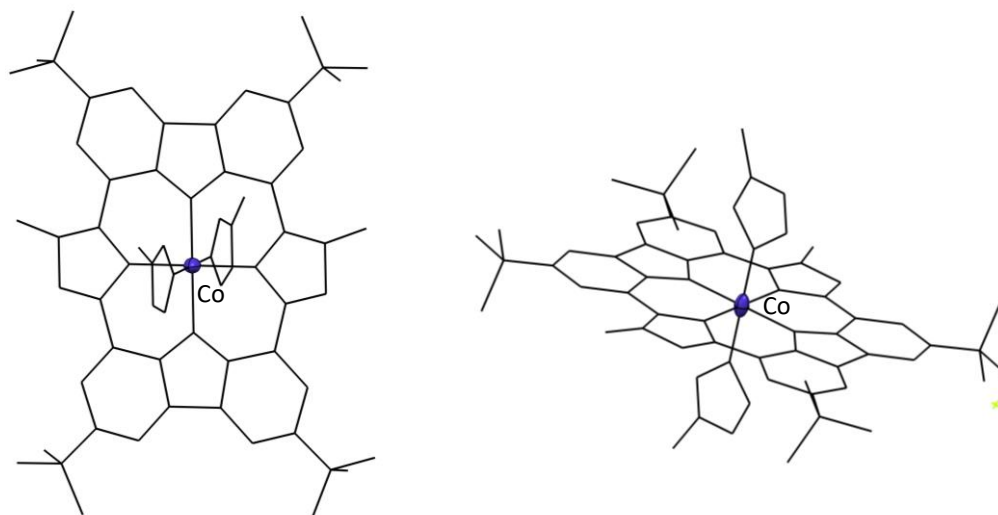


Abbildung 49: Molekülstruktur des Komplexes **23a** im Festkörper. Darstellung als Wireframe, Co als Ellipsoid mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Protonen, Lösemittelmoleküle und das BF_4^- -Anion wurden aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen.

Durch die sterische Abschirmung des Metallzentrums und der stark lewisbasischen Donoren handelt es sich bei **23a** um einen reaktionsträgen, gegenüber Luft und Wasser stabilen Komplex.

Ein Rhodium-CTP-Komplex (**24**)

Analog zu den Versuchen einen Cobalt-Chlorido-Komplex darzustellen, wurde versucht entsprechende Rhodium(III)-Komplex zu synthetisieren. Dies gelang durch Transmetallierung des Lithium-CTP-Komplexes **11** in THF mit Rhodium(III)-chlorid und Acetonitril. Das Acetonitril dient hierbei als zusätzlicher Ligand und zur Erhöhung der Löslichkeit des sehr schwer löslichen, wasserfreien Rhodium(III)-chlorids. Das Produkt fällt im Laufe der Reaktion in Form dunkeloranjer Kristalle aus.

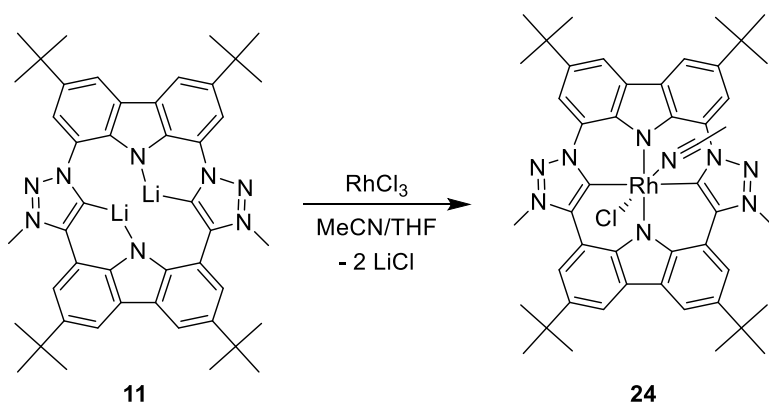


Abbildung 50: Transmetallierung des *in situ* generierten Lithiumkomplexes **11** mit Rhodium(III)-chlorid.

Die hierbei ausgefallenen Kristalle konnten Röntgenstrukturanalytisch vermessen werden. In Abbildung 51 ist die erhaltene Molekülstruktur dargestellt. Das Rhodiumzentrum wird planar von dem Porphyrinoid koordiniert, mit Bindungslängen von 2.009 Å zu den Carbenen und 1.994 Å zu den Amiden. Zusätzlich sind *trans* ein Chlorid und ein Acetonitril in einer insgesamt oktaedrischen Geometrie koordiniert. Der CTP-Ligand selbst weist eine leichte Krümmung in Richtung des Chlorids auf, was zu einer Neigung von 13.1° zwischen den zwei Carbazoleinheiten führt. Der vergleichbare Komplex [Rh(TPP)Cl(NMIz)] zeigt ebenfalls eine leichte konkave Verzerrung des Porphyrin-Liganden in Richtung des Chlorido-Liganden.^[94]

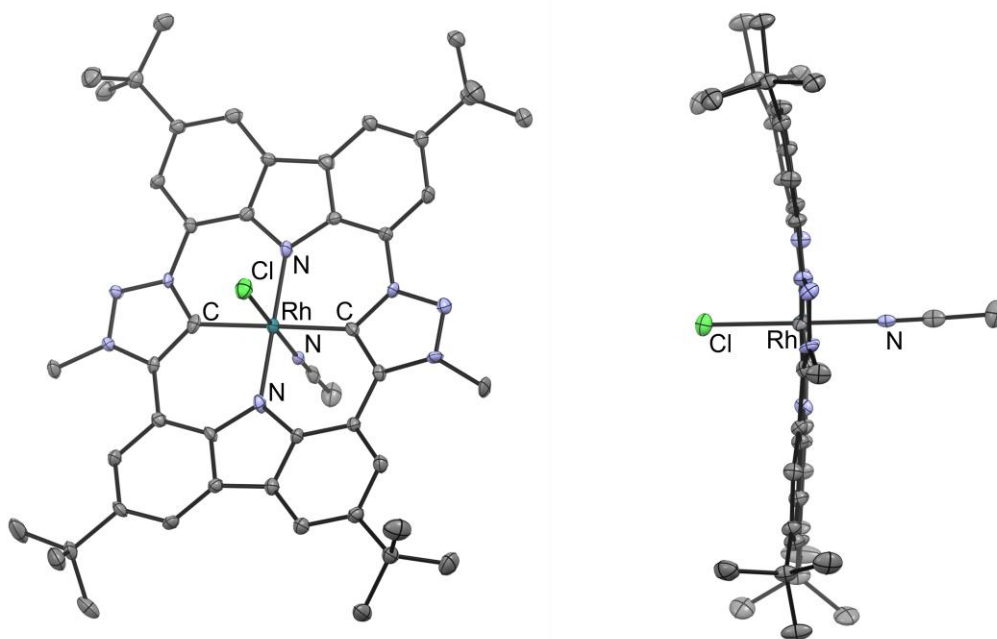


Abbildung 51: Molekülstruktur von [Rh(CTP)Cl(MeCN)] (**24**) im Festkörper (anisotrope Auslenkungsparameter bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit war es nicht möglich NMR-spektroskopische Daten zu erhalten. Bei Löslichkeitsversuchen zeigte sich nur eine gute Löslichkeit in DCM. Hierbei kommt es jedoch zu einer Reaktion des Komplexes mit dem Lösemittel. Wie im ¹H-NMR-Spektrum in Abbildung 52 zu erkennen, sind die Signale des Komplexes verbreitert und das Integral der Methylgruppen beträgt 2.7H anstelle der erwarteten 6H. Nach 24 h zeigt sich zusätzlich eine deutliche Verschiebung des Signals ins Hochfeld von zuvor 4.62 zu 4.46 ppm mit keiner weiteren Abnahme des Integrals. Dies deutet, zusammen mit den Verschiebungen der restlichen Signale, auf eine Reaktion zwischen dem Komplex und DCM hin. Allem Anschein nach kommt es zwischen den Protonen der Methylgruppen und dem Lösemittel zu einem H/D-Austausch, welcher durch das Rhodium katalysiert werden könnte. Dies würde die

Diskrepanz im Integral des Methylgruppensignals erklären, jedoch nicht die Signalverschiebungen. Weitere Untersuchungen wurden durch das Ausfallen des Produktes in amorpher Form und seiner schlechten Löslichkeit in anderen Lösemitteln stark erschwert. Eine massenspektrometrische Untersuchung zeigte bei den zu erwartenden m/z -Werten von Komplexfragmenten, mehrere Signale in einer statistischen Verteilung gemäß dem Austausch der Isotope H und D.

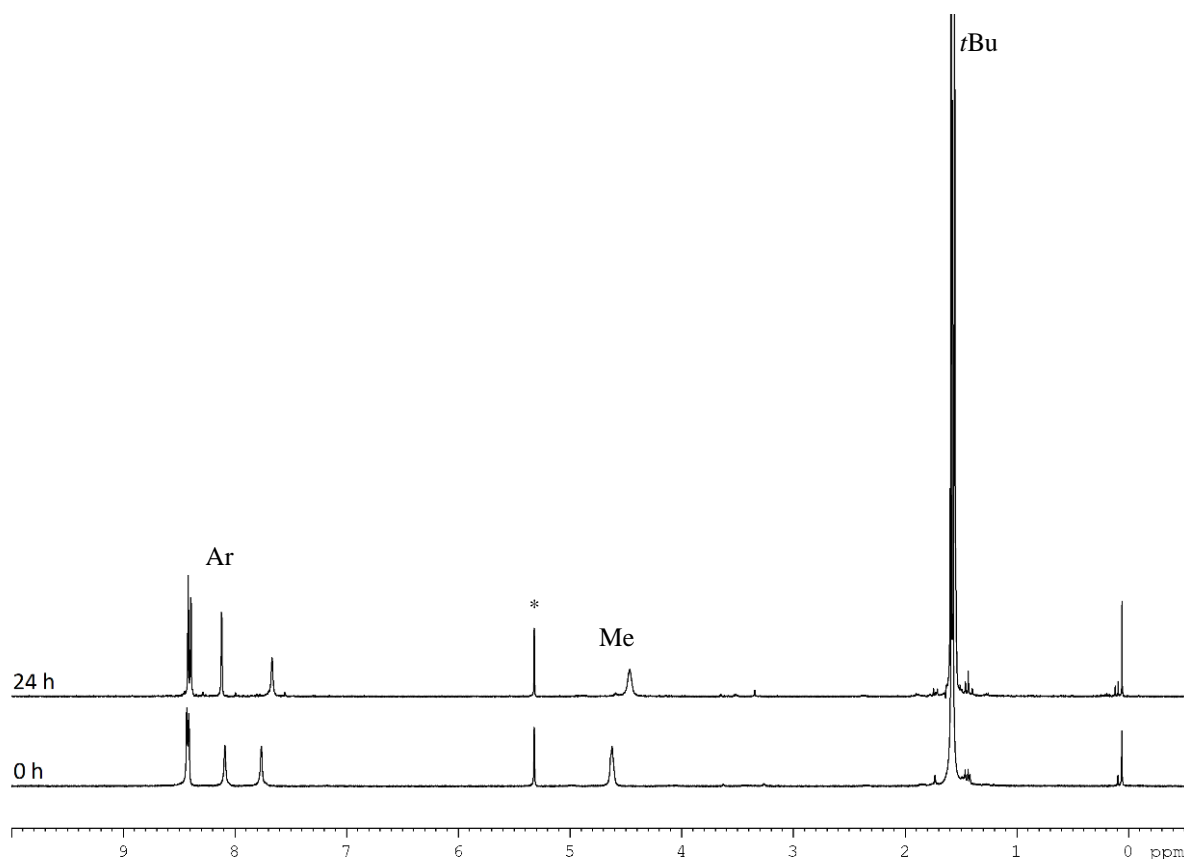


Abbildung 52: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 *) von $[\text{Rh}(\text{CTP})\text{Cl}(\text{MeCN})]$ (**24**) direkt nach dem Lösen in CD_2Cl_2 und nach 24 h.

Des Weiteren konnten in einem Ansatz bei der Darstellung von **24** unterschiedliche Kristalle beobachtet werden. Die Kristallstrukturanalyse zeigte hier ein Hydrolyseprodukt **10-Rh**, bei dem der Ligand vollständig protoniert vorliegt und das Tetrachlororhodianat $[\text{RhCl}_4(\text{MeCN})_2]^-$ und ein Chlorid als Gegenion aufweist (Abbildung 53).

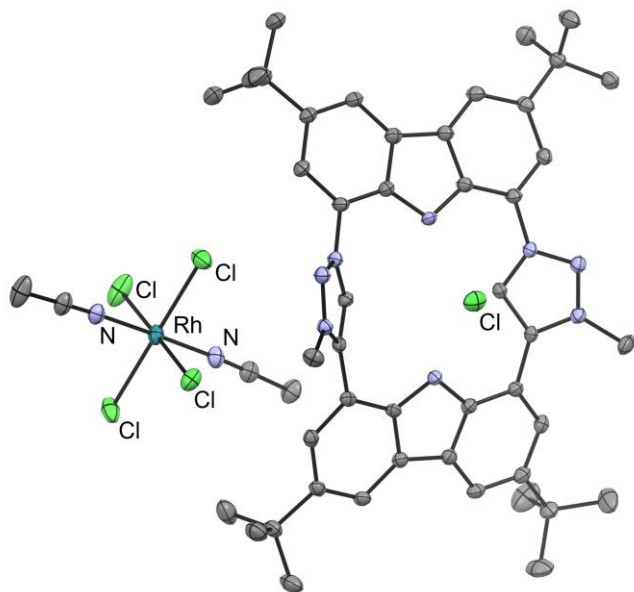


Abbildung 53: Molekülstruktur von **10-Rh** mit $[\text{RhCl}_4(\text{MeCN})_2]^-$ als Gegenion im Festkörper (anisotrope Auslenkungsparameter bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Ein Iridium-CTP-Komplex (25)

Um die Flexibilität des Liganden zu demonstrieren, wurde, analog zur Synthese bekannter Iridium(I)-Porphyrin-Komplexe,^[95] eine Transmetallierung mittels $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ unternommen, mit dem Gedanken auf diese Weise einen dinuklearen Komplex zu erhalten. Hierzu wird der *in situ* generierte Li_2CTP -Komplex **11** in THF-d_8 mit einem Äquivalent $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ umgesetzt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist hierbei kein eindeutig definiertes Produkt zu erkennen, jedoch kommt es zu einer langsamen Kristallisation. Einkristalluntersuchungen bestätigen in **25** die gewünschte Koordination des Liganden an zwei Ir-Zentren, welche zusätzlich über je ein COD abgesättigt werden (Abbildung 54). Jedes Iridium wird auf jeweils gegenüberliegenden Seiten des Liganden durch ein Carben und eine Amideinheit des Liganden *cis* koordiniert. Dadurch sind die Iridiumzentren mit 3.618 Å ohne signifikante Wechselwirkung voneinander getrennt. Ein vergleichbarer Bisiridium(I)-Komplex eines *N*-confused-Porphyrins ist mit jeweils bidentater Koordination des Porphyrins an die Iridiumzentren mit zusätzlichen CO-Liganden bekannt.^[95] Dabei zeigt sich eine geometrisch-ähnliche Anordnung der Metallzentren am Liganden, mit jedoch deutlich stärkerer Verzerrung des Liganden.

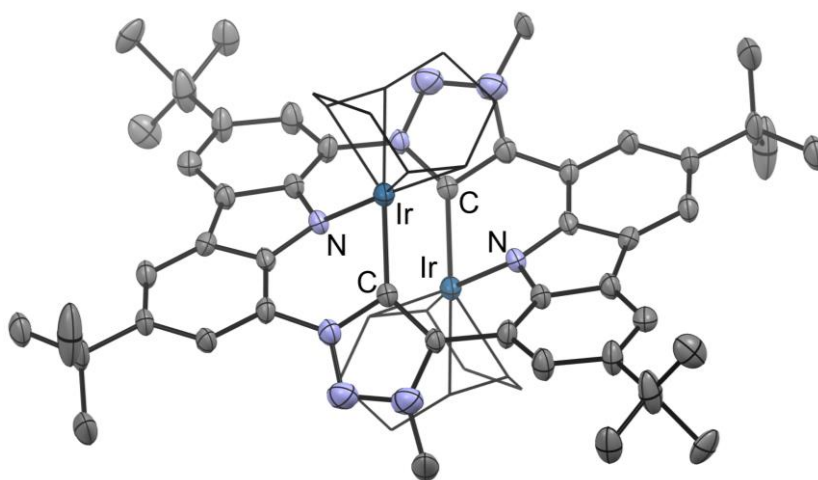


Abbildung 54: Molekülstruktur des $[(\text{Ir}(\text{COD}))_2\text{CTP}]$ -Komplexes **25** im Festkörper (anisotrope Auslenkungsparameter bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet, COD ist als Wireframe abgebildet.

Ein Gold-CTP-Komplex (26)

Die Synthese von Gold(II)-Porphyrinkomplexen ist aufgrund ihrer geringer Stabilität schwierig und geht hierbei immer vom Gold(III)-Komplex aus. Diese können *in situ* zum gewünschten Gold(II)-Komplex reduziert werden, die oft äußerst interessante photophysikalische Eigenschaften zeigen und von großem Interesse sind.^[96] Versuche zur Synthese eines solchen

Komplexes schlugen jedoch mit dem CTP-Liganden und Tetrachloroaurat als Goldvorstufe fehl. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zeigt sich keine definierte Verbindung, sondern eine Vielzahl an Signalen, welche nicht zugeordnet werden können. Da es sich bei Gold(III)-Verbindungen um starke Oxidationsmittel handelt, sind Redoxreaktion mit dem Ligand nicht auszuschließen. Die genauen Mechanismen konnten hierbei nicht aufgeklärt werden. Durch Kristallisation der Reaktionsmischung konnte jedoch der Gold(I)-Komplex **26** identifiziert werden (Abbildung 55). Aus Sicht des Goldes ist eine klare lineare Koordination mit einem Chlorid und einer NHC-Einheit zu erkennen. Der CTP-Ligand selbst ist in **26** an den Carbazolen protoniert und die Triazoliumeinheiten sind durch die Koordination um 55.9° gegenüber dem Carbazol in entgegengesetzte Richtungen verdreht. Die Goldatome interagieren bei einem Au-Au-Abstand von 5.04 \AA nicht miteinander. Ein vergleichbarer Gold(I)-Porphyrinkomplex mit Cyclohexylphosphan-Ligand zeigt eine insgesamt ähnliche Anordnung.^[97] In diesem ist das Gold an die neutralen Stickstoffdonoren des Porphyrins gebunden und zeigt ebenfalls annähernd eine lineare Koordination in jeweils unterschiedliche Richtungen vom Porphyringerüst weg. Durch das sterisch anspruchsvolle Phosphan ist jedoch das Gold stärker vom Liganden abgelenkt und die Ladung ist durch zwei Gegenionen ausgeglichen.

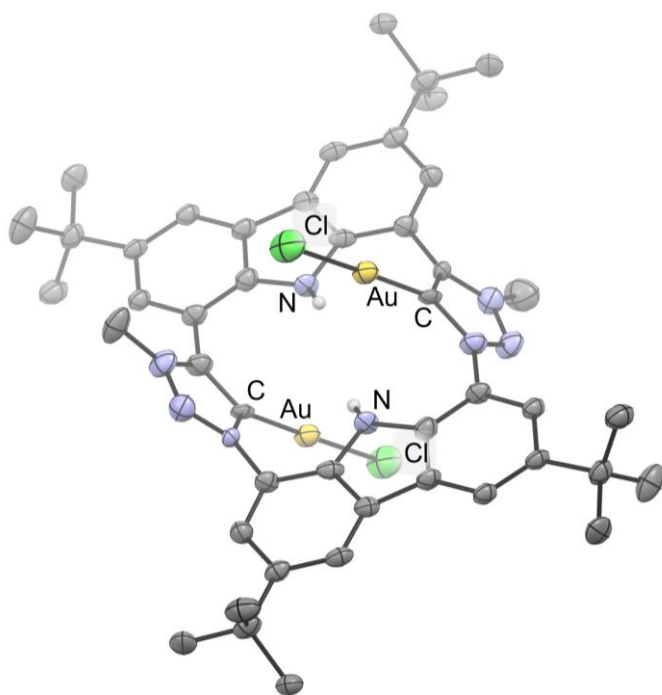


Abbildung 55: Molekülstruktur des identifizierten Produktes **26** der Reaktion von AuCl_4^- mit $[\text{Li}_2\text{CTP}]$ **11** (anisotrope Auslenkungsparameter bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome, von den NH-Carbazolprotonen abgesehen, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Aufgrund der ungünstigen Redoxreaktion zwischen Ligand und der Gold(III)-Vorstufe wurden keine weiteren Versuche zur Synthese eines Gold(III)-Komplexes unternommen.

Ein Zink-CTP-Komplex (27)

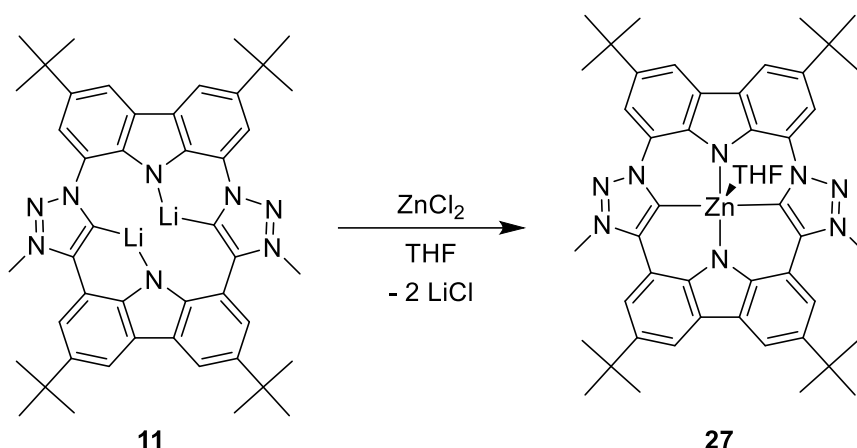


Abbildung 56: Synthese des Zink-CTP-komplexes 27.

Gemäß der etablierten Syntheseroute wird der Lithium-Komplex **11** mit Zinkchlorid *in situ* transmetalliert. In den NMR-Spektren unterscheidet sich der neu entstandene Zinkkomplex **27** nur geringfügig vom Lithium-Pendant **11**. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist jedoch das Carben-Signal deutlich weiter im Hochfeld, bei 171.3 ppm (im Lithiumkomplex **11** bei 187.9 ppm), zu finden.

Auch hier zeigt sich eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit des Komplexes, sodass in der Massenanalytik nur der protonierte Ligand zu beobachten ist. Im NMR-Versuch ist auch die Bildung des Zink-Komplexes mit einer protonierten Triazoliumeinheit zu beobachten, wie bereits im Kapitel 3.5 beschrieben. Dennoch konnten durch Kristallisation aus einer übersättigten THF-Lösung Einkristalle erhalten werden, welche röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten. Die Molekülstruktur weist eine pyramidale Koordination des Zinks auf, das vierfach vom CTP-Liganden und zusätzlich von einem THF-Molekül koordiniert ist. Das Zink steht dabei 0.436 Å über der Koordinationsebene des Liganden.

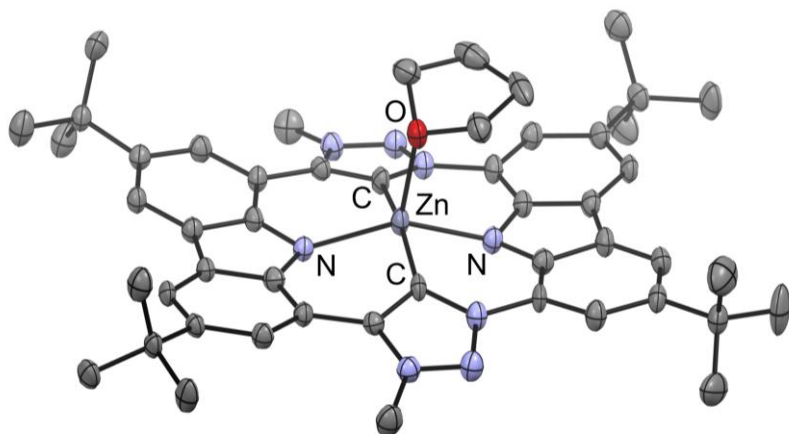


Abbildung 57: Molekülstruktur von $[\text{Zn}(\text{CTP})(\text{THF})]$ **27** im Festkörper (anisotrope Auslenkungsparameter bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und weiteren THF-Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Das Strukturmotiv ist von klassischen Zink-Porphyrin-Komplexen bekannt. Hier kommt es, je nach Liganden und Bedingungen, mit einem THF-Molekül zu einer quadratisch pyramidalen fünffachen Koordination oder mit zwei THF-Molekülen zu einer oktaedrischen sechsfachen Koordination. Im Vergleich steht das Zink bei $[\text{Zn}(\text{F18P})(\text{THF})]$ 0.263 \AA und bei $[\text{Zn}(\text{T}(p\text{-O-}n\text{-octyl)PP})(\text{THF})]$ 0.241 \AA oberhalb der Ligandkoordinationsebene, also etwas weniger weit als in **27**.^[98]

3.7. Supramolekulare Koordination des Wolframclusters $W_6I_{14}^{2-}$ an $[Fe(CTP)]^+$

Um mögliche lichtinduzierte Ladungstransferreaktion und damit verbundene Redoxreaktion zu ermöglichen, wird versucht den redoxaktiven Eisen-CTP-Komplex **15** mit einem photoaktiven Metallcluster zu kombinieren. Dies soll ein *light-harvesting* durch den Cluster und einen anschließenden Energietransfer auf das Eisenzentrum ermöglichen. Ein guter Kandidat hierfür ist der Wolframcluster $W_6I_{14}^{2-}$, welcher durch seine negative Ladung gut an das positive Metallzentrum des Eisen(III)-Komplexes $[Fe(CTP)]^+$ binden sollte. In Arbeiten der Gruppe von Meyer wurde der Wolframcluster synthetisiert und Energietransferreaktion damit aufgezeigt.^[99] Beispielsweise wurde eine Energieübertragung auf Sauerstoff und dadurch die Bildung von Singulett-Sauerstoff beobachtet. Dies zeigt das Potential dieses Clusters auf und die Möglichkeit die Energie auf einen redoxaktiven Komplex weiter zu übertragen, um Folgereaktionen oder Elektronentransfer zu ermöglichen. Damit könnte es möglich sein, eine molekulare Solarzelle zu bauen. Der Wolframcluster wurde hierzu in der löslichen Form $(TBA)_2W_6I_{14}$ von F. Pachel aus der Arbeitsgruppe von Meyer synthetisiert und für die Versuche zur Verfügung gestellt.

Die Synthese der Komplex-Cluster-Verbindung **30** erfolgt durch Überschichten einer Lösung von $[Fe(CTP)]BF_4$ (**15**) in DCM mit einer Lösung des Wolframclusters $(TBA)_2W_6I_{14}$ in Acetonitril (Abbildung 58). An der Grenzfläche beginnen langsam Kristalle von Verbindung **30** in Form tiefgrüner Plättchen zu wachsen.

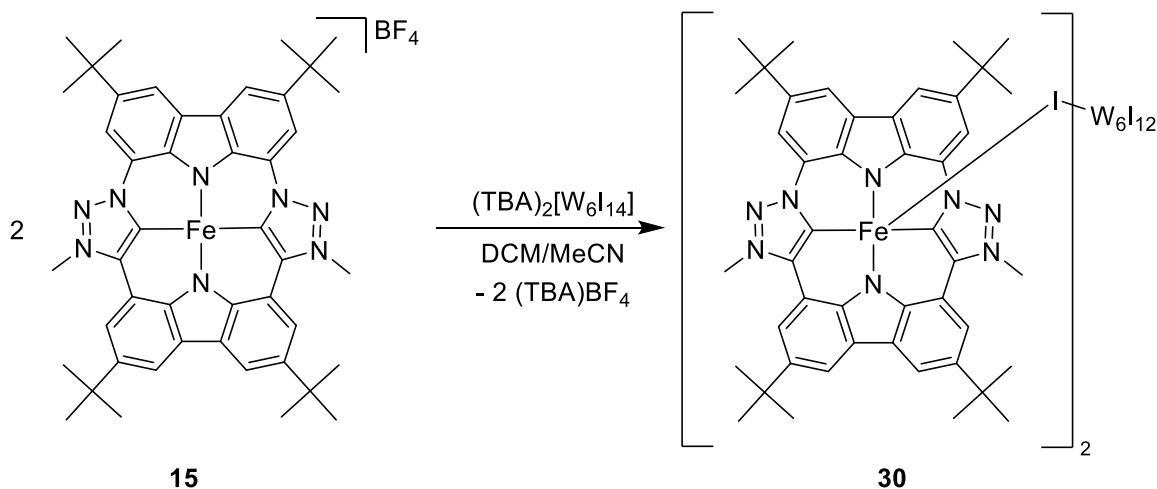


Abbildung 58: Synthese der supramolekularen Verbindung **30**.

Die erhaltenen Kristalle konnten erfolgreich per Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Molekülstruktur von **30** ist in Abbildung 59 dargestellt. Hier ist sehr schön die Koordination zweier endständiger Iodide des Wolframclusters an jeweils ein Eisenzentrum zu sehen. Der Eisen-Iod-Abstand ist mit 2.84 Å im Mittel erwartungsgemäß länger als in reinen

Eiseniodidoporphyrin-Komplexen mit 2.554 Å für [Fe(TPP)I] und 2.610 Å für [Fe(OEP)I].^[100] Der Fe-I-W Winkel in **30** beträgt 126.7°. Damit ist das Eisen quadratisch pyramidal koordiniert, wobei das Eisen hier im Mittel 0.2 Å über der Ligandenebene sitzt und damit nicht so weit wie im [Fe(CTP)Cl] Komplex **14** mit 0.33 Å. Ebenso deuten die verzerrten anisotropen Auslenkparameter des Clusters auf eine Taumelbewegung des Clusters um die, durch die koordinierenden Iodide an die Eisenzentren aufgespannte Achse hin. Dadurch weist der Cluster eine Rotationsfehlordnung auf.

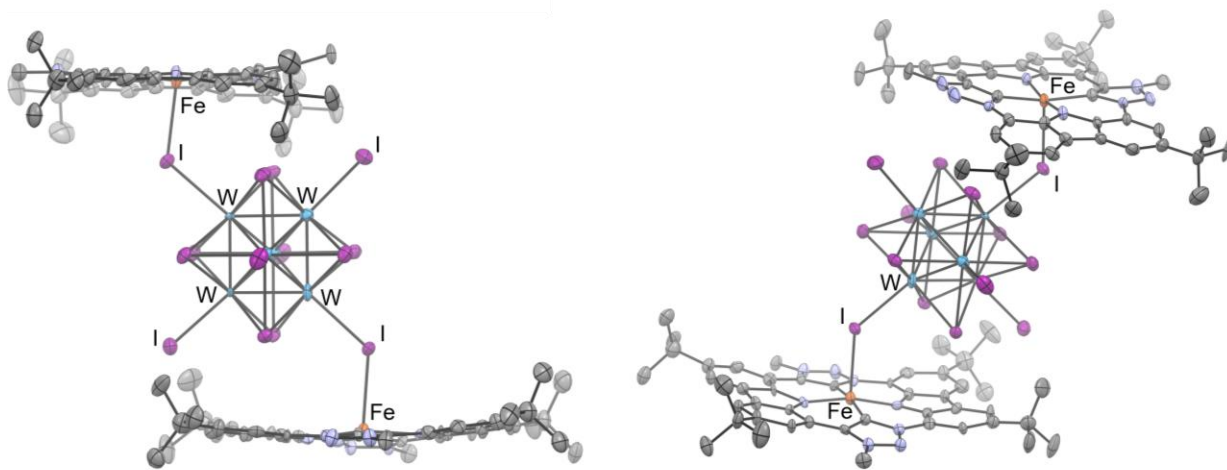


Abbildung 59: Molekülstruktur des Cluster-Komplexes **30** im Festkörper (anisotrope Auslenkungsparameter bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Werden die Eduktlösungen direkt miteinander vermischt, ohne eine langsame Reaktion zu ermöglichen, fällt das Produkt in mikrokristalliner Form direkt aus der Lösung aus. Löslichkeitsversuche zeigten keine signifikante Löslichkeit in den gängigen Lösemitteln. In DMSO kam es unter Zersetzung zu einem Auflösen des Produkts. Die Produkte dieser Zersetzung konnten nicht identifiziert werden. Weitere Tests zeigen eine geringe Löslichkeit von **30** in den chlorierten aromatischen Lösemitteln 1,2-Dichlorbenzol und 1-Chlornaphthalin, mit grüner Farbe. Dies zeigt sich auch im UV/Vis-Spektrum (1,2-Dichlorbenzol, Abbildung 60) mit Absorptionsbanden im blauen (399 und 488 nm) und roten Bereich (663 nm).

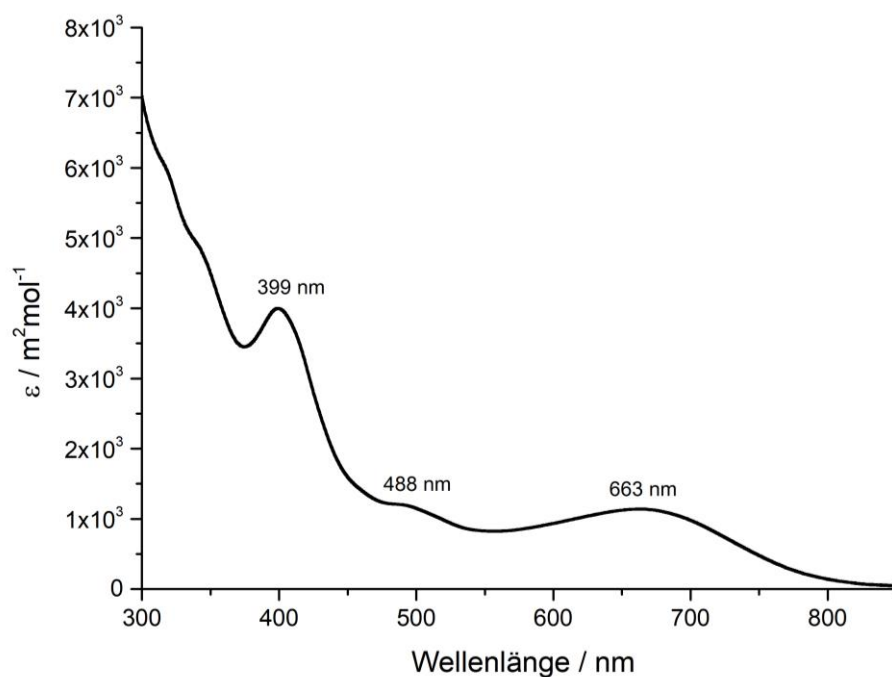


Abbildung 60: UV/Vis-Spektrum von **30** in 1,2-Dichlorbenzol ($c = 10^{-5}$ M).

Die Banden von **30** im UV/Vis-Spektrum unterscheiden sich deutlich von der Absorption des reinen Wolframclusters im violett bis blauen Bereich (orange gelbe Farbe der Verbindung)^[101] und der rot bis nahinfraroten Absorptionen (607 und 805 nm) des reinen Eisen(III)-Komplexes (blau grüne Farbe der Verbindung).

Weitere Untersuchungen zu den Materialeigenschaften und möglicher Anwendung als Solarzellen sind von Interesse und Gegenstand weiterer Forschung.

3.8. Ein Ethylsubstituierter CTP-Ligand

Ein Vorteil der Porphyrine besteht in ihrer einfachen Derivatisierbarkeit und der damit verbundenen Anpassung der Liganden an die gewünschten Eigenschaften. Dies ist durch eine Substitution am Porphin-Grundkörper sowohl an den Methin- als auch an den Pyrroleinheiten möglich.^[102] Im Falle des CTP-Liganden ist dies nicht ohne weiteres möglich, da die vorhandenen *tert*-Butyl-Gruppen einen zu großen sterischen Anspruch aufweisen und damit die umgebenden C-H-Bindungen der Aromaten schützen. Um diese zu substituieren, müsste die Syntheseroute des Grundkörpers abgeändert werden, da die *tert*-Butyl-Gruppen auch als Schutzgruppen in der aktuell etablierten Syntheseroute fungieren.

Im letzten Schritt der Proligandsynthese, der Alkylierung der Triazole, ist es jedoch möglich durch Wahl des Alkylierungsreagenzes andere Alkylsubstituenten am Triazol einzuführen.

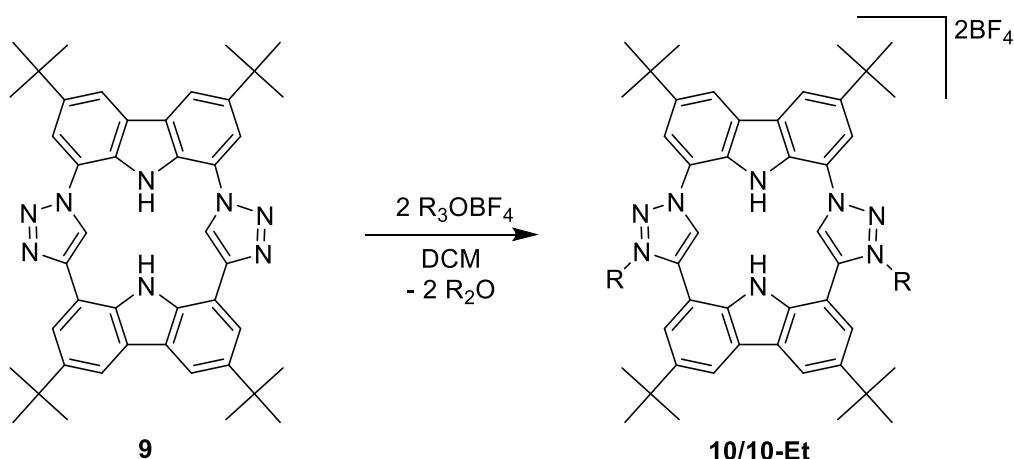


Abbildung 61: Einführung der Substituenten am Triazol mit R = Et, Me.

Dabei wird zur Alkylierung der Triazole ein starkes Alkylierungsmittel benötigt. Hier erwiesen sich bisher nur die Meerweinsalze Trimethyl- und Triethyloxoniumtetrafluoroborat als zielführend. Damit ist es möglich den entsprechenden ethylhomologen CTP-Liganden zu synthetisieren. Die Synthese geht von dem Makrocyclus **9** aus und erfolgt, analog zur Alkylierung mit Methyl-Meerweinsalz, durch Reaktion mit Ethyl-Meerweinsalz in Dichlormethan und anschließender Aufreinigung in quantitativen Ausbeuten. Die beiden Ligandenvorläufer unterscheiden sich kaum und zeigen nahezu identische NMR-Spektren. Im Vergleich zu **10** unterscheidet sich das Ethylderivat **10-Et** durch das Fehlen des Methylgruppen-Signals bei 4.51 ppm und entsprechendem Vorhandensein zweier Signale bei 4.87 ppm und 1.81 ppm mit einem Integral von 4H bzw. 6H welche den Ethylgruppen an den

Triazoliumeinheiten zugeordnet werden können. Die Protonen der Triazolium- und Amineinheit sind um 0.02 und 0.06 ppm leicht tieffeldverschoben. Die restlichen Signale sind mit weniger als 0.01 ppm Differenz identisch. Der Unterschied des Triazoliums macht sich auch im ^{13}C -NMR-Spektrum mit einem geringen Hochfeldshift der Kohlenstoffsignale von 141.9 und 132.0 zu 141.4 und 131.8 ppm bemerkbar. Die weiteren ^{13}C -NMR-Signale sind praktisch identisch. Durch die geringen Unterschiede in der chemischen Verschiebung ist für das Ethylderivat **10-Et** auch eine ähnliche Reaktivität im Vergleich zu dem methylsubstituierten CTP-Ligandenvorläufer **10** zu erwarten. In Kapitel 3.5 wird die zusätzliche Deprotonierung der Methylgruppen des CTP-Liganden durch starke Basen beschrieben, dies sollte bei dem Ethylderivat durch die elektronenreichere Ethylgruppe nicht mehr so einfach möglich sein. Da diese Deprotonierung jedoch in den Komplexsynthesen durch Verwendung schwächerer Basen umgangen werden konnte und der davon abgesehen chemisch geringen chemischen Unterschiede, wurde **10-Et** als Ligandvorstufe nicht weiterverfolgt und stattdessen nur die Chemie von **10** in dieser Arbeit untersucht.

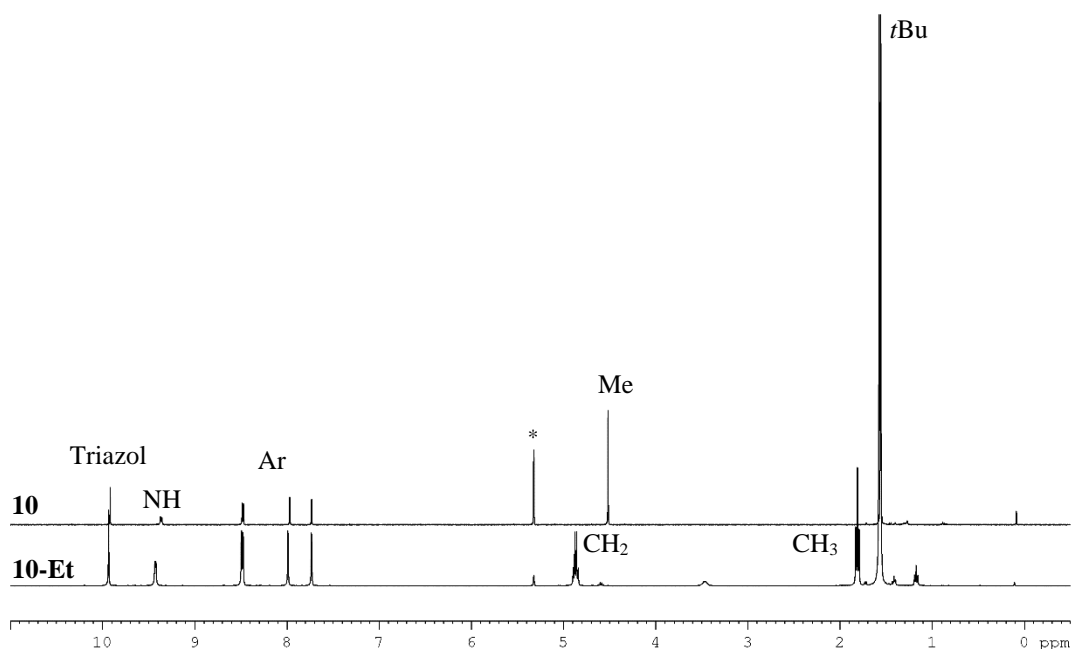


Abbildung 62: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, CD_2Cl_2 *) der Methyl- und Ethylsubstituierten CTP-Derivate **10** und **10-Et** im Vergleich.

3.9. Ein expanded Porphyrinoid und dessen Wirt-Gast-Komplex mit C₆₀

Die detaillierten Ergebnisse dieses Kapitels liegen als Manuskript vor und werden zur Veröffentlichung in einem Peer-Review-Journal eingereicht.

- Manuskript im Anhang (Nr. A4).

Die Synthese des Makrocyclus **9** als Grundgerüst des CTP-Liganden erfolgte nach Optimierung der Reaktionsbedingungen der CuAAC-Klickreaktion in moderaten Ausbeuten von bis zu 52 %. Dementsprechend habe ich auch die Bildung möglicher Nebenprodukte im Hinblick auf Oligomerisierungen untersucht. Neben dem gewünschten dimeren Makrocyclus **9** entsteht in deutlichen Anteilen das tetramere Molekül **28**, welches durch seine doppelte Masse im Massenspektrum mit $m/z = 1378.8$ identifiziert werden konnte. Höhere Oligomere konnten hingegen nicht beobachtet werden. Um **28** gezielter zu erhalten, wurde die Klickreaktion bei höherer Eduktkonzentration durchgeführt. Nach Abtrennen von **9** und weiterer Volumenreduktion, was zur Kristallisation des tetrameren Produktes **28** führt, konnte **28** nach Aufreinigung in 23 % Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert werden. Von weiteren Optimierungen wurde abgesehen, da das Hauptaugenmerk auf dem Dimer **9** zur Synthese des CTP-Liganden lag und dadurch das Tetramer als Nebenprodukt in ausreichender Menge anfiel.

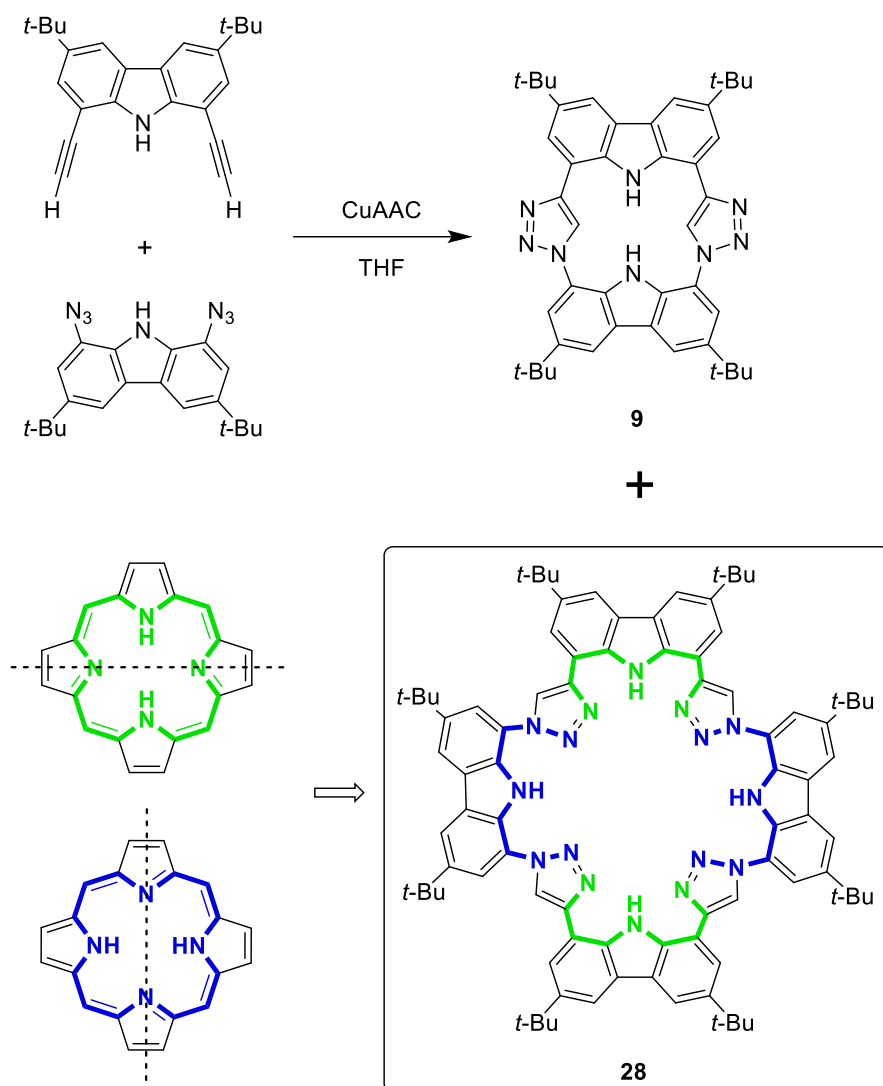


Abbildung 63: Produkte der Klickreaktion und Aufbau des Tetramers **28** als expanded Porphyrinoid aus zwei Porphineinheiten.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (THF-d_8) von **28** zeigen sich vier Signale im aromatischen Bereich von 7.78 bis 8.80 ppm und zwei zusätzliche Signale im Tieffeld bei 10.75 und 11.87 ppm der chemisch unterschiedlichen NH-Gruppen. Bei 1.54 und 1.46 ppm liegen zwei weitere Signale mit einem Integral von je 36H für die zwei chemisch unterschiedlichen *tert*-Butylgruppen, was damit insgesamt einer C_{2v} -Symmetrie des Moleküls in Lösung entspricht. Das makrocyclische System besteht somit, von den *tert*-Butylgruppen abgesehen, komplett aus sp^2 -hybridisierten Atomen. Im inneren Ring sind die Stickstoffatome in vier NNN-Pincertaschen angeordnet. Jede dieser Taschen kann formal als ein halbiertes Porphin angesehen werden, wie es in Abbildung 63 schematisch dargestellt ist. Dadurch erhält der Makrocyclus den Charakter eines expanded-Porphyrinoids mit 36 Atomen im Innenring. Zusätzlich zu der Expansion ist durch den Einsatz von Carbazolen im Makrocyclus auch das π -System vergrößert (englisch *extended*) und somit handelt es sich bei **28** um ein π -extended-expanded-Porphyrinoid.

Im UV/VIS-Spektrum (THF), welches durch *P. Frech* aus dem Arbeitskreis von *M. Scheele* aufgenommen wurde, zeigt sich eine erste Absorptionsbande im UV-Bereich bei 371 nm und eine zweite größere Bande bei 298 nm. Durch Anregung bei 325 nm kann eine intensive violette Fluoreszenz mit einem Emissionsmaximum bei 384 nm und einem deutlichen Schulterpeak bei 400 nm beobachtet werden. Die hohe Intensität spiegelt sich in der hohen Quantenausbeute von 60 % wider, welche somit doppelt so hoch wie die beschriebene Quantenausbeute des Dimers **9** (29 %^[61]) ist. Ebenso sind beide Maxima im Vergleich zum Dimer geringfügig bathochrom verschoben (erste Absorptionsbande von **9** bei 360 nm und Maximum der Fluoreszenz bei 378 nm).^[61]

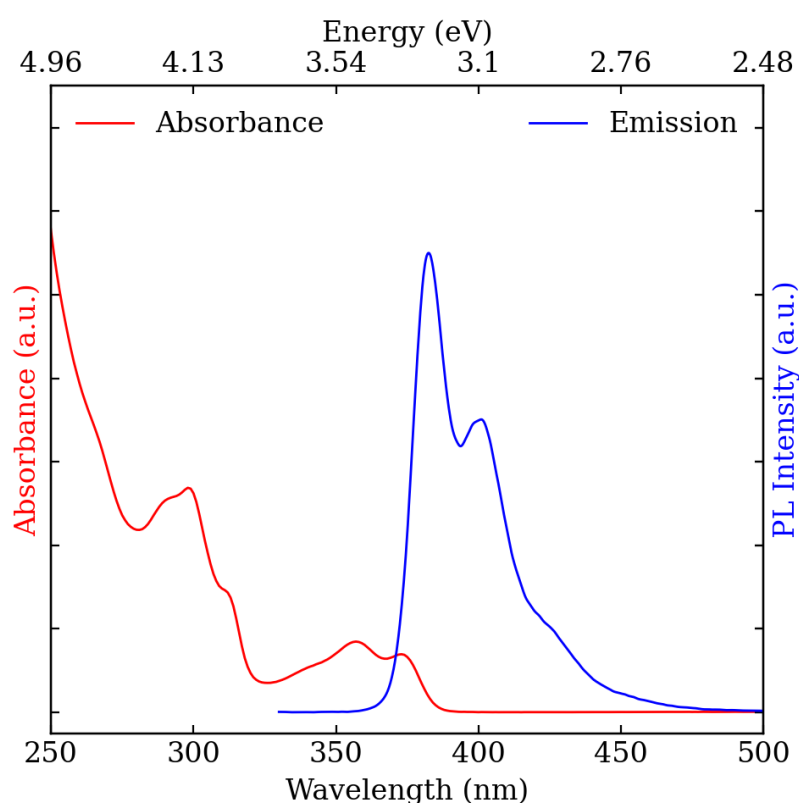


Abbildung 64: normiertes UV/VIS- und Fluoreszenzspektrum von **28** in THF.

DFT- und TD-DFT-Rechnungen zeigen vergleichbare Molekülorbitale und elektronische Übergänge von **9** und **28**. Die MOs sind meist auf einer aromatischen Einheit lokalisiert und im Falle von **28** teils auf zwei gegenüberliegenden Einheiten. Der Makrocyclus **28** hat, entsprechend seiner Größe, doppelt so viele aromatische Einheiten und somit auch MOs, welche meist in räumlich und energetisch ähnlichen Orbitalpaaren vorliegen. Entsprechend zeigt **28** energetisch naheliegende Übergänge, was sich im UV/VIS-Spektrum durch eng aneinander liegenden Banden widerspiegelt.

Der Makrocyclus **28** konnte aus Acetonitril kristallisiert und röntgendiffraktometrisch analysiert werden. Die Molekülstruktur in Abbildung 65 bestätigt die tetramere Struktur des Makrocyclus. Vier Carbazoleinheiten sind durch vier Triazoleinheiten verknüpft und zeigen durch die Reduktion der Ringspannung eine interessante sattelförmige Geometrie des Moleküls. Eine Carbazoleinheit ist jeweils mit einem weiteren Molekül über π - π -Wechselwirkungen mit einem interplanaren Abstand von 3.79 Å antiparallel verbunden (oben in Abbildung 65). Die chemisch unterschiedlichen Carbazoleinheiten können im Kristall aufgrund von Fehlordnungen in den Triazolen nicht voneinander unterschieden werden, so dass sich die folgenden Diskussionen auf die Mittelwerte der pseudo- S_4 -symmetrischen Verbindung beziehen. In jeder NNN-Pincertasche ist der Carbazolstickstoff 2.9 Å vom mittleren Triazolstickstoff entfernt, welche wiederum 4.3 Å vom Triazolstickstoff der benachbarten Triazoleinheit entfernt ist. Dies liegt im Bereich typischer Porphyrine mit 2.889 und 4.112 Å für Porphin.^[103]

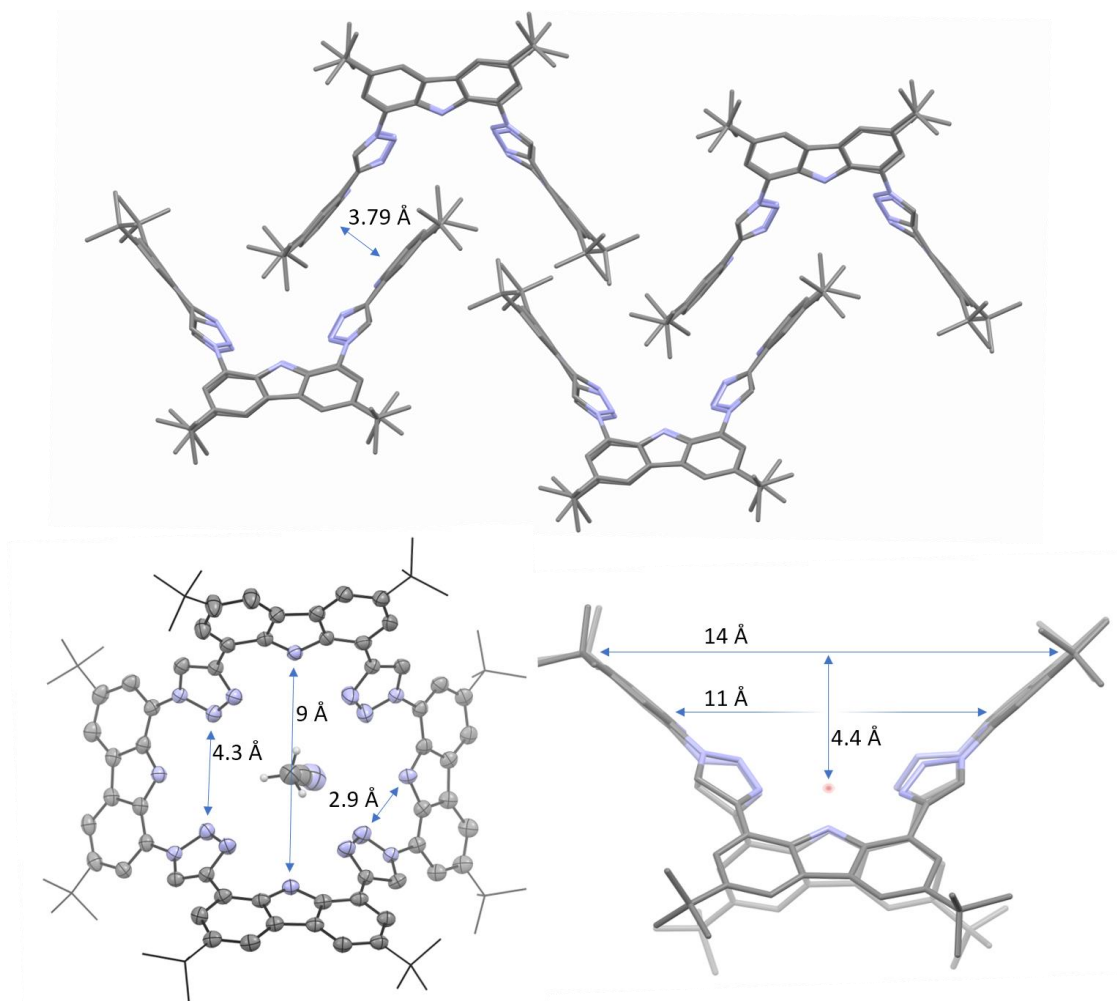


Abbildung 65: Molekülstruktur von **28** im Festkörper (oben: Molekülanordnung im Kristall; unten: einzelnes Molekül; anisotrope Auslenkungsparameter bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und kristallisiertes Acetonitril sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Darstellung als Stabmodell

oben und unten rechts; unten links: *tert*-Bu-Gruppen als Wireframe; Die Darstellung zeigt das mittig gebundene Acetonitril. Alle Abstände sind als Mittelwerte angegeben.

Durch die sattelförmige Geometrie sind die gegenüberliegenden Carbazolreste um 80° auf der einen Seite und 95° auf der anderen Seite gegeneinander verkippt. Die Differenz beider Seiten kann hierbei auf Wechselwirkungen und Packungseffekte im Festkörper zurückgeführt werden. DFT-Rechnungen in der Gasphase zeigen jedoch deutlich geringere Unterschiede in der Neigung beider Seiten mit 93° der Triazol-N-gebundenen Carbazole und 90° der C-gebundenen Carbazole gegeneinander. Aufgrund der sattelförmigen Konformation erhält der Makrocyclus zwei konkave Kavitäten mit einer Höhe von 4.4 \AA und einer mittleren Breite, gemessen zwischen den Carbazolzentren, von 11 \AA . Dadurch ergibt sich, auf beiden Seiten des Moleküls eine Tasche in die großen Moleküle oder Cluster hineinpassen können. Dies habe ich sowohl für den Wolframcluster $W_6I_{14}^{2-}$ (Durchmesser: 9.5 \AA) als auch das C_{60} Fulleren, mit einer ideal passenden Größe von 10 \AA ^[104] untersucht. Ersterer zeigt keine signifikante Wechselwirkung mit dem Liganden. Kristallstrukturanalysen zeigen hier eine reine co-Kristallisation beider Edukte ohne zusätzliche Wechselwirkung. Wird stattdessen C_{60} mit dem Makrocyclus umgesetzt, so fällt im NMR-Versuch in Toluol- d_8 eine kleine, aber signifikante Verschiebung der Protonensignale auf. Das Signal der ersten *tert*-Butylgruppe bei 1.354 ppm wird durch Zugabe von fünf Äquivalenten C_{60} zu 1.377 ppm verschoben. Alle weiteren Signale erfahren eine vergleichbare Verschiebung. Die Verschiebung der ^1H -NMR-Signale ist ein eindeutiges Indiz einer Wirt-Gast-Interaktion.^[105] Eine Verdünnung von **28** bewirkt hingegen keine Verschiebung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum, weshalb ein reiner Verdünnungseffekt für den Shift ausgeschlossen werden kann.

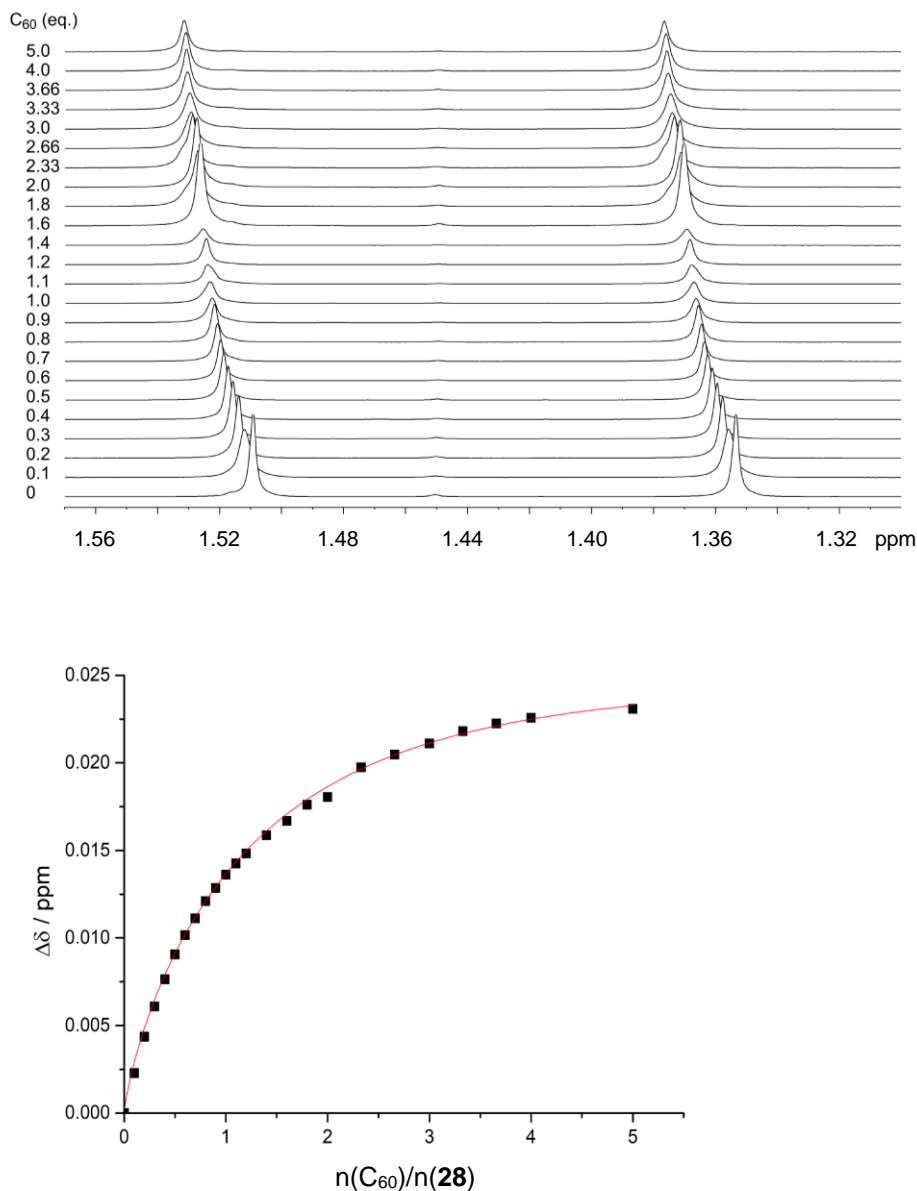


Abbildung 66: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Toluol- d_8) der Titration von **28** mit C_{60} . Verschiebung der *t*-Bu-Signale (oben) und Korrelation zwischen der Signalverschiebung des *t*-Bu Signals bei 1.35 ppm und der Menge an Fulleren.

Trotz der deutlichen Veränderung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können weder im UV/VIS-Spektrum noch im Fluoreszenzspektrum signifikante Veränderungen beobachtet werden. Ebenso zeigt sich auch im IR-Spektrum keine Interaktion und das Spektrum des Wirt-Gast-Komplexes **31** eine reine Überlagerung beider Substratspektren dar.

Um einen endgültigen Beweis für die Koordination zu erhalten, wurden gezielt Kristallisationsversuchen unternommen. Hier zeigt sich unabhängig von Lösemittel und Stoffverhältnis die Kristallisation eines 4:1 Produktes **31** von Fulleren zu **28**. In der Kristallstruktur ist sehr schön die erwartete Wechselwirkung zu sehen. Interessant ist hierbei die Bildung polymerer Ketten mit abwechselnd Fulleren und Makrocyclus, wie es in Abbildung 67 links dargestellt ist.

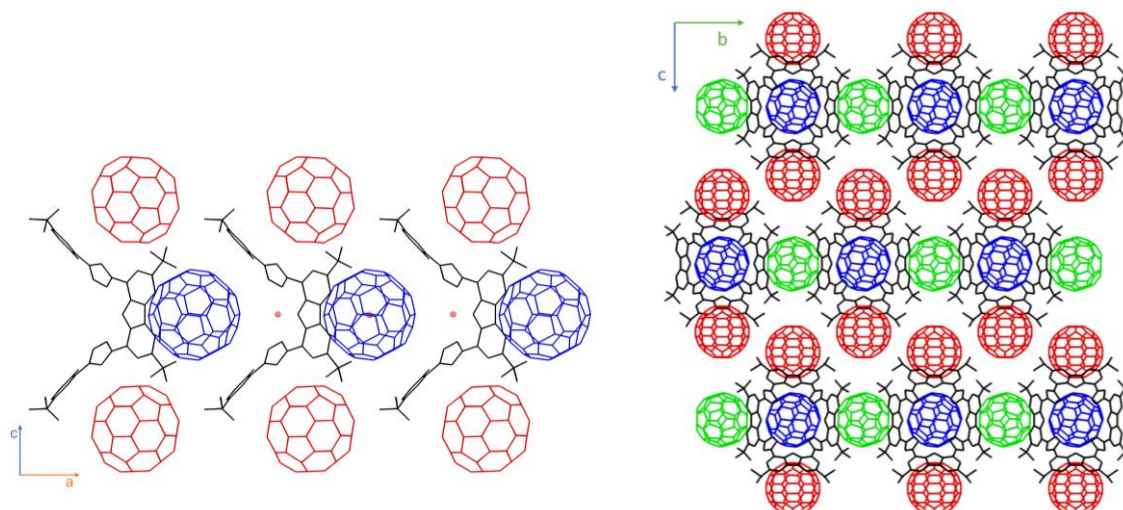


Abbildung 67: Links: Ausschnitt der polymeren Koordinationsstruktur in **31** entlang der a -Einheitszellenachse, Darstellung als Drahtgitter mit den umschlossenen Fullerenen in Blau, die Äußeren in Rot und die weiteren Fullerene entlang der b -Achse wurden aus Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Ausgewählte Centroiden als rote Punkte markiert. Rechts: zusätzlich koordinierte Fullerene und Ebenenstruktur im Kristall entlang der a -Achse.

Die weiteren drei Fullerene sind durch π - π -Wechselwirkungen außen an die Aromatensysteme der Carbazoleinheiten koordiniert. Zwei davon sind in c -Richtung der Einheitszelle an jeweils denselben Liganden gebunden und eines ist in b -Richtung verbrückend zwischen zwei Liganden gebunden. Dadurch ergibt sich in diese Richtung eine Ebene, in welcher die zuvor beschriebenen Kettenstrukturen jeweils seitlich über Fullerene weiter verknüpft sind. In einer ähnlichen Struktur eines sattelförmigen Makrocyclus mit C_{60} ergibt sich eine Janus-head-artige Struktur indem jeweils zwei Fullerene an einen Makrocyclus gebunden sind.^[106] Dadurch zeigen sich ebenfalls kettenartige Strukturen im Festkörper mit den Fullerenen in der Kette dicht an aneinander, sodass diese sich direkt, selbst mit dem Makrocyclus dazwischen mit 10.3 Å berühren und nicht, wie im Falle von **31**, eine abwechselnde Kette mit Makrocyclus und Fulleren bilden. In der Kette ergibt sich zwischen den Fullerenen, welche 13.6 Å voneinander entfernt sind, aufgrund der Ligandgröße ein Hohlraum, in welchen eine ideale Kugel mit 1.55 Å passt. Dieser Hohlraum befinden sich um den Centroid des Liganden (Abbildung 67 links, roter Punkt). Der Kovalenzradius der meisten 3d-Übergangsmetalle ist klein genug um hier ohne Geometrieänderung Platz finden zu können.^[107] Dadurch wäre es z.B. denkbar ein Metallzentrum in die Kette einzubringen und so die Materialeigenschaften anzupassen.

Weitere Untersuchungen zu den Materialeigenschaften und möglichen Halbleitereigenschaften sind von Interesse und daher Gegenstand weiterer Forschung in einer Kooperation mit *P. Frech* aus dem AK *Scheele*.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im thematisch ersten Teil der Arbeit ist die Optimierung und mechanistische Aufklärung einer atomökonomischen und milden Desoxygenierungsreaktion von Epoxiden mit CO gelungen. Dabei zeigte der elektronenreiche Iridiumkomplex $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ **1** eine hohe Aktivität und Selektivität. Es konnte eine hohe Breite an Substraten getestet und im Falle von elektronenarmen Styroloxiden die Hauptnebenreaktion als lewissäurekatalysierte *Meinwald*-Umlagerung identifiziert werden. Bei der Desoxygenierung zeigen insbesondere terminale Epoxide sehr gute Ausbeuten ohne Nebenreaktionen. Zudem ist es gelungen wichtige Intermediate der Reaktion teilweise kristallographisch zu analysieren und zu isolieren und dadurch den Mechanismus unter Berücksichtigung der Stereoselektivität aufzuklären. Hierbei laufen, je nach Substituenten des Epoxids, zwei unterschiedliche Aktivierungsmechanismen ab, entweder eine oxidative Addition oder eine nucleophile Substitution.

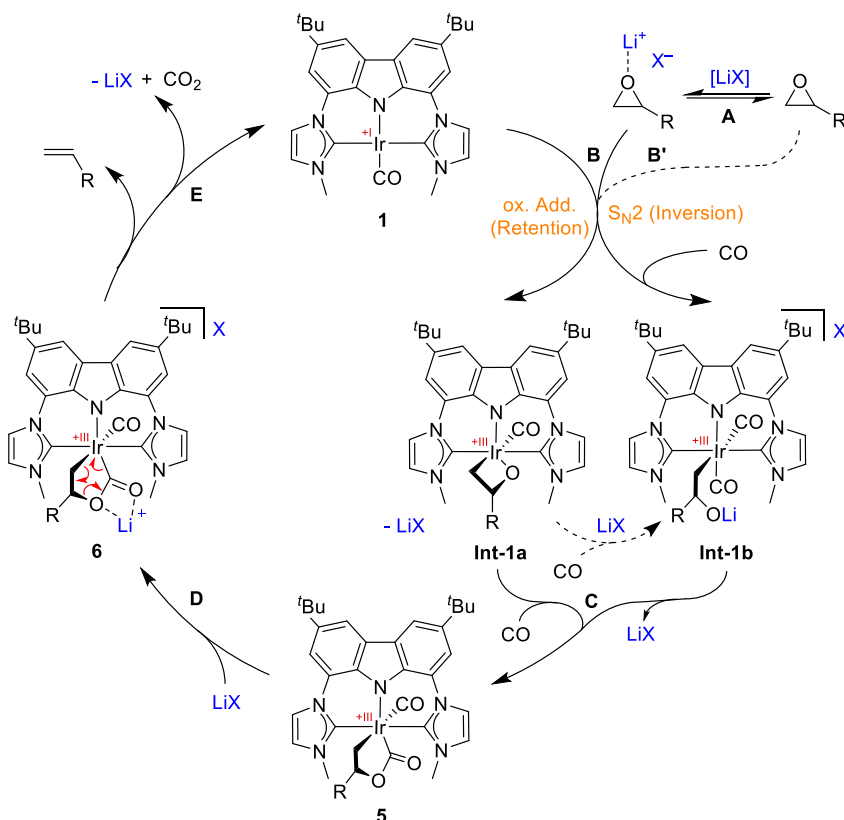


Abbildung 68: Postulierter Reaktionsmechanismus der Desoxygenierung.

Da sich die Robustheit der Reaktion gegenüber funktionellen Gruppen gezeigt hat und diese stereoselektiv abläuft, ist ein großes präparatives Potential der Reaktion gegeben. Die einfache

Durchführbarkeit, selbst ohne CO-Überdruck in Standardglasgeräten stellt hierbei einen klaren Vorteil gegenüber anderen Desoxygenierungen dar. Dadurch ist es nun möglich, in Verbindung mit der katalytischen Variante der *Johnson-Corey-Chaykovsky*-Epoxidierung, eine *Wittig*-analoge Synthese, welche vollständig katalytisch und atomökonomisch in zwei Stufen abläuft, durchzuführen.

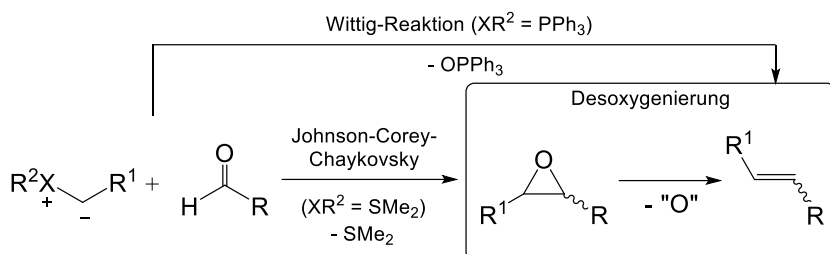


Abbildung 69: Alternative *Wittig*-Synthese, in der beide Teilschritte katalytisch ablaufen können.

Darüber hinaus hat die Arbeitsgruppe *Coates* auf diesen Ergebnissen aufbauend eine Desoxygenierung mit CO entwickelt, welche interne Epoxide, jedoch nicht terminale, stereoselektiv reduzieren kann.^[45]

Im thematisch zweiten Teil der Arbeit ist, nach vielen Versuchen zur Derivatisierung des bimca-Liganden, schließlich die Synthese eines Carbenaporphyrins (CTP) gelungen. Den entscheidenden Schritt in der Synthese stellt die CuAAC-Reaktion dar. Über diese ist die Bildung des makrocyclischen Ligandgrundgerüsts **9** aus den Bauteilen Diazidocarbazol und Diethincarbazol in 8-Stufen und 40 % Gesamtausbeute möglich. Der Makrocyclus **9** kann mit Ethyl- oder Methyl-Meerweinsalz zum Ligandvorläufer **10/10-Et** alkyliert werden. Durch Deprotonierung wird der CTP-Ligand als Carbenanalogon zum Porphyrin erhalten. Durch theoretische und analytische Betrachtungen seiner Metallkomplexe zeigt sich ein im Vergleich zu Porphyrinen stärkerer Elektronendonorcharakter. Dieser führt beispielsweise zu einer sehr niedrigen CO-Schwingung des Eisendicarbonyl-CTP-Komplexes mit 1981 cm^{-1} ($[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{CO})_2]$ mit 2021 cm^{-1}). Außerdem wurden weitere Metallkomplexe von Ti, Co, Zn, Ru, Rh, Ir und Au dargestellt und charakterisiert.

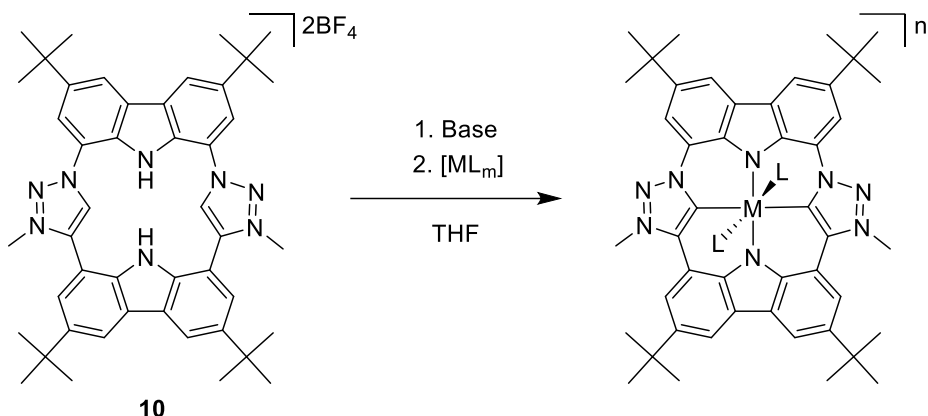


Abbildung 70: Der Proligand **10** des CTP-Liganden und Synthese seiner Metallkomplexe.

Insbesondere die Eisen-CTP-Komplexe wurden genauer untersucht, welche den Porphyrinen vergleichbare Reaktivitäten zeigen, jedoch mit den klaren Vorteilen des elektronenreicheren Liganden. So liegen Fe(III)-Komplexe im intermediate-spin-Zustand vor, wohingegen die entsprechenden Porphyrinanaloga einen high-spin-Zustand aufweisen. Aufgrund des elektronenreichen Eisenzentrums haben diese Komplexe ein hohes Potential als elektrochemische Katalysatoren, wie sie z. B. in der CO₂-Reduktion eingesetzt werden.^[39] Dies wird aktuell in einer Kooperation mit der Gruppe von *W. E. Piers* von *Z. Dubrawski* im Hinblick auf die elektrochemischen Eigenschaft und die Verwendung als Katalysator in der CO₂-Reduktion genauer untersucht.

Insgesamt konnte damit in dieser Arbeit das Potential des CTP-Liganden und dessen Metallkomplexen gezeigt werden. Die Untersuchung weiterer Metallkomplexe sind weiterhin Teil aktueller Forschung.

Die supramolekulare Koordinationsverbindung **30** zwischen dem Eisenkomplex [Fe(CTP)]⁺ und dem Wolframcluster W₆I₁₄²⁻ (Abbildung 71) wird aktuell ebenfalls auf seine Eigenschaften und möglichen Anwendung als molekulare Solarzelle weiter untersucht. Hierzu werden in Zusammenarbeit mit *F. Pachel* aus der Gruppe von *H.-J. Meyer* und *K. Greulich* aus der Gruppe von *T. Chassé* Messungen zur Bestimmung der MO-Energielagen gemacht, um die Verwendung für elektrische oder chemische Solarzellen abzuschätzen.

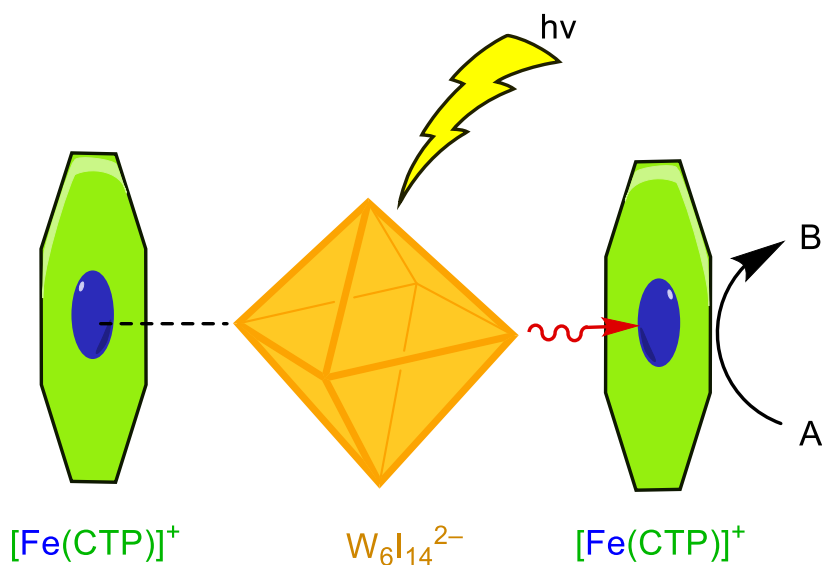


Abbildung 71: Schematische Repräsentation eines Energietransfers in **30** des Clusters auf das Eisenzentrum und einer möglichen chemischen Folgereaktion ($A \rightarrow B$) oder Energieweitergabe in Form eines Elektrons als elektrische Energie.

Zusätzlich konnte ein tetrameres Nebenprodukt bei der Synthese des CTP-Ligandgrundgerüsts in der Klickreaktion isoliert und charakterisiert werden. Durch seine sattelförmige Geometrie ist es in der Lage große Moleküle, wie es für das C_{60} -Fulleren gezeigt werden konnte, zu komplexieren. Der Wirt-Gast-Komplex zeigt zudem eine interessante Festkörperstruktur, worin C_{60} -Fulleren mit dem Makrocyclus polymere Ketten bildet. Durch diese richtungsabhängige Ordnung sind weitere interessante Eigenschaften im Festkörper im Hinblick auf die elektronische Struktur denkbar. Erste Untersuchungen deuten auf eine mögliche Halbleitereigenschaft des Festkörpers hin.

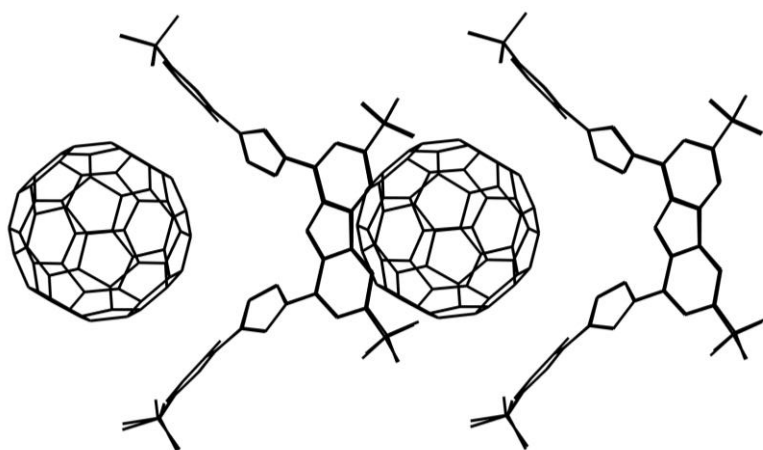


Abbildung 72: Ausschnitt der Festkörperstruktur des Wirt-Gast-Komplexes **31** zwischen C_{60} und dem tetrameren Makrocyclus **28**.

Hierzu finden genauere Untersuchungen in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von *M. Scheele* statt. *P. Frech* untersucht die elektronischen Eigenschaften des Wirt-Gast-Komplexes **31**. Es zeigen sich erste Hinweise auf eine mögliche Halbleitereigenschaft im Festkörper. Dies soll weiter, insbesondere auf mögliche Anisotropie der Leitfähigkeit und photoelektrische Effekte erforscht werden, um mögliche Anwendungen als organische Halbleiter oder Solarzelle aufzuzeigen. Durch die Möglichkeit in den Makrocyclen **28** Metalle zu koordinieren, ohne die Festkörpergeometrie des Host-guest-Komplexes merklich zu verändern, könnten auch die Eigenschaften des Festkörpers an die jeweilige Anwendung angepasst werden. So ist es denkbar durch gezielte Wahl der Metalle p- und n-Halbleiter auf einfache Weise zu erzeugen und dadurch organische Halbleiterbauteile aufzubauen.

5. Experimenteller Teil

Arbeitstechniken und Analyseverfahren

Alle luftempfindlichen Reaktionen wurden, sofern nicht anders beschrieben, mittels Schlenk-Technik unter inerter Argon-Atmosphäre zum Ausschluss von Sauerstoff und Wasser durchgeführt. Alle Ansätze zur Darstellung von Metallkomplexen wurden in einer LABmaster Glove Box von MBraun unter Argon-Atmosphäre und Ausschluss von Wasser und Sauerstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel Pentan, Acetonitril, THF, DCM und Toluol wurden einer MBraun SPS-Anlage (Solvent-Purification-System) entnommen und entgast durch Durchleiten von Argon.

Die verwendeten Chemikalien wurden von Alfa Aesar, abcr, TCI und Sigma Aldrich bezogen und, soweit nicht anders beschrieben, ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Die Elementaranalysen wurden mit einem Vario MICRO des Institutes für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen durchgeführt. Kristallstrukturen wurden mittels eines Bruker APEX II Diffraktometers mit Mo-K α -Strahlung oder Cu-K α -Strahlung aufgenommen oder mit einem Rigaku Oxford Diffraction XtaLAB Synergy Diffraktometer mit Mo-K α -Strahlung oder Cu-K α -Strahlung. Zur Auswertung und Verarbeitung der Daten wurde die entsprechende APEX II Software von Bruker oder CrysAlisPro von Rigaku Oxford Diffraction verwendet. Die Strukturlösung mit ShelXLe erfolgte über SHELXS-97 oder SHELXS-2008 nach direkten Methoden und die Verfeinerung der Strukturparameter über ein least-Square Verfahren für F2 mittels SHELXL-97.

Die NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance III HD 300 NanoBay (Messfrequenzen: ^1H : 300.13 MHz, ^{13}C : 75.47 MHz) AVII-400 (Messfrequenzen: ^1H : 400.11 MHz, ^{13}C : 100.60 MHz), Bruker AVII 600 (Messfrequenzen: ^1H : 600.13 MHz, ^{13}C : 150.90 MHz), Bruker AVII 700 (Messfrequenzen: ^1H : 700.29 MHz, ^{13}C : 176.09 MHz) oder einem Bruker AVII 500 (Messfrequenzen: ^1H : 500.13 MHz, ^{13}C : 125.76 MHz) Spektrometer aufgenommen. Die ^1H -NMR und ^{13}C -NMR Spektren wurden auf das Restprotonensignal des Lösungsmittels relativ zu TMS referenziert. Die genaue Zuordnung der Signale erfolgte mittels ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren unter Zuhilfenahme gängiger 2D-Experimente ^1H , ^{13}C -HSQC, ^1H , ^{13}C -HMBC, ^1H , ^1H -COSY und ^1H , ^1H -NOESY.

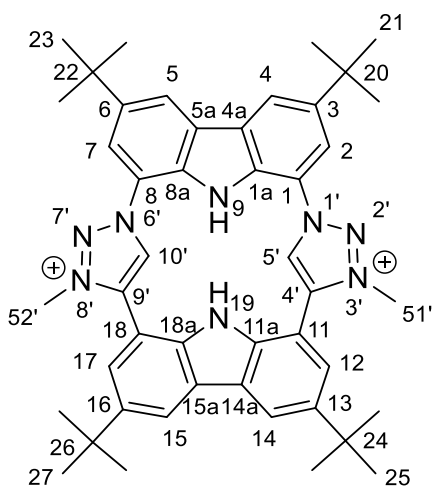
5 Experimenteller Teil

Die Infrarotspektren wurden an einem Tensor 27 der Firma Bruker aufgenommen. Die Messungen erfolgen als Festkörperproben und wurden mittels ATR aufgenommen

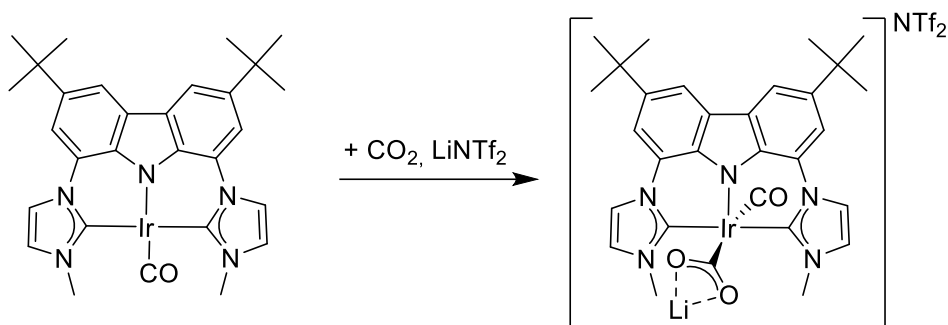
UV/Vis-Spektren wurden an einem Jasco V-770 UV-Visible/NIR Spectrophotometer gemessen. Proben wurden unter inerter Atmosphäre präpariert und in Quartzküvetten (Weglänge von 10 mm) mit trockenen Lösemitteln gemessen.

Die Massenspektren wurden in der massenspektrometrischen Abteilung der Universität Tübingen aufgenommen. Die genutzte Ionisierungsmethode und verwendete Lösemittel sind jeweils angegeben. Die Messungen wurden an einem APEX FT-ICR von der Firma Bruker und Daltonik Maxis 4G aufgenommen.

Für das Zuweisen der Signale im NMR-Spektrum wurde folgende Nummerierung verwendet:



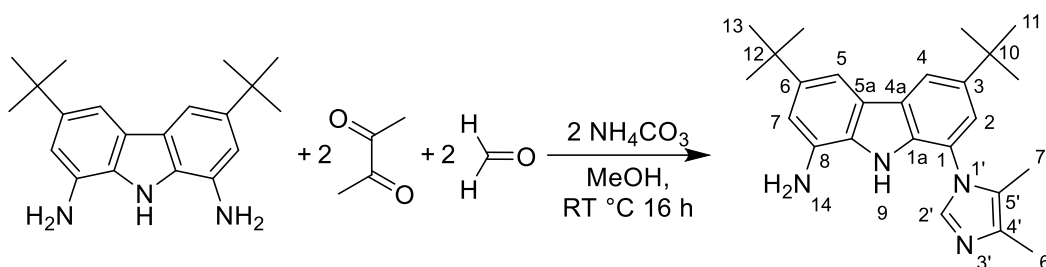
NMR-Versuch zur Reaktion von $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{Me}})\text{CO}]$ mit CO_2



Eine Lösung von **1** (6.6 mg, 10 μmol , 1 eq) und LiNTf_2 (2.9 mg, 10 μmol , 1 eq) in 0.5 mL THF-d_8 wurde mit 1 bar CO_2 versetzt. Das Produkt fällt hierbei als dunkelroter Niederschlag aus.

ESI⁺ (MeCN): 750.4 $[\text{M}+\text{ACN}-\text{H}]^+$, 682.4 $[\text{M}-\text{CO}]^+$.

Synthese von **7a**

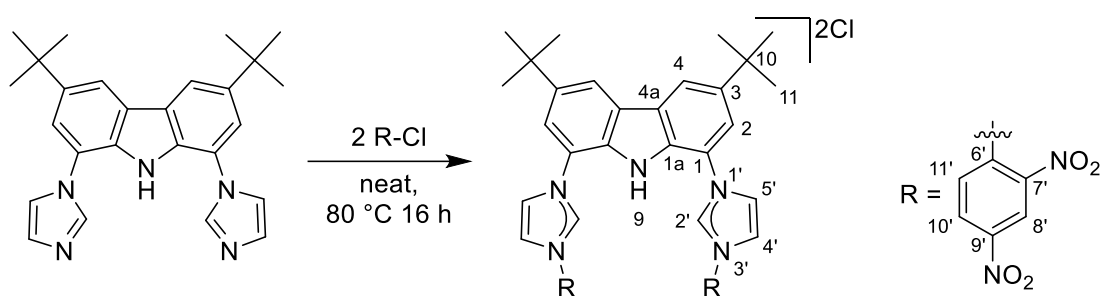


Eine Lösung von Formaldehyd (37 %, 72 μl , 0.97 mmol, 2 eq) wird mit 1,8-Diamino-3,6-di(*t*-butyl)carbazol (150 mg, 0.49 mmol, 1 eq) und Butadion (85 μl , 0.97 mmol, 2 eq) in 0.5 mL MeOH für 1 h bei 0 °C und über Nacht bei RT gerührt. Nach entfernen des Lösemittels im Vakuum wird das braune Rohprodukt über Kieselgel (5 : 1 PE : EA) gereinigt und nach vollständigem Trocknen im Vakuum in CDCl_3 NMR-spektroskopisch untersucht (2.8 mg, 1.5 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400.11 MHz): δ 12.27 (br. s., 1H, H-9), 8.14 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1H, H-4), 7.57 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1H, H-5), 7.48 (s, 1H, H-2'), 7.23 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1H, H-2), 6.88 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1H, H-7), 4.51 (br. s, 2H, H-14) 2.09 (s, 3H, H-6'), 1.99 (s, 3H, H-7'), 1.45 (s, 9H), 1.44 (s, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.61 MHz): δ 144.0 (C3 oder C6), 141.8 (C3 oder C6), 135.5 (C2'), 135.4, 133.0 (C4' oder C5'), 132.2, 129.2, 126.0, 124.5 (C4' oder C5'), 123.5, 121.2 (C2), 119.3, 117.5 (C4), 109.4 (C7), 106.2 (C5), 34.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.23 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.20 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 12.3 (C6'), 8.6 (C7') ppm

ESI⁺ (MeCN): m/z : 389.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Synthese von Hbimca^{DNP}2HCl (**8**)

0.823 g 1,8-Bis(imidazolyl)-3,6-di(*t*-butyl)carbazol (2.00 mmol, 1.0 eq.) und 3.24 g 2,4-Dinitrochlorbenzol (16.0 mmol, 8.0 eq.) werden in ein Schlenkrohr eingewogen, inertisiert und für 16 h auf 80 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur in ein Becherglas mit Petrolether gegeben und der entstandene Feststoff wird abfiltriert. Anschließend wird der Feststoff mit Diethylether (zweimal je 20 mL) gewaschen, dann in Dichlormethan (20 mL) gelöst, mit Diethylether (100 mL) gefällt und anschließend abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Dabei wird **8** als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 1.40 g (1.74 mmol, 87 %) erhalten.

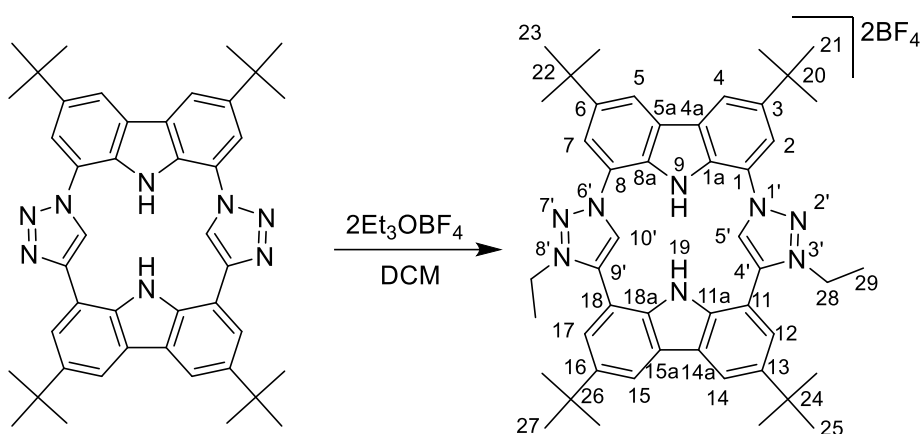
Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Überschichten einer DCM-Lösung mit Diethylether erhalten.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400.11 MHz): δ 13.31 (s, 1H, H-9), 10.72 (s, 2H, H-2'), 9.07 (d, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, 2H, H-8'), 8.96 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H, H-11'), 8.85 (dd, ³J_{HH} = 8.7, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, 2H, H-10'), 8.72 (d, ³J_{HH} = 0.9 Hz, 2H, H-4), 8.57 (t, ⁴J_{HH} = 0.9 Hz, 2H, H-5'), 8.48 (t, ³J_{HH} = 0.9 Hz, 2H, H-4'), 7.82 (d, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 2H, H-2), 1.50 (s, 18H, *t*-Bu).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100.61 MHz): δ 148.6, 144.0, 143.7, 139.5 (C2'), 132.8 (C11'), 132.7, 132.5, 129.2 (C10'), 125.4, 124.9 (C4'), 124.0 (C5'), 121.5 (C8'), 121.1 (C2), 120.1 (C4), 119.6, 118.5, 35.0 (C(CH₃)₃), 31.7 (C(CH₃)₃).

ESI⁺ (MeCN): m/z: 780.2 [M-Cl]⁺, 372.6 [M-2Cl]²⁺.

Synthese des Ethyl-substituierten Liganden 10-Et

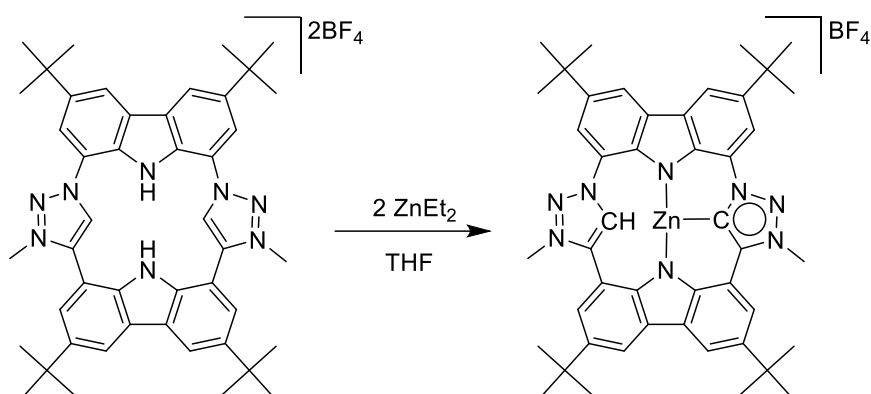


Eine Suspension von **9** (13.8 mg, 20 μmol , 1 eq) und Triethylxoniumtetrafluoroborat (8.0 mg, 42 μmol , 2.1 eq) in 0.5 mL DCM wurde bei Raumtemperatur über Nacht reagiert. Anschließend wird auf die Hälfte eingengt und 2 mL Diethylether werden zugegeben. Nach Filtration und waschen mit 0.5 mL Diethylether wird das Produkt als farbloser Feststoff erhalten. Quantitative Ausbeute (NMR).

$^1\text{H-NMR}$ (DCM- d_2 , 400.11 MHz): δ 9.93 (s, 2H, H-5'/10'), 9.44 (s, 2H, H-9 oder H-19), 9.43 (s, 2H, H-9 oder H-19), 8.49 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H, H-4/5), 8.47 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H, H-14/15), 7.99 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H, H-2/7), 7.73 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H, H-12/17), 4.87 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 4H, H-28), 1.81 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 6H, H-29), 1.57 (s, 18H, H-25/27), 1.56 (s, 18H, H-21/23).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DCM- d_2 , 75.47 MHz): δ 146.5 (C3/6), 145.1 (C13/16), 141.4 (C4'/9'), 139.7 (11a/18a), 134.4 (C1/8 oder C1a/8a oder C4a/5a), 131.8 (C5'/10'), 128.1 (C1/8 oder C1a/8a oder C4a/5a), 126.2 (C14a/15a), 124.1 (C12/17), 122.2, 122.1 (C4/5; C14/15), 121.0 (C1/8 oder C1a/8a oder C4a/5a), 119.4 (C2/7), 106.1 (C11/18), 48.5 (Et), 35.7, 35.4 (C(CH₃)₃), 32.1, 32.0 (C(CH₃)₃), 14.4 (Et).

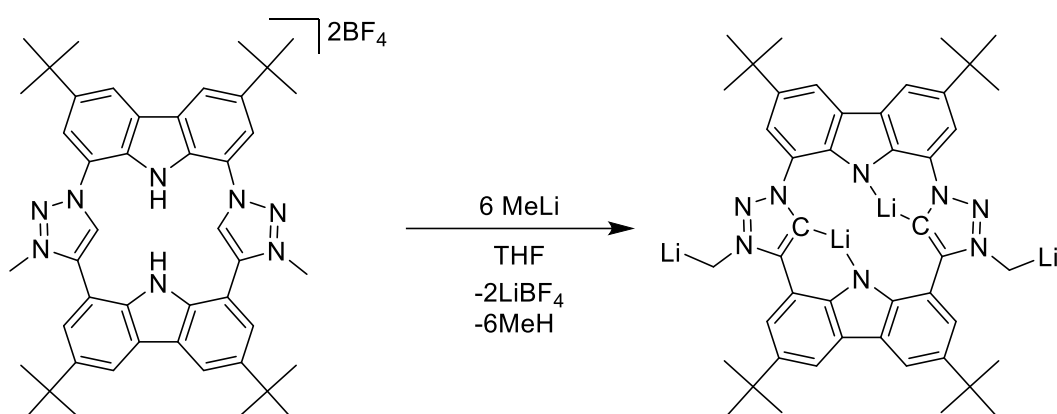
HR-ESI⁺ (MeCN): berechnet für C₄₈H₅₇N₈: 745.47007; gefunden: 745.47146.

NMR-Synthese von $[\text{Zn}(\text{HCTP})]\text{BF}_4$ 21

Eine Suspension von **10** (4.5 mg, 5.0 μmol , 1 eq) wird mit ZnEt_2 (1.3 mg, 11 μmol , 2.2 eq) in 0.5 mL THF über Nacht gerührt. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, in Acetonitril- d_3 aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (Acetonitril- d_3 , 700.29 MHz): δ 9.44 (br. s., 1H, Ar-H), 8.64 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1H, H-10'), 8.57 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1H, Ar-H), 8.53 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1H, Ar-H), 8.46 (br. s, 1H, Ar-H), 8.39 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1H, Ar-H), 8.05 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1H, Ar-H), 8.00 (br. s, 1H, Ar-H), 7.90 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1H, Ar-H), 4.59 (s, 3H, Me), 4.54 (s, 3H, Me), 1.59 (s, 9H, *t*-Bu), 1.58 (s, 9H, *t*-Bu), 1.57 (s, 9H, *t*-Bu), 1.56 (s, 9H, *t*-Bu).

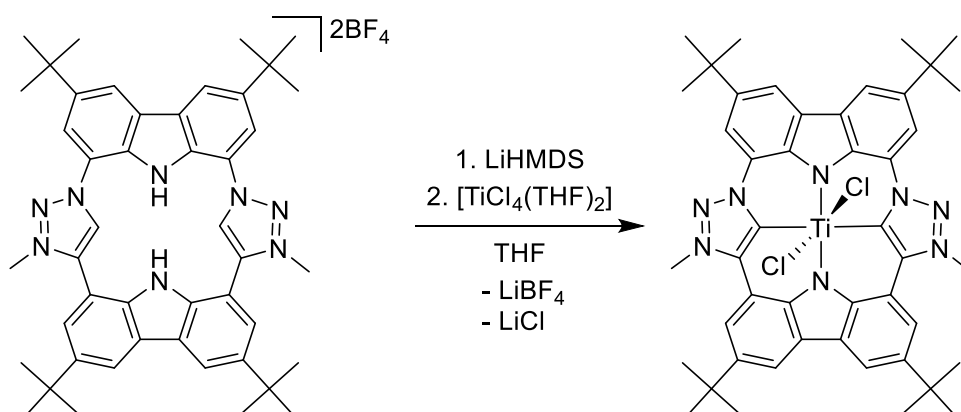
$^{13}\text{C-NMR}$ (Acetonitril- d_3 , 176.09 MHz): δ 160.0 (5'), 147.2, 146.8, 146.3, 142.5, 142.1, 141.3, 141.1, 140.7, 130.4, 129.6 (C10'), 129.4, 128.6, 128.0, 125.2, 124.1 (C-ArH), 122.9 (C-ArH), 122.0 (2x C-ArH), 121.6, 120.17 (C-ArH), 120.15 (C-ArH), 117.5 (C-ArH), 115.6 (C-ArH), 113.1, 106.8, 40.4 (Me), 39.7 (Me), 36.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 36.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.64 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.62 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.60 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

NMR-Synthese von **22**

Eine Suspension von **10** (8.9 mg, 10 μ mol, 1 eq) und MeLi (1.4 mg, 65 μ mol, 6.5 eq) in 0.5 mL THF-d₈ wurde gerührt. Nach Klärung zu einer gelben Lösung wird diese NMR-spektroskopisch untersucht.

¹H-NMR (THF-d₈, 400.13 MHz): δ 8.31 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, H-12/17), 7.95 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H, H-14/15, H-2/7 oder H-4/5), 7.93 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 2H, H-14/15, H-2/7 oder H-4/5), 7.85 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H, H-2/7 oder H-4/5), 3.90 (s, 4H, CH₂), 1.56 (s, 18H, *t*-Bu), 1.53 (s, 18H, *t*-Bu).

¹³C-NMR (THF-d₈, 100.61 MHz): δ 184.1 (C5'/10'), 150.6, 145.0, 142.4 (C4'/9'), 135.1, 133.7, 129.8, 128.4, 126.6, 120.5, 119.7 (C12/17), 113.0 (C-ArH), 112.9 (C-ArH), 110.8 (C-ArH), 46.0 (CH₂), 35.2 (C(CH₃)₃), 35.0 (C(CH₃)₃), 33.0 (C(CH₃)₃), 32.9 (C(CH₃)₃).

NMR-Versuch zu [Ti(CTP)Cl₂]

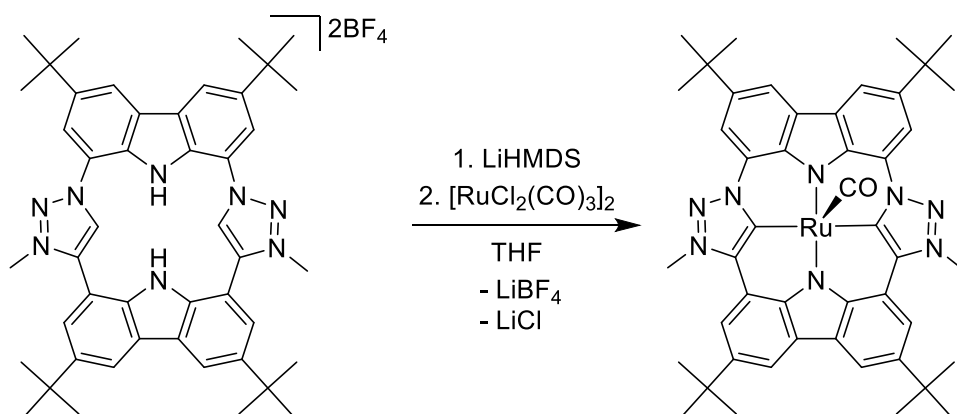
Eine Suspension von **10** (8.9 mg, 10 μ mol, 1 eq) und LiHMDS (7.4 mg, 44 μ mol, 4.4 eq) in 0.5 mL THF-d₈ wurde für eine Stunde gerührt. Nach Klärung zu einer gelben Lösung wird [TiCl₄(THF)₂] (3.3 mg, 10 μ mol, 1 eq) zugegeben. Das Produkt wird direkt nach Zugabe als

tiefviolette Lösung erhalten, welche direkt NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Nach wenigen Stunden fällt dies aus der Lösung aus.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 400.11 MHz): δ 8.44 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.38 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.35 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.86 (s, 6H, CH_3), 1.61 (s, 18H, $t\text{Bu}$), 1.58 (s, 18H, $t\text{Bu}$).

HR-ESI $^+$ (MeCN): berechnet für das Hydrolyseprodukt ($[\text{Ti}(\text{CTP})\text{O}+\text{H}]^+$) $\text{C}_{46}\text{H}_{51}\text{N}_8\text{O}\text{Ti}$: 779.36653; gefunden: 779.36583.

NMR-Synthese von $[\text{Ru}(\text{CTP})\text{CO}]$ **29**



Eine Suspension von **10** (8.9 mg, 10 μmol , 1 eq) und LiHMDS (7.5 mg, 45 μmol , 4.5 eq) in 0.5 mL THF- d_8 wurde für eine Stunde gerührt. Zu der gelben Lösung wird $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (2.6 mg, 5.0 μmol , 0.5 eq) zugegeben. Anschließend wird über Nacht bei 60 $^\circ\text{C}$ gerührt und nach Einengen wird das Produkt mit Pentan extrahiert und in THF- d_8 aufgenommen. Die dunkelrote Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.

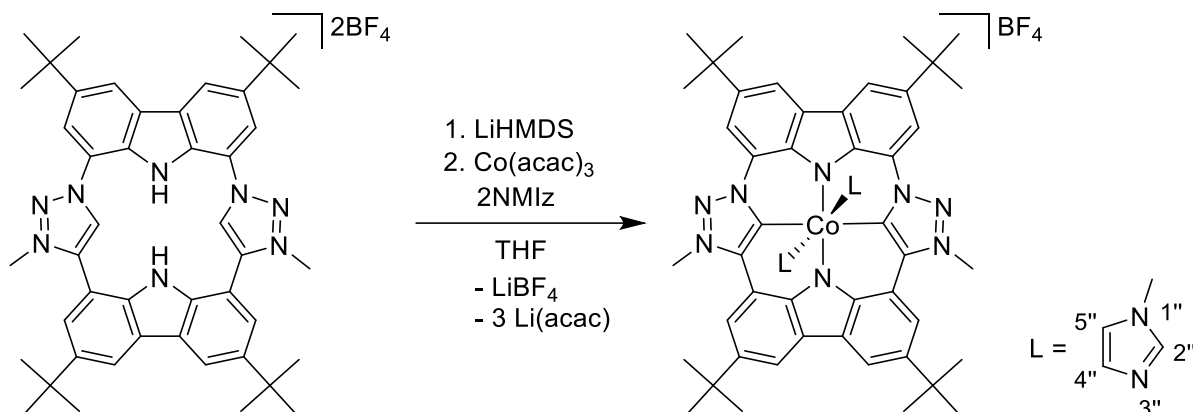
$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 700.29 MHz): δ 8.63 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, H-2/7 oder H-4/5), 8.43 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2H, H-14/15), 8.39 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, H-2/7 oder H-4/5), 8.34 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2H, H-12/17), 4.93 (s, 6H, Me), 1.63 (s, 18H, H-25/27), 1.60 (s, 18H, H-21/23).

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8 , 150.90 MHz): δ 223.8 (CO), 176.3 (C5'/10'), 144.8, 141.6 (C4'/9'), 139.1, 138.8 (C3/6), 137.6 (C13/16), 128.9, 127.9, 125.6, 119.8 (C12/17), 118.1 (C2/7 oder C4/5), 118.0 (C14/15), 114.0, 113.1 (C2/7 oder C4/5), 40.7 (Me), 35.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.6 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

IR (ATR): 1910 cm^{-1} (CO).

HR-ESI⁺ (MeCN): berechnet für C₄₇H₅₀N₈ORu: 844.31456; gefunden: 844.31659.

Synthese von [Co(CTP)(NMIz)₂]BF₄ 23a



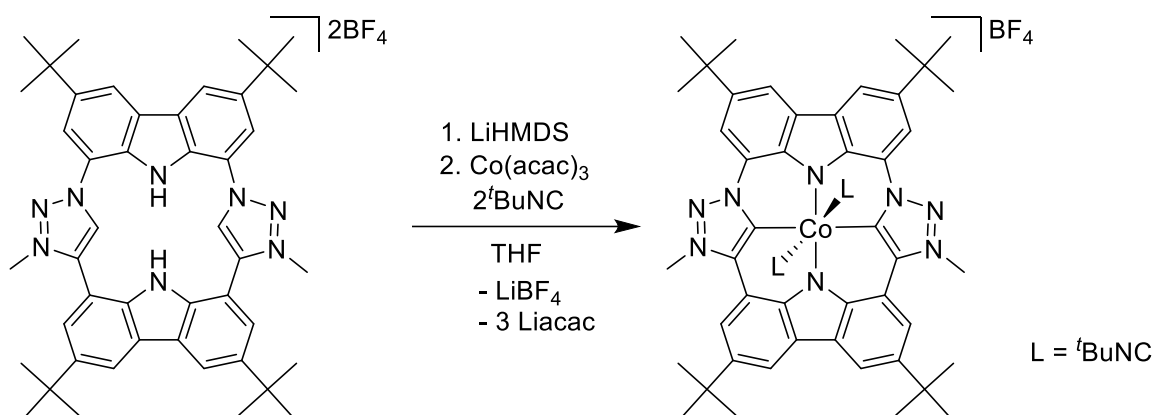
10 (45.0 mg, 50.4 μmol, 1 eq) wird mit LiHMDS (37.2 mg, 222 μmol, 4.4 eq) in 1.2 mL THF gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend werden Cobalt(III)-acetylacetonat (12.9 mg, 50.4 μmol, 1 eq) und 1-Methylimidazol (8.05 μL, 101 μmol, 2 eq) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wird über Nacht bei RT gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit THF (3 × 2 mL) gewaschen. Anschließend wird der Feststoff mit DCM (3 × 2 mL) extrahiert. Nach Einengen der DCM-Phase im Vakuum wird das Produkt als gelber Feststoff erhalten.

Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Überschichten einer DCM-Lösung mit Pentan erhalten.

¹H-NMR (DCM-d₂, 400.11 MHz): δ 8.63 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 2H, H-2/-7), 8.43 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 2H, H-14/-15), 8.38 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 2H, H-4/-5), 8.25 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 2H, H-12/-17), 6.07 (dd, ³J_{HH} = 1.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 2H, H-5''), 5.59 (dd, ³J_{HH} = 1.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 2H, H-2''), 5.06 (dd, ³J_{HH} = 1.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 2H, H-4''), 4.93 (s, 6H, H-51'/-52'), 2.99 (s, 6H, H-6''), 1.62 (s, 18H, H-21/-23), 1.61 (s, 18H, H-25/-27).

¹³C-NMR (DCM-d₂, 100.61 MHz): δ 162.4 (C5'/10'), 142.93 (C18a/11a), 141.5 (C4'/9'), 141.4 (C13/16), 140.1 (C3/6), 137.9 (C2''), 136.9 (C8a/1a), 129.8 (C4a/5a), 128.9 (C14a/15a), 128.7 (C4''), 122.0 (C1/8 oder C11/18), 121.7 (C5''), 118.8 (C14/15), 118.4 (C4/5), 118.2 (C12/17), 112.1 (C2/7), 111.3 (C1/8 oder C11/18), 42.1 (C51'/52'), 35.4 (C(CH₃)₃), 35.2 (C20/24 und C22/26), 34.9 (C6'), 32.3 (C21/23 und C25/27).

HR-ESI⁺ (MeCN): berechnet für C₅₄H₆₂CoN₁₂: 937.45469; gefunden: 937.45621.

Synthese von $[\text{Co}(\text{CTP})(t\text{-BuNC})_2]\text{BF}_4$ 23b

10 (35.6 mg, 39.9 μmol , 1 eq) wird mit LiHMDS (29.4 mg, 175 μmol , 4.4 eq) in 2.0 mL THF gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend werden Cobalt(III)-acetylacetonat (14.2 mg, 39.9 μmol , 1 eq) und *tert*-Butylisonitril (13.5 μl , 119 μmol , 2 eq) hinzugegeben und über Nacht bei RT gerührt. Nach Einengen der Lösung zur Trockene wird der Feststoff mit DCM (3 \times 2 mL) extrahiert, das Extrakt zur Trockene eingengt und der resultierende Rückstand mit Pentan gewaschen, wobei das Produkt als gelber Feststoff erhalten wird.

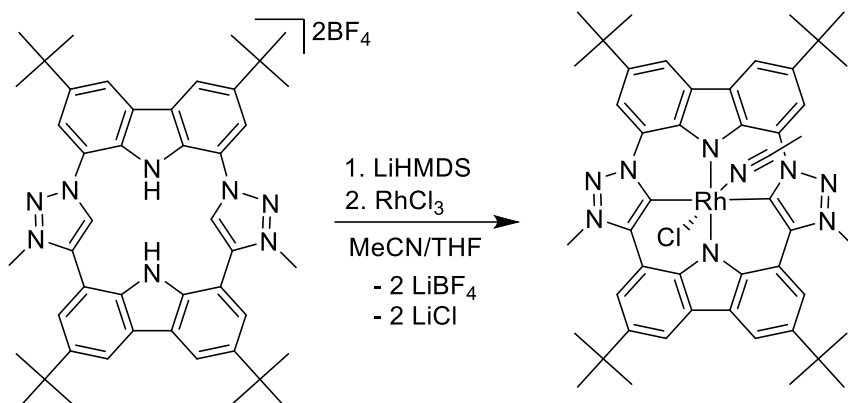
Ausbeute: (40.0 mg, 38.9 μmol , 97 %).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 400.11 MHz): δ 8.52 (br. s, 2H, Ar-H), 8.31 (br. s, 4H, Ar-H), 8.25 (br. s, 2H, Ar-H), 5.04 (br. s, 6H, H-51'), 1.57 (s, 18H, $t\text{Bu}$), 1.56 (s, 18H, $t\text{Bu}$), 0.65 (s, CN- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8 , 100.61 MHz): δ 143.3, 142.7, 141.1, 140.1, 136.9, 129.1, 121.6, 119.1 (C-ArH), 118.8 (C-ArH), 111.7, 110.7 (C-ArH), 60.3 (CN- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 42.3 (C51'/C52'), 35.5 (C20/24 oder C22/26), 35.3 (C20/24 oder C22/26), 32.2 (C21/23 und C25/27), 29.2 (CN- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Das Carben- und das CN- $t\text{Bu}$ -Signal wird aufgrund der Kopplung zu Cobalt ($S = 7/2$) nicht detektiert.

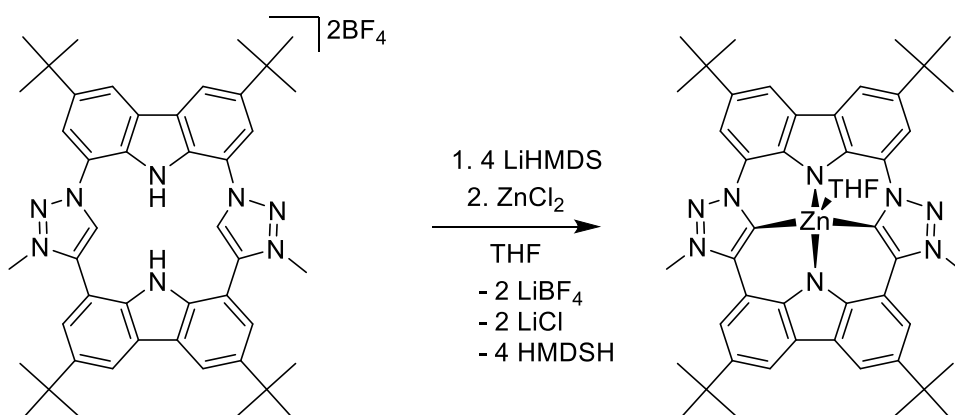
NMR-Synthese von [Rh(CTP)Cl(MeCN)] 24



Eine Suspension von **8** (8.9 mg, 10 μ mol, 1 eq) und LiHMDS (7.4 mg, 44 μ mol, 4.4 eq) in 0.5 mL THF-d₈ wurde für eine Stunde gerührt. Zu der nun gelben Lösung wird RhCl₃ (2.1 mg, 10 μ mol, 1 eq) mit 0.1 mL Acetonitril zugegeben. Anschließend wird über Nacht gerührt, wobei das Produkt als orange Kristalle ausfällt.

Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Kristallisation aus einer übersättigten THF-Lösung erhalten.

Synthese von [Zn(CTP)(THF)] 27



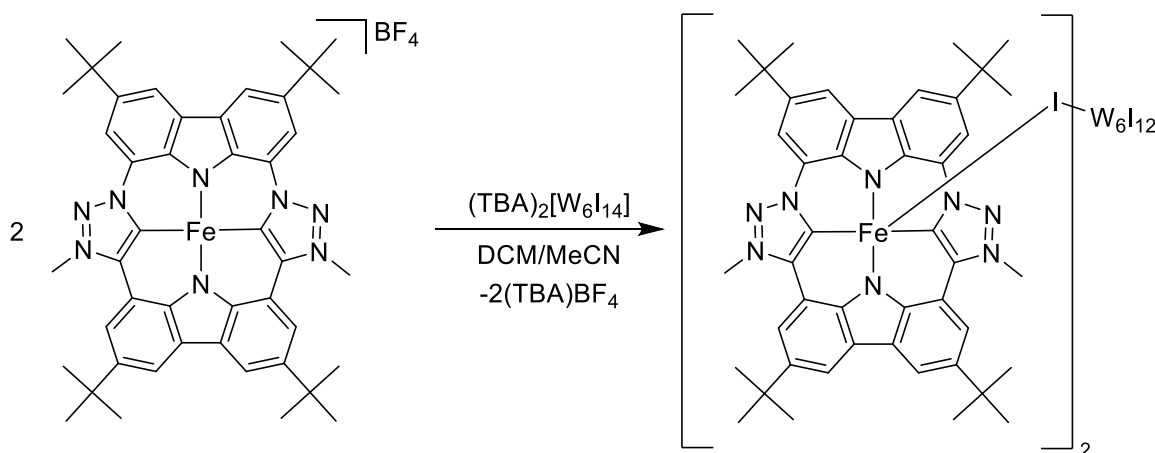
Eine Suspension von **10** (50 mg, 56 μ mol, 1 eq) und LiHMDS (41.2 mg, 246 μ mol, 4.4 eq) in 1.0 mL THF wurde für eine Stunde gerührt. Zu der entstandenen gelben Lösung wird ZnCl₂ (7.6 mg, 56 μ mol, 1 eq) zugegeben. Anschließend wird über Nacht gerührt. Nach Abfiltration des gelben Niederschlags und Waschen mit je 0.2 mL THF und Acetonitril und Trocknen im Vakuum wird das Produkt als gelber Feststoff erhalten (21 mg, 44 %).

Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Kristallisation aus einer übersättigten THF-Lösung erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , 400.11 MHz): δ 8.32 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, H-2/7 oder H-4/5), 8.31 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, H-14/15), 8.30 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, H-2/7 oder H-4/5), 7.99 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, H-12/17), 4.72 (s, 6H, Me), 1.59 (s, 18H, *t*-Bu), 1.57 (s, 18H, *t*-Bu).

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8 , 100.61 MHz): δ 171.3 (C5'/10'), 147.5, 147.0 (C4'/9'), 141.7 (C-Ar), 138.0 (C13/16 oder C3/6), 137.1 (C13/16 oder C3/6), 129.0, 127.5, 125.0, 120.0 (C12/17), 118.1, 118.1, 112.9, 112.7, 39.2 (Me), 35.4 (C20/24 oder C22/26), 35.3 (C20/24 oder C22/26), 32.6 (C21/23 und C25/27).

Synthese von $[(\text{Fe}(\text{CTP}))_2(\text{W}_6\text{I}_{14})]$ **30**

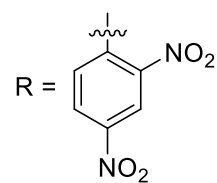
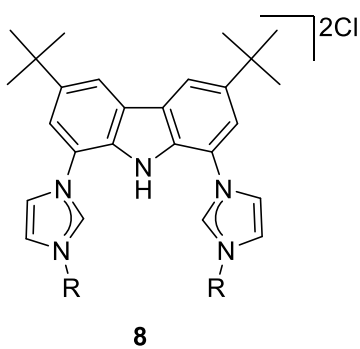
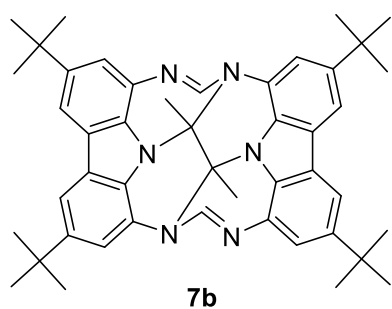
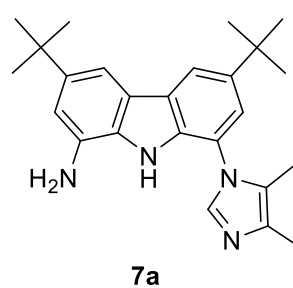
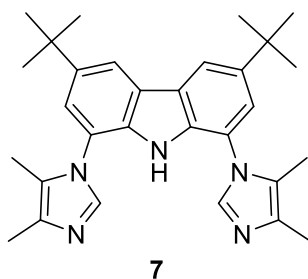
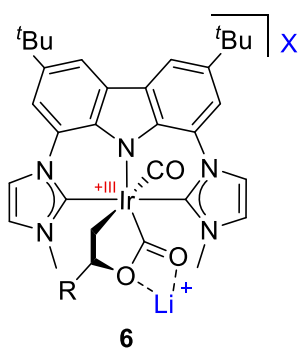
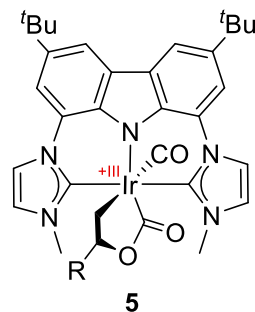
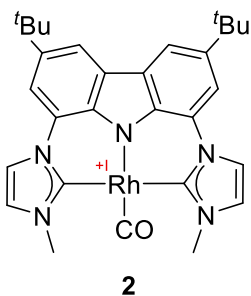
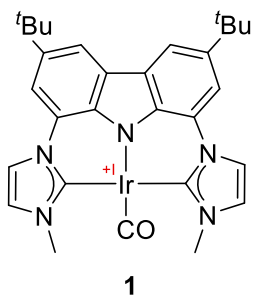


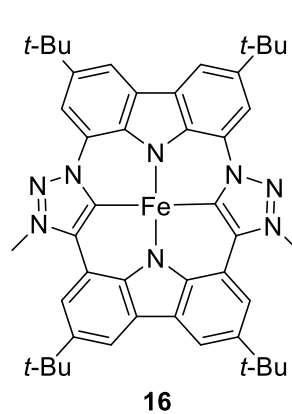
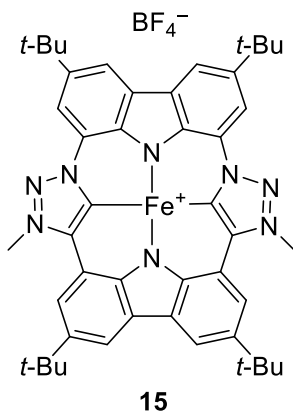
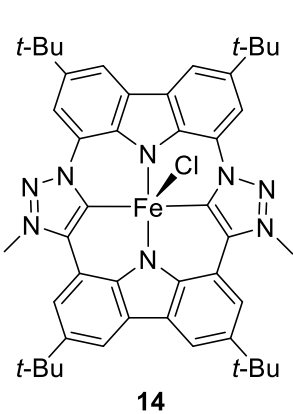
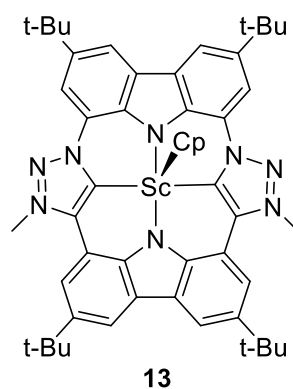
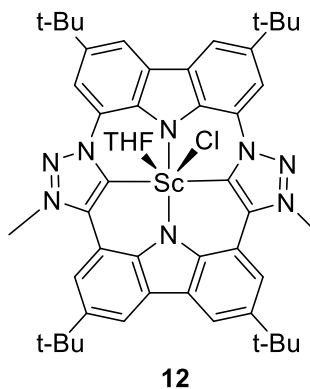
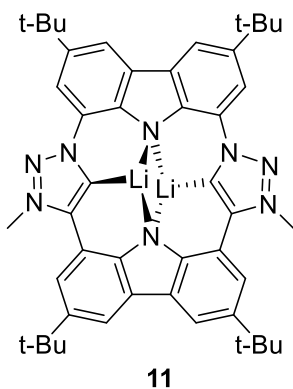
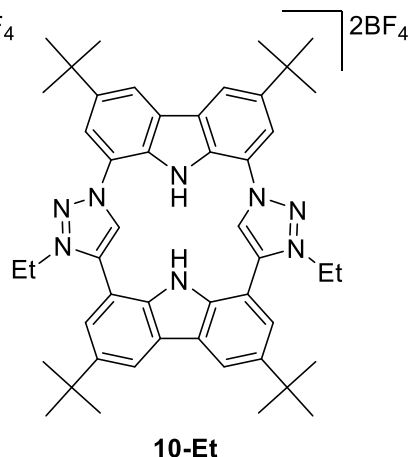
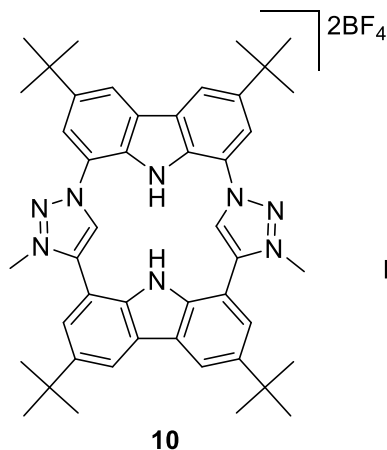
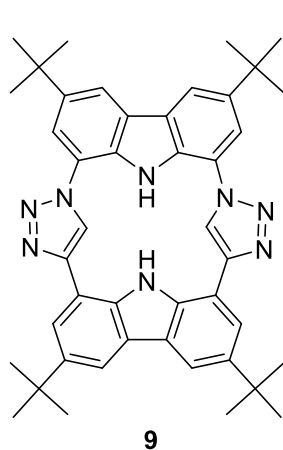
$(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ (5.8 mg, 1.7 μmol , 1 eq) wird in 0.5 mL MeCN gelöst und mit **15** (3.0 mg, 3.4 μmol , 2 eq), gelöst in 0.5 mL DCM, versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird die Lösung abdekantiert, der Feststoff dreimal mit je 0.5 mL DCM gewaschen. Nach dem Trocknen unter vermindertem Druck wird das Produkt als dunkelgrüner Feststoff quantitativ (7.6 mg) erhalten.

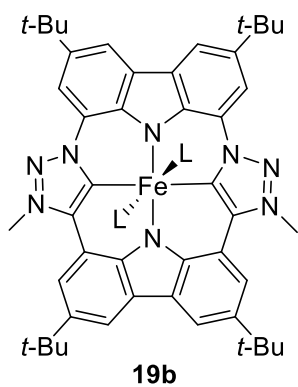
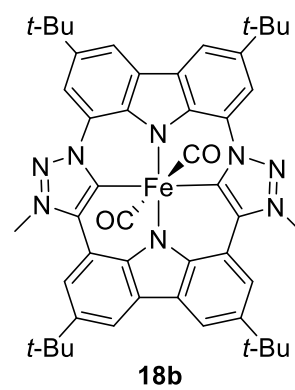
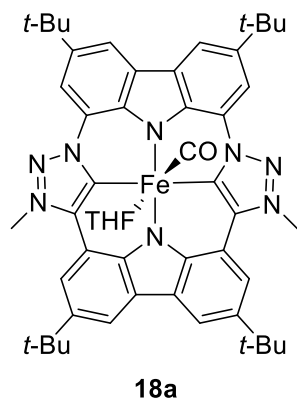
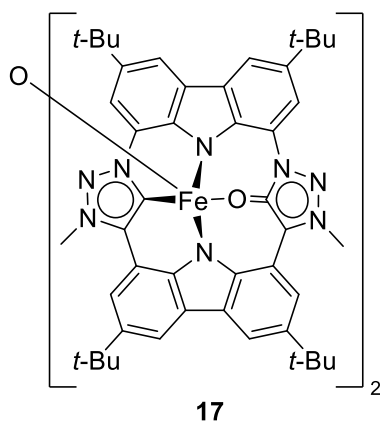
Kristalle zur Röntgenstrukturanalyse wurden durch Überschichten einer Lösung von **15** in DCM mit einer Lösung von $(\text{TBA})_2[\text{W}_6\text{I}_{14}]$ in Acetonitril erhalten.

UV/Vis (1,2-Dichlorbenzol): $\lambda = 399$ ($\epsilon = 4.0 \cdot 10^3 \text{ m}^2\text{mol}^{-1}$), 488 ($\epsilon = 1.2 \cdot 10^3 \text{ m}^2\text{mol}^{-1}$), 663 ($\epsilon = 1.1 \cdot 10^3 \text{ m}^2\text{mol}^{-1}$) nm.

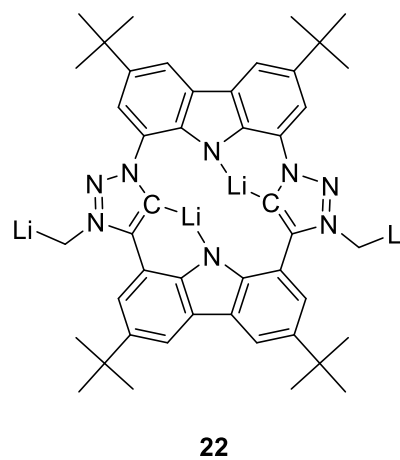
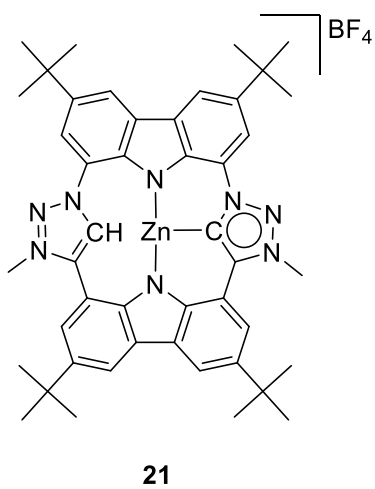
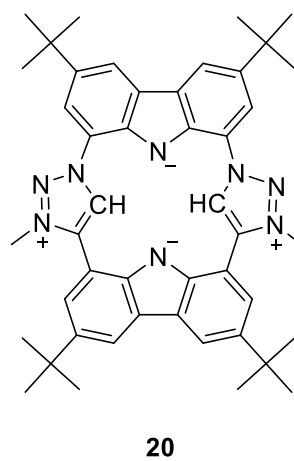
6. Molekülverzeichnis

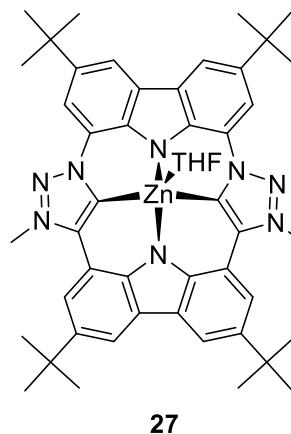
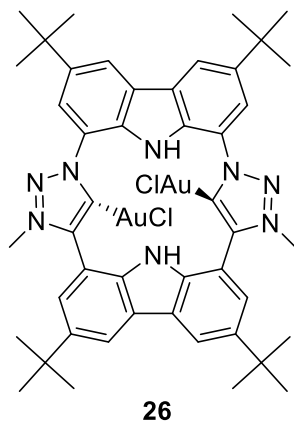
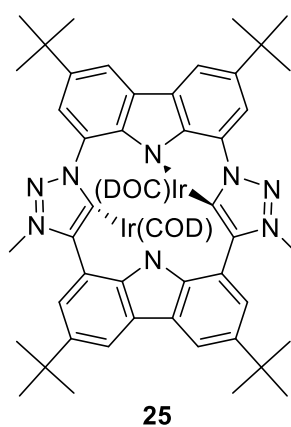
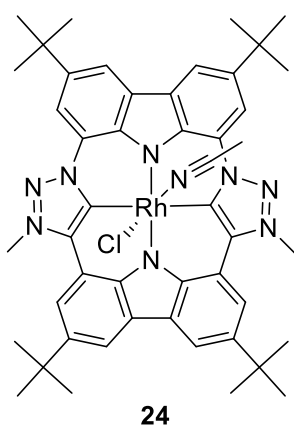
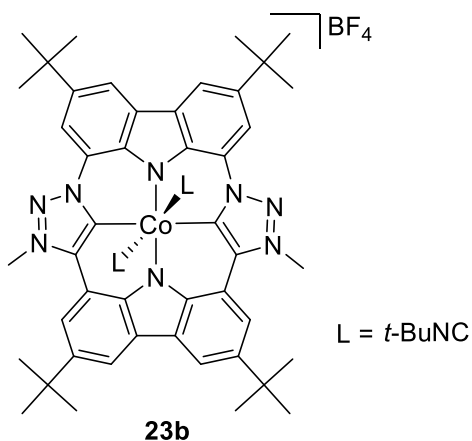
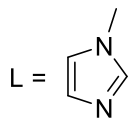
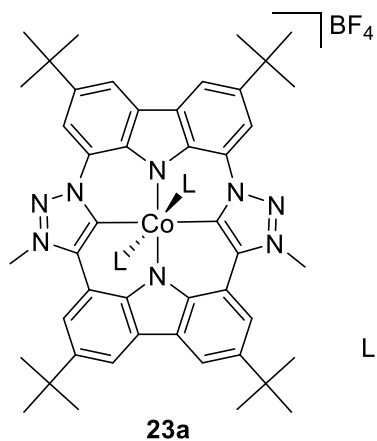


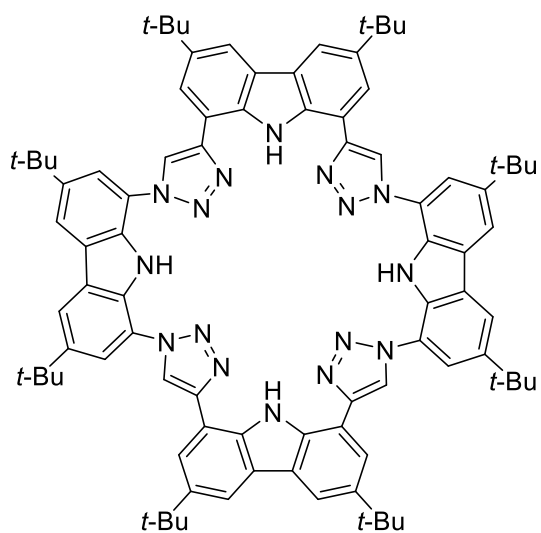




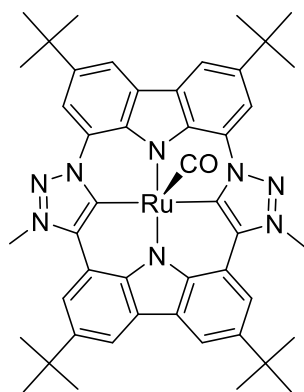
L = *t*-BuNC



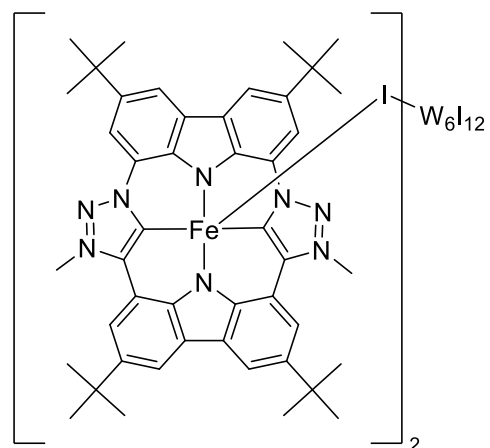




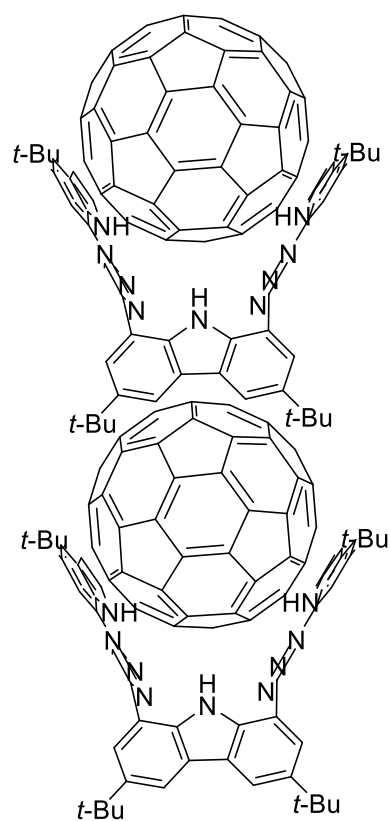
28



29



30



31

7. Literaturverzeichnis

- [1] R. H. Crabtree, *The organometallic chemistry of the transition metals*, Wiley, Hoboken, NJ, USA, **2019**.
- [2] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645.
- [3] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J Am Chem Soc* **1991**, *113*, 361–363.
- [4] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496.
- [5] M. Jalal, B. Hammouti, R. Touzani, A. Aouniti, I. Ozdemir, *Mater Today Proc* **2020**, *31*, S122-S129.
- [6] G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem Rev* **2010**, *110*, 1746–1787.
- [7] a) D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, *251*, 610–641; b) M. A. Lawrence, K.-A. Green, P. N. Nelson, S. C. Lorraine, *Polyhedron* **2018**, *143*, 11–27.
- [8] E. Peris, R. H. Crabtree, *Chem Soc Rev* **2018**, *47*, 1959–1968.
- [9] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020–1024.
- [10] a) S. Gründemann, M. Albrecht, J. A. Loch, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2001**, *20*, 5485–5488; b) E. Peris, J. Mata, J. A. Loch, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 201–202.
- [11] R. E. Douthwaite, J. Houghton, B. M. Kariuki, *Chem Commun (Camb)* **2004**, 698–699.
- [12] M. Moser, B. Wucher, D. Kunz, F. Rominger, *Organometallics* **2007**, *26*, 1024–1030.
- [13] A. Seyboldt, B. Wucher, M. Alles, F. Rominger, C. Maichle-Mössmer, D. Kunz, *J Organomet Chem* **2015**, *775*, 202–208.
- [14] J. J. Spivey, G. W. Roberts (Hrsg.) *Catalysis*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2007**.
- [15] a) *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley, Chichester, **2010**; b) C. Le Berre, P. Serp, P. Kalck, G. P. Torrence in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley, Chichester, **2010**, S. 1–34.
- [16] a) H. Alper, D. Des Roches, *Tetrahedron Lett* **1977**, *18*, 4155–4158; b) J. M. Concellón, E. Bardales, *Org Lett* **2002**, *4*, 189–191; c) A. Dauth, J. A. Love, *Chem Rev* **2011**, *111*, 2010–2047; d) P. Dowd, K. Kang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 384; e) K. A. Joergensen, B. Schioett, *Chem Rev* **1990**, *90*, 1483–1506; f) M. Mahesh, J. A. Murphy, H. P. Wessel, *J Org Chem* **2005**, *70*, 4118–4123; g) B. Xiao, Z. Niu, Y.-G. Wang, W.

- Jia, J. Shang, L. Zhang, D. Wang, Y. Fu, J. Zeng, W. He et al., *J Am Chem Soc* **2015**, *137*, 3791–3794.
- [17] G. Wittig, W. Haag, *Ber* **1955**, *88*, 1654–1666.
- [18] a) E. Vedejs, P. L. Fuchs, *J Am Chem Soc* **1971**, *93*, 4070–4072; b) E. Vedejs, P. L. Fuchs, *J Am Chem Soc* **1973**, *95*, 822–825.
- [19] a) K. P. Gable, E. C. Brown, *J Am Chem Soc* **2003**, *125*, 11018–11026; b) K. P. Gable, E. C. Brown, *Synlett* **2003**, 2243–2245; c) T. Nakagiri, M. Murai, K. Takai, *Org Lett* **2015**, *17*, 3346–3349; d) S. Asako, T. Sakae, M. Murai, K. Takai, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3966–3970.
- [20] J. E. Ziegler, M. J. Zdilla, A. J. Evans, M. M. Abu-Omar, *Inorg Chem* **2009**, *48*, 9998–10000.
- [21] T. Mitsudome, A. Noujima, Y. Mikami, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11818–11821.
- [22] E. Jürgens, *Ph.D. thesis*, Eberhard Karls Universität Tübingen, Tübingen, **2016**.
- [23] T. Maulbetsch, *Masterarbeit*, Eberhard Karls Universität Tübingen, Tübingen, **2018**.
- [24] E. Jürgens, B. Wucher, F. Rominger, K. W. Törnroos, D. Kunz, *Chem Commun (Camb)* **2015**, *51*, 1897–1900.
- [25] Y. Tian, E. Jürgens, D. Kunz, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11340–11343.
- [26] Y. Tian, E. Jürgens, K. Mill, R. Jordan, T. Maulbetsch, D. Kunz, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 4028–4035.
- [27] A. R. Battersby, *Nat Prod Rep* **2000**, *17*, 507–526.
- [28] a) C. M. B. Carvalho, T. J. Brocksom, K. T. de Oliveira, *Chem Soc Rev* **2013**, *42*, 3302–3317; b) S. Hiroto, Y. Miyake, H. Shinokubo, *Chem Rev* **2017**, *117*, 2910–3043.
- [29] G. Calogero, G. Di Marco, S. Caramori, S. Cazzanti, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, *Energy Environ Sci* **2009**, *2*, 1162.
- [30] a) B. Meunier, *Chem Rev* **1992**, *92*, 1411–1456; b) C.-M. Che, J.-S. Huang, *Chem. Commun.* **2009**, 3996–4015; c) T. Chatterjee, V. S. Shetti, R. Sharma, M. Ravikanth, *Chem Rev* **2017**, *117*, 3254–3328.
- [31] Y. Ding, W.-H. Zhu, Y. Xie, *Chem Rev* **2017**, *117*, 2203–2256.
- [32] a) G. Calogero, A. Bartolotta, G. Di Marco, A. Di Carlo, F. Bonaccorso, *Chem Soc Rev* **2015**, *44*, 3244–3294; b) A. Kay, M. Graetzel, *J Phys Chem* **1993**, *97*, 6272–6277.
- [33] a) J. Mack, *Chem Rev* **2017**, *117*, 3444–3478; b) T. Tanaka, A. Osuka, *Chem Rev* **2017**, *117*, 2584–2640; c) T. Sarma, P. K. Panda, *Chem Rev* **2017**, *117*, 2785–2838; d) T. D. Lash, *Chem Rev* **2017**, *117*, 2313–2446.

- [34] a) H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J Am Chem Soc* **1994**, *116*, 767–768; b) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, T. Glowiak, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 779–781.
- [35] R. S. Simons, J. C. Garrison, W. G. Kofron, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Tetrahedron Lett* **2002**, *43*, 3423–3425.
- [36] J. C. Garrison, W. G. Kofron, R. S. Simons, C. A. Tessier, W. J. Youngs, US2004097723A1, **2001**.
- [37] a) I. Klawitter, M. R. Anneser, S. Dechert, S. Meyer, S. Demeshko, S. Haslinger, A. Pöthig, F. E. Kühn, F. Meyer, *Organometallics* **2015**, *34*, 2819–2825; b) D. T. Weiss, M. R. Anneser, S. Haslinger, A. Pöthig, M. Cokoja, J.-M. Basset, F. E. Kühn, *Organometallics* **2015**, *34*, 5155–5166.
- [38] M. R. Anneser, G. R. Elpitiya, X. B. Powers, D. M. Jenkins, *Organometallics* **2019**, *38*, 981–987.
- [39] A. A. Massie, C. Schremmer, I. Rüter, S. Dechert, I. Siewert, F. Meyer, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 3257–3267.
- [40] E. Jürgens, B. Wucher, F. Rominger, K. W. Törnroos, D. Kunz, *Chem Commun (Camb)* **2015**, *51*, 1897–1900.
- [41] a) J. Wu, P. R. Sharp, *Organometallics* **2008**, *27*, 4810–4816; b) K. A. Bernard, J. D. Atwood, *Organometallics* **1989**, *8*, 795–800.
- [42] a) M. Karplus, *J Am Chem Soc* **1963**, *85*, 2870–2871; b) K. L. Williamson, *J Am Chem Soc* **1963**, *85*, 516–519.
- [43] D. Milstein, J. C. Calabrese, *J Am Chem Soc* **1982**, *104*, 3773–3774.
- [44] T. Maulbetsch, E. Jürgens, D. Kunz, *Chemistry* **2020**, *26*, 10634–10640.
- [45] J. R. Lamb, A. K. Hubbell, S. N. MacMillan, G. W. Coates, *J Am Chem Soc* **2020**, *142*, 8029–8035.
- [46] M. Moser, B. Wucher, D. Kunz, F. Rominger, *Organometallics* **2007**, *26*, 1024–1030.
- [47] E. Jürgens, K. N. Buys, A.-T. Schmidt, S. K. Furfari, M. L. Cole, M. Moser, F. Rominger, D. Kunz, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 9160–9169.
- [48] S. Evjen, A. Fiksdahl, *Synth Commun* **2017**, *47*, 1392–1399.
- [49] A. Fürstner, M. Alcarazo, V. César, C. W. Lehmann, *Chem Commun (Camb)* **2006**, 2176–2178.
- [50] S. Zhao, X. Xu, L. Zheng, H. Liu, *Ultrason Sonochem* **2010**, *17*, 685–689.

- [51] a) Z.-Q. Zhu, S. Xiang, Q.-Y. Chen, C. Chen, Z. Zeng, Y.-P. Cui, J.-C. Xiao, *Chem Commun (Camb)* **2008**, 5016–5018; b) T. Sato, Y. Hirose, D. Yoshioka, S. Oi, *Organometallics* **2012**, *31*, 6995–7003.
- [52] J. C. Pastre, C. R. D. Correia, Y. Génisson, *Green Chem.* **2008**, *10*, 885.
- [53] a) M. Moser, *Ph.D. thesis*, Ruprecht-Karl-Universität Heidelberg, Heidelberg, **2007**; b) K. Lin, L.-E. Chile, S. C. Zhen, P. D. Boyd, D. C. Ware, P. J. Brothers, *Inorg Chim Acta* **2014**, *422*, 95–101.
- [54] T. Hafner, *PhD thesis*, Ruprecht-Karl-Universität Heidelberg, Heidelberg, **2009**.
- [55] J. Bouffard, B. K. Keitz, R. Tonner, V. Lavallo, G. Guisado-Barrios, G. Frenking, R. H. Grubbs, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, *30*, 2617–2627.
- [56] G. Guisado-Barrios, J. Bouffard, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4759–4762.
- [57] D. I. Bezuidenhout, G. Kleinhans, G. Guisado-Barrios, D. C. Liles, G. Ung, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2431–2433.
- [58] D. Zornik, R. M. Meudtner, T. El Malah, C. M. Thiele, S. Hecht, *Chemistry* **2011**, *17*, 1473–1484.
- [59] G. Sanchez, A. Espinosa, D. Curiel, A. Tarraga, P. Molina, *J Org Chem* **2013**, *78*, 9725–9737.
- [60] A. Rützel, V. Yrjänä, S. A. Kadam, I. Saar, M. Ilisson, A. Darnell, K. Haav, T. Haljasorg, L. Toom, J. Bobacka et al., *Beilstein J Org Chem* **2020**, *16*, 1901–1914.
- [61] L. Arnold, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, **2012**.
- [62] C. Maeda, M. Masuda, N. Yoshioka, *Org Lett* **2013**, *15*, 3566–3569.
- [63] C. Maeda, M. Masuda, N. Yoshioka, *Org Biomol Chem* **2014**, *12*, 2656–2662.
- [64] L. Arnold, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem Commun (Camb)* **2012**, *48*, 9640–9642.
- [65] C. Maeda, T. Yoneda, N. Aratani, M.-C. Yoon, J. M. Lim, D. Kim, N. Yoshioka, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5809–5812.
- [66] C. Maeda, K. Kurihara, M. Masuda, N. Yoshioka, *Org Biomol Chem* **2015**, *13*, 11286–11291.
- [67] C. Azarias, D. Jacquemin, *J Phys Chem A* **2016**, *120*, 2824–2831.
- [68] K. S. Flaig, B. Raible, V. Mormul, N. Denninger, C. Maichle-Mössmer, D. Kunz, *Organometallics* **2018**, *37*, 1291–1303.
- [69] D. Y. Dawson, J. Arnold, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1997**, *1*, 121–124.
- [70] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr., Sect B: Struct Sci* **2016**, *72*, 171–179.

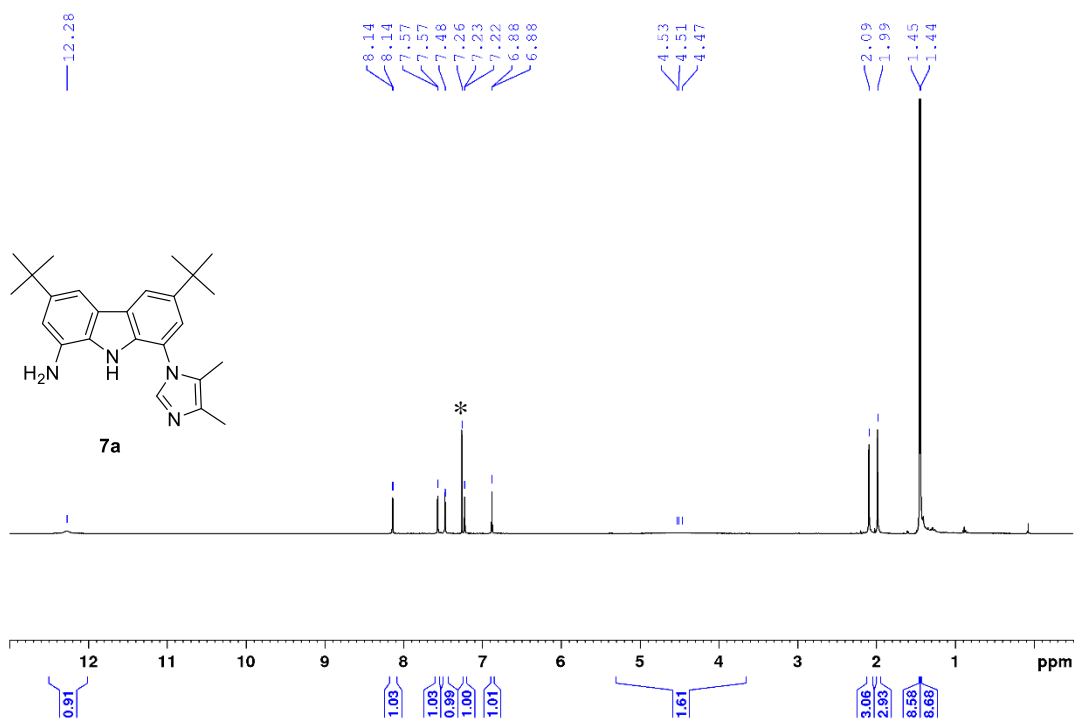
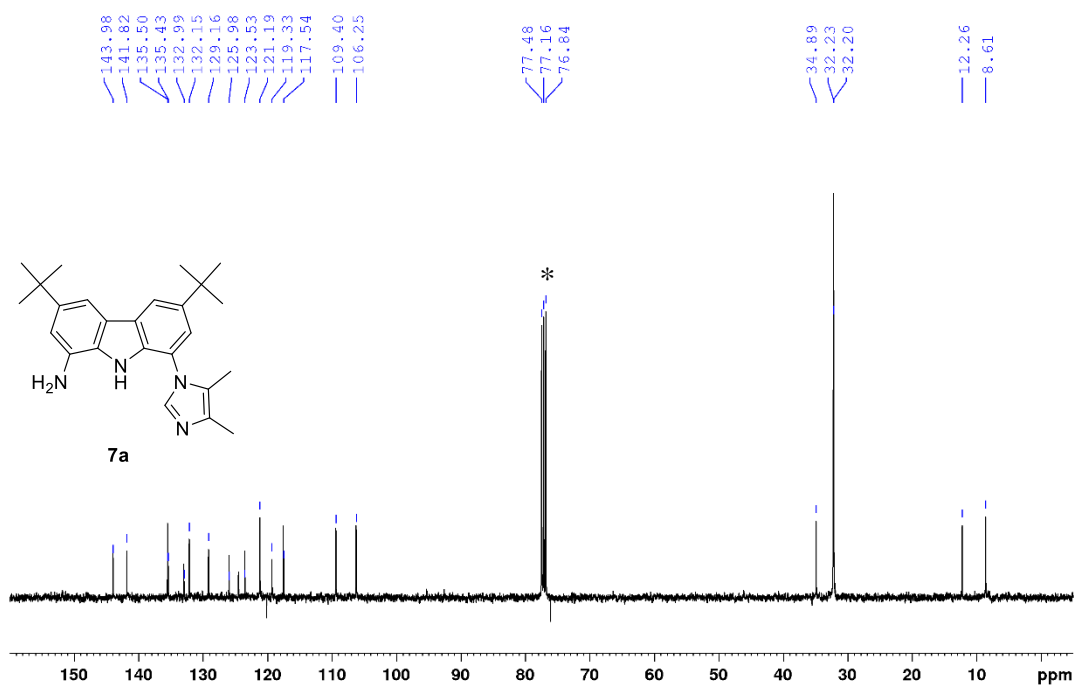
- [71] A. S. de Sousa, M. A. Fernandes, W. Nxumalo, J. L. Balderson, T. Jeftič, I. Cukrowski, H. M. Marques, *J Mol Struct* **2008**, 872, 47–55.
- [72] M. G. Sewchok, R. C. Haushalter, J. S. Merola, *Inorg Chim Acta* **1988**, 144, 47–51.
- [73] a) J. Arnold, C. G. Hoffman, *J Am Chem Soc* **1990**, 112, 8620–8621; b) J. Arnold, C. G. Hoffman, D. Y. Dawson, F. J. Hollander, *Organometallics* **1993**, 12, 3645–3654.
- [74] a) P. Bougeard, M. Mancini, B. G. Sayer, M. J. McGlinchey, *Inorg Chem* **1985**, 24, 93–95; b) M. Mancini, P. Bougeard, R. C. Burns, M. Mlekuz, B. G. Sayer, J. I. A. Thompson, M. J. McGlinchey, *Inorg Chem* **1984**, 23, 1072–1078.
- [75] T. Maulbetsch, D. Kunz, *Angew Chem Int Ed Engl* **2021**, 60, 2007–2012.
- [76] a) E. Anxolabéhère-Mallart, J. Bonin, C. Fave, M. Robert, *Dalton Trans* **2019**, 48, 5869–5878; b) I. Ivanović-Burmazović, R. van Eldik, *Dalton Trans* **2008**, 5259–5275; c) H.-X. Wang, L. Wu, B. Zheng, L. Du, W.-P. To, C.-H. Ko, D. L. Phillips, C.-M. Che, *Angew Chem Int Ed Engl* **2021**, 60, 4796–4803; d) Y.-W. Lin, J. Wang, *J Inorg Biochem* **2013**, 129, 162–171; e) J. P. Collman, J. I. Brauman, B. L. Iverson, J. L. Sessler, R. M. Morris, Q. H. Gibson, *J Am Chem Soc* **1983**, 105, 3052–3064; f) R. A. Ghiladi, R. M. Kretzer, I. Guzei, A. L. Rheingold, Y. M. Neuhold, K. R. Hatwell, A. D. Zuberbühler, K. D. Karlin, *Inorg Chem* **2001**, 40, 5754–5767.
- [77] W. R. Scheidt, K. J. Haller, M. Fons, T. Mashiko, C. A. Reed, *Biochemistry* **1981**, 20, 3653–3657.
- [78] a) W. S. Caughey, H. Eberspaecher, W. H. Fuchsman, S. McCoy, J. O. Alben, *Ann N Y Acad Sci* **1969**, 153, 722–737; b) Christopher A. Hunter/Jeremy K. M. Sanders; c) C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 651–669; d) M. Li, T. J. Neal, N. Ehlinger, C. E. Schulz, W. R. Scheidt, *J Porphy Phthalocyanines* **2010**, 14, 115–122.
- [79] T. Ueda, H. Kitagishi, K. Kano, *Inorg Chem* **2014**, 53, 543–551.
- [80] a) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003; b) S. K. Sur, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1989**, 82, 169–173.
- [81] H. Masuda, T. Taga, K. Osaki, H. Sugimoto, Z. Yoshida, H. Ogoshi, *Bull Chem Soc Jpn* **1982**, 55, 3891–3895.
- [82] L. A. Yatsunyk, A. Dawson, M. D. Carducci, G. S. Nichol, F. A. Walker, *Inorg Chem* **2006**, 45, 5417–5428.
- [83] a) H. Kobayashi, Y. Yanagawa, *Bull Chem Soc Jpn* **1972**, 45, 450–456; b) J. T. Sage, D. Morikis, P. M. Champion, *Biochemistry* **1991**, 30, 1227–1237; c) F. Paulat, N. Lehnert, *Inorg Chem* **2008**, 47, 4963–4976.

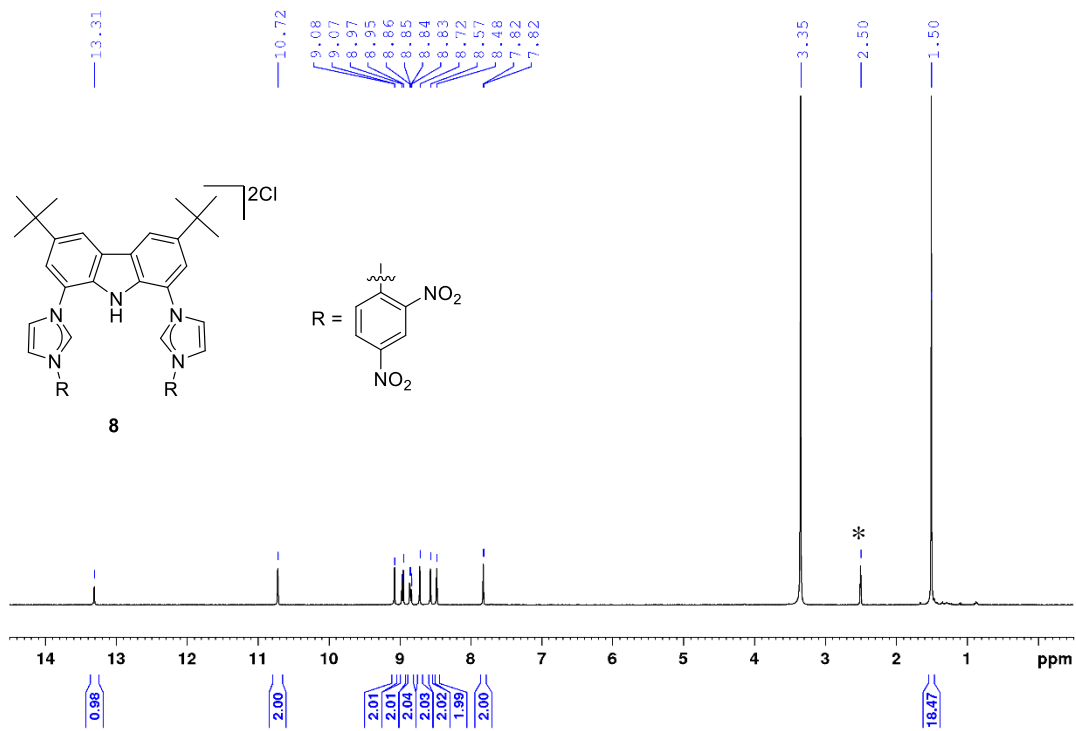
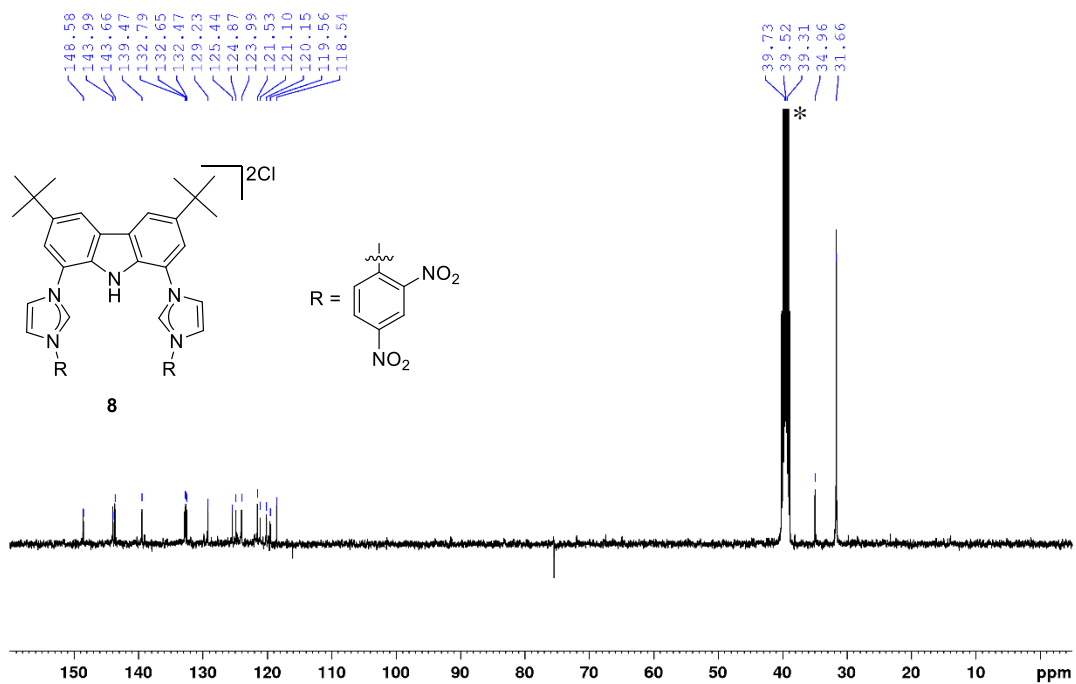
- [84] S. H. Strauss, M. E. Silver, K. M. Long, R. G. Thompson, R. A. Hudgens, K. Spartalian, J. A. Ibers, *J Am Chem Soc* **1985**, *107*, 4207–4215.
- [85] A. Petronilho, H. Müller-Bunz, M. Albrecht, *Chem Commun (Camb)* **2012**, *48*, 6499–6501.
- [86] C.-H. Hung, W.-C. Chen, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Chem Commun (Camb)* **2002**, 1516–1517.
- [87] K. Rachlewicz, S.-L. Wang, J.-L. Ko, C.-H. Hung, L. Latos-Grazyński, *J Am Chem Soc* **2004**, *126*, 4420–4431.
- [88] C. Johnson, M. Albrecht, *Organometallics* **2017**, *36*, 2902–2913.
- [89] N. J. Silvernail, A. Roth, C. E. Schulz, B. C. Noll, W. R. Scheidt, *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 14422–14433.
- [90] N. J. Silvernail, B. C. Noll, C. E. Schulz, W. R. Scheidt, *Inorg Chem* **2006**, *45*, 7050–7052.
- [91] D. W. Thompson, R. M. Kretzer, E. L. Lebeau, D. V. Scaltrito, R. A. Ghiladi, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, K. D. Karlin, G. J. Meyer, *Inorg Chem* **2003**, *42*, 5211–5218.
- [92] M. R. Anneser, S. Haslinger, A. Pöthig, M. Cokoja, J.-M. Basset, F. E. Kühn, *Inorg Chem* **2015**, *54*, 3797–3804.
- [93] D. Lexa, J. M. Saveant, J. Zickler, *J Am Chem Soc* **1977**, *99*, 2786–2790.
- [94] J. Olguín, H. Müller-Bunz, M. Albrecht, *Chem Commun (Camb)* **2014**, *50*, 3488–3490.
- [95] M. Toganoh, J. Konagawa, H. Furuta, *Inorg Chem* **2006**, *45*, 3852–3854.
- [96] a) K. Heinze, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 16342–16350; b) S. Preiß, A. Pöpcke, L. Burkhardt, L. Großmann, S. Lochbrunner, M. Bauer, T. Opatz, K. Heinze, *Chemistry* **2019**, *25*, 5940–5949; c) S. Preiß, J. Melomedov, A. Wünsche von Leupoldt, K. Heinze, *Chem Sci* **2016**, *7*, 596–610.
- [97] D. V. Partyka, T. J. Robilotto, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *PNAS* **2008**, *105*, 14293–14297.
- [98] a) M. P. Byrn, C. J. Curtis, Y. Hsiou, S. I. Khan, P. A. Sawin, S. K. Tendick, A. Terzis, C. E. Strouse, *J Am Chem Soc* **1993**, *115*, 9480–9497; b) C. K. Schauer, O. P. Anderson, S. S. Eaton, G. R. Eaton, *Inorg Chem* **1985**, *24*, 4082–4086; c) R. Soman, S. Sujatha, C. Arunkumar, *J Fluorine Chem* **2014**, *163*, 16–22; d) Y. Terazono, B. O. Patrick, D. H. Dolphin, *Inorg Chem* **2002**, *41*, 6703–6710.
- [99] a) A.-D. Fuhrmann, A. Seyboldt, D. Enseling, T. Jüstel, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1451–1455; b) L. Riehl, A. Seyboldt, M. Ströbele, D. Enseling, T. Jüstel, M. Westberg, P. R. Ogilby, H.-J. Meyer, *Dalton Trans* **2016**, *45*, 15500–15506;

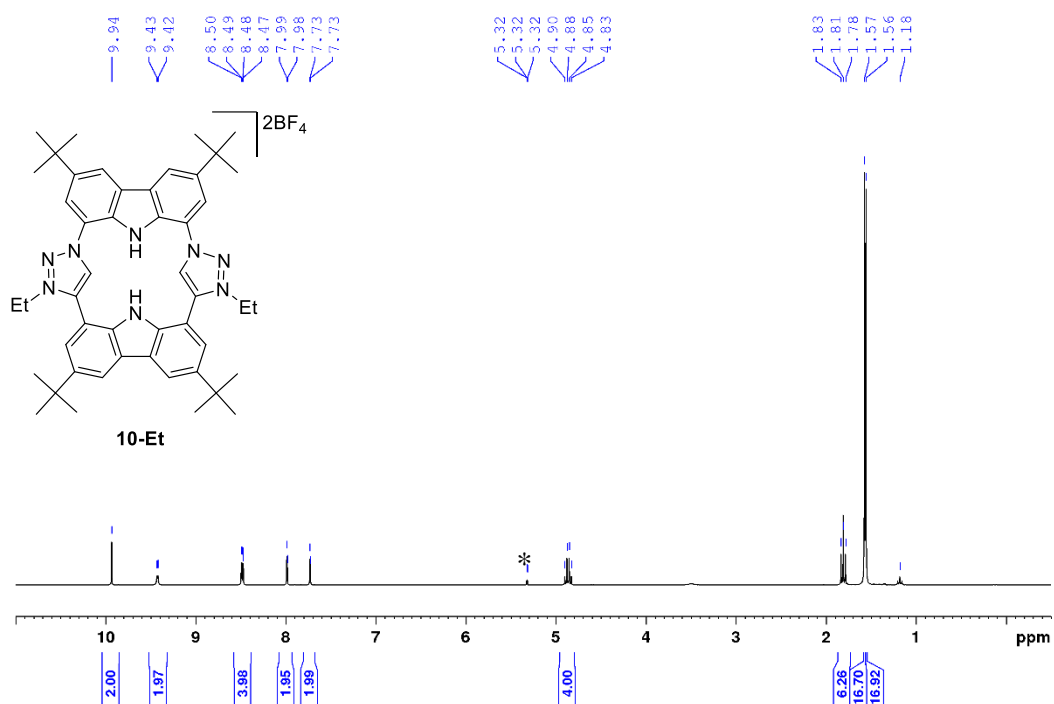
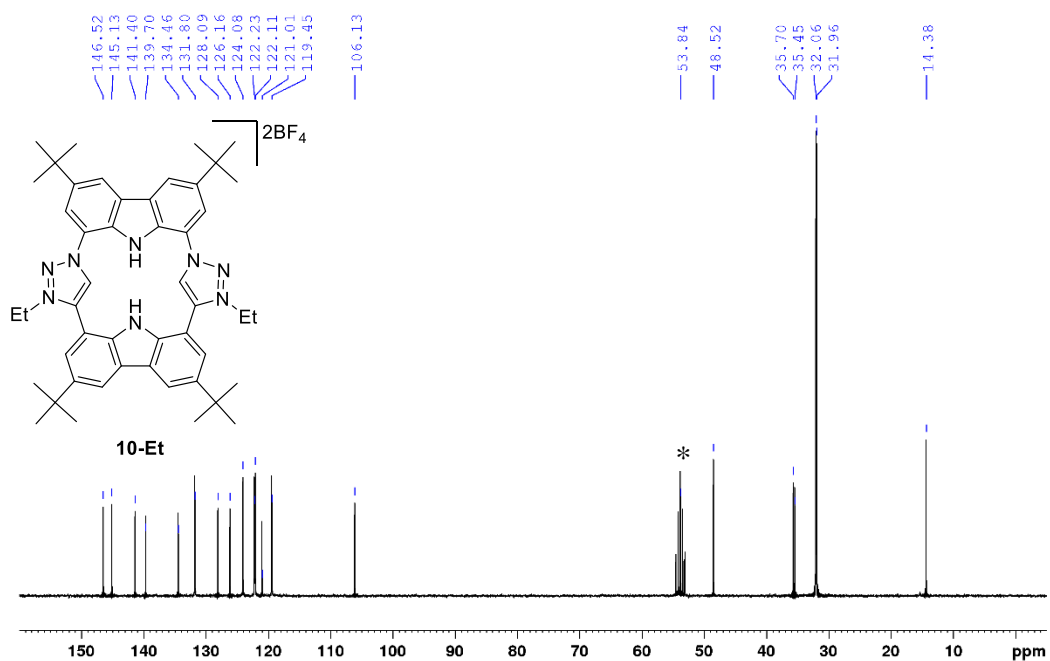
- c) A. Seyboldt, D. Enseling, T. Jüstel, M. Ivanović, H. Peisert, T. Chassé, H.-J. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017, 5387–5394.
- [100] a) K. Hatano/W. Robert Scheidt; b) Y. Ohgo, S. Neya, M. Takahashi, M. Takeda, N. Funasaki, M. Nakamura, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 526–527.
- [101] Y. Molard, G. Taupier, S. Paofai, S. Cordier, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 4003–4006.
- [102] M. Luciano, C. Brückner, *Molecules* **2017**, 22.
- [103] a) B. M. Chen, A. Tulinsky, *J Am Chem Soc* **1972**, 94, 4144–4151; b) R. G. Little, J. A. Ibers, *J Am Chem Soc* **1975**, 97, 5363–5369.
- [104] O. A. Dyachenko, A. Graja, *Fullerene Sci Technol* **1999**, 7, 317–385.
- [105] a) S. Ferrero, H. Barbero, D. Miguel, R. García-Rodríguez, C. M. Álvarez, *J Org Chem* **2020**, 85, 4918–4926; b) S. Ferrero, H. Barbero, D. Miguel, R. García-Rodríguez, C. M. Álvarez, *RSC Adv.* **2020**, 10, 36164–36173.
- [106] R. Inoue, M. Hasegawa, T. Nishinaga, K. Yoza, Y. Mazaki, *Angew Chem Int Ed Engl* **2015**, 54, 2734–2738.
- [107] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans* **2008**, 2832–2838.

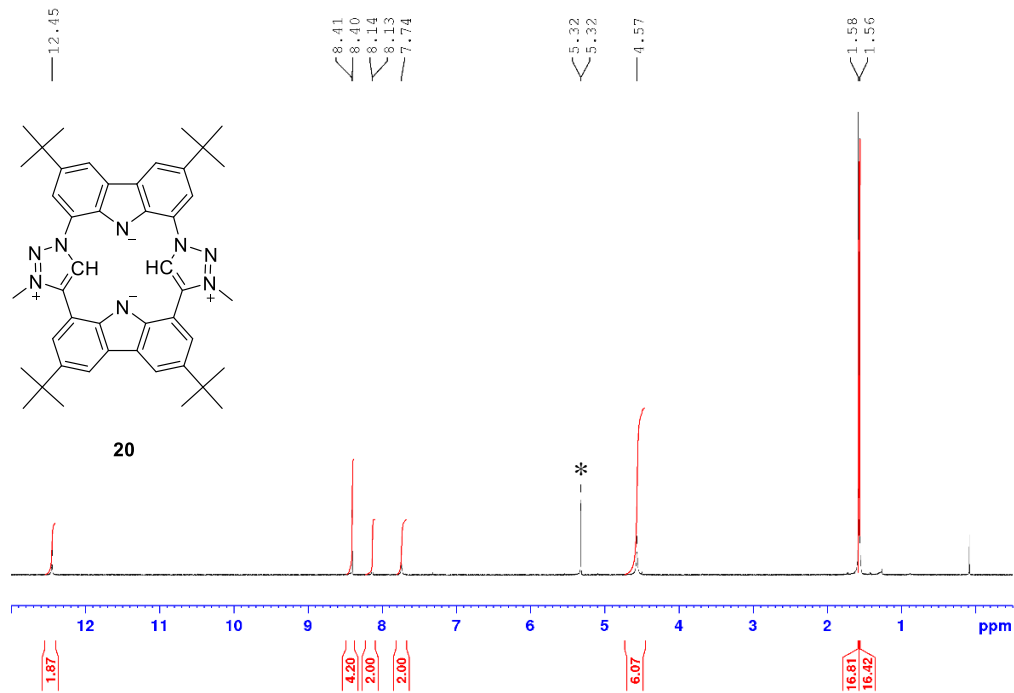
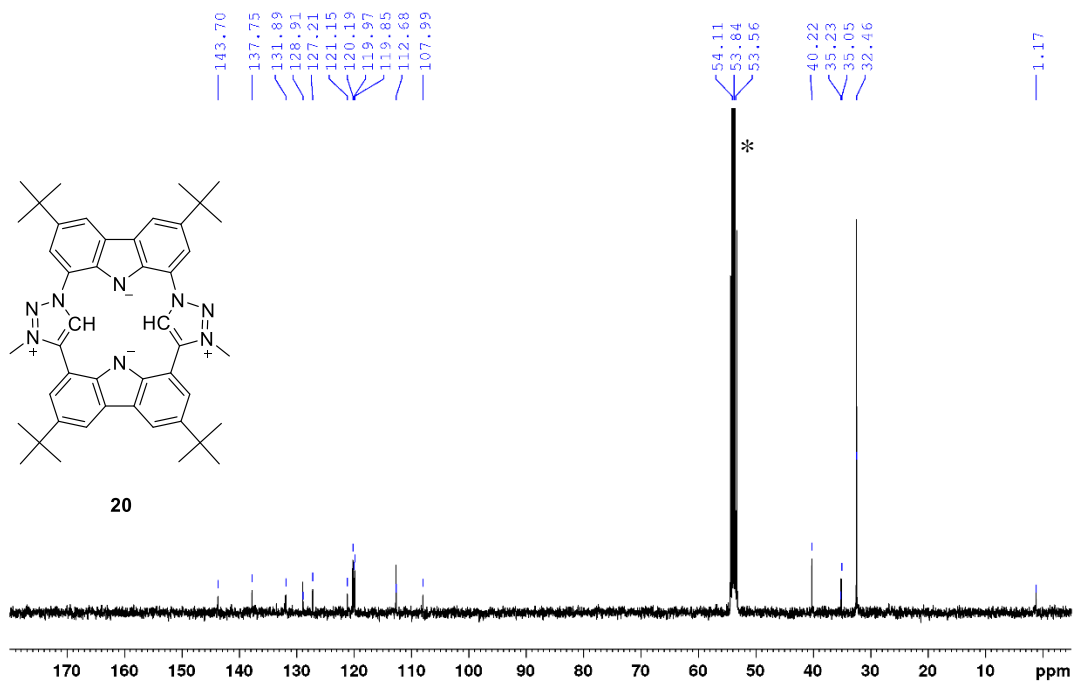
8. Anhang

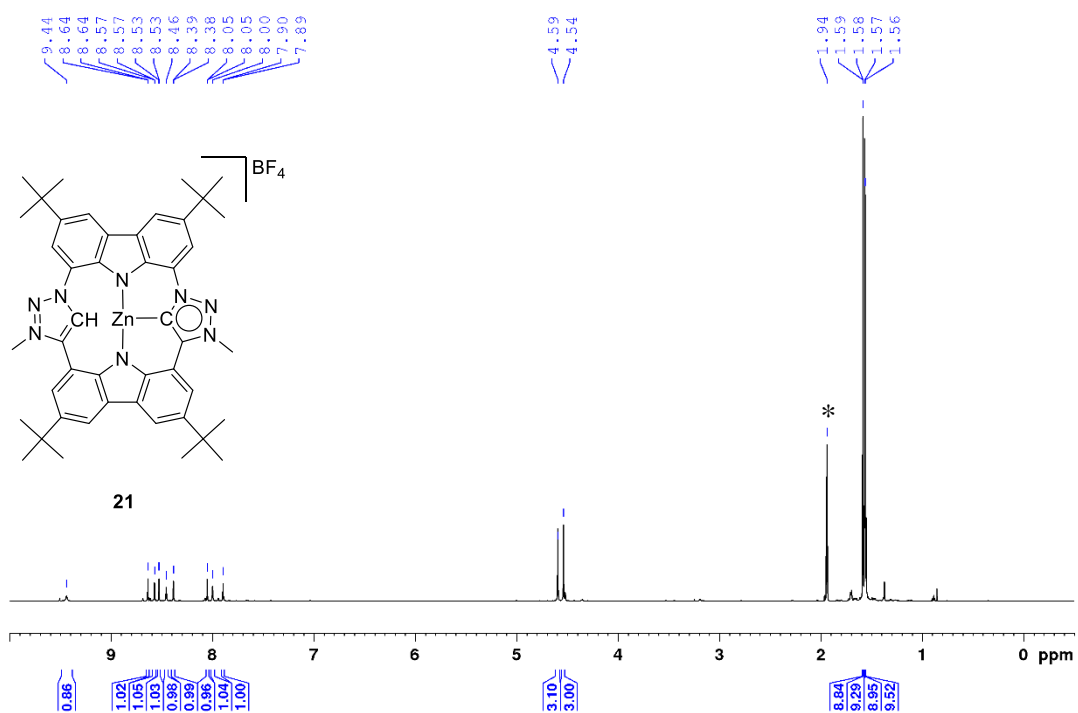
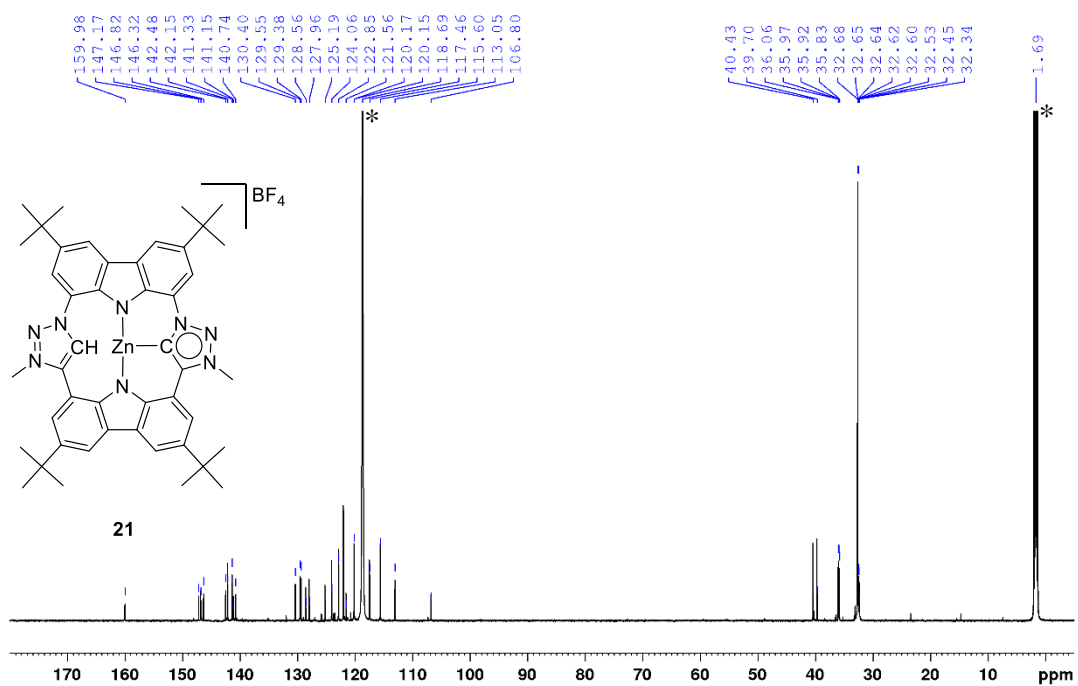
NMR Spektren

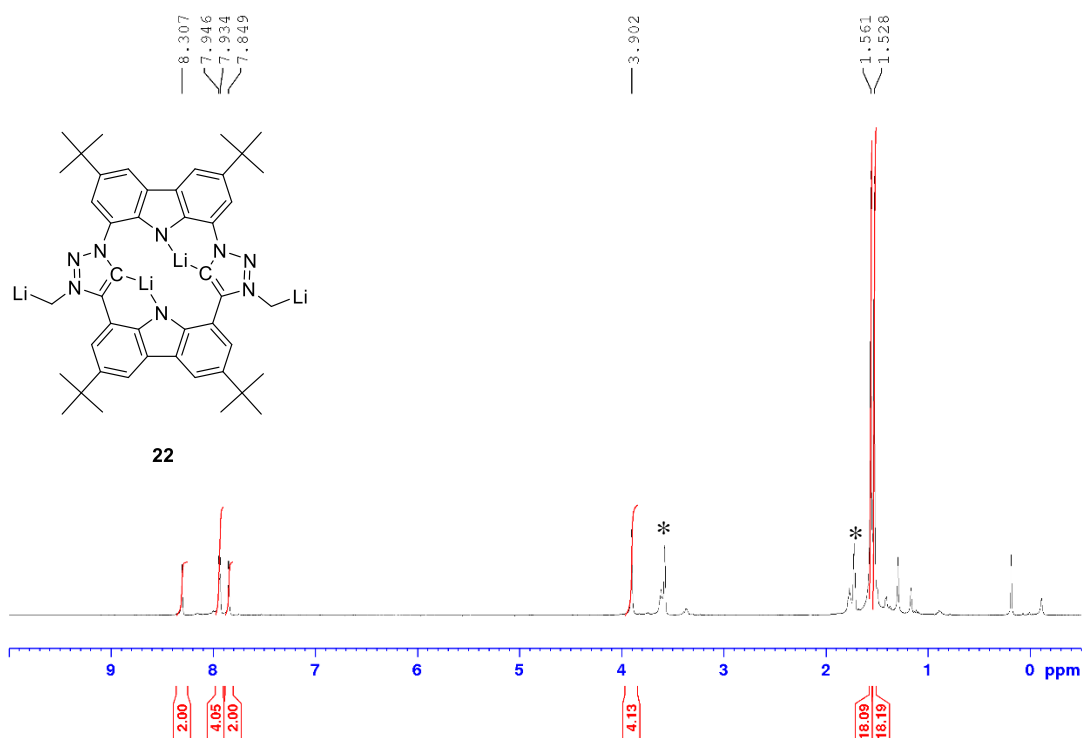
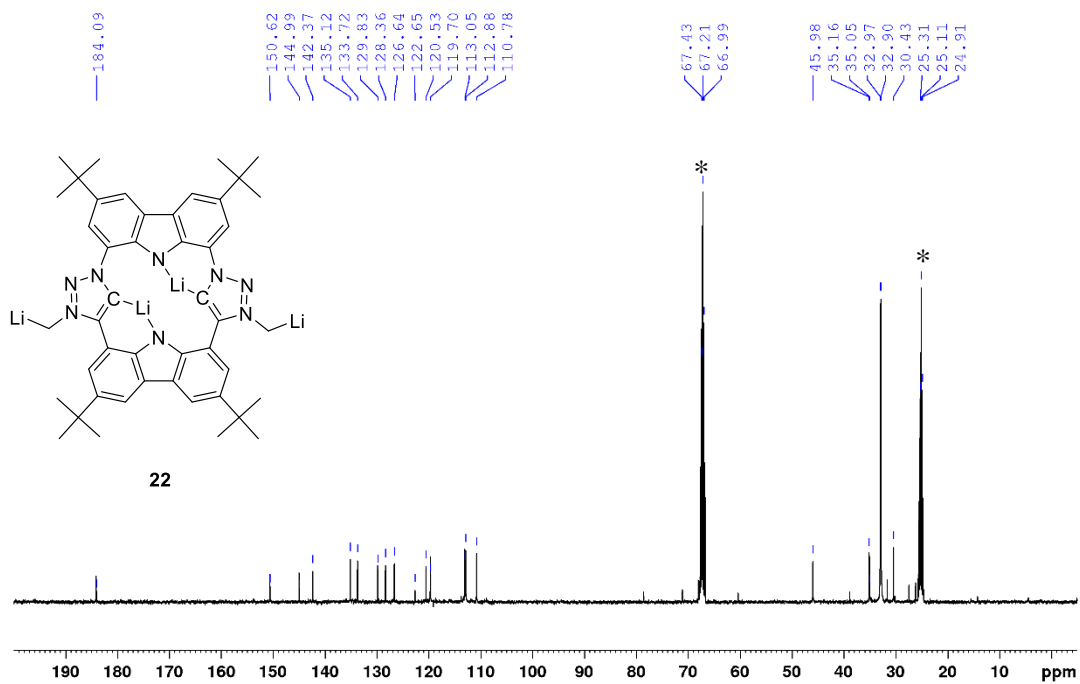
Abbildung S73: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3^*) von **7a**.Abbildung S74: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (100 MHz, CDCl_3^*) von **7a**.

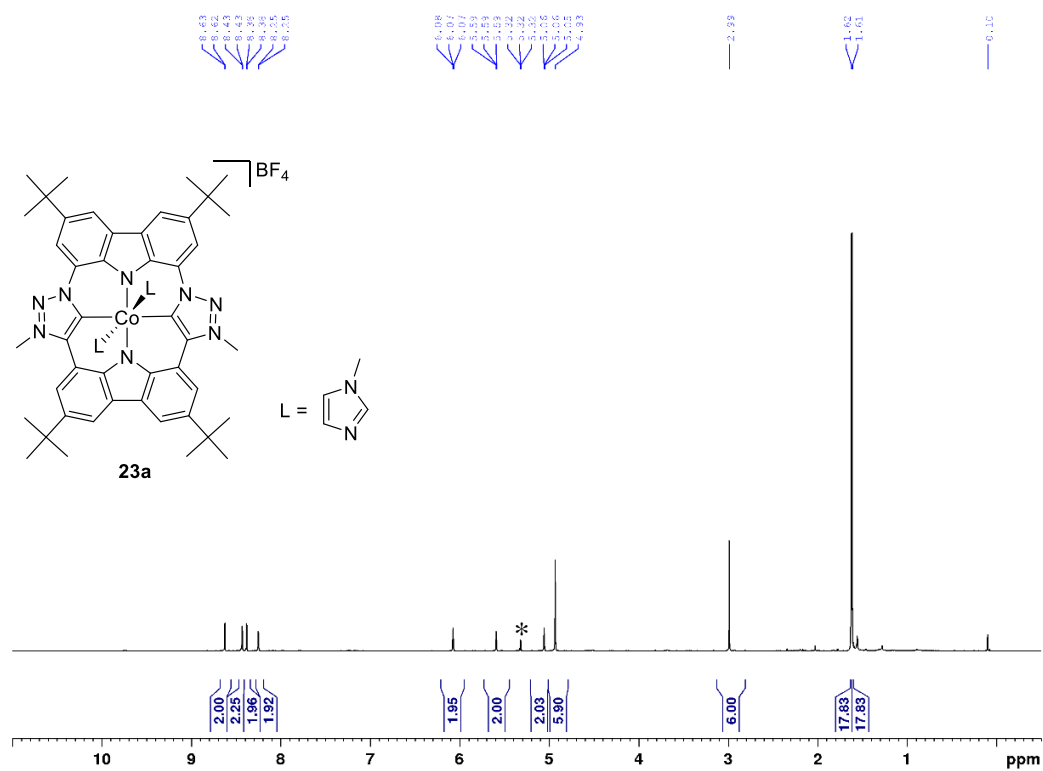
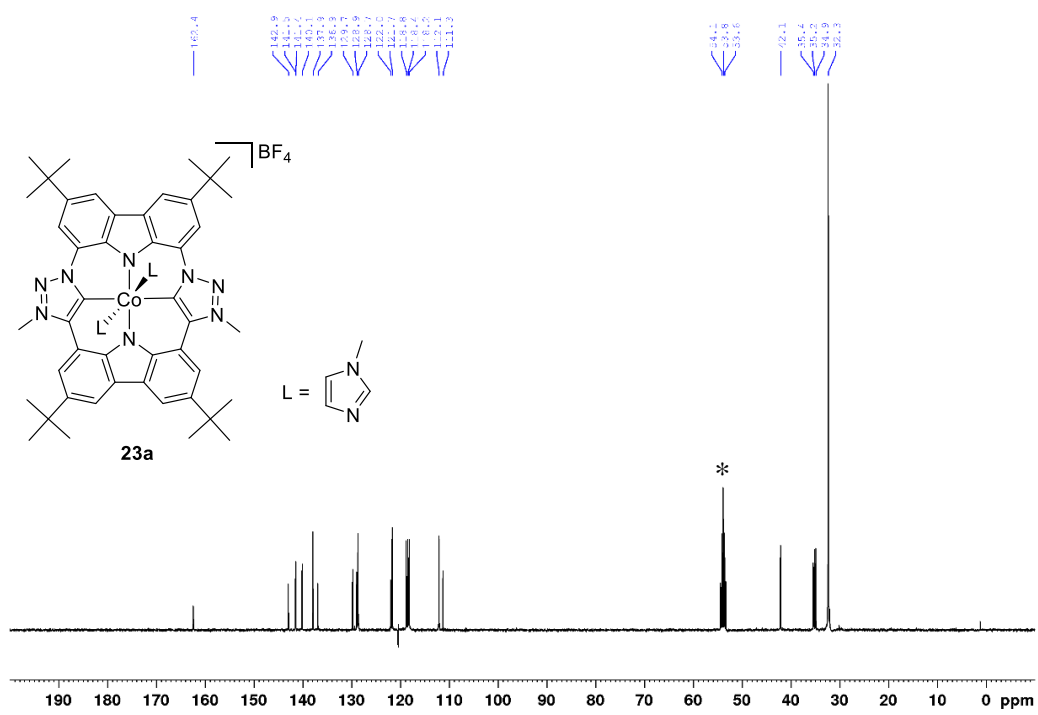
Abbildung S75: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, DMSO-d₆*) von Hbimca^{DNB}2HCl **8**.Abbildung S76: ¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, DMSO-d₆*) von Hbimca^{DNB}2HCl **8**.

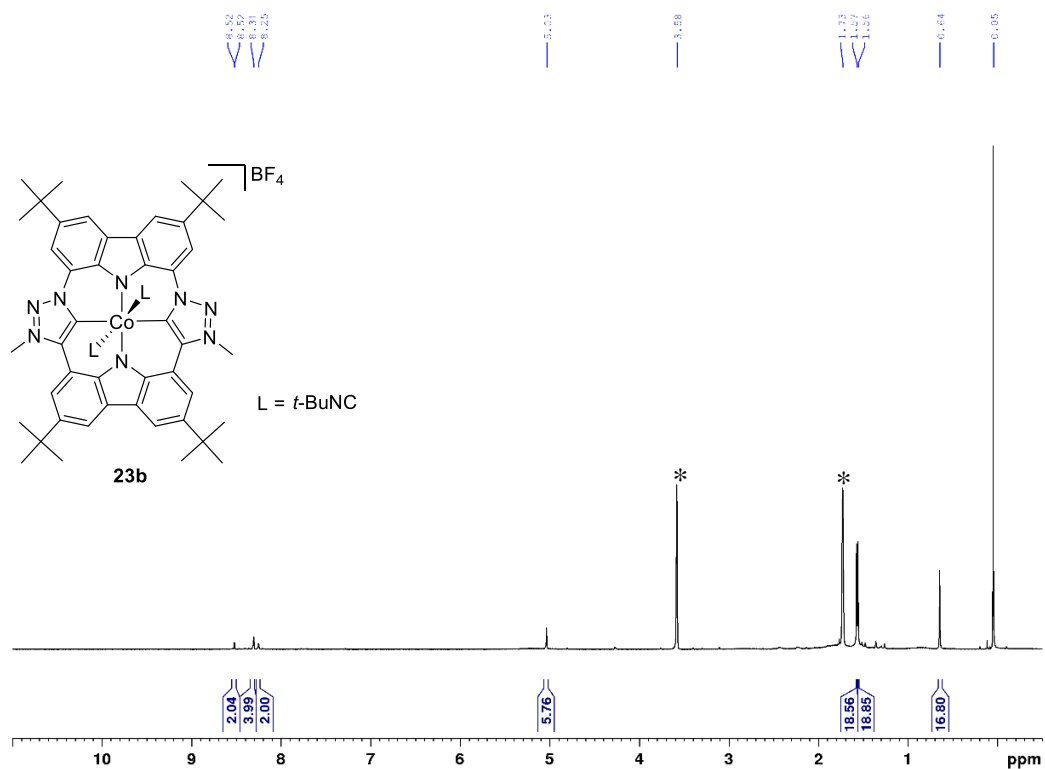
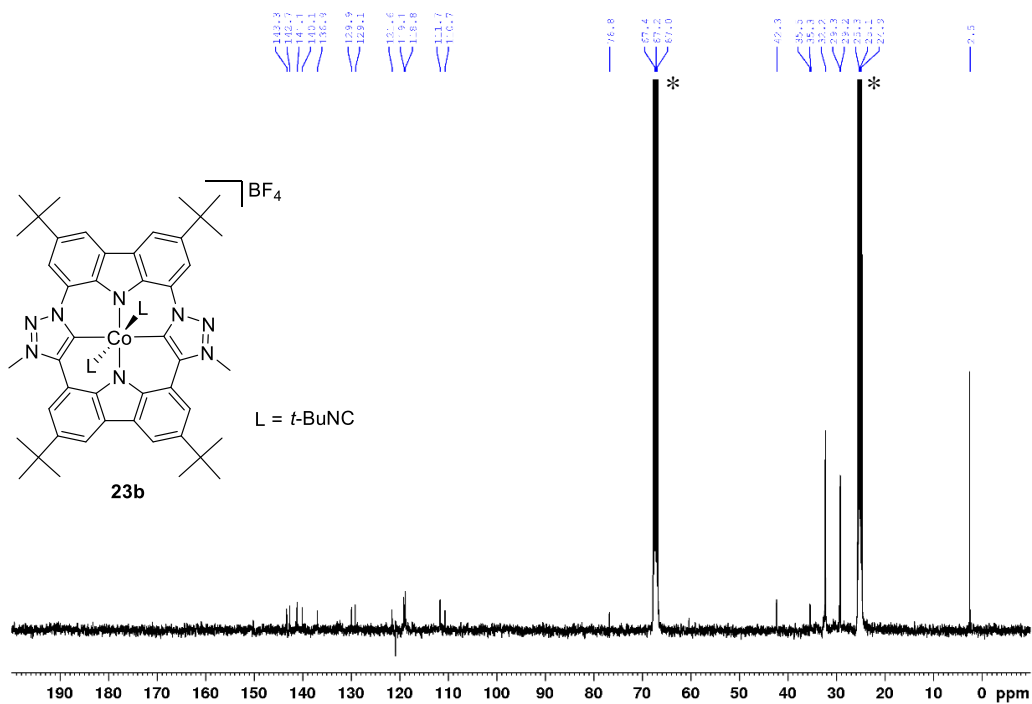
Abbildung S77: ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CD₂Cl₂ *) von **10-Et**.Abbildung S78: ¹³C-NMR-Spektrum (75 MHz, CD₂Cl₂ *) von **10-Et**.

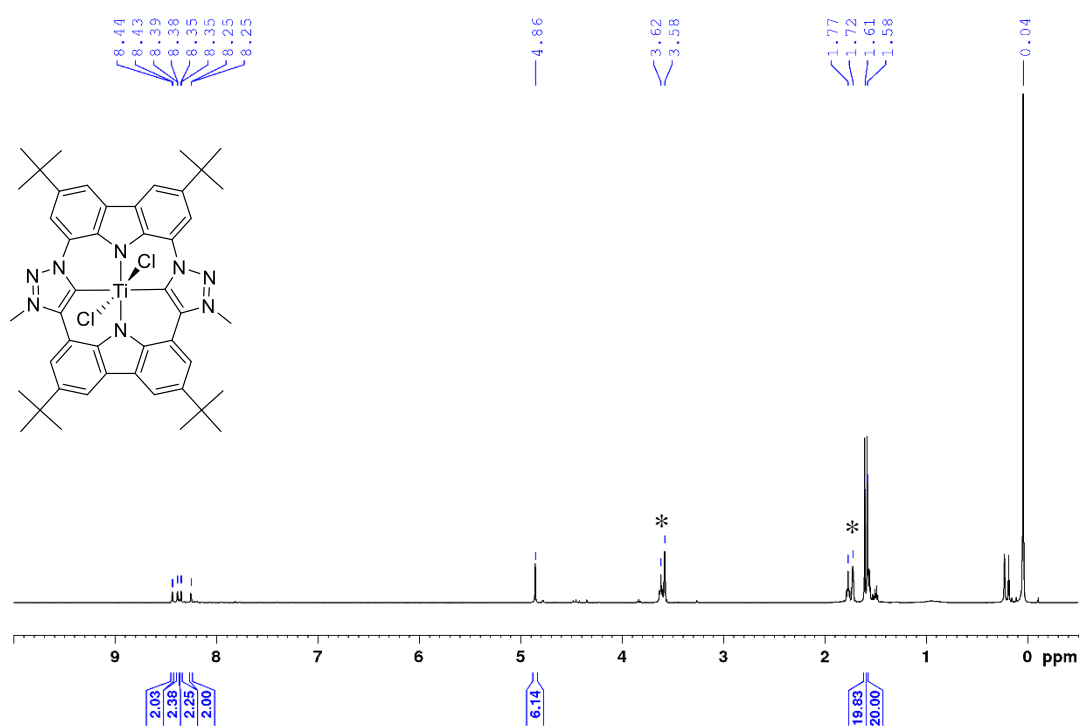
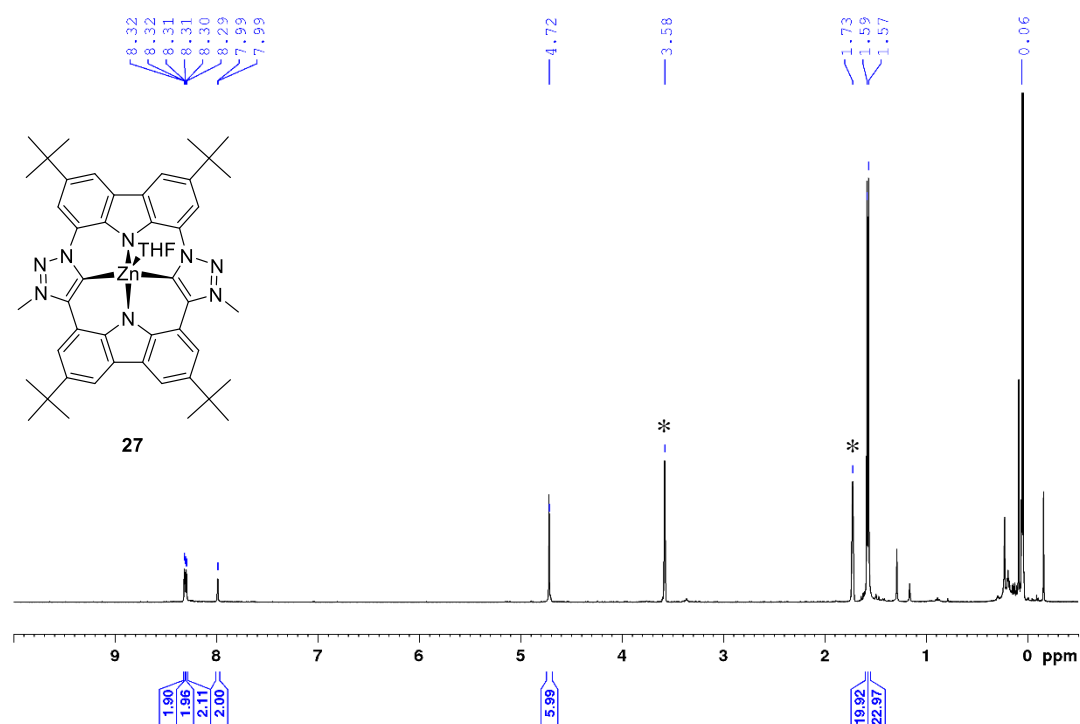
Abbildung S79: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2^*) von **20**.Abbildung S80: ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, CD_2Cl_2^*) von **20**.

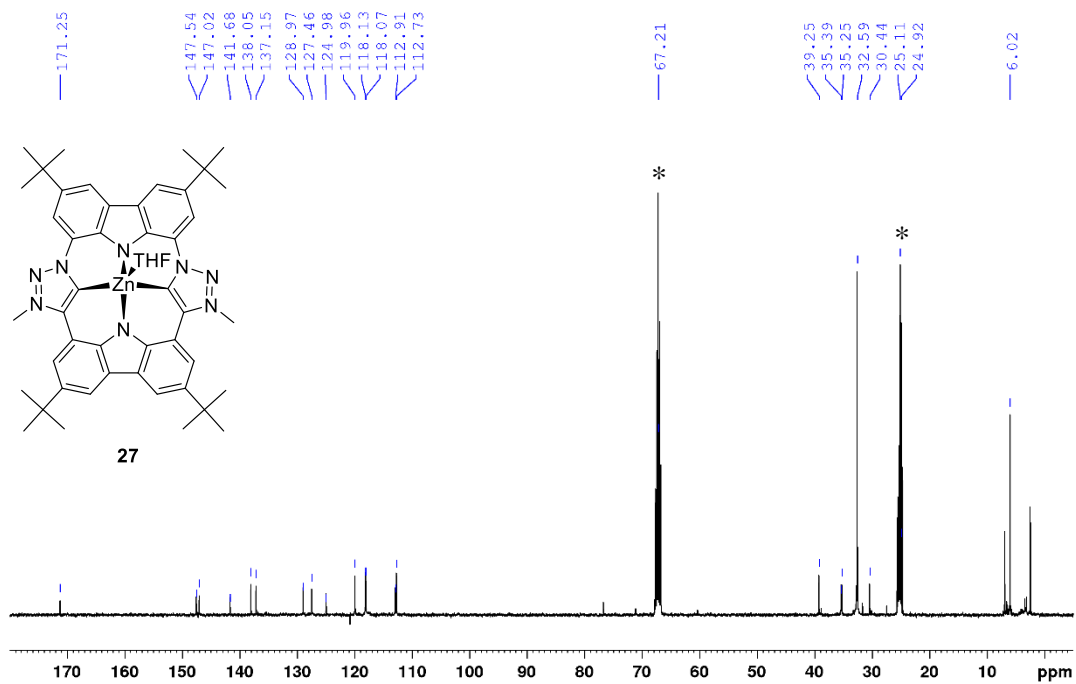
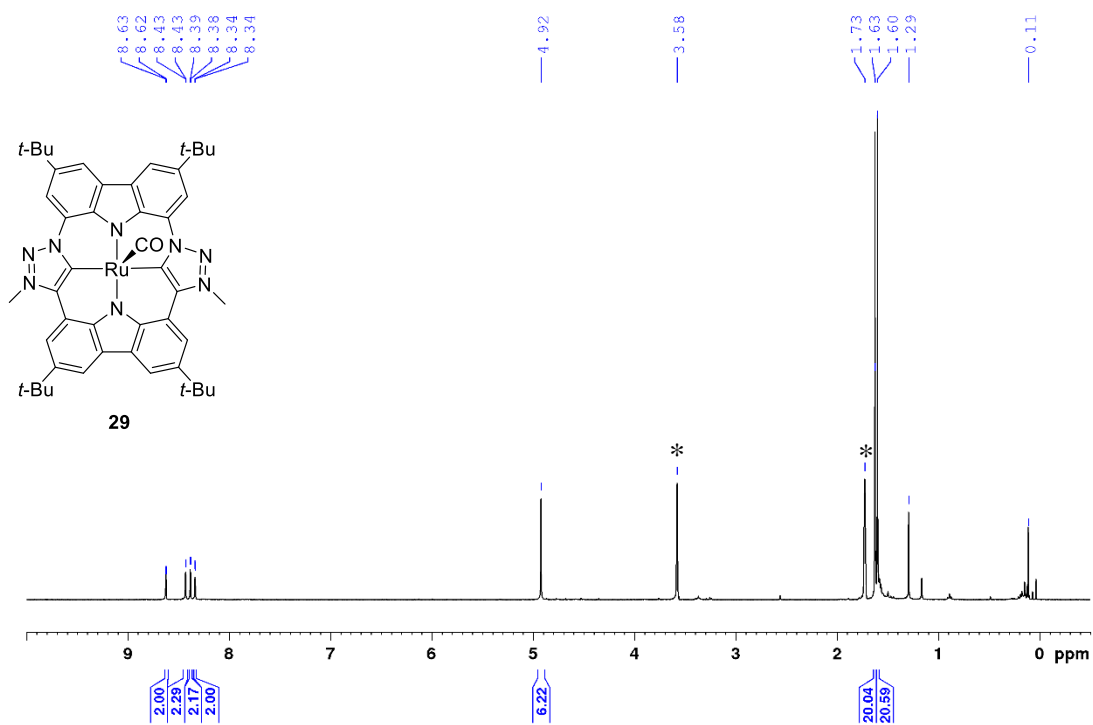
Abbildung S81: ¹H-NMR-Spektrum (700 MHz, MeCN-d₃*) von [Zn(HCTP)]BF₄ **21**.Abbildung S82: ¹³C-NMR-Spektrum (176 MHz, MeCN-d₃*) von [Zn(HCTP)]BF₄ **21**.

Abbildung S83: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, THF- d_8 *) von **22**.Abbildung S84: ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, THF- d_8 *) von **22**.

Abbildung S85: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₂Cl₂ *) von [Co(CTP)(NMIz)₂]BF₄ **23a**.Abbildung S86: ¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, CD₂Cl₂ *) von [Co(CTP)(NMIz)₂]BF₄ **23a**.

Abbildung S87: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, THF-d₈*) von [Co(CTP)(t-BuNC)₂]BF₄ **23b**.Abbildung S88: ¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, THF-d₈*) von [Co(CTP)(t-BuNC)₂]BF₄ **23b**.

Abbildung S89: 1H -NMR-Spektrum (400 MHz, THF- d_8) von $[Ti(CTP)Cl_2]$.Abbildung S90: 1H -NMR-Spektrum (400 MHz, THF- d_8) von $[Zn(CTP)THF]$ **27**.

Abbildung S91: ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, THF- d_8 *) von [Zn(CTP)THF] **27**.Abbildung S92: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, THF- d_8 *) von [Ru(CTP)CO] **29**.

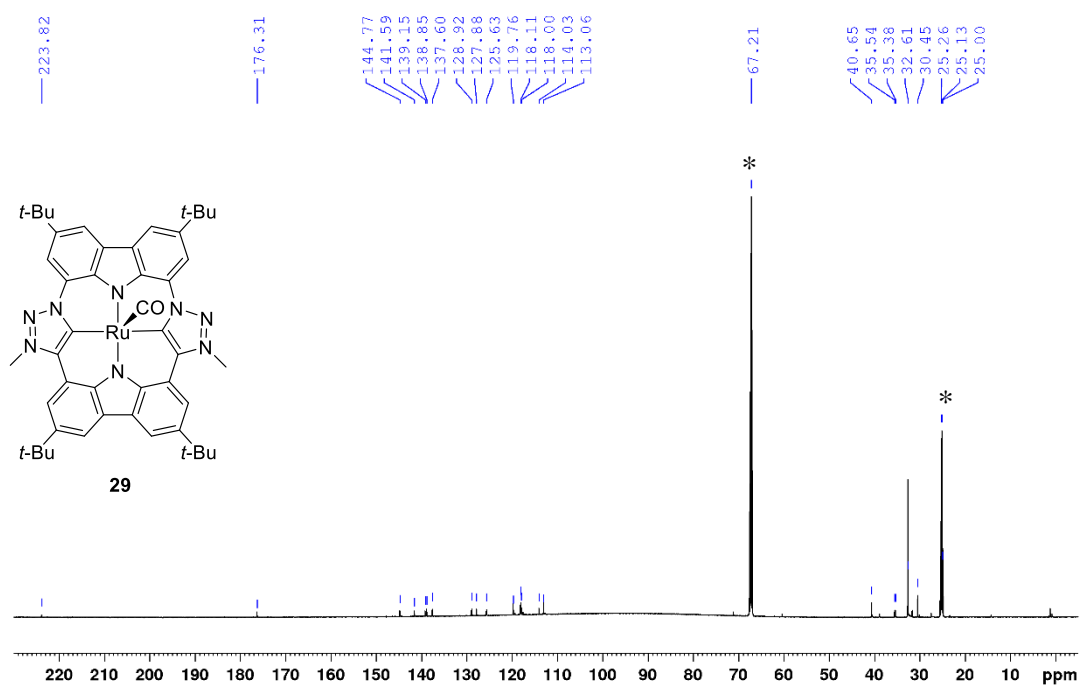


Abbildung S93: ^{13}C -NMR-Spektrum (151 MHz, THF- d_8 *) von $[\text{Ru}(\text{CTP})\text{CO}]$ **29**.

UV/Vis-Spektren

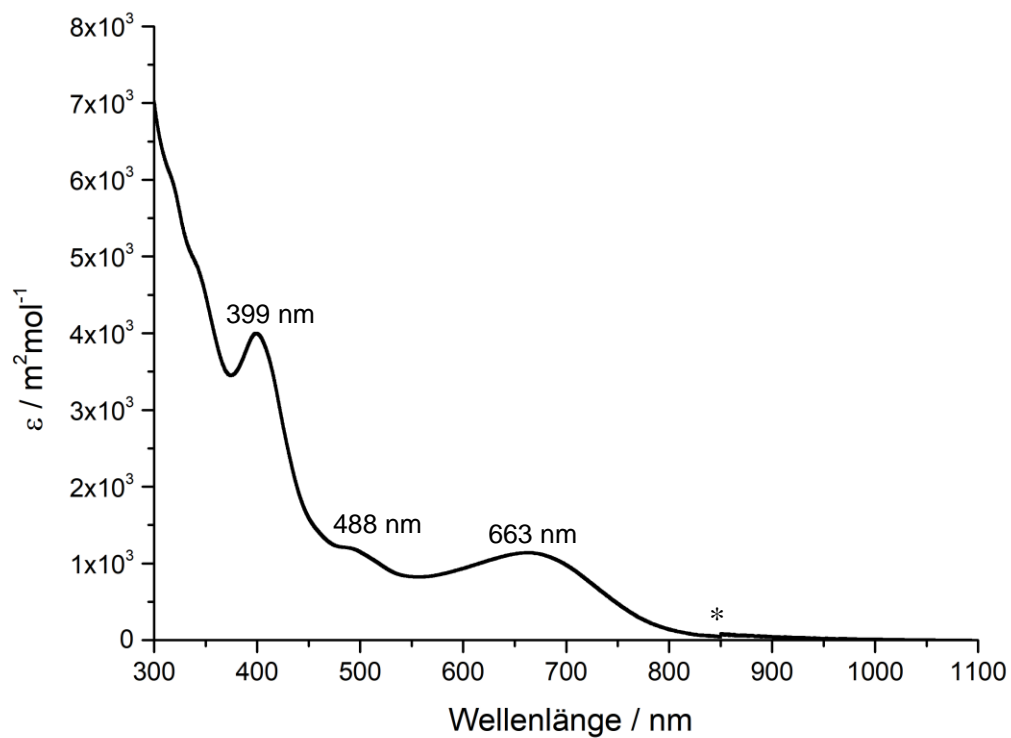
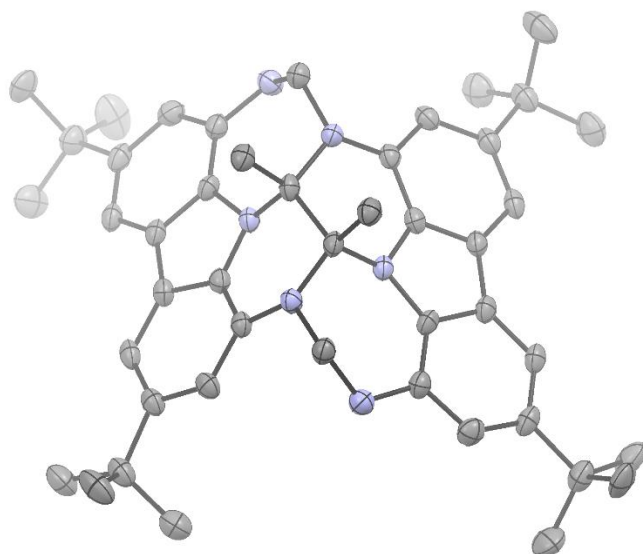


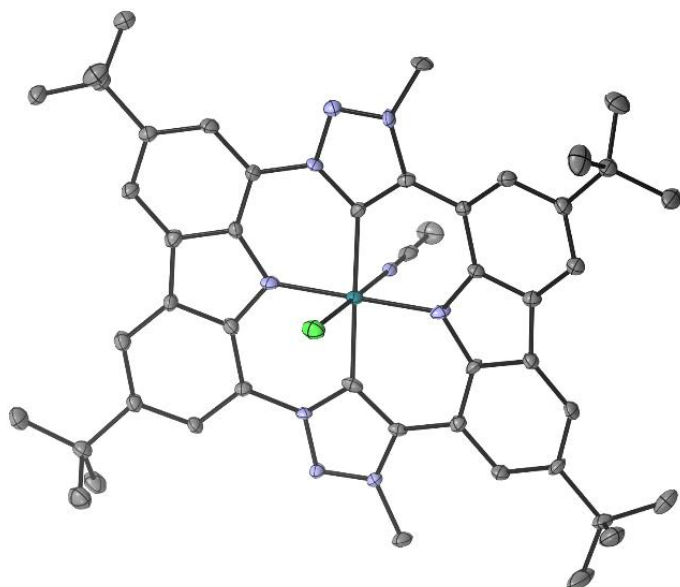
Abbildung S94: UV/Vis-Spektrum von **30** in 1,2-Dichlorbenzol ($c = 10^{-5} \text{ M}$), * Gitterwechsel.

Molekülstrukturen

Tabelle S5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **7b**.

Identification code	mo_PH10_0m_sq	
Empirical formula	C ₄₆ H ₅₆ N ₆	
Formula weight	692.96	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 29.249(3) Å	α = 90°.
	b = 11.7624(11) Å	β = 99.177(2)°.
	c = 25.925(3) Å	γ = 90°.
Volume	8804.9(15) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.046 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.062 mm ⁻¹	
F(000)	2992	
Crystal size	0.267 x 0.128 x 0.093 mm ³	
Theta range for data collection	1.869 to 28.277°.	
Index ranges	-35 ≤ h ≤ 38, -15 ≤ k ≤ 15, -34 ≤ l ≤ 34	
Reflections collected	63023	
Independent reflections	10869 [R(int) = 0.0853]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6792	

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	10869 / 42 / 520
Goodness-of-fit on F^2	1.029
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0572, wR2 = 0.1407
R indices (all data)	R1 = 0.1070, wR2 = 0.1656
Largest diff. peak and hole	0.462 and -0.266 e. \AA^{-3}

Tabelle S2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **24**.

Identification code	mo_IL16_2_0m_5_twin_4_sq	
Empirical formula	C ₄₈ H ₅₃ Cl N ₉ Rh	
Formula weight	894.35	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 \AA	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 13.542(2) \AA	$\alpha = 67.449(3)^\circ$.
	b = 14.478(2) \AA	$\beta = 68.772(3)^\circ$.
	c = 15.957(3) \AA	$\gamma = 79.069(3)^\circ$.
Volume	2688.5(8) \AA^3	
Z	2	
Density (calculated)	1.105 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.404 mm ⁻¹	

F(000)	932
Crystal size	0.267 x 0.098 x 0.071 mm ³
Theta range for data collection	1.710 to 28.298°.
Reflections collected	13300
Independent reflections	13300 [R(int) = -]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13300 / 6 / 547
Goodness-of-fit on F ²	1.001
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0621, wR2 = 0.1452
R indices (all data)	R1 = 0.0907, wR2 = 0.1568
Largest diff. peak and hole	1.735 and -1.485 e.Å ⁻³

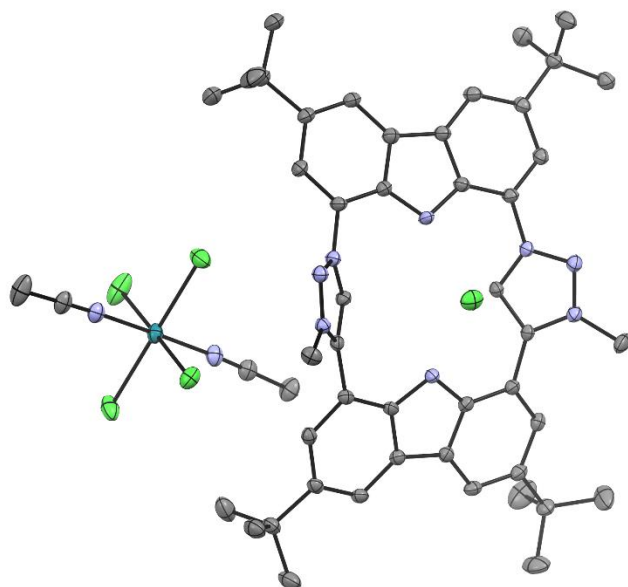


Tabelle S3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für H₂CTP•((HCl)(H[RhCl₄(MeCN)₂])) (**10-Rh**).

Identification code	mo_IL16_0m_6k_sq	
Empirical formula	C ₅₄ H ₆₈ Cl ₁₅ N ₁₀ O Rh	
Formula weight	1153.34	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 15.0955(19) Å	α = 90°.
	b = 24.920(3) Å	β = 94.961(2)°.

8 Anhang

	$c = 17.613(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$6600.7(14) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.161 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.501 mm^{-1}	
F(000)	2400	
Crystal size	$0.334 \times 0.152 \times 0.089 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	$1.354 \text{ to } 27.878^\circ$.	
Index ranges	$-19 \leq h \leq 19, -32 \leq k \leq 32, -23 \leq l \leq 23$	
Reflections collected	151168	
Independent reflections	15731 [R(int) = 0.0825]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6607	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	15731 / 6 / 665	
Goodness-of-fit on F^2	1.031	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0435, wR2 = 0.1068$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0629, wR2 = 0.1185$	
Largest diff. peak and hole	$1.914 \text{ and } -0.962 \text{ e.\AA}^{-3}$	

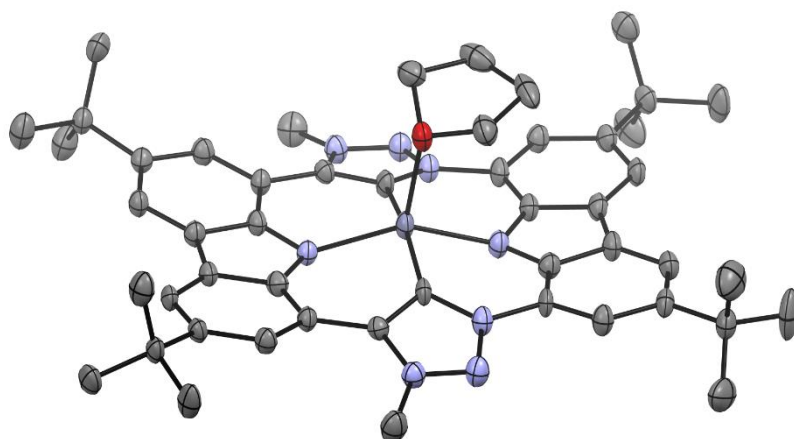
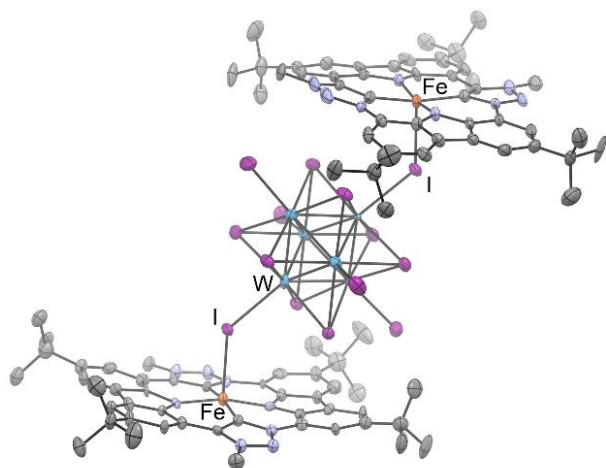


Tabelle S1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **27**.

Identification code	mo_TM223_0m077
Empirical formula	$C_{54} H_{66} N_8 O_2 Zn$
Formula weight	924.51
Temperature	$273(2) \text{ K}$

Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.576(2) Å	$\alpha = 87.860(4)^\circ$.
	b = 13.602(3) Å	$\beta = 72.027(4)^\circ$.
	c = 16.424(3) Å	$\gamma = 70.884(4)^\circ$.
Volume	2318.3(8) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.324 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.582 mm ⁻¹	
F(000)	984	
Crystal size	0.219 x 0.154 x 0.060 mm ³	
Theta range for data collection	1.307 to 27.694°.	
Index ranges	-15<=h<=15, -17<=k<=17, -21<=l<=21	
Reflections collected	52562	
Independent reflections	10766 [R(int) = 0.1519]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.7456 and 0.6700	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10766 / 24 / 600	
Goodness-of-fit on F ²	1.008	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0706, wR2 = 0.1549	
R indices (all data)	R1 = 0.1557, wR2 = 0.1916	
Largest diff. peak and hole	0.963 and -0.658 e.Å ⁻³	

Tabelle S4: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **30**.

Identification code	ov_TM_327	
Empirical formula	C ₉₂ H ₁₀₀ Fe ₂ I ₄ N ₁₆ W ₆	
Formula weight	4421.27	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 13.7945(2) Å	α = 89.9850(11)°.
	b = 17.5808(2) Å	β = 89.9717(12)°.
	c = 26.7456(3) Å	γ = 67.7101(15)°.
Volume	6001.61(17) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.447 Mg/m ³	
Absorption coefficient	9.605 mm ⁻¹	
F(000)	4004	
Crystal size	0.099 x 0.050 x 0.040 mm ³	
Theta range for data collection	1.971 to 26.372°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -21 ≤ k ≤ 21, -33 ≤ l ≤ 33	
Reflections collected	172606	
Independent reflections	24532 [R(int) = 0.0658]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.765 and 0.505	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	24532 / 798 / 1886	
Goodness-of-fit on F ²	1.028	

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]

R1 = 0.0415, wR2 = 0.0765

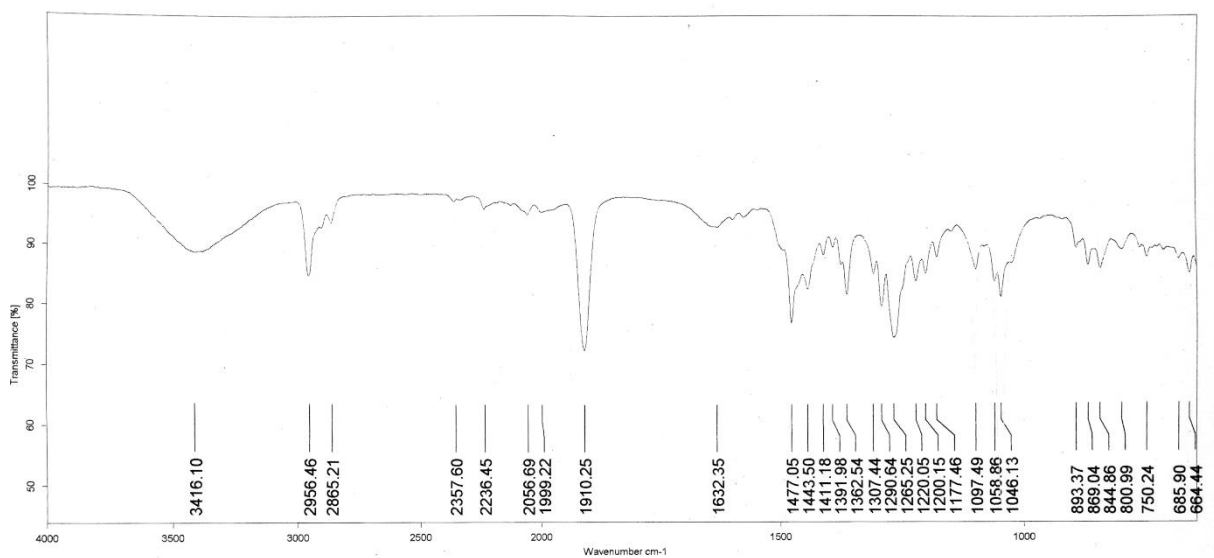
R indices (all data)

R1 = 0.0665, wR2 = 0.0835

Largest diff. peak and hole

1.088 and -0.845 e.Å⁻³

IR-Spektren

Abbildung S95 : IR-Spektrum (ATR) von [Ru(CTP)CO] **29**.

DFT-Rechnungen

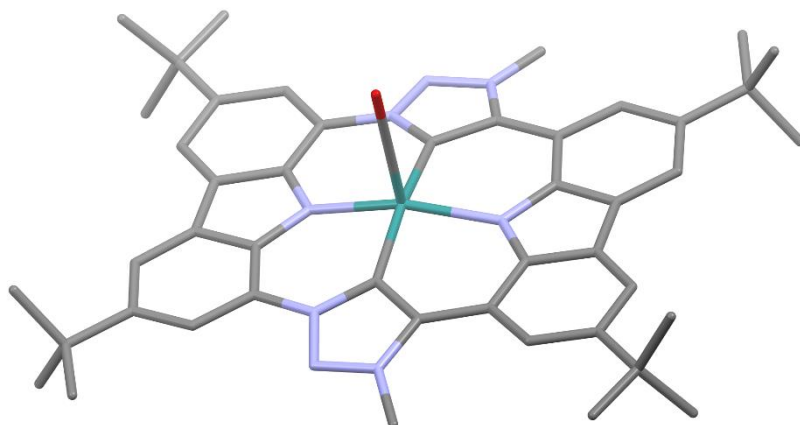


Abbildung S96: [Ru(CTP)CO] **29** (DFT BP86/def2-TZVP D3BJ), charge = 0, S = 0, total energy = -2430.654921515598 Ha.

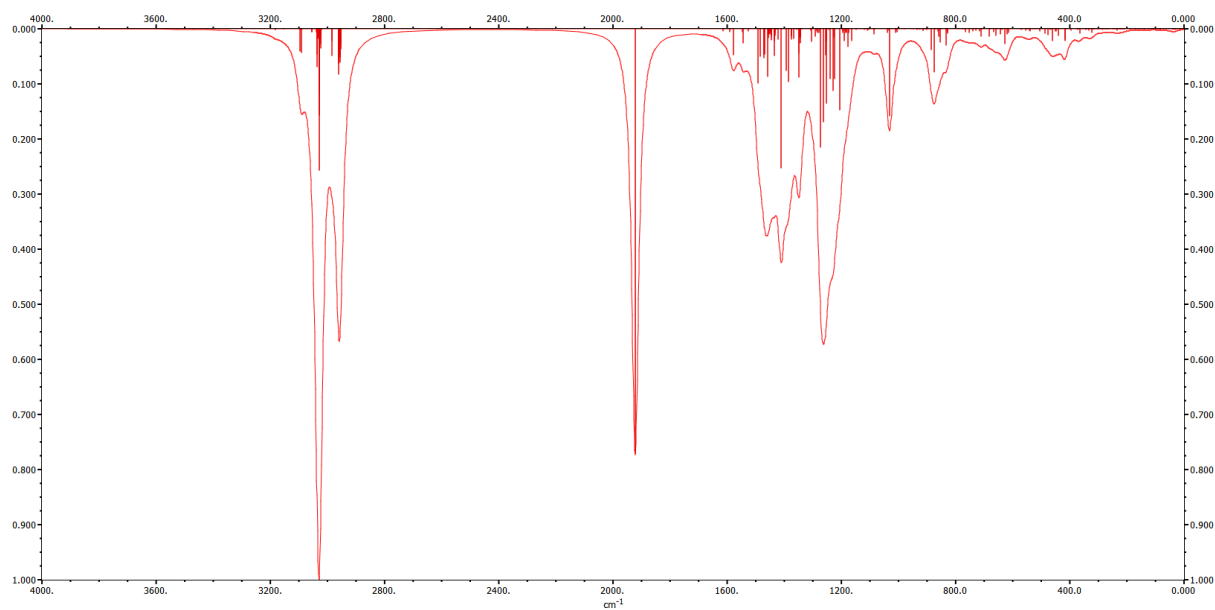


Tabelle S6: Berechnetes IR-Spektrum von [Ru(CTP)CO] **29** (BP86/def2/TZVP).

Mode	Energy (cm ⁻¹)	T ² (a.u. ²)	Mode	Energy (cm ⁻¹)	T ² (a.u. ²)	Mode	Energy (cm ⁻¹)	T ² (a.u. ²)
6	14.52	0.006675	111	683.92	12.166295	216	1369.21	16.185020
7	17.61	0.079203	112	706.79	0.401129	217	1375.84	16.804504
8	24.77	0.042855	113	711.12	11.863201	218	1376.16	10.313690
9	27.98	0.037153	114	718.51	3.988420	219	1376.62	12.093761
10	30.34	0.015077	115	730.32	3.069967	220	1377.48	9.567837
11	32.03	0.499745	116	741.08	3.969220	221	1386.65	82.873440
12	33.02	1.309467	117	753.12	5.885810	222	1386.91	0.189898
13	34.36	0.086040	118	765.96	0.011324	223	1393.68	65.277463
14	39.94	2.098276	119	768.01	4.956199	224	1410.49	1.030951

8 Anhang

15	52.77	0.355120	120	770.62	1.017482	225	1412.06	217.996277
16	61.35	0.809384	121	777.98	0.232636	226	1421.93	0.876881
17	70.63	0.000549	122	778.46	0.003617	227	1422.23	16.575115
18	83.45	0.012828	123	791.07	1.025434	228	1429.40	0.089671
19	84.62	0.038763	124	828.99	8.037545	229	1429.46	0.146568
20	85.64	0.370503	125	829.68	5.098332	230	1429.76	0.010649
21	87.98	0.418115	126	833.75	1.477255	231	1429.84	0.090011
22	91.69	0.197261	127	833.91	26.574901	232	1433.63	10.819030
23	110.17	0.018690	128	852.12	0.145090	233	1434.87	6.472628
24	125.95	0.656481	129	854.33	21.380775	234	1435.09	0.295603
25	138.10	0.259144	130	854.48	1.009695	235	1435.10	2.767987
26	141.27	0.211411	131	860.62	12.317004	236	1435.32	0.761441
27	152.16	0.388757	132	863.21	4.134600	237	1435.38	0.108000
28	159.24	0.022926	133	869.86	0.018190	238	1435.64	10.170339
29	170.18	0.097197	134	872.12	0.003037	239	1436.62	42.806197
30	174.33	0.022925	135	875.79	67.747719	240	1437.18	0.212062
31	191.86	0.445750	136	886.56	33.655830	241	1437.41	19.668065
32	209.71	0.528091	137	893.30	0.792600	242	1445.95	18.128416
33	213.39	0.322197	138	903.43	0.132893	243	1447.47	12.594990
34	214.19	0.353596	139	903.51	1.246521	244	1447.79	7.411807
35	218.16	0.840791	140	903.94	0.040686	245	1450.58	4.239072
36	219.19	0.358159	141	904.17	0.383206	246	1450.61	8.679372
37	224.59	0.199456	142	904.29	1.139581	247	1452.32	3.271960
38	224.91	0.045499	143	913.22	0.020172	248	1455.10	7.590261
39	226.24	0.015671	144	915.01	2.731096	249	1455.83	2.009929
40	227.28	0.014859	145	915.58	2.927303	250	1455.90	15.079911
41	234.68	2.970540	146	916.42	1.857418	251	1456.09	9.100695
42	238.12	0.577837	147	926.32	0.108651	252	1456.17	5.848567
43	241.73	0.122529	148	926.45	0.161370	253	1456.87	1.091828
44	244.70	0.198426	149	927.35	0.025394	254	1459.09	0.826474
45	249.33	0.659002	150	927.38	0.224266	255	1460.47	74.998364
46	250.60	0.085817	151	936.28	2.247417	256	1470.94	39.746686
47	263.95	0.982866	152	948.99	0.537743	257	1471.51	39.919304
48	265.64	0.180847	153	979.31	1.077134	258	1471.58	45.578062
49	272.30	0.003551	154	1004.04	0.820006	259	1471.75	5.098291
50	273.36	0.183490	155	1007.35	5.739732	260	1486.57	44.184804
51	275.21	0.140021	156	1007.73	0.014570	261	1493.09	85.270958
52	280.77	0.062535	157	1010.53	6.181875	262	1528.25	3.680236
53	285.40	0.045527	158	1010.88	1.466748	263	1544.39	22.181530
54	288.20	1.750304	159	1012.35	0.006761	264	1547.05	5.329048
55	299.24	0.438115	160	1012.40	0.007085	265	1579.06	40.786250
56	300.13	0.066285	161	1012.48	0.027978	266	1589.55	0.049281
57	307.26	0.067551	162	1012.50	0.033113	267	1593.04	4.870371
58	314.72	0.000797	163	1033.10	137.145699	268	1609.55	0.494697
59	316.64	0.033981	164	1035.45	2.552712	269	1616.27	3.684924
60	317.73	0.012346	165	1041.15	6.590879	270	1923.51	664.159130
61	319.67	0.117109	166	1083.37	0.470278	271	2954.46	25.403627

62	320.51	0.017339	167	1086.32	8.409892	272	2954.75	32.323011
63	324.92	6.762231	168	1088.17	2.313950	273	2955.84	11.169296
64	333.24	0.354176	169	1104.45	1.698003	274	2955.92	45.318374
65	333.53	3.063810	170	1104.61	0.195207	275	2956.43	5.218085
66	338.61	0.002295	171	1106.35	0.292928	276	2956.49	52.559296
67	342.47	0.048875	172	1109.96	3.467767	277	2957.23	21.832930
68	344.44	1.517847	173	1120.42	1.793959	278	2957.42	40.968188
69	349.93	0.706398	174	1149.01	1.515980	279	2961.52	47.361651
70	358.38	0.011069	175	1165.36	19.790762	280	2961.68	71.853411
71	366.52	0.305685	176	1175.03	6.598340	281	2963.21	55.676025
72	367.12	7.800736	177	1177.87	28.562283	282	2963.39	48.091182
73	369.49	0.730748	178	1182.34	6.048143	283	2985.70	42.260503
74	374.28	1.827060	179	1186.48	0.941259	284	2985.81	18.652772
75	376.53	0.961462	180	1186.59	0.499003	285	3022.12	1.743238
76	397.36	3.491291	181	1186.70	5.145259	286	3022.34	0.931379
77	413.96	0.038049	182	1186.78	6.387651	287	3023.88	1.372301
78	419.06	16.501661	183	1190.12	19.188787	288	3023.94	5.789262
79	419.13	18.937497	184	1195.40	5.959760	289	3023.99	2.883092
80	441.35	10.860837	185	1195.59	3.131415	290	3024.07	23.780073
81	441.78	0.135355	186	1197.09	1.292699	291	3024.59	16.302750
82	448.46	4.176205	187	1207.65	127.551967	292	3024.78	30.840237
83	452.36	4.291390	188	1224.12	79.056766	293	3025.23	12.655378
84	462.45	18.842630	189	1228.12	13.880439	294	3025.37	10.137181
85	465.69	0.683530	190	1230.62	96.718771	295	3029.66	92.344432
86	468.89	1.472164	191	1240.47	78.324447	296	3029.88	222.187372
87	478.12	10.413844	192	1246.04	1.538522	297	3029.93	16.793782
88	488.87	8.047811	193	1253.72	18.881458	298	3030.16	21.740923
89	506.89	4.441994	194	1254.18	117.480999	299	3031.00	102.888476
90	509.35	0.103088	195	1257.64	41.053923	300	3031.24	136.015918
91	522.97	0.106051	196	1265.45	146.391582	301	3036.38	14.261534
92	529.34	0.026476	197	1274.03	185.573424	302	3036.43	15.196367
93	540.67	3.722887	198	1278.68	6.302490	303	3036.50	13.635424
94	543.72	3.430411	199	1284.29	5.997394	304	3036.53	16.026255
95	549.77	0.480134	200	1288.23	4.339480	305	3038.42	40.715591
96	555.08	2.933507	201	1293.11	12.472763	306	3038.60	18.700909
97	567.90	0.129009	202	1304.87	20.678569	307	3039.05	60.007906
98	570.68	1.950075	203	1308.86	2.480446	308	3039.13	4.829325
99	614.79	6.664116	204	1338.56	0.192912	309	3056.36	4.774851
100	618.37	2.206865	205	1342.22	0.378393	310	3056.39	4.808912
101	621.59	8.166873	206	1344.52	2.319296	311	3090.33	0.542443
102	629.37	24.165970	207	1344.54	4.103533	312	3091.35	37.670791
103	638.55	1.581530	208	1344.64	13.728420	313	3094.47	1.952934
104	642.27	0.464815	209	1344.73	13.384327	314	3094.55	1.662917
105	645.36	8.883990	210	1345.48	22.579404	315	3096.10	0.691433
106	656.39	1.013892	211	1345.61	11.490617	316	3097.04	35.180141
107	659.20	0.607130	212	1350.77	38.849884	317	3156.04	0.708193
108	661.20	11.236129	213	1351.40	76.612436	318	3156.21	0.261486

8 Anhang

109	668.15	5.258627	214	1357.55	0.051477	319	3182.66	1.668645
110	680.54	0.557228	215	1358.88	1.211292	320	3183.52	1.342413

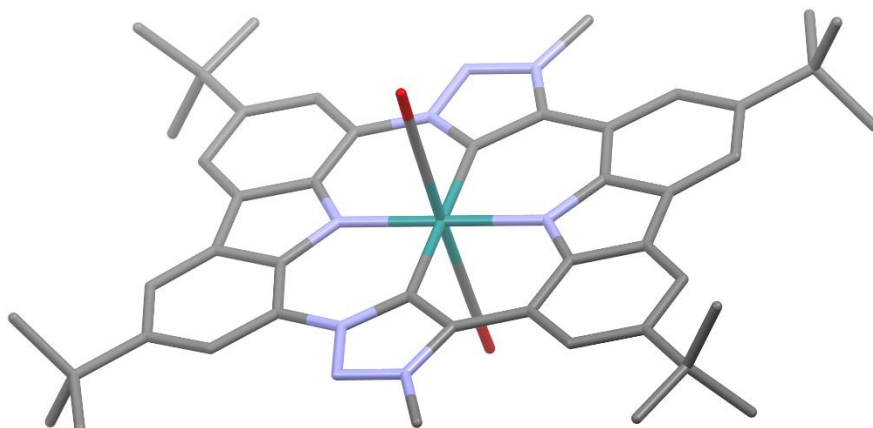


Abbildung S97: $[\text{Ru}(\text{CTP})(\text{CO})_2]$ (DFT BP86/def2-TZVP D3BJ), charge = 0, S = 0, total energy = -2544.053285904770 Ha.

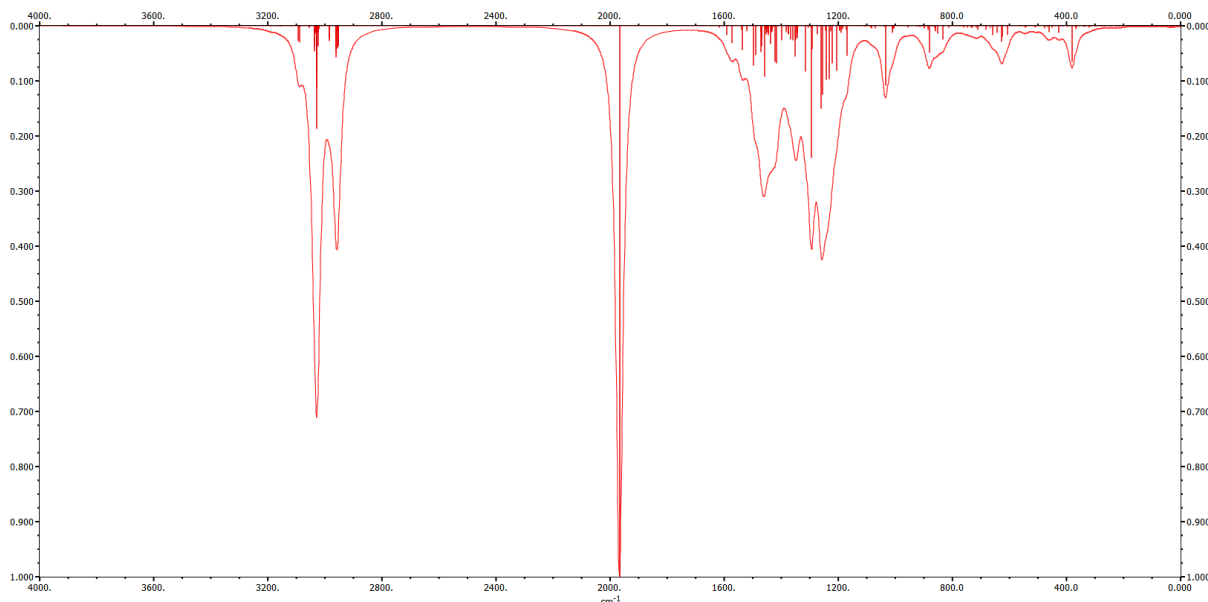


Tabelle S6: Berechnetes IR-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{CTP})(\text{CO})_2]$ (BP86/def2/TZVP).

Mode	Energy	T ²	Mode	Energy	T ²	Mode	Energy	T ²
	(cm ⁻¹)	(a.u. ²)		(cm ⁻¹)	(a.u. ²)		(cm ⁻¹)	(a.u. ²)
6	12.66	0.001603	113	660.25	20.365327	220	1368.12	31.048529
7	15.24	0.010670	114	666.69	3.818113	221	1372.71	0.877628
8	23.78	0.011844	115	678.92	0.780388	222	1375.08	0.449303
9	25.47	1.206371	116	682.71	9.463448	223	1376.12	17.194464
10	28.15	0.113332	117	706.96	0.000654	224	1376.69	5.472429
11	29.37	0.001726	118	713.46	8.559766	225	1377.29	18.829786
12	31.31	0.081778	119	718.51	4.664125	226	1384.53	0.350621
13	32.42	0.003930	120	729.60	3.386092	227	1384.57	14.216432
14	37.16	2.153398	121	736.91	4.617019	228	1399.52	32.004664
15	38.73	0.061202	122	748.37	4.133261	229	1409.45	0.970461

16	40.50	0.063721	123	761.21	3.313801	230	1417.36	82.842264
17	45.59	0.000570	124	765.37	0.000358	231	1422.69	79.321700
18	57.59	0.007303	125	766.27	0.373986	232	1427.14	2.030758
19	66.87	0.025874	126	774.04	0.001944	233	1429.25	0.066731
20	83.42	0.301206	127	778.84	0.716461	234	1429.33	0.106664
21	84.30	0.011182	128	790.82	1.344850	235	1429.55	0.005037
22	85.32	0.004169	129	812.73	3.821246	236	1429.68	0.042320
23	87.57	0.427033	130	813.24	2.779146	237	1434.03	12.949753
24	90.04	0.000017	131	831.53	1.160876	238	1434.88	7.849496
25	104.41	0.025614	132	833.81	31.071070	239	1434.94	7.120002
26	124.77	0.598492	133	851.84	0.998530	240	1434.94	0.303983
27	138.05	0.006384	134	852.06	16.805571	241	1435.21	0.773940
28	138.22	0.263941	135	853.32	0.033347	242	1435.23	0.042376
29	148.89	0.270429	136	859.78	13.125011	243	1436.02	13.753819
30	157.42	0.012503	137	863.19	6.536750	244	1437.37	7.282443
31	173.26	0.000782	138	868.17	0.002741	245	1437.41	13.718432
32	174.30	0.000038	139	872.55	0.002215	246	1437.58	39.893644
33	178.90	0.061676	140	882.25	60.750983	247	1446.78	20.927085
34	207.16	0.700462	141	886.93	9.710245	248	1447.11	14.928061
35	214.57	0.513155	142	893.56	0.878711	249	1448.35	4.142758
36	214.82	0.612439	143	898.78	5.493625	250	1451.59	0.909461
37	214.95	0.522024	144	902.92	0.293366	251	1451.73	14.200673
38	216.55	0.363098	145	903.04	0.979615	252	1453.74	0.086777
39	223.74	0.094504	146	903.56	0.425260	253	1455.20	7.218794
40	225.52	0.000483	147	903.69	0.982541	254	1455.63	0.333368
41	226.87	0.050192	148	904.25	0.012842	255	1455.65	19.216242
42	227.99	0.006469	149	914.70	2.834044	256	1455.93	5.898361
43	231.22	0.684720	150	914.81	1.080981	257	1456.04	8.093989
44	241.63	0.006376	151	916.09	1.826378	258	1457.67	0.641382
45	244.42	0.146699	152	916.37	0.511611	259	1459.36	0.440961
46	245.47	0.036290	153	926.19	0.078516	260	1460.68	111.992392
47	249.10	1.060625	154	926.25	0.186336	261	1470.81	45.010036
48	251.01	0.234740	155	926.94	0.048764	262	1471.33	29.517971
49	264.24	1.050939	156	926.97	0.190558	263	1471.47	59.109423
50	266.51	0.009011	157	954.49	0.731697	264	1471.66	12.692480
51	266.89	0.128950	158	957.55	3.430760	265	1490.65	65.373797
52	274.72	0.262162	159	1006.34	6.227213	266	1498.28	87.447530
53	275.19	0.016141	160	1007.11	4.481146	267	1523.08	12.694019
54	278.38	0.010647	161	1008.06	0.880851	268	1538.67	54.072971
55	280.41	0.178571	162	1008.86	8.082847	269	1540.99	8.867242
56	285.68	0.002128	163	1012.33	0.028733	270	1573.83	38.426234
57	297.50	0.531909	164	1012.41	1.800723	271	1587.89	0.000084
58	299.72	1.340000	165	1012.43	3.356535	272	1591.50	20.945949
59	302.93	0.000225	166	1012.50	15.777621	273	1608.71	0.519215
60	314.87	0.016807	167	1012.53	0.415672	274	1619.30	4.357453
61	316.99	0.004979	168	1034.49	2.053680	275	1968.58	1214.487878
62	318.30	0.002687	169	1036.31	132.448459	276	2057.10	0.000730

8 Anhang

63	320.04	0.082509	170	1039.55	1.862203	277	2953.96	24.465740
64	320.65	0.021785	171	1071.55	6.567038	278	2954.16	35.156429
65	322.06	4.345183	172	1085.42	5.532333	279	2955.23	11.190696
66	329.14	0.138393	173	1086.18	3.952386	280	2955.31	44.320137
67	335.15	0.108527	174	1096.77	0.012178	281	2955.60	14.306732
68	337.80	0.198991	175	1104.31	0.005579	282	2955.70	45.476686
69	339.17	0.000984	176	1104.32	0.005230	283	2956.65	14.653332
70	340.82	2.722869	177	1107.80	0.019114	284	2956.77	50.220452
71	341.13	0.050050	178	1119.63	0.003123	285	2960.98	50.552730
72	355.54	0.000559	179	1140.17	0.735205	286	2961.17	69.313905
73	364.52	1.305701	180	1171.36	65.886144	287	2962.63	59.390537
74	366.75	3.063732	181	1172.56	9.855433	288	2962.83	45.460124
75	367.57	0.125397	182	1183.07	0.112250	289	2985.50	34.416971
76	368.67	7.927982	183	1186.44	1.194639	290	2985.84	27.007200
77	372.78	0.647357	184	1186.46	0.762064	291	3021.79	1.082547
78	382.53	79.102384	185	1186.68	3.604002	292	3021.90	0.368047
79	384.89	1.279094	186	1186.69	7.603988	293	3022.92	1.345138
80	397.27	3.131263	187	1187.52	1.147814	294	3022.99	6.481191
81	413.45	0.001407	188	1190.39	15.654440	295	3023.34	6.830340
82	416.97	0.000449	189	1196.31	11.227182	296	3023.44	4.856759
83	427.37	0.090309	190	1196.85	10.407148	297	3023.69	12.283188
84	427.94	15.758470	191	1200.29	0.377261	298	3023.81	44.857964
85	441.36	0.011740	192	1207.34	100.027247	299	3024.37	14.580437
86	452.18	4.108442	193	1222.88	82.427848	300	3024.47	11.141721
87	461.89	13.312152	194	1228.67	11.673406	301	3028.97	97.044731
88	462.73	1.469004	195	1233.13	116.857310	302	3029.20	228.216176
89	465.16	0.558284	196	1242.37	119.282772	303	3029.32	18.997847
90	465.77	0.001853	197	1246.18	11.026438	304	3029.62	19.056884
91	466.40	0.173817	198	1256.44	151.364812	305	3030.24	103.232781
92	468.56	3.134866	199	1262.89	183.414211	306	3030.48	134.849391
93	478.37	5.271181	200	1266.11	0.122862	307	3035.94	14.428396
94	508.57	0.565199	201	1274.55	18.619738	308	3036.00	16.640252
95	510.62	3.962422	202	1291.94	52.152938	309	3036.34	11.247426
96	511.33	0.704642	203	1292.72	5.625124	310	3036.49	10.985839
97	541.29	1.140559	204	1295.75	291.858405	311	3038.05	46.492254
98	543.24	0.094225	205	1298.00	2.009710	312	3038.17	14.419832
99	545.58	4.071807	206	1306.66	3.453875	313	3038.76	57.143685
100	546.13	4.089419	207	1309.79	0.827392	314	3038.87	10.376325
101	561.64	0.005145	208	1317.64	101.654995	315	3054.73	4.880810
102	567.92	0.000168	209	1339.25	0.311293	316	3055.23	4.831082
103	608.24	20.873264	210	1342.16	1.058580	317	3089.24	0.247004
104	609.88	0.108952	211	1344.15	0.754740	318	3090.33	36.869394
105	613.83	0.986434	212	1344.23	15.713828	319	3094.27	1.010413
106	626.24	24.559335	213	1344.29	5.056718	320	3094.32	1.703909
107	628.25	35.763561	214	1344.49	12.530300	321	3094.42	1.623775
108	632.87	0.004906	215	1345.22	15.849777	322	3095.30	34.285104
109	639.41	0.001895	216	1345.51	26.528468	323	3156.17	0.820083

110	644.11	15.580099	217	1349.89	30.646336	324	3156.38	0.372287
111	654.17	0.000125	218	1351.90	68.185810	325	3192.08	1.472386
112	655.96	0.096853	219	1359.74	31.988545	326	3192.42	0.827810

9. Anhang: Veröffentlichungen und Manuskripte

A1. Veröffentlichung 1: Deoxygenation of Epoxides with Carbon Monoxide

A2. Veröffentlichung 2: Carbenaporphyrins: No Longer Missing Ligands in N-Heterocyclic Carbene Chemistry

A3. Manuskript 1: Iron Carbenaporphyrin – an Electron Rich Heme Analogue

A4. Manuskript 2: Saddle-shaped expanded porphyrinoid fitting C₆₀

A1. Veröffentlichung 1: Deoxygenation of Epoxides with Carbon Monoxide

Deoxygenation of Epoxides with Carbon Monoxide, T. Maulbetsch, E. Jürgens, D. Kunz*,
Chem. Eur. J. **2020**, 26, 10634–10640.

Pincer Ligands

Deoxygenation of Epoxides with Carbon Monoxide**

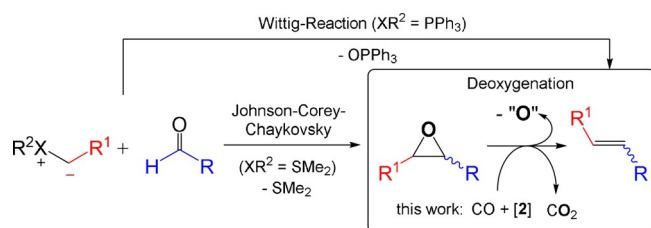
Theo Maulbetsch, Eva Jürgens, and Doris Kunz*^[a]

Abstract: The use of carbon monoxide as a direct reducing agent for the deoxygenation of terminal and internal epoxides to the respective olefins is presented. This reaction is homogeneously catalyzed by a carbonyl pincer-iridium(I) complex in combination with a Lewis acid co-catalyst to achieve a pre-activation of the epoxide substrate, as well as the elimination of CO₂ from a γ -2-iridabutyrolactone intermediate. Especially terminal alkyl epoxides react smoothly

and without significant isomerization to the internal olefins under CO atmosphere in benzene or toluene at 80–120 °C. Detailed investigations reveal a substrate-dependent change in the mechanism for the epoxide C–O bond activation between an oxidative addition under retention of the configuration and an S_N2 reaction that leads to an inversion of the configuration.

Introduction

Apart from the water-gas shift reaction itself as well as reductions using hydrogen produced by this reaction in situ,^[1] the use of carbon monoxide as a direct deoxygenation agent is very rare in homogenous catalysis and hard to distinguish from the former one depending on the system.^[1–4] The deoxygenation of epoxides (Scheme 1) to alkenes is an important reaction in organic chemistry and some non-catalytic as well as catalytic reactions (homogeneous and heterogeneous) are known. One early report on the deoxygenation of epoxides was in 1955 by Wittig and Haag,^[5] who used triphenylphosphine as a deoxygenation reagent at 180 °C to deoxygenate



Scheme 1. Deoxygenation of epoxides as part of a two-step Wittig reaction.

[a] T. Maulbetsch, Dr. E. Jürgens, Prof. Dr. D. Kunz
Institut für Anorganische Chemie, University of Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Germany)
E-mail: Doris.Kunz@uni-tuebingen.de

[**] A previous version of this manuscript has been deposited on a preprint server (<https://doi.org/10.26434/chemrxiv.9778703.v1>).

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:
<https://doi.org/10.1002/chem.202002651>.

© 2020 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

α,β -epoxy esters that were obtained from the Darzens reaction. They recognized that the temperature can be reduced when adding hydroquinone. Vedejs and Fuchs developed this reaction further by reacting *cis* or *trans* epoxides to the betaines with lithium diphenylphosphide and methyl iodide, which subsequently led to formation of the olefin with inversion of the configuration at room temperature.^[6,7] Later, rhenium and molybdenum catalyzed variations were developed.^[8,9] In these cases, the stoichiometric amounts of triorganophosphine oxide as a side product is problematic to get recycled back to the phosphine or phosphide. Other stoichiometric or over-stoichiometric deoxygenation reagents for epoxides^[10,11] are Co₂(CO)₈,^[12] Fe(CO)₅,^[13] Sml₂,^[14] In/InCl,^[15] lithium amide bases with silylboranes^[16] or diazomalonnate.^[17] The latter two are catalyzed by copper-nanoparticles and copper complexes, respectively. Not yet fully understood is the deoxygenation of arene oxides and their oxepine tautomers by [Rh(CO)₂Cl]₂ or [Rh(C₂H₄)₂Cl]₂ in CHCl₃.^[18,19] Environmentally much more benign are variations—in addition to electrochemical methods^[20]—in which hydrogen is used as a deoxygenation agent to obtain water as a byproduct. Methylrheniumtrioxide (Re(CH₃)O₃) is a suitable catalyst for this reaction that is carried out at 150 °C. However, the hydrogenation of the product olefins can be an unwanted side reaction.^[21] Silver and gold nanoparticles are heterogeneous catalysts in a process that uses hydrogen directly^[22] or generates it in situ from alcohols.^[23] The currently most efficient system uses reactive hydrogen species that are produced in an in situ water gas shift reaction from carbon monoxide by a hydrotalcite-supported gold nanoparticle catalyst.^[24,25] However, above 50 °C the formation of free hydrogen is observed, which increases the CO consumption and requires additional security measures. While aryl oxiranes already react at room temperature, alkyl oxiranes require temperatures of 110 °C and an organic solvent.

In the following, we will report on the efficient and stereoselective deoxygenation of terminal and internal alkyl oxiranes as

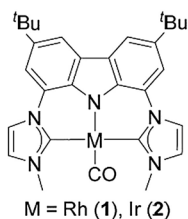
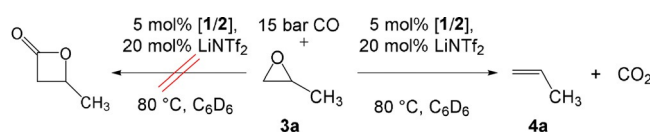


Figure 1. Structure of the pincer complexes **1** and **2** bearing the bimca ligand.

well as aryl oxiranes with carbon monoxide as a direct deoxygenation agent catalyzed by the nucleophilic carbonyl pincer-complexes **1**^[26] and **2**^[27] (Figure 1). Using CO directly is advantageous as the formation of hydrogen, which can cause further side reactions, is avoided *per se*. In combination with the Johnson–Corey–Chaykovsky reaction of aldehydes with sulfur ylides to epoxides, this sequence equals to the Wittig reaction, but with formation of CO₂ instead of triphenylphosphine oxide (Scheme 1).

Results and Discussion

In 2015 we reported on the nucleophilic isomerization of terminal epoxides to methyl ketones using the electron rich carbonyl pincer-rhodium catalyst **1** in combination with LiNTf₂ as a Lewis acid co-catalyst.^[28] As one of the observed side reactions was a CO insertion into the ring-opened intermediate, we envisaged the possibility of a catalytic reaction to obtain β-lactones, as it is known for Co₂(CO)₈.^[29,30] However, we were surprised, when we found propylene as the only organic product when reacting propylene oxide, 5 mol% of **1** and 20 mol% of LiNTf₂ under 15 bar of CO in C₆D₆ at 80 °C (Scheme 2). The formation of CO₂ was recognized in the ¹³C NMR spectrum.



Scheme 2. Deoxygenation of epoxides (right) with CO catalyzed by the electron rich pincer complexes **1** and **2**. The formation of β-lactones was not observed.

This prompted us to investigate this unusual reactivity further.^[31] While the rhodium catalyst **1** seemed to be unstable at the elevated temperature, we were pleased to find that the analogous iridium complex **2** was not only more stable, but also considerably more active (Table 1, entry 5). Other (commercially available) rhodium, iridium, cobalt or iron complexes were much less active under the identical conditions (entries 2–4 and 7–9). With the pincer complex [Ir(bimca^{C5})CO], in which the carbene moieties are connected via a 1,5-pentadiyl chain (bimca^{C5}), mainly the epoxide isomerization product, methyl butyl ketone, was detected (entry 6).

Therefore, we optimized the reaction conditions for catalyst **2** (Table 2). Without catalyst or without co-catalyst, the reaction did not proceed (entries 1 and 2). THF as a solvent is not favorable, presumably as it reduces the Lewis acidity of the LiNTf₂ co-catalyst (entry 7). Afterwards we probed the pressure dependence of carbon monoxide. The reaction rate is roughly pressure-independent (entries 8–10). However, at low

Table 1. Catalyst screening for the catalytic deoxygenation of 1,2-epoxyhexane with CO.^[a]

Entry	Catalyst	t [h]	Yield (alkene) [%] ^[b]	Side product ^[b]
1	[Rh(bimca ^{Me})CO] (1)	24	50	–
2	[RhCl(PPh ₃) ₃]	24	0	–
3	[Ir(CO)Cl(PPh ₃) ₂]	24	0	–
4	[Ir(acac)(CO) ₂]	24	31	–
5	[Ir(bimca ^{Me})CO] (2)	24	98	2% int. olefin
6	[Ir(bimca ^{C5})(CO)]	24	8	87% methyl butyl ketone
7	[Co(Cp)(CO) ₂]	24	0	–
8	[Co ₂ (CO) ₈]	24	0	–
9	[Fe(CO) ₅]	24	0	–

[a] Reaction was carried out in a pressure NMR tube (Wilmad) at 0.2 M epoxide concentration. [b] From ¹H NMR calibrated to 1,3,5-trimethoxybenzene as internal standard.

Table 2. Optimizing the reaction conditions for the catalytic deoxygenation of 1,2-epoxyhexane with CO.^[a]

Entry	[2] [mol%]	LiNTf ₂ [mol%]	CO [bar]	Solvent	T [°C]	t [h]	Conv. ^[b] [%]	Yield ^[b] [%]	Isomer ^[b] [%]
1	5	–	10	C ₆ D ₆	80	24	0	0	–
2	–	30	10	C ₆ D ₆	80	24	0	0	–
3	1	6.0	10	C ₆ D ₆	80	24	32	32	–
4	2.5	15	10	C ₆ D ₆	80	24	81	70	–
5	5	30	10	C ₆ D ₆	80	24	100	97	2
6	5	30	10	[D ₈]Tol	80	24	92	91	–
7	5	30	10	[D ₈]THF	80	24	7	3	–
8	5	30	2.0	C ₆ D ₆	80	24	83	79	4
9	5	30	5.9	C ₆ D ₆	80	24	94	90	4
10	5	30	15	C ₆ D ₆	80	24	94	91	3
11	5	30	10	[D ₈]Tol	100	8	100	93	–
12	5	30	10	[D ₈]Tol	120	0.5	96	92	–
						2	100	82	–
13	5	30	10	C ₆ D ₆	rt	168	6	6	–

[a] Reaction was carried out in a pressure NMR tube (Wilmad) at 0.2 M epoxide concentration. [b] From ¹H NMR calibrated to 1,3,5-trimethoxybenzene as internal standard.

pressure, the amount of CO (1.2 equivalents) comes close to the required stoichiometric amounts in our setup (Wilmad Pressure NMR tubes) and thus the insufficient amount of CO dissolved in benzene explains the lower yields. At 15 bar the yield seems to decrease slightly (entry 10). Therefore, we chose 10 bar as an optimal pressure in all further experiments. To shorten the reaction time, we also increased the temperature and found full conversion at 100 °C after 8 h and at 120 °C after 2 h (entry 11–12). Even at room temperature some product formed, but at a very slow reaction rate (entry 13). With 1-hexene oxide, we recognized a slow isomerization of 1-hexene to internal hexenes. The degree of isomerization increases, when the reaction mixture is kept at the reaction conditions

after full conversion of the epoxide. This isomerization also requires the presence of the Lewis acid as a co-catalyst as it was confirmed by independent measurements (Supporting Information).

We screened a broad range of substrates and found that terminal epoxides react most readily (Figure 2). The reaction under the optimized conditions works very well for aliphatic, terminal epoxides (**3 a–3 e**) including benzyl epoxide (**3 k**) (no isomerization to methyl styrene is observed), and 1,1-disubstituted epoxides (**3 f**), whereas internal epoxides (**3 g–3 j**) are much harder to deoxygenate as well as terminal epoxides bearing functional groups (**3 l–3 y**). In case of styrene oxide (**3 n**) the formation of 28% of benzyl aldehyde indicates a Lewis acid catalyzed epoxide isomerization as side reaction. The use of LiBr (solubilized with 4 equiv of tetrahydrofuran) instead of LiNTf₂, which circumvented this reaction in the nucle-

ophilic epoxide isomerization,^[32] did not have any beneficial effect. Although the amount of the aldehyde by-product could be reduced pronouncedly using LiBr or LiI, the reaction did not go to completion due to deactivation of the catalyst by formation of [Ir(bimca)(CO)X₂] (X = Br, I) (see Supporting Information). While electron rich styrene oxides (**3 l, 3 m**) lead to an increase of side reactions, electron poor styrene oxides **3 o–3 t** react smoothly at 100 °C and good to excellent yields were obtained with few or negligible formation of the aldehyde. Moreover, also the sterically hindered *o*-CF₃ substituted styrene oxide **3 t** can be deoxygenated to **4 t** in very high yield, albeit at a lower reaction rate. Most striking is the stereochemistry when 1,2-disubstituted epoxides are reacted: deoxygenation of *cis* epoxide **cis-3 j** led to full retention of the configuration in olefin **cis-4 j**. Slow subsequent isomerization of the olefin into the more stable *trans*-butene, however, can occur towards the end of the reaction. Respectively, *trans*-butene oxide (**trans-3 j**) is converted into *trans*-butene (**trans-4 j**), albeit at a slower reaction rate. The opposite selectivity, inversion of the configuration, is observed with the doubly ester functionalized substrates **cis-3 z** and **trans-3 z**. Although the reaction is extremely slow at 80 °C in benzene (10 d) it proceeds with moderate yields and low isomerization. At 120 °C the epoxy succinate **cis-3 z** reacted to diethyl fumarate (**trans-4 z**) in 32% yield and the *trans* epoxide **trans-3 z** to diethyl maleate (**cis-4 z**) in 25% already after 24 h and with still good selectivity. The selectivity of the deoxygenation can be explained with a substrate-dependent change in the epoxide activation mechanism (vide infra) from oxidative addition in the case of alkyl epoxides to an S_N2 mechanism for the C–O bond activation in the case of ethyl carboxylates (**3 z**; see below).

To demonstrate the applicability of our reaction to natural product derived substrates, we obtained **4 za** in 99% yield from deoxygenation of **3 za**, which can be easily obtained from citronellal in a Johnson-Corey-Chaykovsky reaction with dimethylsulfonium ylide (Scheme 1). For practical reasons, we also found that the reaction can be run at 1 bar of CO on a preparative scale, to avoid the necessity of using special autoclaves. On a 1 mmol scale (at cost of a longer reaction time of 72 h) we isolated the products **4 k** (56%) and **4 s** (61%) by transfer of the volatiles in vacuo and subsequent removal of benzene (except of 0.5 equiv remaining). Product loss (24% (**4 k**) and 17% (**4 s**)) was found in the benzene fraction as the scale was too small for a fractional distillation.

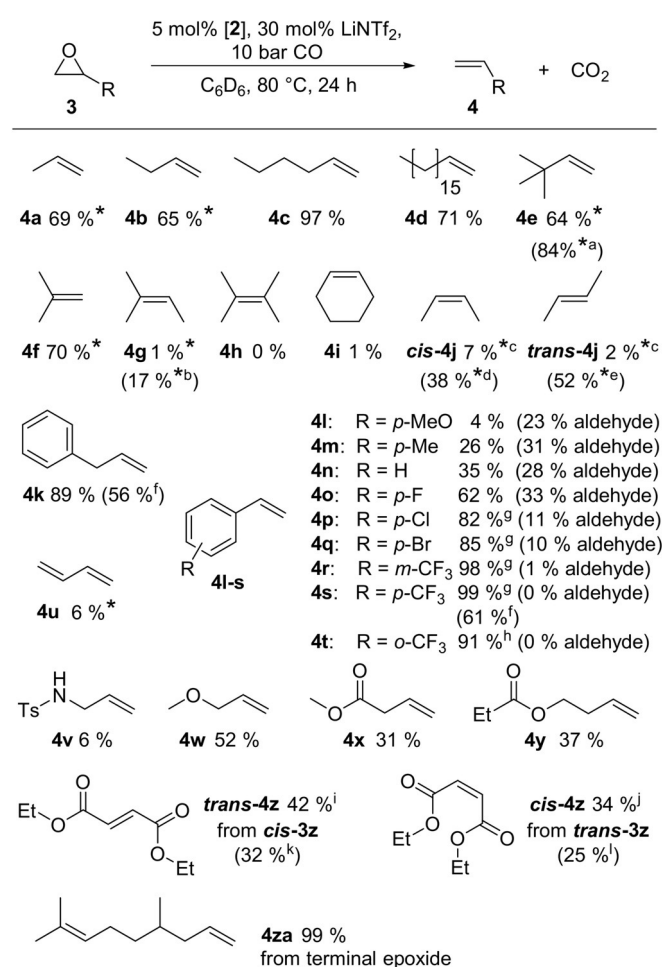


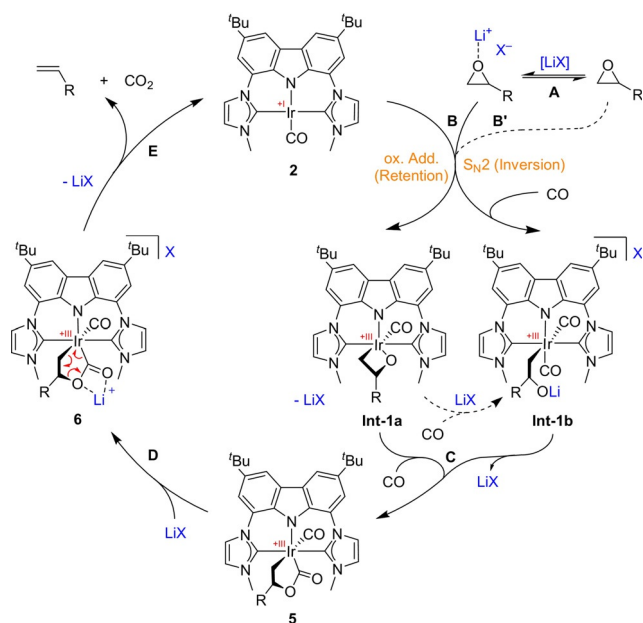
Figure 2. Chemo- and stereoselective deoxygenation of various epoxides. Reactions were carried out in a medium-wall NMR tube with pressure valve (Wilmad) at 0.2 M epoxide concentration. Yields were determined by ¹H NMR spectroscopy calibrated to 1,3,5-trimethoxybenzene as internal standard after release of the overpressure. * indicates the ¹H NMR yield of the dissolved amount of the gaseous reaction product, measured under CO pressure. [a] 120 °C, 24 h; [b] 120 °C, 96 h; [c] 224 h; [d] 120 °C, 72 h, 11% **trans-4j**; [e] 120 °C, 72 h, 2% **cis-4j**; [f] isolated yield, 1 mmol scale, 1 bar CO; 72 h; [g] 100 °C, 24 h; [h] 100 °C, 48 h; [i] 240 h, 9% **cis-3z**; [j] 240 h; 8% **trans-3z**; [k] 120 °C, 48 h, 7% **cis-3z**; [l] 120 °C, 48 h, 16% **trans-3z**.

Mechanistic investigations

First, we tested whether a second CO ligand coordinates to **2** to form an 18 VE complex **2+CO**. However, under 10 bar of CO no change of the ¹H NMR signals of **2** was observed. Moreover, in the ¹³C NMR spectrum we see two separate CO signals, one for the iridium complex **2** and one for free CO. This confirms that no fast exchange of the CO ligand on the NMR time-scale occurs. In the IR spectrum (toluene) at atmospheric pressure of CO, neither a shift nor an additional band was observed, and under CO atmosphere only complex **2** crystallized out. Therefore, we conclude that the 16 VE complex **2** is the

catalytic active species. Also for rhodium complex **1** we had not observed any exchange of the CO ligand by ^{13}CO under 3 bar, neither under UV light nor by heating at 60–70 °C.^[26]

The first step of the catalytic cycle (Scheme 3) is the cleavage of the C–O bond of the epoxide (**B**). This step requires pre-activation of the epoxide by the Lewis acid (step **A**), as it is already known from the nucleophilic epoxide isomerization with rhodium catalyst **1** and its congeners.^[28,32] Although the complete catalytic cycle does not operate in absence of the Lewis acid (Table 2, entry 1), the C–O bond cleavage of propylene oxide still occurs at 80 °C, albeit extremely slowly (**B'**). We took advantage of this observation and reacted **2** with propylene oxide (**3a**) and 10 bar of CO at 80 °C for 10 days, and were able to isolate intermediate **5a**. Due to the presence of the CO atmosphere, further reaction of **Int-1** to acetone or a hydridoalkyl complex^[33] is blocked. The identity of **5a**, which contains a hitherto unprecedented 2-irida- γ -lactone moiety, was proven by spectroscopic methods. The chiral center of the metallalactone moiety reduces the symmetry of the complex so that 8 signals for the aromatic H atoms and two for the *N*-methyl groups are observed. The two signals of the diastereomeric methylene protons of the lactone ring are detected at 1.71 and 1.80 ppm and the methine signal at 3.92 ppm. From the ^{13}C NMR spectrum further evidence for the formation of the CO complex **5a** was obtained (172.6 (IrCO₂R), 182.8 (CO), 78.8 (O-CH(CH₃)-), and 27.6 (Ir-CH₂) ppm). The IR spectrum (ATR) confirms this with characteristic bands at 2014 (CO) and 1630 cm⁻¹ (IrCO₂R). The latter value is similar to the one of a 2-platina- γ -lactone (1644 cm⁻¹ (NaCl)), the only structurally characterized 2-metalla- γ -lactone in literature,^[34] and to an acyclic



Scheme 3. Proposed mechanism of the deoxygenation of epoxides with CO catalyzed by iridium complex **2**. The Lewis acid co-catalyst is necessary to activate the epoxide (**A**) as well as to induce the decarboxylation (**D**, **E**). The involvement of **Int-1a** depends on the substrate: 1,2-dialkyl epoxides react to **Int-1a** in an oxidative addition of the epoxide C–O bond, whereas *cis*- and *trans*-1,2-diethylcarboxyl epoxide get activated through an S_N2 mechanism.

iridaester (1638 (benzene) and 1650 cm⁻¹ (KBr)).^[35] When monitoring the catalytic reaction NMR-spectroscopically (with Lewis acid) at 60 °C over a period of 23 h, this intermediate can also be detected. Its concentration reaches quickly a maximum of 5 mol% and slowly declines during the course of the reaction (see Supporting Information). This shows that the epoxide activation step **A** and the decarboxylation step **E** have about roughly the same reaction rate under the applied conditions for substrate **3a**.

The reaction of *cis*- and *trans*-1,2-dialkyl-substituted epoxide (**cis-3j**, **trans-3j**) led to retention of the configuration in the respective products (**cis-4j** and **trans-4j**) and to inversion in the case of 1,2-diethylcarboxylate-substituted epoxides (**3z**). As an epoxide opening that follows an S_N2 mechanism would lead to inversion of the configuration in a possible intermediate **Int-1b**, we conclude that the activation step **B** proceeds via oxidative addition under C–O bond cleavage to the iridaoxetane^[10,11,36] **Int-1a** with the substrates **cis-3j** and **trans-3j**. This is followed by CO induced migration of the alkoxide from Ir to a CO ligand^[35,37,38] to form **5j**. Under the applied conditions, **Int-1b** could also be formed from **Int-1a** by Lewis acid ring opening followed by CO coordination and lactone formation by nucleophilic addition of the alkoxide to CO^[39,40] to form **5j** without change of the configuration. Attempts to detect **5j** from 1,2-dialkylsubstituted epoxides **3j** failed, as these substrates do not react without presence of the Lewis acid. During the catalytic conditions, no intermediate was observed which counts for the oxidative addition **B** to be the rate-determining step with these substrates. In case of the ester functionalized epoxides **3z** the intermediate **5z** was obtained much easier without Lewis acid compared to propylene oxide (**3a**) as a substrate. The $^3J_{\text{HH}}$ coupling between the methine protons of the metallalactone moiety of **trans-5z** (obtained from **cis-3z**) of 6.8 Hz and that of **cis-5z** (obtained from **trans-3z**) of 3.2 Hz, confirm the inversion of the configuration. Proof for the configuration as well as for the formation of the 2-irida- γ -lactone was obtained from the X-ray crystal structure analyses (Figure 3). To our knowledge, this is the second example of a structurally characterized 2-metalla- γ -lactone.

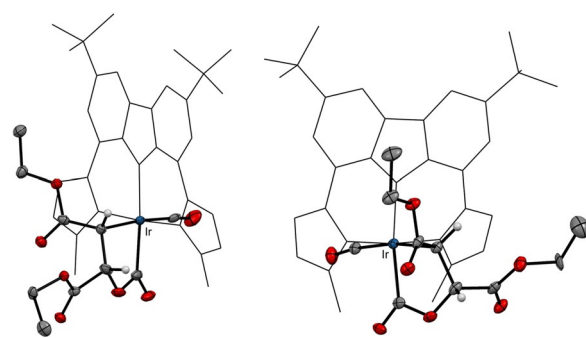


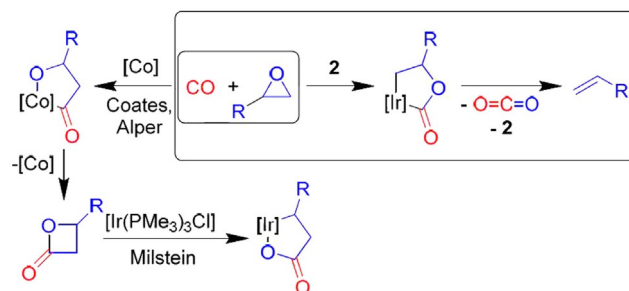
Figure 3. Molecular structure of the isolated intermediates **cis-5z** from (**trans-3z**) (left) and **trans-5z** from (**cis-3z**) (right) from reactions of **2** and **3z** without added Lewis acid. Atoms are shown with anisotropic atomic displacement parameters at the 50% probability level for the lactone moiety and the rest in wire-frame style for clarity reasons. Hydrogen atoms (except for the iridacycle) as well as co-crystallized benzene molecules are omitted for clarity.

An inversion of the configuration was also observed by Dowd and Kang, using stoichiometric amounts (referring to CO) of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in the reaction with **3z**.^[12] They suggested an analogous intermediate. Their reaction occurred already at room temperature, albeit in neat epoxide. $\text{S}_{\text{N}}2$ reactions with Rh^{I} and Ir^{I} complexes are typically observed in the oxidative addition of alkyl iodide in the Monsanto or Cativa acetic acid process,^[41] while metallaoxetane formation from oxiranes with Rh^{I} and Ir^{I} was investigated by Milstein and co-workers.^[33,42] In our case, it seems energetically favored for iridium complex **2** to open the electron poor epoxide **3z** in an $\text{S}_{\text{N}}2$ fashion and the more electron rich internal epoxide **3j** by oxidative addition of the C–O bond.

The accumulation of intermediate **5** in absence of a Lewis acid also means that the subsequent decarboxylation step **E** requires the presence of a Lewis acid as well. To confirm this, we heated intermediate **5a** in C_6D_6 (without CO atmosphere) up to 80°C and found no CO_2 elimination, while addition of the Lewis acid led to slow formation of the signals of propene (**4a**) already at room temperature along with the signals of **2**. When stoichiometric amounts of LiNTf_2 were added, we observed a slight shift in the ^1H NMR signals, which is most pronounced for the *N*- CH_3 and the adjacent imidazole signals (see Supporting Information Figure S1). Therefore, we propose formation of Lewis acid adduct **6** (step **D**) to be mandatory for the CO_2 elimination (step **E**). In the case of the isolated intermediates *cis*-**5z** and *trans*-**5z** the CO_2 elimination step required even heating to 60°C and thus is the rate limiting step using these substrates.

As β -lactones are known to easily eliminate CO_2 under elevated temperatures or Lewis acidic conditions, the reductive elimination of β -lactones from intermediate **6** and subsequent CO_2 elimination could also be a possible way to obtain the olefin. However, as we observed olefin formation from intermediate **5a** in the presence of a Lewis acid already at room temperature without detecting any signals of a β -lactone, we are convinced that the olefins are formed by direct CO_2 elimination from intermediate **6**. In addition, literature known syntheses of β -lactones often proceed under elevated temperatures as well. Moreover, we could not observe the reverse reaction, the oxidative addition at **2**, neither with nor without the presence of the Lewis acid, and only very slow deoxygenation at 80°C of the β -lactones to the olefin (after several days). In contrast, Milstein and co-workers have shown that electron rich 16 VE iridium(I) complexes oxidatively add β -propiolactones readily at low temperatures by $\text{C}_{\text{alkyl}}\text{--O}$ bond cleavage, thus forming 4-irida- γ -lactones (Scheme 4, bottom).^[43] C– C_{acyl} bond activation, which would form 2-irida- γ -lactones (like in **5**), had not been observed.

To answer the question about the particularity of our systems **1** and **2** in comparison with Co_2CO_8 catalyzed CO/epoxide reactions that produce polymers or β -lactones is the fact that no migratory insertion step of the alkyl group to the carbonyl ligand is involved after epoxide opening as the molecular structure of intermediate **5** revealed. Fast CO migratory insertion after epoxide opening and C–O bond formation to obtain a 2-metallaoxolan-3-one (Scheme 4, left) is usually con-



Scheme 4. Literature known formation of β -lactones (left) and their C–O activation with iridium(I) complexes (bottom). The deoxygenation of epoxides (right, this work) proceeds via a new isomeric iridalactone which does not reductively eliminate β -lactones.

sidered the key step in the formation of β -lactones.^[11,30] In contrast, a nucleophilic attack of the alkoxide O-atom at the CO ligand forms the 2-irida- γ -lactone in our case (Scheme 4, right). This can be explained with a stronger Ir-alkyl bond. It is known that migratory insertion to form acyl ligands occurs slowly in iridium complexes and is e.g., the rate limiting step in the Cativa process.^[44,45]

Conclusion

We presented a new homogeneous catalyzed deoxygenation of epoxides that uses CO directly as a traceless and environmentally benign deoxygenation agent. Especially terminal alkyl epoxides react smoothly and without significant isomerization to the internal olefins. Internal epoxides react under either retention or inversion of the configuration, depending on their substituents.^[46] This can be explained by two different modes of the epoxide opening. Either by an oxidative addition of the epoxy-CO bond which leads to retention of the configuration or by an $\text{S}_{\text{N}}2$ -pathway under inversion of the configuration. Various iridalactones **5** were isolated and in some cases structurally characterized. Under stoichiometric conditions, the coordination of the Lewis acid to **5** forming **6** is observed, from which the olefin is released. Thus, the role of the Lewis acid is not only pre-activation of the epoxide, but also inducing the CO_2 elimination to produce the product olefin.

Experimental Section

General

Unless otherwise stated, all reactions were carried out under an argon atmosphere in dried and degassed solvents using Schlenk technique. Toluene, pentane, were purchased from Sigma Aldrich and dried using an MBraun SPS-800 solvent purification system. All lithium salts used were obtained from commercial suppliers, dried in vacuum and used without further purification. Chemicals from commercial suppliers were degassed through freeze-pump-thaw cycles prior to use. Carbon monoxide was purchased from Westfalen with a purity of 99.97%. High pressure NMR scale experiments were performed in heavy or medium wall pressure valve NMR tubes (Wilmad). ^1H NMR spectra of catalytic experiments were recorded with an increased delay time d_1 of 60 s to insure reliable in-

tegration values. See Supporting Information for the numbering scheme of the compounds.

Synthesis and characterization

Synthesis of the catalyst [Ir(bimcaMe)(CO)] (2): Benzyl potassium (58.6 mg, 450 μmol) and [Ir(acac)(CO)₂] (52.1 mg, 150 μmol) were added to a suspension of HbimcaMe-2HI (104.3 mg, 150 μmol) in 12 mL of toluene at room temperature and stirred for 24 h. The resulting yellow suspension was filtered, and the filtrate dried in vacuo to obtain the desired product as a yellow solid (96 mg, 91%). ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 1.54 (s, 18H, H-11), 3.81 (s, 6H, H-14), 6.14 (d, J = 2.2 Hz, 2H, H-2), 7.31 (d, J = 2.2 Hz, 2H, H-4), 7.64 (d, J = 1.6 Hz, 2H, H-4'), 8.48 (d, J = 1.6 Hz, 2H, H-5'). The NMR data in thf-d₈ is identical to that of a sample obtained with a Li-base^[27] however, using benzyl potassium gives a much cleaner reaction.

General procedure for the catalytic deoxygenation: 2 (3.3 mg, 5.0 μmol), lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (8.6 mg, 30 μmol) and a certain amount of 1,3,5-trimethoxybenzene as internal standard were dissolved in 0.5 mL of [D₆]benzene or [D₈]toluene in a pressure NMR tube. Then 100 μmol of epoxide were added and the NMR tube was pressurized with 10 bar CO, and heated in an oil bath at 80 °C, if not otherwise noted. The yield was determined via ¹H NMR.

General procedure for the 1 mmol-scale catalytic deoxygenation: 2 (33 mg, 50 μmol), lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (86 mg, 0.30 mmol) were dissolved in 5 mL of benzene in a 100 mL Schlenk flask. Then 1.0 mmol of epoxide was added, the argon atmosphere exchanged for CO at ambient pressure and the reaction mixture heated in an oil bath at 80 °C for 3 days. The product was then vacuum transferred from the reaction into a trap cooled with liquid nitrogen and solvent then distilled off. Due to the lack of fractional distillation the product still contains 0.5 equivalents of benzene and losses of about 20% of product in the benzene fraction.

Synthesis of 5a: 2 (6.6 mg 10 μmol) and epoxypropane (1.4 μL , 20 μmol) were dissolved in 0.5 mL of C₆D₆ in a pressure NMR tube and pressurized with 10 bar CO. The reaction mixture was heated to 80 °C for 10 d. The solvent was evaporated and the residue extracted with DCM. After concentration to dryness the residue was washed with pentane to obtain **5a** as a pale-yellow solid (Yield: NMR: 89%; isolated: 1.6 mg, 23%). ¹H NMR (C₆D₆, 500 MHz): δ = 1.27 (d, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 3H, H-20), 1.50 (s, 9H, H-11), 1.51 (s, 9H, H-13), 1.71 (dd, ^{2,3}J_{HH} = 11.0, 5.8 Hz, 1H, H-19), 1.80 (dd, ^{2,3}J_{HH} = 11.0 Hz, 11.0 Hz, 1H, H-19), 3.77 (s, 3H, H-14), 3.89 (s, 3H, H-15), 3.92 (ddq, ³J_{HH} = 11.0, 5.8 Hz, 6.0 Hz, 1H, H-18), 5.91 (d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 1H, H-4' or 9'), 5.93 (d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 1H, H-4' or 9'), 7.17 (d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 1H, H-5' or 10'), 7.20 (d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 1H, H-5' or 10'), 7.42 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H, H-2 or 7), 7.43 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H, H-2 or 7), 8.37 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H, H-4 or 5), 8.38 (d, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H, H-4 or 5). ¹³C NMR (C₆D₆, 125 MHz): δ = 23.7 (C20), 27.6 (C19), 32.8 (C11 + C13), 35.3 (C10 + C12), 40.6 (C15), 41.1 (C14), 78.8 (C18), 110.7, 110.8 (C2, C7), 115.8, 116.0 (C4, C5), 117.1, 117.1 (C5', C10'), 124.7 (C4'), 125.1 (C1 + C8), 125.3 (C9'), 128.0 (C4a + 5a), 134.6, 135.9 (C1a, C8a), 138.8, 138.9 (C3, C6), 147.5 (C7'), 148.6 (C2'), 172.6 (C16), 182.8 (CO). ESI⁺ (MeCN): m/z 718.3 [M-CO + H]⁺. Anal. Calcd. for C₃₃H₃₈IrN₅O₃: C, 53.21; H, 5.14; N, 9.40. Found: C, 53.27; H, 5.24; N, 9.52. IR (ATR, cm⁻¹): 2014 (m, CO), 1630 (w, lactone).

Synthesis of the Intermediates cis- and trans-5z: 2 (9.9 mg, 15 μmol) and 2.8 mg (15 μmol) of either *cis*- or *trans*-diethyl epoxy succinate (**3z**) were dissolved in 0.5 mL of C₆D₆ in a pressure NMR tube and pressurized with 10 bar CO. The reaction mixture was

heated to 80 °C for 1 d. Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by evaporation of the solvent at room temperature.

cis-5z: ¹H NMR ([D₈]Tol, 600 MHz): δ = -0.11 (t, J = 7.2 Hz, 3H, H-29), 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 3H, H-24), 1.46 (s, 9H, H-11), 1.49 (s, 9H, H-13), 2.43 (dq, J = 10.5, 7.2 Hz, 1H, H-28), 3.15 (dq, J = 10.5, 7.2 Hz, 1H, H-28), 3.44 (d, J = 6.8 Hz, 1H, H-19), 3.78 (s, 3H, H-14/15), 3.85 (dq, J = 10.9, 7.0 Hz, 1H, H-23), 4.07 (dq, J = 10.9, 7.0 Hz, 1H, H-23), 4.09 (s, 3H, H-14/15), 4.25 (d, J = 6.8 Hz, 1H, H-18), 6.33 (s, 2H, H-5' and 10'), 7.42 (d, J = 1.7 Hz, 1H, H-4' or 9'), 7.47 (s, 2H, H-4/5 or 2/7), 7.49 (d, J = 1.7 Hz, 1H, H-4' or 9'), 8.32 (d, J = 1.1 Hz, 1H, H-4/5 or 2/7), 8.32 (d, J = 1.1 Hz, 1H, H-4/5 or 2/7). ¹³C NMR ([D₈]Tol, 151 MHz): δ = 13.0 (C29), 14.6 (C24), 32.7, 32.8 (C11, C13), 35.3 (C10 + C12), 39.4 (C19), 41.2, 41.7 (C14, C15), 59.1 (C28), 60.5 (C23), 79.8 (C18), 110.7, 110.8, 115.6, 116.2 (C2 + C4 + C5 + C7), 116.4, 117.9 (C5', C10'), 124.2, 124.8 (C1 + C8 or C4a + C5a), 125.8, 127.0 (C4' + C9'), 127.9, 128.0 (C1 + C8 or C4a + C5a), 134.1, 134.9 (C1a + C8a), 139.0 (C3 + C6), 144.3, 144.7 (C2', C7'), 168.8 (C16), 170.4 (C21), 179.3 (CO), 180.3 (C26). ESI⁺ (MeCN): m/z 875.28 [M]⁺, 848.31 [M-CO + H]⁺. IR (ATR, cm⁻¹): 2034 (s, CO), 1747 (m, ester), 1691 (m, ester), 1645 (m, lactone).

trans-5z: ¹H NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = -0.17 (t, J = 7.2 Hz, 3H, H-29), 0.76 (t, J = 7.2 Hz, 3H, H-24), 1.47 (s, 9H, H-11 or 13), 1.48 (s, 9H, H-11 or 13), 2.36 (dq, J = 10.6, 7.1 Hz, 1H, H-28), 3.20 (dq, J = 10.5, 7.3 Hz, 1H, H-28), 3.58 (dq, J = 10.4, 7.1 Hz, 1H, H-23), 3.60 (d, J = 3.2 Hz, 1H, H-19), 3.76 (dq, J = 10.7, 7.1 Hz, 1H, H-23), 4.04 (s, 3H, H-14 or 15), 4.05 (s, 3H, H-14 or 15), 5.46 (d, J = 3.2 Hz, 1H, H-18), 6.12 (d, J = 2.0 Hz, 1H, H-4' or 9'), 6.16 (d, J = 1.9 Hz, 1H, H-4' or 9'), 7.14 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H-5' or 10'), 7.37 (d, J = 2.1 Hz, 1H, H-5' or 10'), 7.41 (d, J = 1.1 Hz, 1H, H-2 or 7), 7.43 (d, J = 1.1 Hz, 1H, H-2 or 7), 8.36 (d, J = 1.3 Hz, 1H, H-4 or 5), 8.38 (d, J = 1.4 Hz, 1H, H-4 or 5). ¹³C NMR (C₆D₆, 101 MHz): δ = 12.8 (C29), 14.5 (C24), 32.8 (C11 + C13), 35.3 (C10 + C12), 38.7 (C19), 41.4 (C14 + C15), 59.6 (C28), 60.8 (C23), 79.6 (C18), 110.6, 110.7 (C2, C7), 115.7, 115.9 (C4, C5), 116.4, 117.5 (C5', C10'), 124.7, 124.9 (C4', C9'), 125.9, 126.4, 127.9, 128.0 (C1, C8, C4a, C5a), 134.6, 134.8 (C1a, C8a), 139.0 (C3 + C6), 142.8, 144.5 (C2', C7'), 168.7 (C16), 173.0 (C21), 181.5, 181.7 (CO, C26). ESI⁺ (MeCN): m/z 875.28 [M]⁺, 848.31 [M-CO + H]⁺. IR (ATR, cm⁻¹): 2035 (s, CO), 1738 (m, ester), 1683 (m, ester), 1645 (m, lactone).

X-ray structure analysis

Data collection was carried out on a Bruker APEX Duo CCD with an Incoatec μS Microsource with a Quazar MX mirror using Mo K α radiation (λ = 0.71073 Å) and a graphite monochromator. Corrections for absorption effects were applied using SADABS.^[47] All structures were solved by direct methods using SHELXS and refined using SHELXL.^[48] Deposition Numbers 1951759, 1951760, 1951761, and 1951762 (*trans-5z*, *cis-5z*, [Ir(bimca)(CO)Br₂] and [Ir(bimca)(CO)I₂], respectively) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Acknowledgements

T.M. and E.J. thank the MWK-BW for a fellowship (Landesgraduiertenförderung). We are grateful to Yingying Tian for providing some of the epoxide starting material and Ronja Jordan for a sample of [Ir(bimca^{C5})(CO)], to Cäcilia Maichle-Mössmer for help with the X-ray structure analyses, to Klaus Eichele and

Kristina Strohmaier for measuring all NMR samples under CO pressure and to Dominik Brzecki for operating the 600 NMR spectrometer. We also acknowledge help of Fotios Fotakis with catalytic experiments of the styrene oxide substrates.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: deoxygenation · epoxides · homogeneous catalysis · iridium · pincer ligands

- [1] A. Ambrosi, S. E. Denmark, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12164–12189; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 12348–12374.
- [2] D. Chusov, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5199–5201; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5299–5302.
- [3] A. A. Tsygankov, M. Makarova, D. Chusov, *Mendeleev Commun.* **2018**, *28*, 113–122.
- [4] A. P. Moskovets, D. L. Usanov, O. I. Afanasyev, V. A. Fastovskiy, A. P. Molotkov, K. M. Muratov, G. L. Denisov, S. S. Zlotskii, A. F. Smol'Yakov, D. A. Loginov, D. Chusov, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 6384–6387.
- [5] G. Wittig, W. Haag, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1654–1666.
- [6] E. Vedejs, P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4070–4072.
- [7] E. Vedejs, P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 822–825.
- [8] a) K. P. Gable, E. C. Brown, *Synlett* **2003**, 2243–2245; b) K. P. Gable, E. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11018–11026.
- [9] a) T. Nakagiri, M. Murai, K. Takai, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3346–3349; b) S. Asako, T. Sakae, M. Murai, K. Takai, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3966–3970.
- [10] K. A. Jørgensen, B. Schioett, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1483–1506.
- [11] A. Dauth, J. A. Love, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2010–2047.
- [12] P. Dowd, K. Kang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 384–385.
- [13] H. Alper, D. Des Roches, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 4155–4158.
- [14] J. M. Concellón, E. Bardales, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 189–191.
- [15] M. Mahesh, J. A. Murphy, H. P. Wessel, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4118–4123.
- [16] B. Xiao, Z. Niu, Y.-G. Wang, W. Jia, J. Shang, L. Zhang, D. Wang, Y. Fu, J. Zeng, W. He, K. Wu, J. Li, J. Yang, L. Liu, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3791–3794.
- [17] J. Yu, Y. Zhou, Z. Lin, R. Tong, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4734–4737.
- [18] H. C. Volger, H. Hogeveen, C. F. Roobeek, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **2010**, *92*, 1223–1231. All reactions in references [18]–[20] were performed without the presences of CO gas and in chloroform, which is proposed to act as the deoxygenation agent as phosgene was detected. Although carbonyl containing catalysts (15 or 20 mol% of $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$) were used and produced some CO_2 , full conversion can only be explained with the presence of chloroform.
- [19] a) R. Roulet, J. Wenger, M. Hardy, P. Vogel, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 1479–1482; b) R. W. Ashworth, C. A. Berchtold, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 339–342.
- [20] J.-M. Huang, Z.-Q. Lin, D.-S. Chen, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 22–25.
- [21] J. E. Ziegler, M. J. Zdilla, A. J. Evans, M. M. Abu-Omar, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9998–10000.
- [22] A. Noujima, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2986–2989; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3042–3045.
- [23] T. Mitsudome, A. Noujima, Y. Mikami, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5545–5548; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5677–5680.
- [24] T. Mitsudome, A. Noujima, Y. Mikami, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11818–11821.
- [25] K. Kaneda, H. Matsuda (Daicel Chem.), Method for Producing Alkene by Deoxygenation of Epoxy Compound, JP2011236165A, **2010**.
- [26] M. Moser, B. Wucher, D. Kunz, F. Rominger, *Organometallics* **2007**, *26*, 1024–1030.
- [27] A. Seyboldt, B. Wucher, M. Alles, F. Rominger, C. Maichle-Mössmer, D. Kunz, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *775*, 202–208.
- [28] E. Jürgens, B. Wucher, F. Rominger, K. W. Törnroos, D. Kunz, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1897–1900.
- [29] J. T. Lee, P. J. Thomas, H. Alper, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5424–5426.
- [30] T. L. Church, Y. D. Y. L. Getzler, C. M. Byrne, G. W. Coates, *Chem. Commun.* **2007**, 657–674.
- [31] D. Kunz, E. Jürgens, T. Maulbetsch, DE 102018003492 A1, German patent and trademark office (DMPA), 30.04.2018.
- [32] a) Y. Tian, E. Jürgens, D. Kunz, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11340–11343; b) Y. Tian, E. Jürgens, K. Mill, R. Jordan, T. Maulbetsch, D. Kunz, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 4028–4035.
- [33] D. Milstein, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3773–3774.
- [34] J. Wu, R. P. Sharp, *Organometallics* **2008**, *27*, 4810–4816.
- [35] K. A. Bernard, J. D. Atwood, *Organometallics* **1989**, *8*, 795–800.
- [36] D. P. Klein, J. C. Hayes, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3704–3706.
- [37] While CO insertion is preferred to proceed into Ir–O over the Ir–C bond, it is different for Ru oxetanes: J. F. Hartwig, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3234–3236.
- [38] Group 10 complexes (d^8) prefer CO insertion into the M–OR over the M–R bond: a) H. E. Bryndza, *Organometallics* **1985**, *4*, 1686–1687; b) R. A. Michelin, M. Napoli, R. Ros, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *175*, 239–255; DFT: c) S. A. Macgregor, G. W. Neave, *Organometallics* **2003**, *22*, 4547–4556.
- [39] 2-Rhodaoxetanes can be activated by protonation and insert acetonitrile: a) B. De Bruin, M. J. Boerakker, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 219–222; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 118–121; b) B. De Bruin, M. J. Boerakker, R. A. W. Verhagen, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 298–312.
- [40] Observed for Mn and Re carbonyl complexes: J. C. Selover, G. D. Vaughn, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1455–1462.
- [41] P. M. Maitlis, A. Haynes, G. J. Sunley, M. J. Howard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2187–2196.
- [42] M. J. Calhorda, A. M. Galvao, C. Unaleroglu, A. A. Zlota, F. Frolow, D. Milstein, *Organometallics* **1993**, *12*, 3316–3325.
- [43] A. A. Zlota, F. Frolow, D. Milstein, *Organometallics* **1990**, *9*, 1300–1302.
- [44] D. Forster, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1639.
- [45] A. Haynes, P. M. Maitlis, G. E. Morris, G. J. Sunley, H. Adams, P. W. Badger, C. M. Bowers, D. B. Cook, P. I. P. Elliott, T. Ghaffar, H. Green, T. R. Griffin, M. Payne, J. M. Pearson, M. J. Taylor, P. W. Vickers, R. J. Watt, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2847–2861.
- [46] During the course of publishing this work, deoxygenation of internal alkyl epoxides with a Mn/Al-system that proceeds under inversion of the configuration was presented. L. R. Lamb, A. K. Hubbell, S. N. MacMillan, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8029–8035.
- [47] G. M. Sheldrick, SADABS 2012/1; University of Göttingen, Göttingen, Germany, **2012**.
- [48] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3–8; c) C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.

Manuscript received: June 1, 2020

Accepted manuscript online: June 2, 2020

Version of record online: July 23, 2020

Chemistry–A European Journal

Supporting Information

Deoxygenation of Epoxides with Carbon Monoxide**

Theo Maulbetsch, Eva Jürgens, and Doris Kunz*^[a]

Supporting Information

Table of Contents

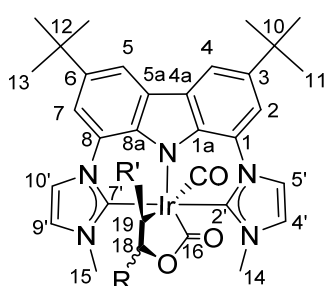
1. General information	S2
2. Mechanistic studies.....	S4
3. NMR spectra	S9
4. References.....	S64

1. General information

Unless otherwise stated, all reactions were carried out under an argon atmosphere in dried and degassed solvents using Schlenk technique. Toluene, pentane, were purchased from Sigma Aldrich and dried using an MBraun SPS-800 solvent purification system. All lithium salts used were obtained from commercial suppliers, dried in vacuum and used without further purification. Chemicals from commercial suppliers were degassed through freeze-pump-thaw cycles prior to use. Carbon monoxide was purchased from Westfalen with a purity of 99.97 %. All epoxides were purchased from commercial suppliers, except epoxides **3l**, **3m**, **3o-3t** and **3za** which were synthesized from the respective aldehydes^[1], **3k**, **3v**^[2], **3x**^[3] and **3y**^[4] from the olefins, and **3z** which was synthesized from the corresponding acid^[5] according to literature procedures. High pressure NMR scale experiments were performed in Wilmad Heavy/Medium Wall Precision Pressure/Vacuum Valve NMR Sample Tubes. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded using a Bruker AVANCE II+ 400 spectrometer, a Bruker AVANCE AVII+ 500 or a Bruker Avance III HDX 600. Chemical shifts δ (ppm) are reported relative to the solvent's residual proton and carbon signal respectively: THF-*d*₈: 3.58 ppm (¹H NMR) and 67.57 ppm (¹³C NMR); C₆D₆: 7.16 ppm (¹H NMR) and 128.39 ppm (¹³C NMR); DMSO-*d*₆: 2.50 ppm (¹H NMR) and 39.51 ppm (¹³C NMR), CDCl₃: 7.27 ppm (¹H NMR) and 77.0 ppm (¹³C NMR), toluene-*d*₈: 6.97 ppm (¹H NMR) and 125.96 ppm (¹³C NMR). Coupling constants (*J*) are expressed in Hz. Signals were assigned as s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), m (multiplet) and variations thereof. Assignment of the peaks was made using 2D NMR correlation spectra. ¹H NMR spectra of catalytic experiments were recorded without CO atmosphere, after confirming no difference in accuracy, and under CO atmosphere in presence of volatile compounds (indicated with “*” in the manuscript). An increased delay time *d*₁ of 60 s ensured reliable integration values. The mass spectra were recorded on a Bruker Esquire 3000 Plus ion trap mass spectrometer. IR spectra were recorded with a Bruker Vertex 70 or with a Mettler Toledo ReactIR 15. X-ray structure analysis: Crystallographic data collection was carried out on a Bruker APEX Duo CCD with an Incoatec I μ S Microsource with a Quazar MX mirror using Mo K α radiation (λ = 0.71073 Å) and a graphite monochromator.

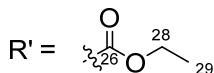
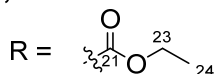
Corrections for absorption effects were applied using SADABS.^[6] All structures were solved by direct methods using SHELXS and refined using SHELXL.^[7] CCDC 1951759 (**trans-5z**), 1951760 (**cis-5z**), 1951761 ([Ir(bimca)(CO)Br₂]) and 1951762 ([Ir(bimca)(CO)I₂]) contain the supplementary crystallographic data. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre at www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Numbering Scheme: For the assignment of the peaks, the following numbering scheme was used.



5a: R = CH₃, R' = H

cis,trans-5z:



2. Mechanistic studies

Reaction of **5a** with LiNTf₂

LiNTf₂ (2.8 mg, 10 μmol) was added to a solution of the Intermediate **5a** (7.4 mg, 10 μmol) in C₆D₆ and the reaction was observed via ¹H NMR spectroscopy.

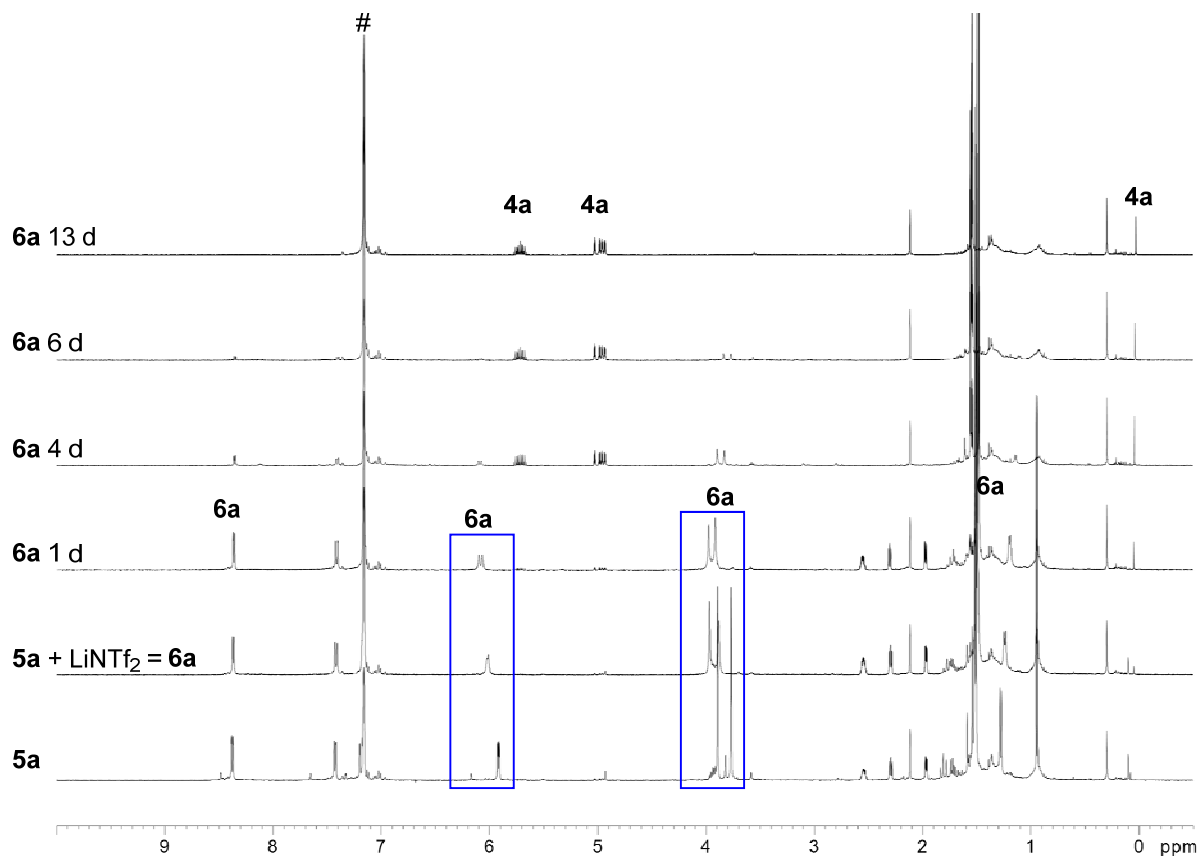


Figure S1. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectra: **5a** with LiNTf₂ at room temperature. Addition of LiNTf₂ leads to adduct **6a**, indicated by a shift of signals of the N-CH₃ group and the adjacent imidazole protons (blue squares). Afterwards, slow formation of propene (**4a**) by decarboxylation is detected already at room temperature.

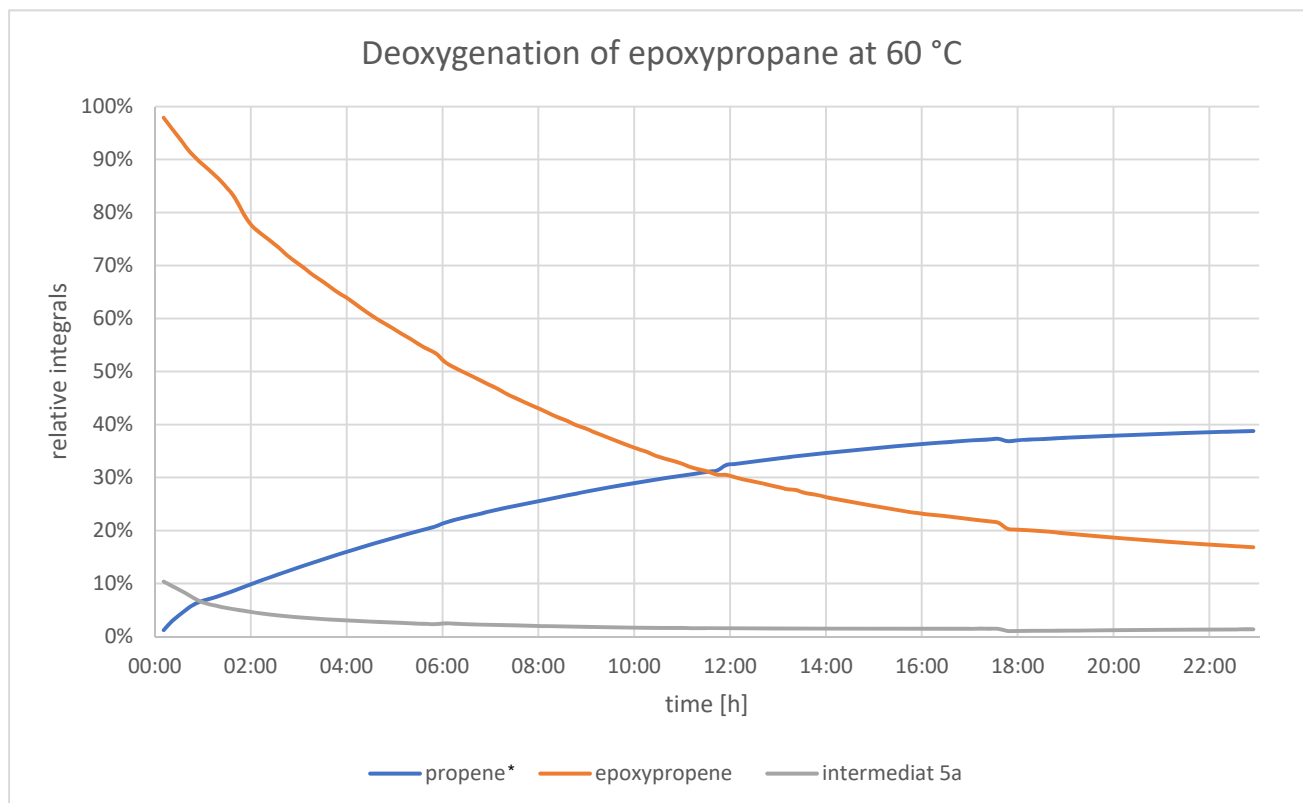
Selectivity and isomerization of 4j and 4z

In the case of **4j** no *cis/trans* isomerization is observed at a reaction temperature of 80 °C. At 120 °C slow isomerization is observed. After 24 h 6% of the total amount of olefin **4j** are the *trans*-isomer starting from **cis-3j** and 4% are the *cis*-isomer when starting from **trans-3j**. After full conversion of **cis-3j** (after 72 h) the amount of **trans-4j** increased to 22 % due to the ability of **2** to catalyze olefin-isomerization (*vide infra* for 1-hexene). **Trans-3j** was not fully converted after 72 h the isomerized product amounts to 4 % of the total amount of the olefin.

Similar observations were made for **4z**. At 80 °C a ratio **cis-4z** : **trans-4z** of 81 : 19 was observed starting from **trans-3z** and a ratio **cis-4z** : **trans-4z** of 18 : 82 when **cis-3z** is reacted. At the elevated temperature (120 °C) the isomerization was more pronounced for **trans-3z** (**cis-4z** : **trans-4z** = 61 : 39) and unchanged for **cis-3z** (**cis-4z** : **trans-4z** of 18 : 82) after full conversion of the epoxides.

Reaction Monitoring

A catalytic experiment was set up according to the general procedure with propylene oxide as substrate. After pressurizing with carbon monoxide, the thick-wall NMR tube is placed into the spectrometer and heated to 60 °C. The temperature was maintained for 23 hours and ^1H NMR spectra were recorded every 11 minutes during this time.



* only the amount of dissolved propene was recorded.

Figure S2. Monitoring of the deoxygenation reaction of propylene oxide by ^1H NMR spectroscopy.

Deactivation of the catalyst

When trying to suppress the aldehyde formation in the case of styrene oxides by using weaker Lewis acids such as LiI or LiBr (with and without addition of thf), the reaction did not go to completion. Instead we could observe the formation of $[\text{Ir}(\text{bimca})(\text{CO})\text{I}_2]$ or $[\text{Ir}(\text{bimca})(\text{CO})\text{Br}_2]$ respectively. Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by slow cooling of the solution down to room temperature.

$[\text{Ir}(\text{bimca})(\text{CO})\text{I}_2]$: $^1\text{H NMR}$ (THF- d_8 , 400 MHz): δ = 1.56 (s, 18 H, H-11), 4.28 (s, 6 H, H-12), 7.60 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.3 Hz, 2 H, H-4'), 7.80 (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.6 Hz, 2 H, H-2/7), 8.15 (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.6 Hz, 2 H, H-4/5), 8.44 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.3 Hz, 2 H, H-5'). $^{13}\text{C NMR}$ (THF- d_8 , 100 MHz): δ = 32.7 (C-11), 35.7 (C-10), 42.3 (C-12), 111.7 (C-2), 115.8 (C-4), 118.2 (C-5'), 125.0 (C-1a), 126.7 (C-4'), 128.6 (C-4a), 134.9 (C-1), 140.4 (C-3), 142.9 (C-2'), 170.2 (CO).

$[\text{Ir}(\text{bimca})(\text{CO})\text{Br}_2]$: $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ = 1.51 (s, 18H, H-11), 4.25 (s, 6H, H-12), 7.93 (br s, 4H, H-4' und H-2/7), 8.21 (d, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.5 Hz, 2H, H-4/5), 8.82 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.3 Hz, 2H, H-5'). $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ = 32.0 (C10), 34.8 (C11), 40.4 (C12), 111.5 (C2/7), 115.0 (C4/5), 118.0 (C5'), 119.5 (C4a/5a), 123.4 (C1/8), 126.4 (C4'), 132.9 (C1a/8a), 140.0 (C3/6), 143.0 (C2'), 166.5 (CO).

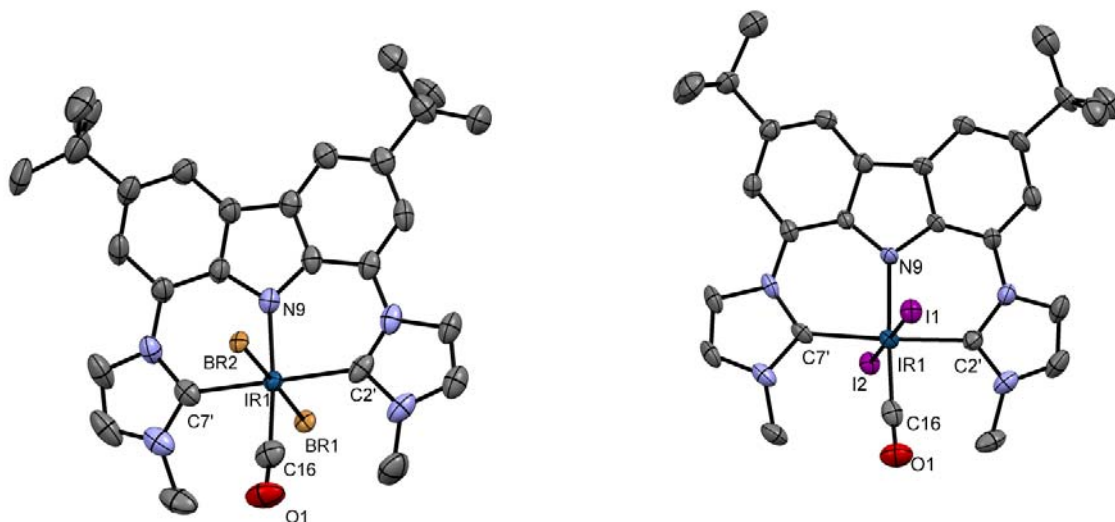
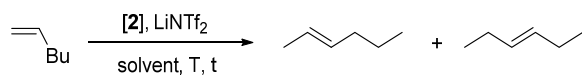


Figure S3. Molecular structure of the side products $[\text{Ir}(\text{bimca})(\text{CO})\text{Br}_2]$ (left) and $[\text{Ir}(\text{bimca})(\text{CO})\text{I}_2]$ (right). Atoms are shown with anisotropic atomic displacement parameters at the 50 % probability level. In both cases the hydrogen atoms as well as two co-crystallized benzene molecules are omitted for clarity.

Isomerization of α -Hexene

In further experiments the isomerization of the olefinic product was investigated.

2 (3.3 mg, 5.0 μmol) and/or lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (8.6 mg, 30 μmol) with a certain amount of the internal standard 1,3,5-trimethoxybenzene were dissolved in 0.5 mL of benzene- d_6 in a J-Young valve NMR tube. Then 100 μmol of hexene was added and the reaction mixture was kept in an oil bath at 80 $^\circ\text{C}$. The yield was determined by ^1H NMR spectroscopy against an internal standard.



Entry	Cat. [mol%]	LiNTf ₂ [mol%]	Solvent	Temp. [$^\circ\text{C}$]	Time [d]	Isomer [%]
1	5	--	C ₆ D ₆	80	7	2
2	--	30	C ₆ D ₆	80	7	0
3	5	30	C ₆ D ₆	80	1	15
4	5	30	C ₆ D ₆	80	7	53

The results indicate that the isomerization of the olefin occurs under the same conditions as the deoxygenation. Furthermore, the isomerization requires both in catalytic amounts, the iridium complex and the Lewis acid.

3. NMR spectra

3.1 Catalyst **2** and Intermediates.

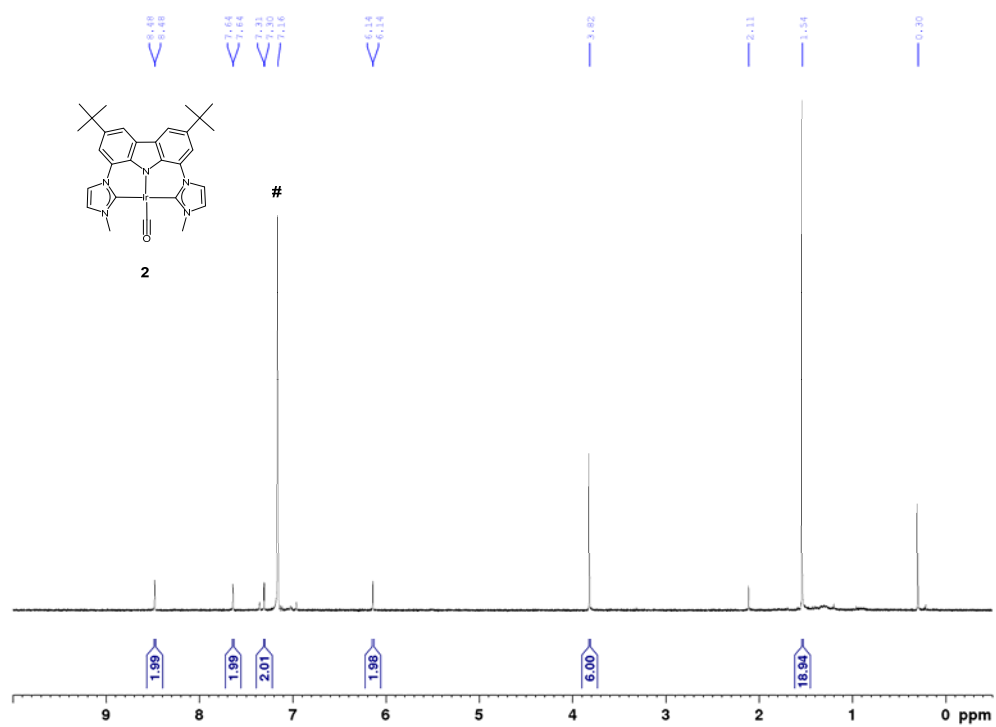


Figure S4. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum of **2**.

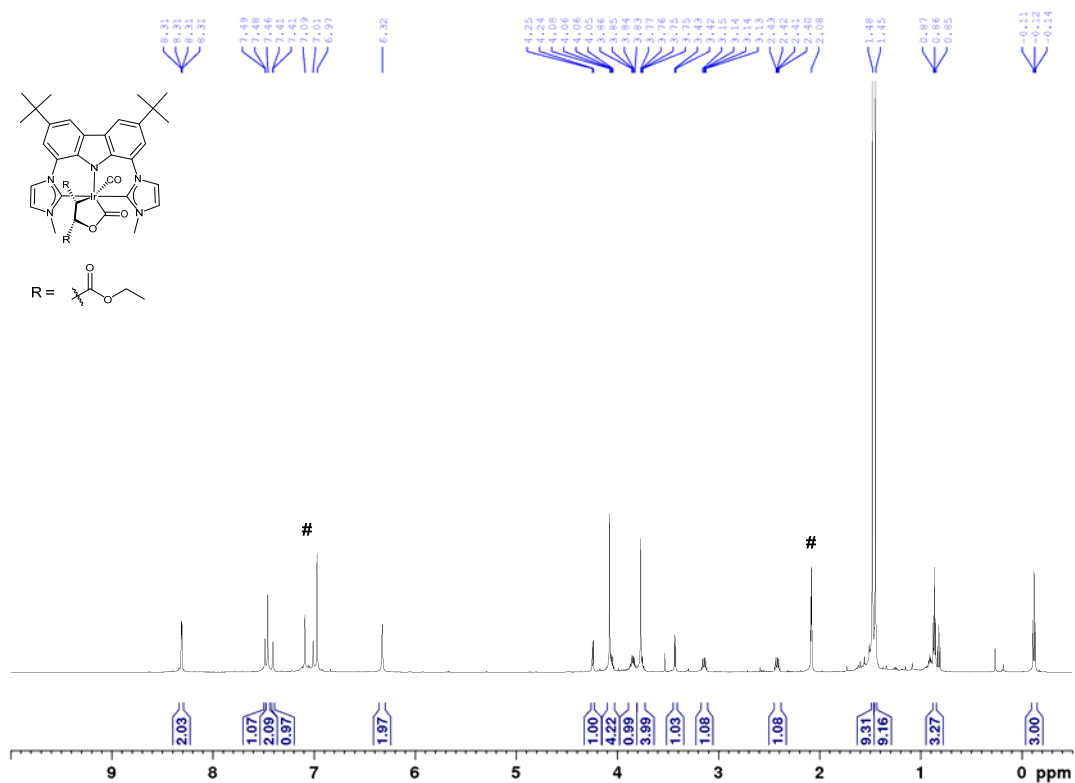


Figure S7. 1H NMR (toluene- d_8 (#), 600 MHz) spectrum of *cis-5z* (see general information for the peak assignment).

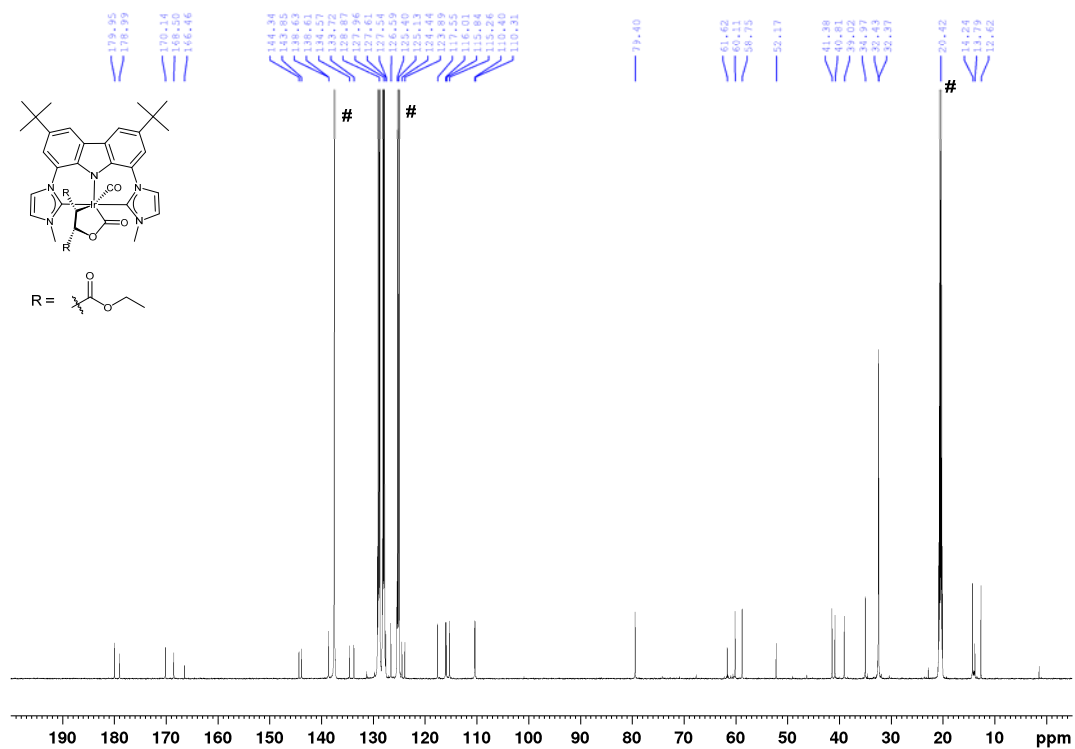


Figure S8. ^{13}C NMR (toluene- d_8 (#), 150 MHz) spectrum of *cis-5z* (see general information for the peak assignment).

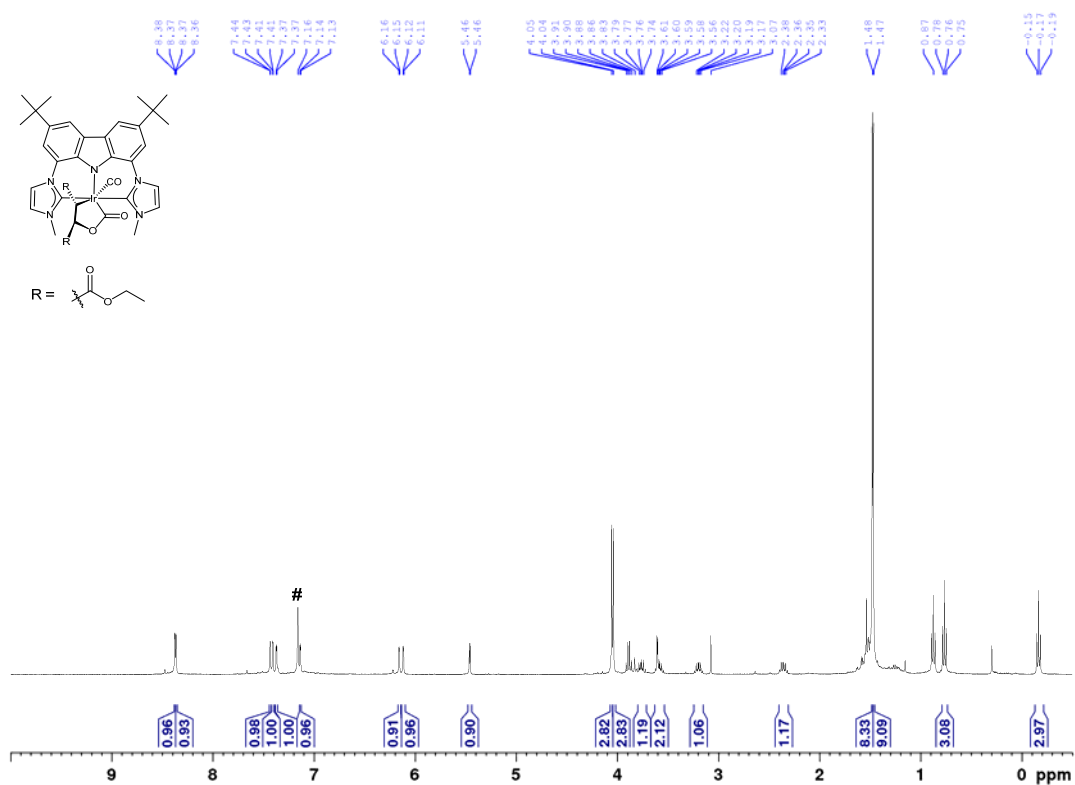


Figure S9. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum of **trans-5z** (see general information for the peak assignment).

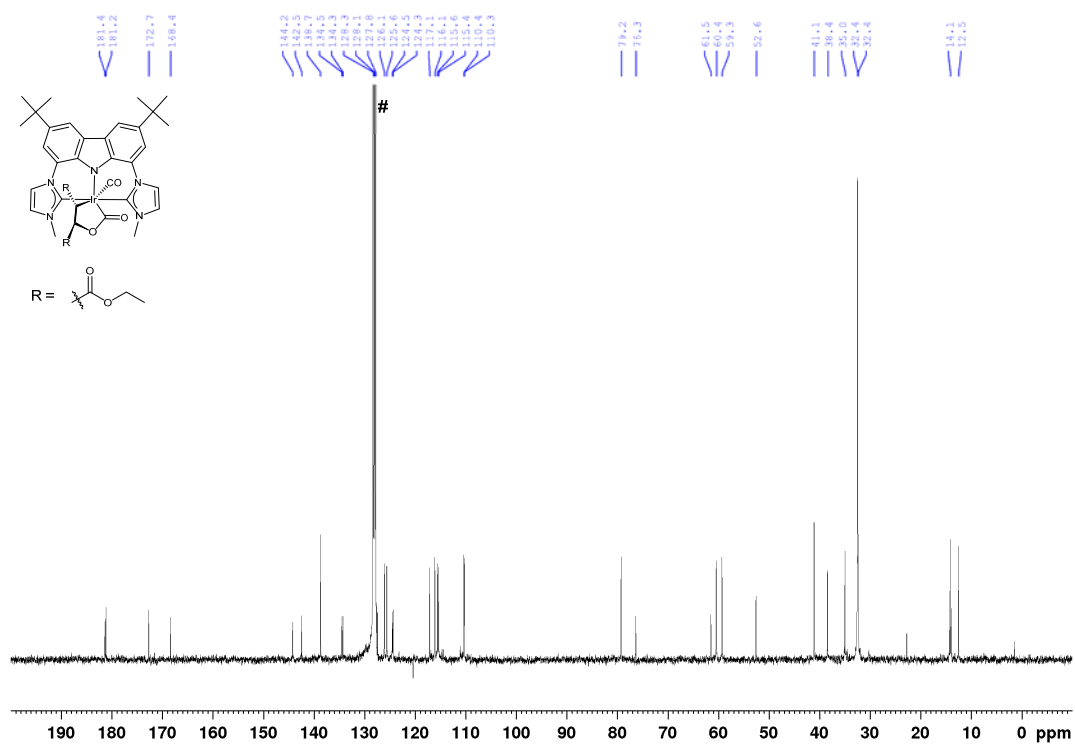


Figure S10. ¹³C NMR (C₆D₆ (#), 100 MHz) spectrum of **trans-5z** (see general information for the peak assignment).

3.2 Catalysis experiments

Unless otherwise noted, all catalytic reactions were carried out under standard conditions (at 80 °C with 10 bar CO for 24 h at a 0.2 M epoxide concentration with a 5% catalyst loading).

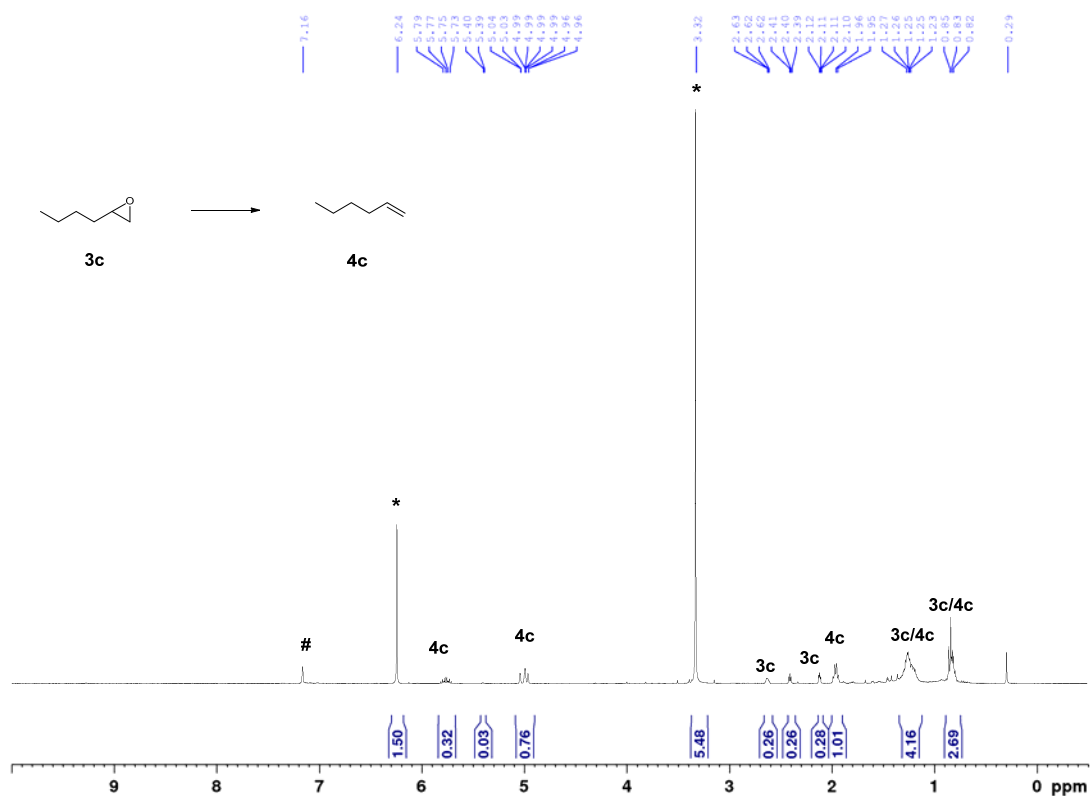


Figure S11. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of 3c into 4c with 1 as a catalyst; internal standard (*).

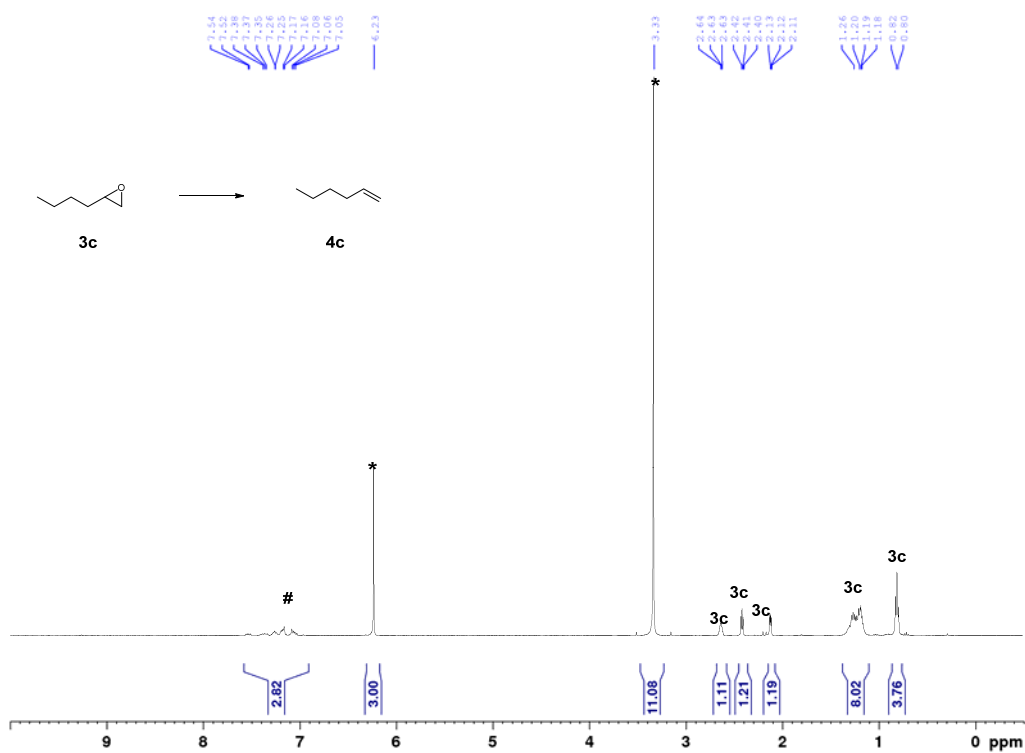


Figure S12. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3c** into **4c** with $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ as a catalyst; internal standard (*).

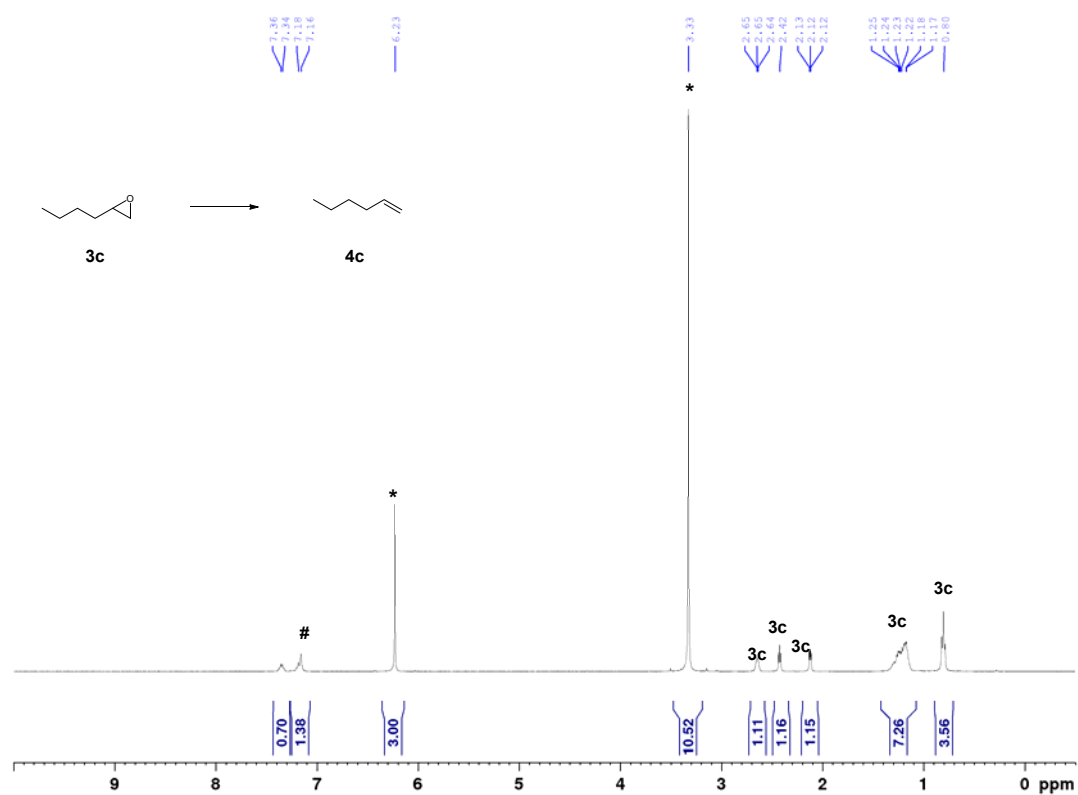


Figure S13. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3c** into **4c** with $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ as a catalyst; internal standard (*).

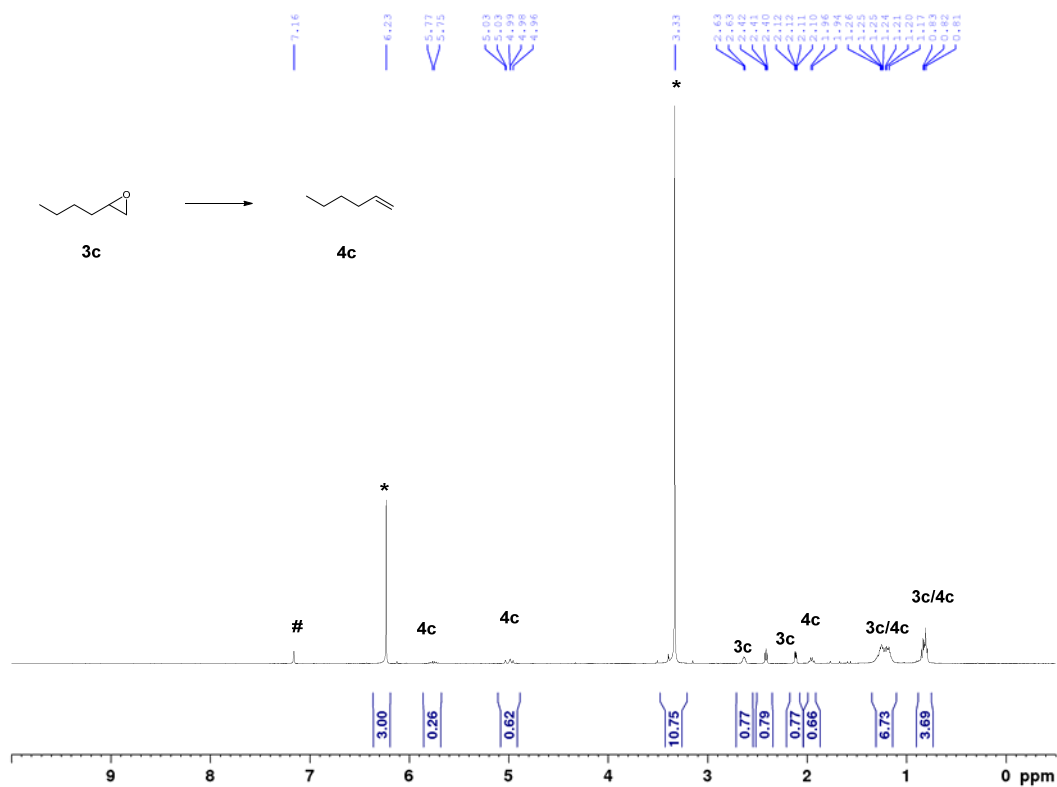


Figure S14. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3c** into **4c** after 24 h with $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ as a catalyst; internal standard (*).

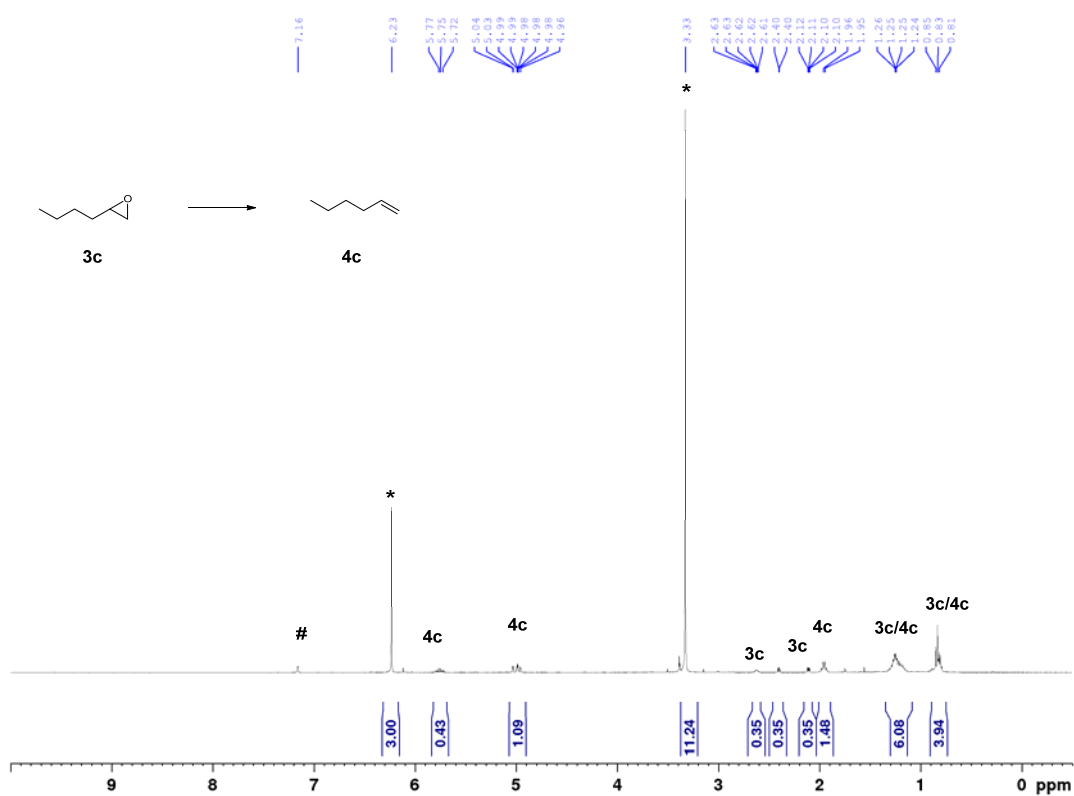


Figure S15. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3c** into **4c** after 90 h with $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ as a catalyst; internal standard (*).

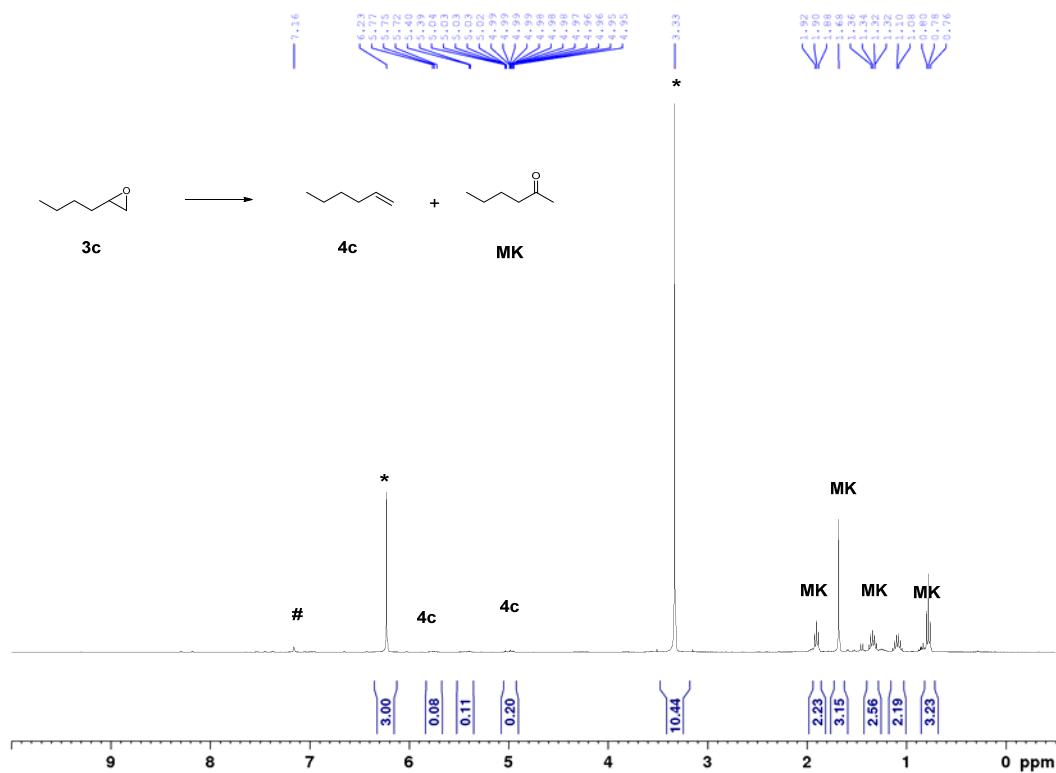


Figure S16. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3c** into **4c** after 90 h with $[\text{Ir}(\text{bimca}^{\text{CS}})(\text{CO})]$ as a catalyst; internal standard (*).

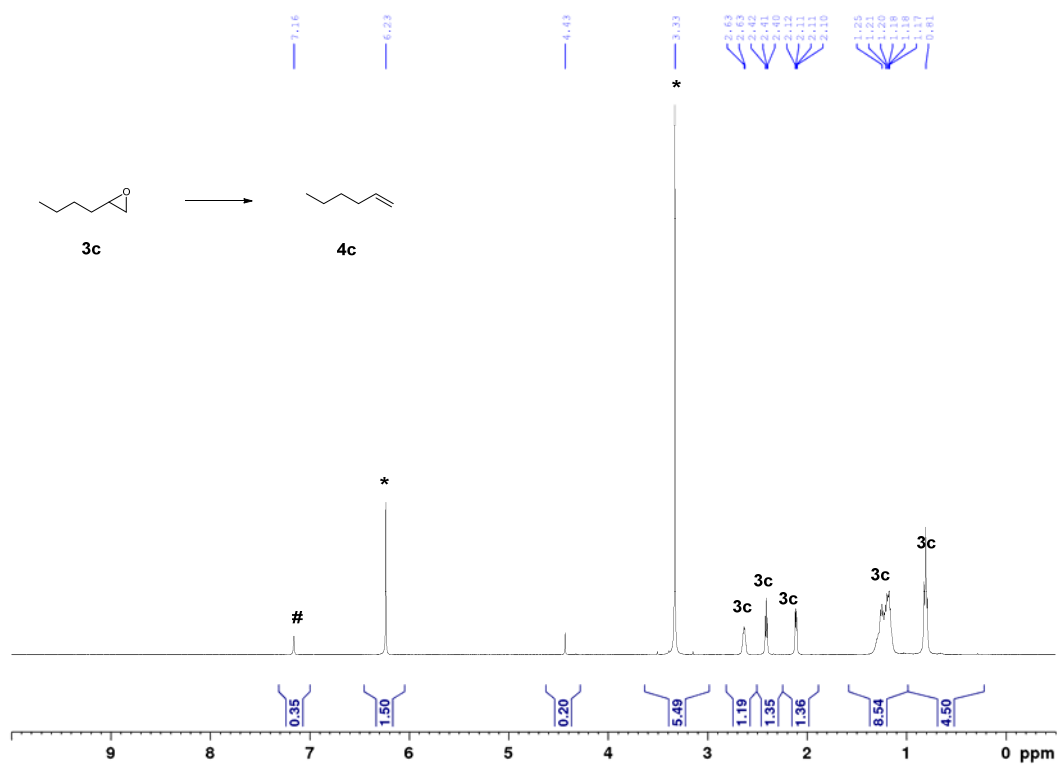


Figure S17. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3c** into **4c** after 90 h with $[\text{Co}(\text{Cp})(\text{CO})_2]$ as a catalyst; internal standard (*).

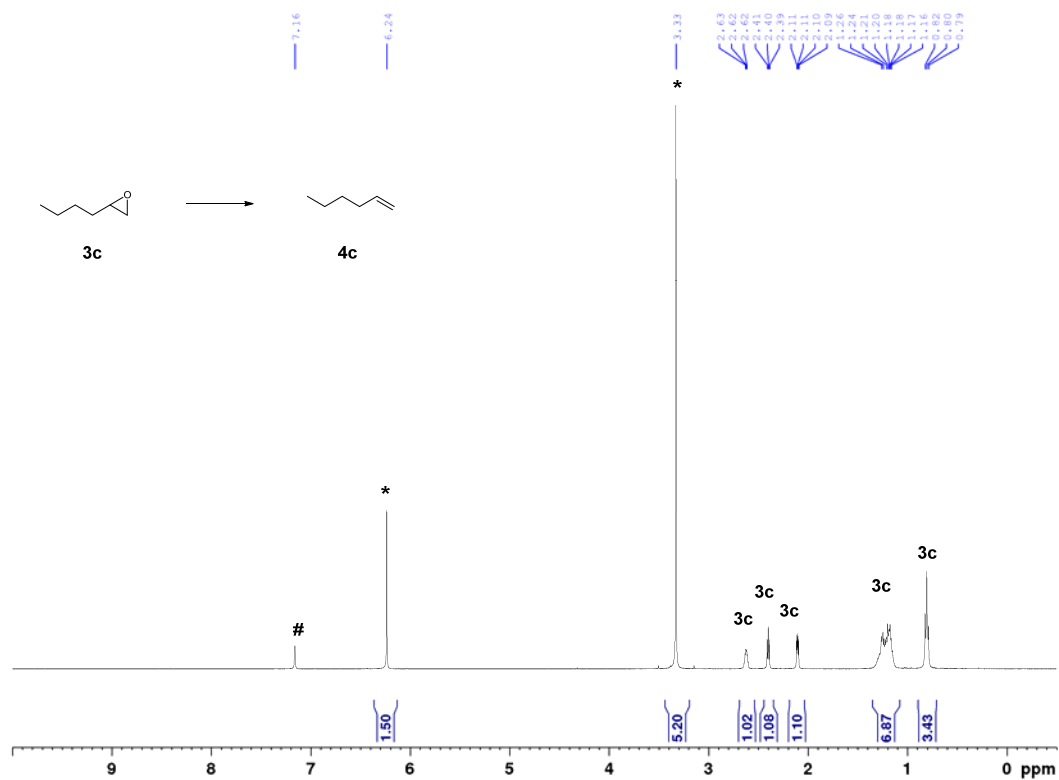


Figure S18. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3c** into **4c** after 90 h with [Co₂(CO)₈] as a catalyst; internal standard (*).

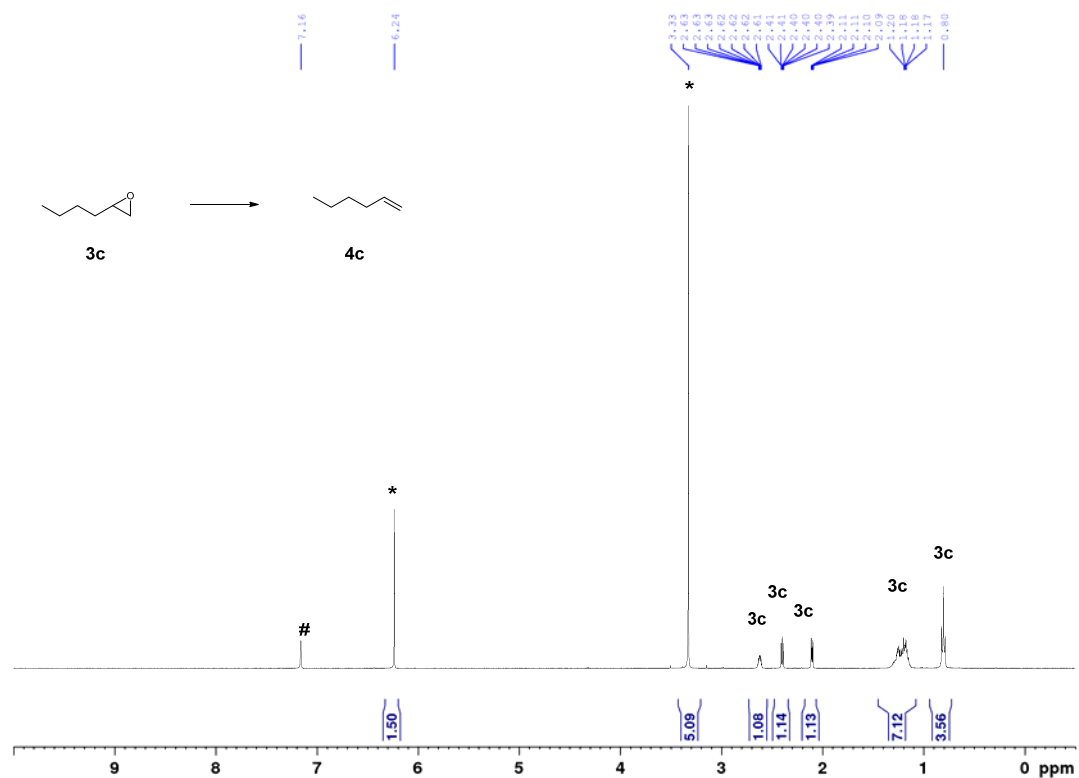


Figure S19. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3c** into **4c** after 90 h with [Fe(CO)₅] as catalyst; internal standard (*).

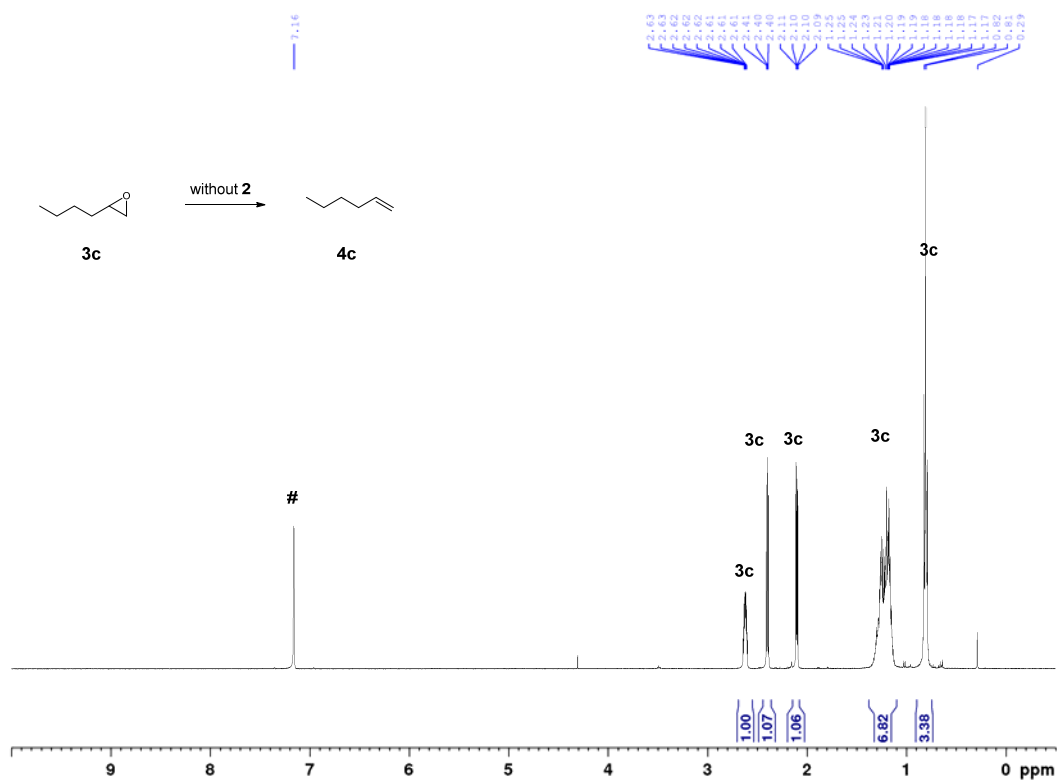


Figure S24. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of 3c into 4c without 2.

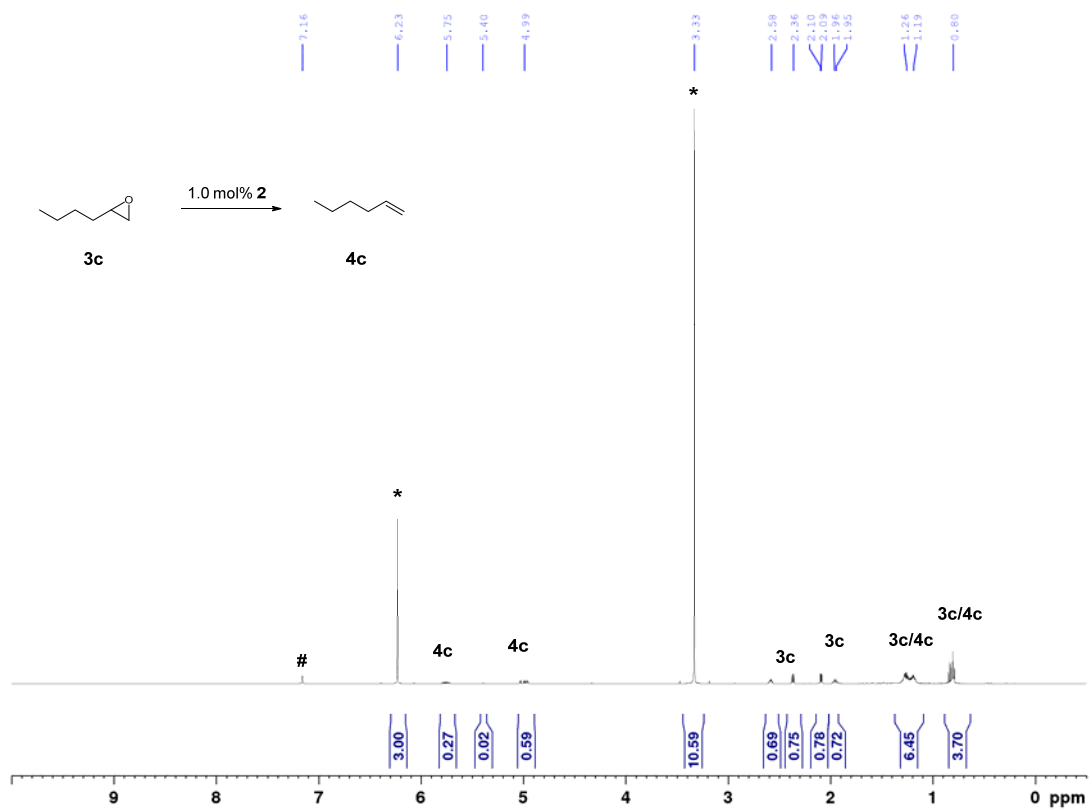


Figure S25. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3c** into **4c** at 1.0 % catalytic loading; internal standard (*).

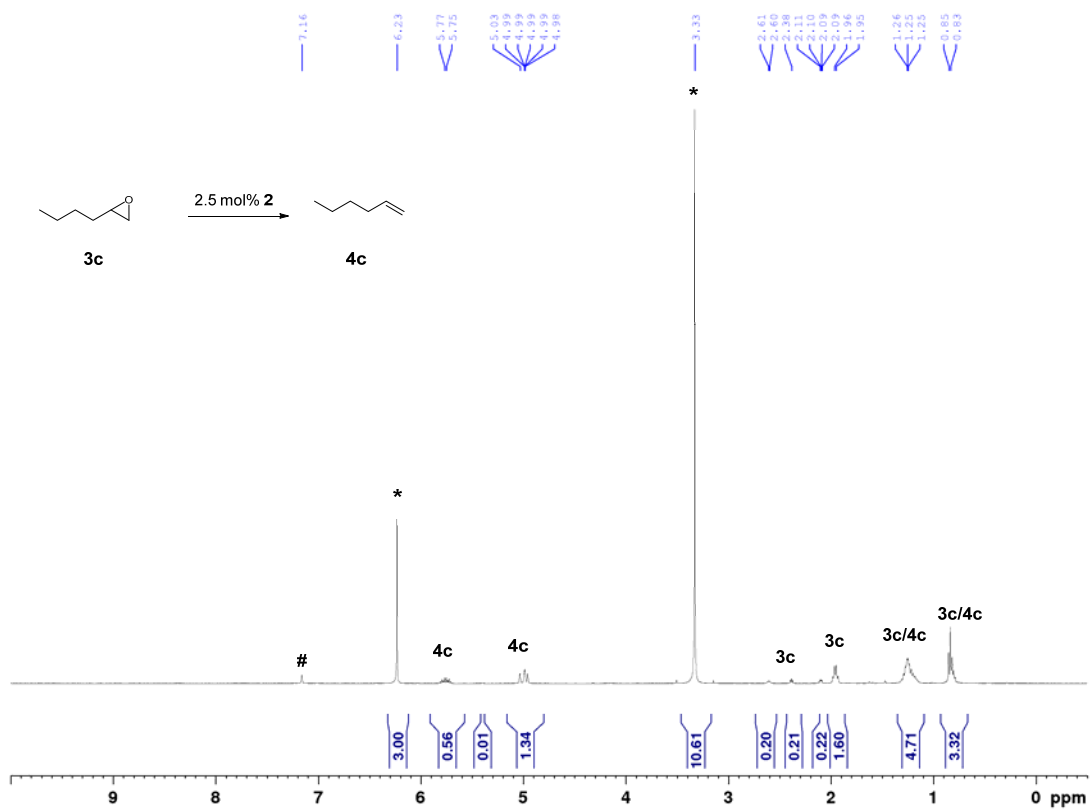


Figure S26. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3c** into **4c** at 2.5 % catalytic loading; internal standard (*).

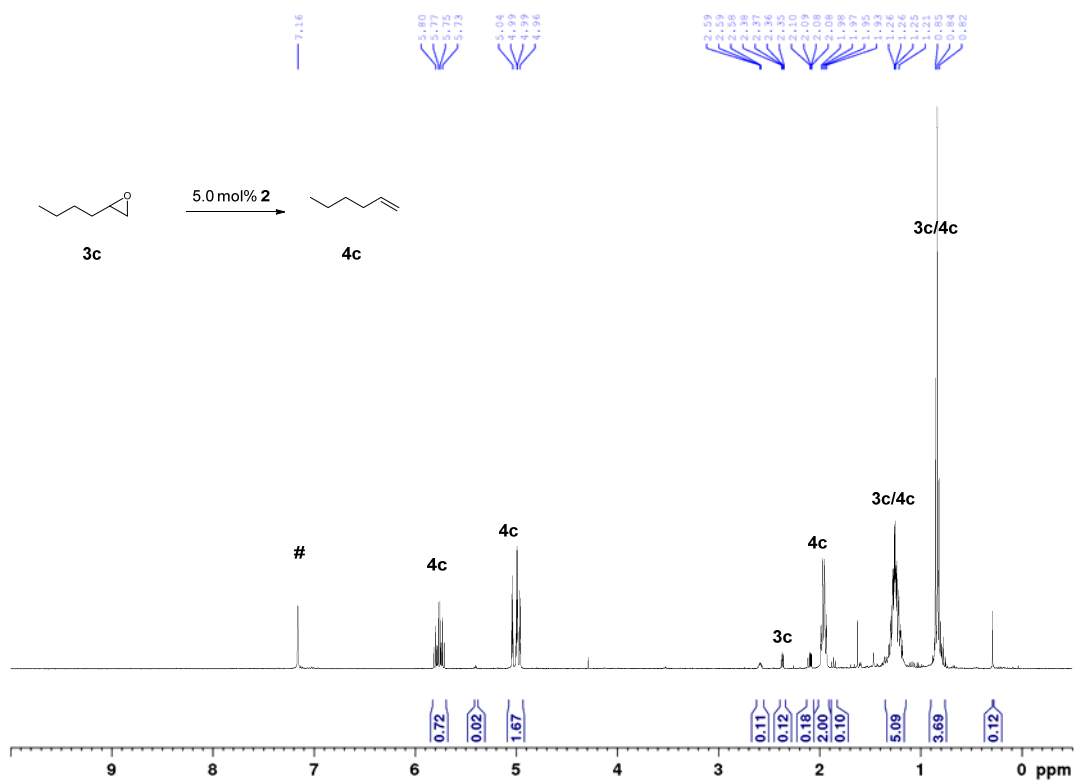


Figure S27. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3c** into **4c** at 5.0 % catalytic loading; internal standard (*).

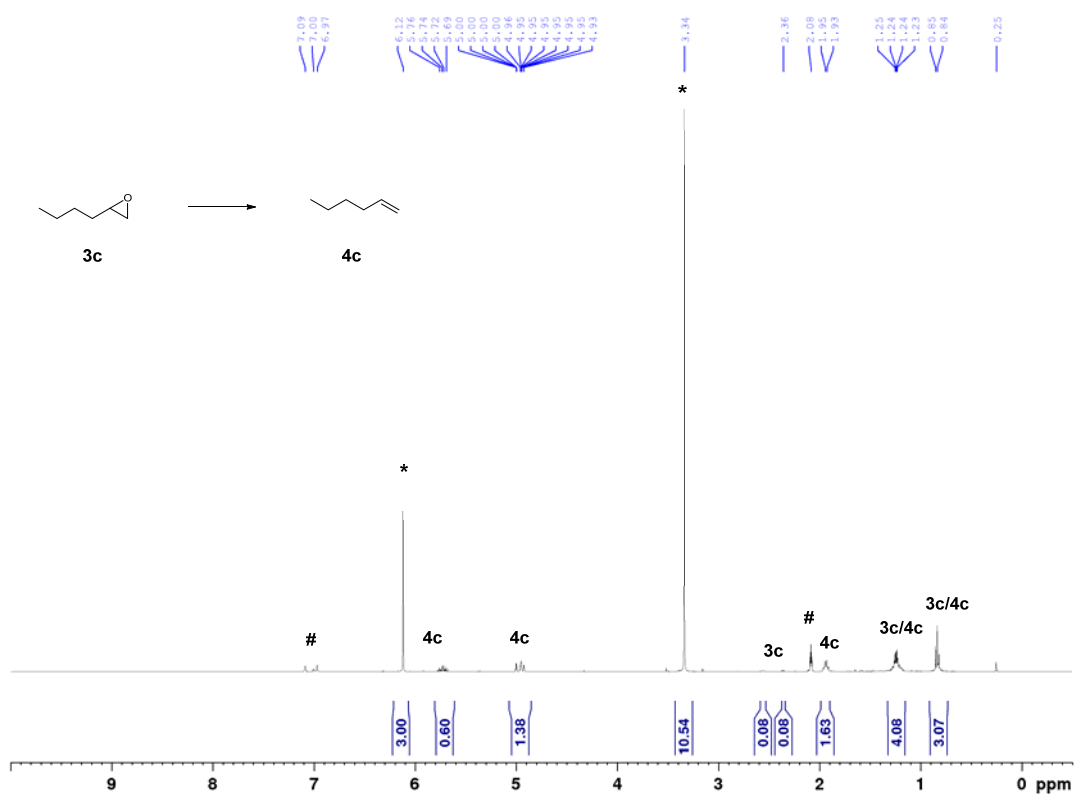


Figure S28. ^1H NMR ($\text{tol-}d_8$ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3c** into **4c** in toluene as a solvent; internal standard (*).

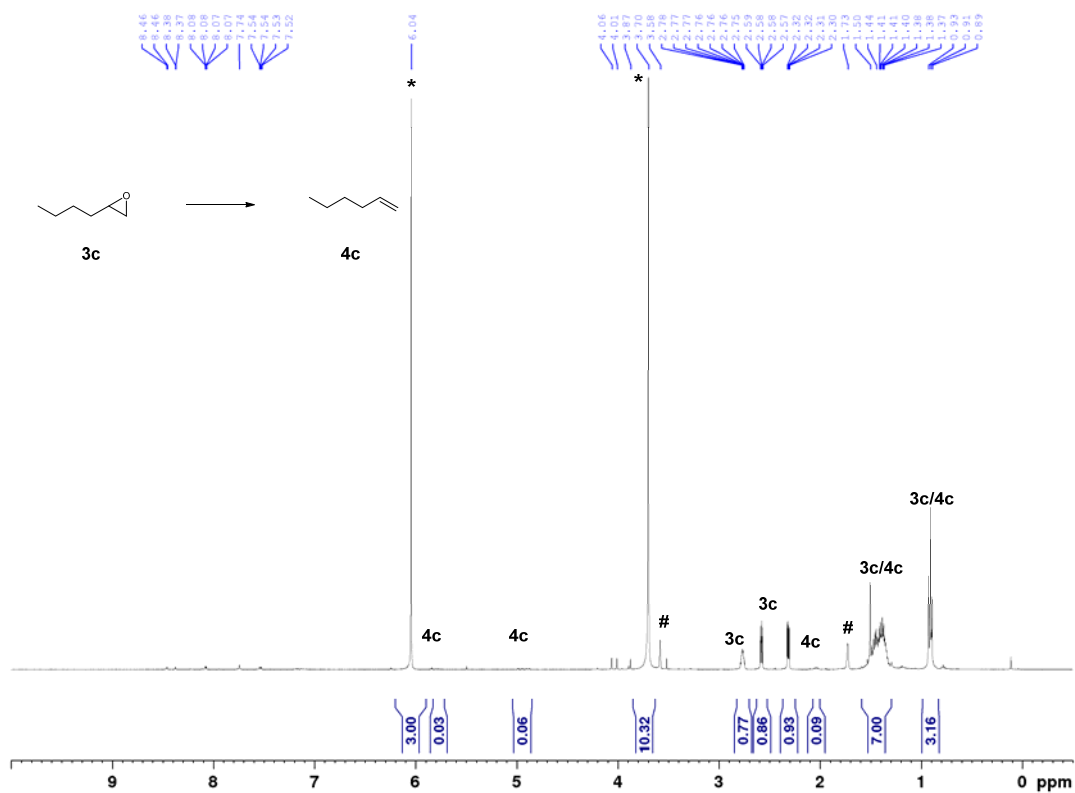


Figure S29. ^1H NMR (thf-d_8 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3c** into **4c** in THF as a solvent; internal standard (*).

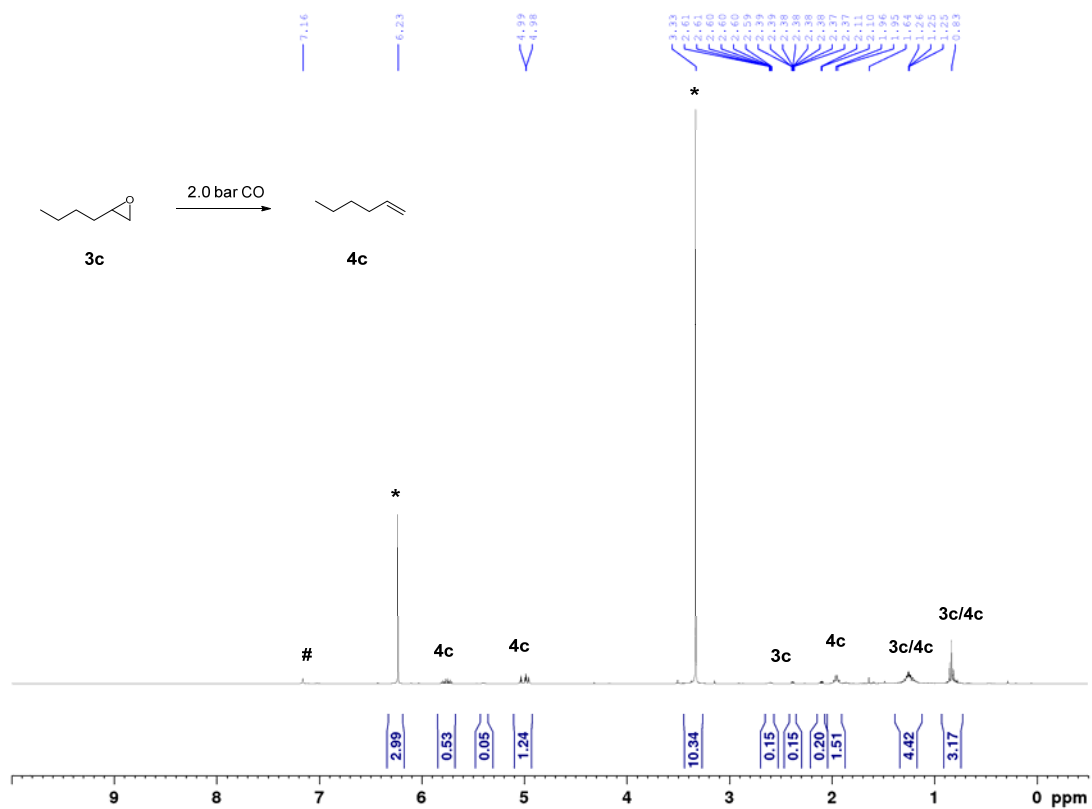


Figure S30. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3c** into **4c** at 2.0 bar CO pressure; internal standard (*).

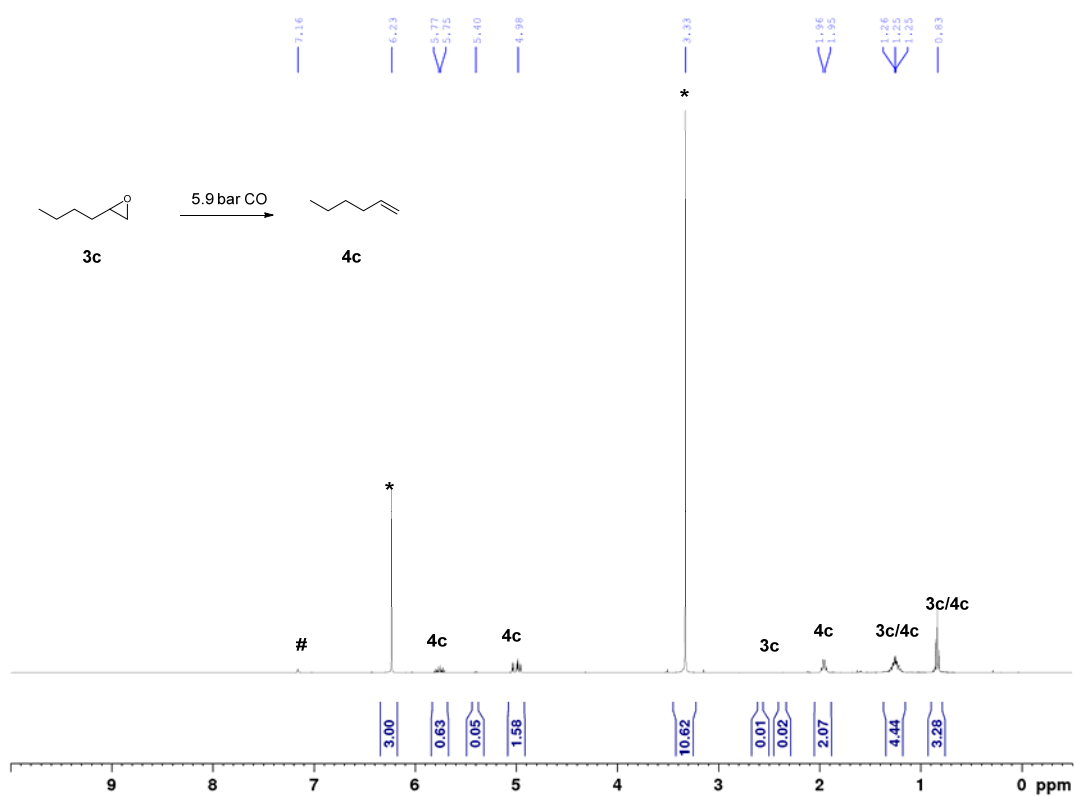


Figure S31. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3c** into **4c** at 5.9 bar CO pressure; internal standard (*).

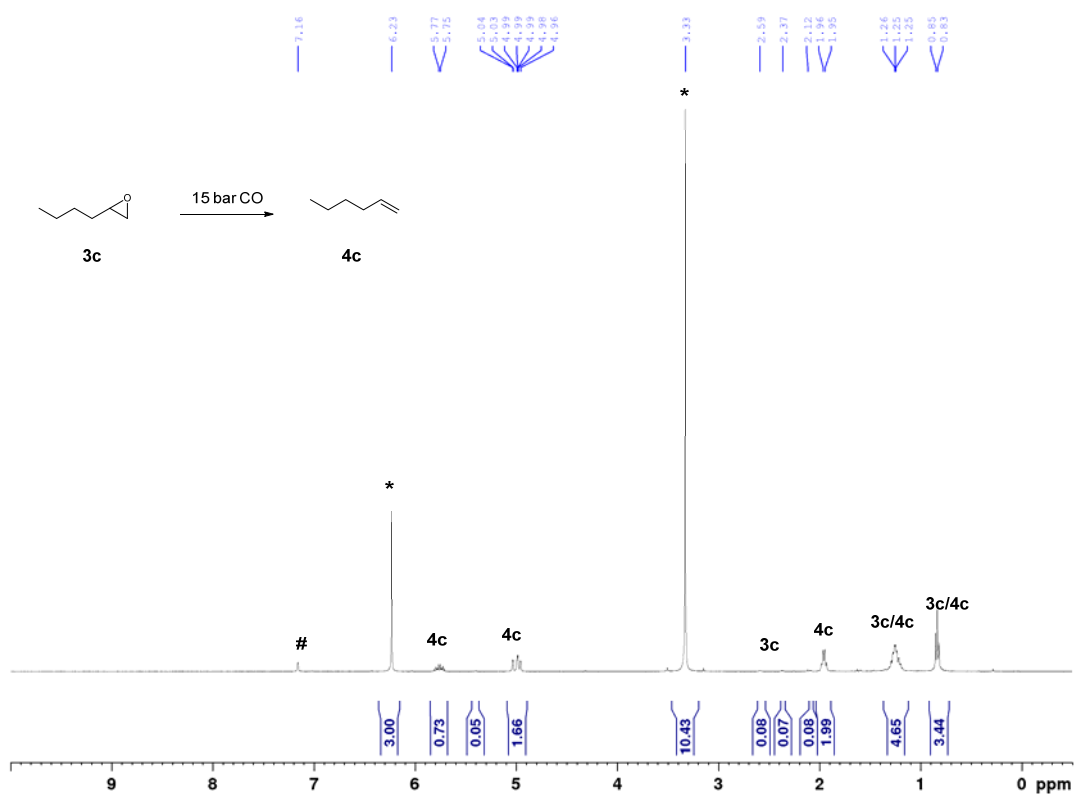


Figure S32. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3c** into **4c** at 15.4 bar CO pressure; internal standard (*).

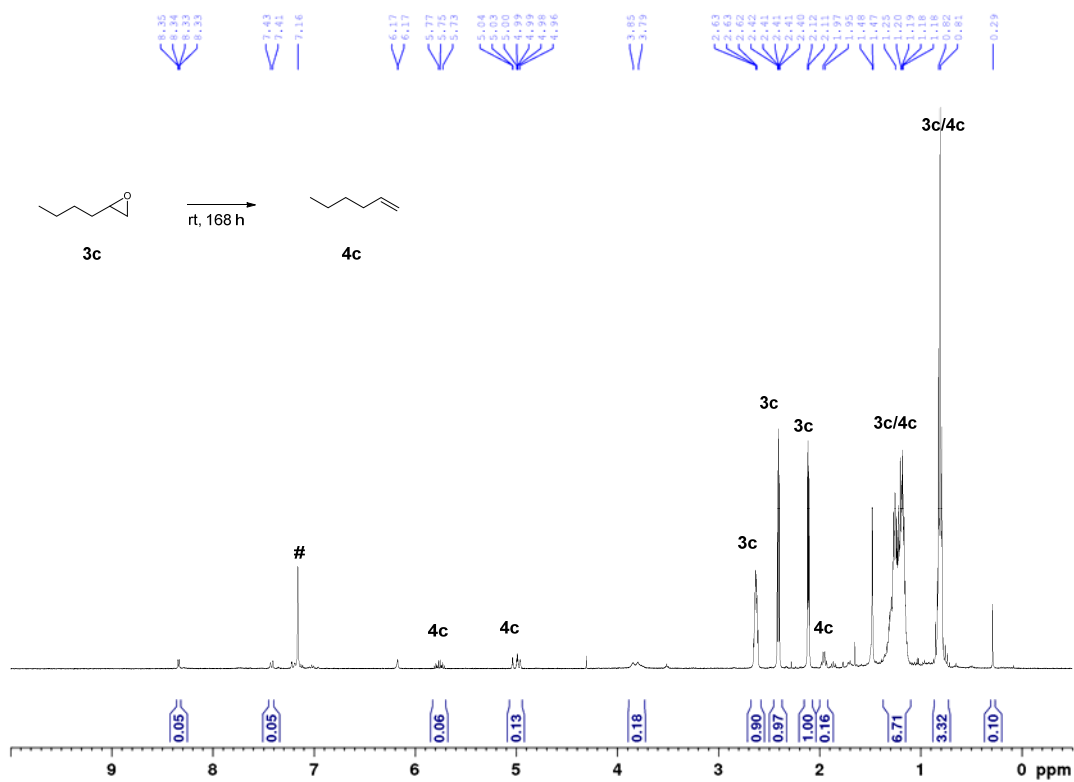


Figure S33. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3c** into **4c** at room temperature after 168 h; internal standard (*).

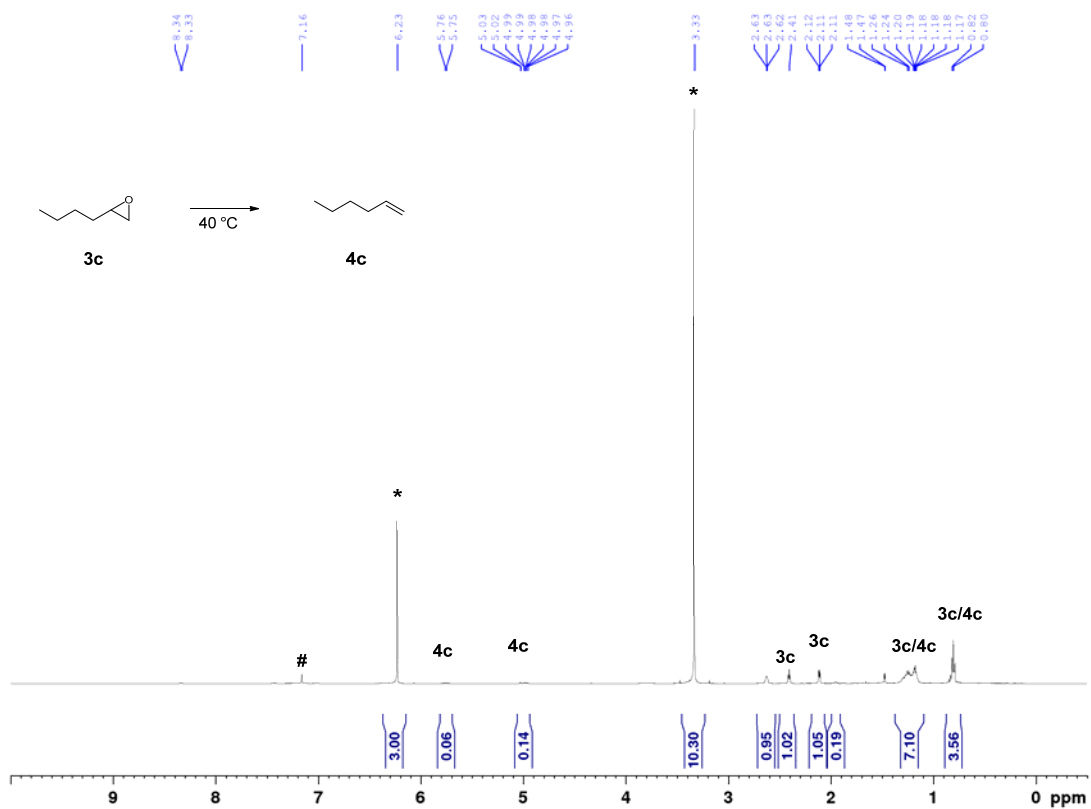


Figure S34. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of 3c into 4c at 40 °C; internal standard (*).

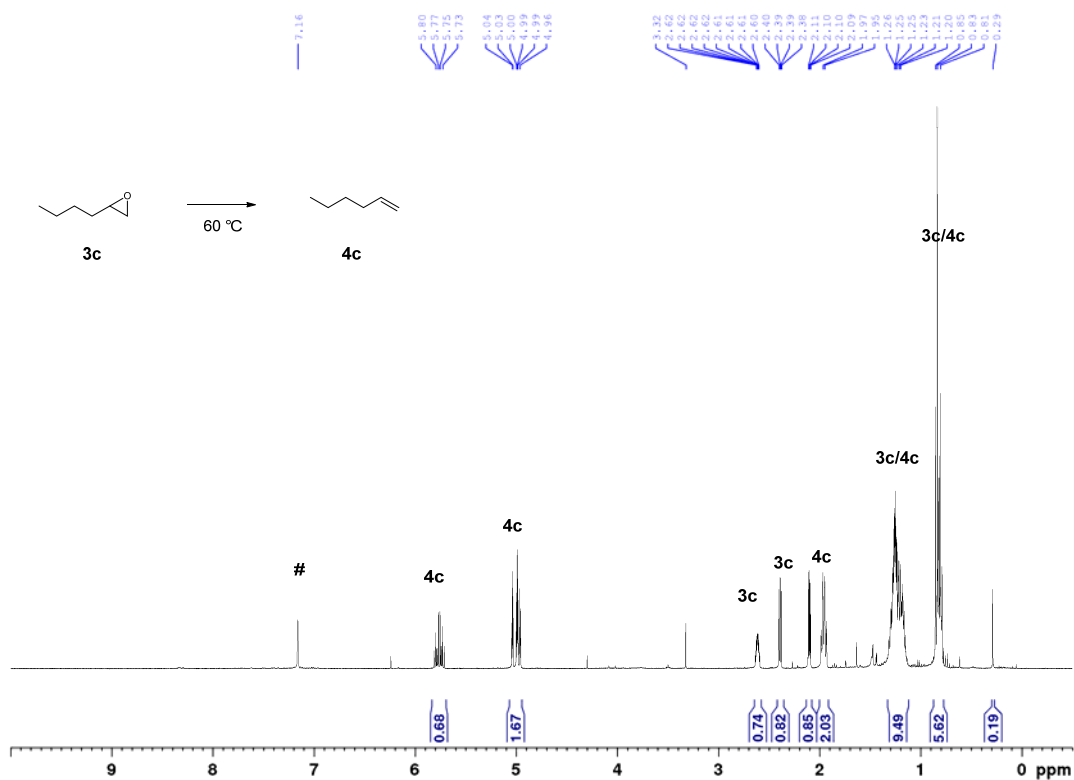


Figure S35. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3c** into **4c** at 60°C ; internal standard (*).

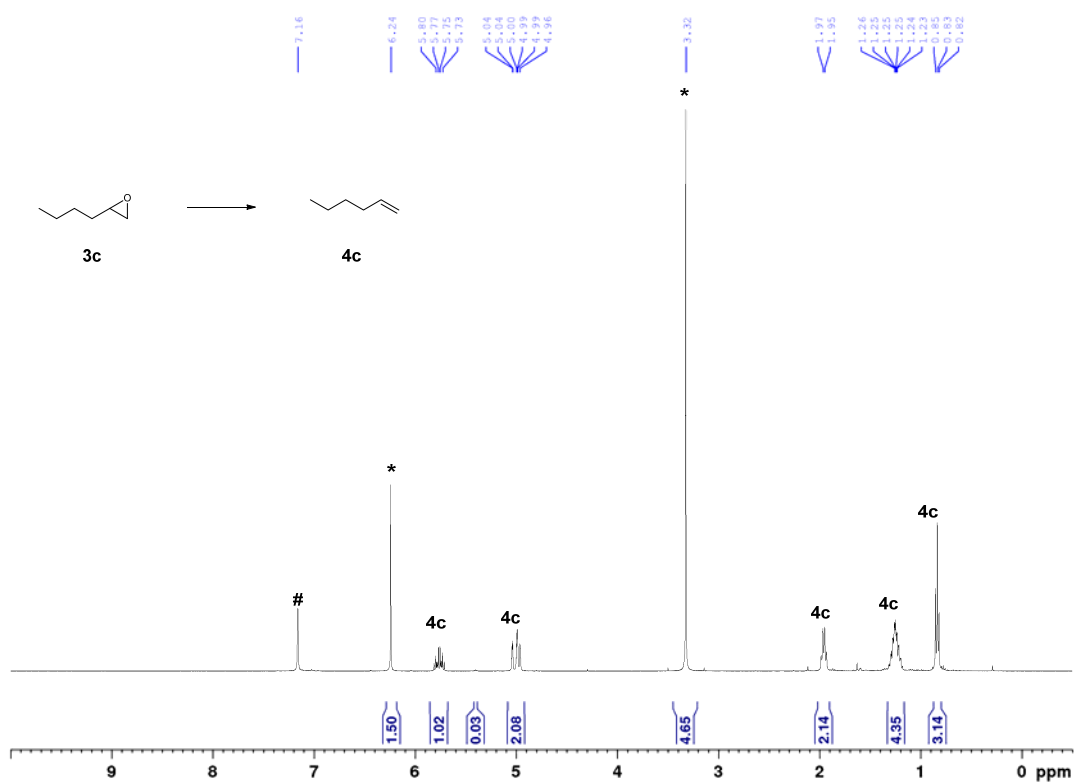


Figure S36. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3c** into **4c**; internal standard (*).

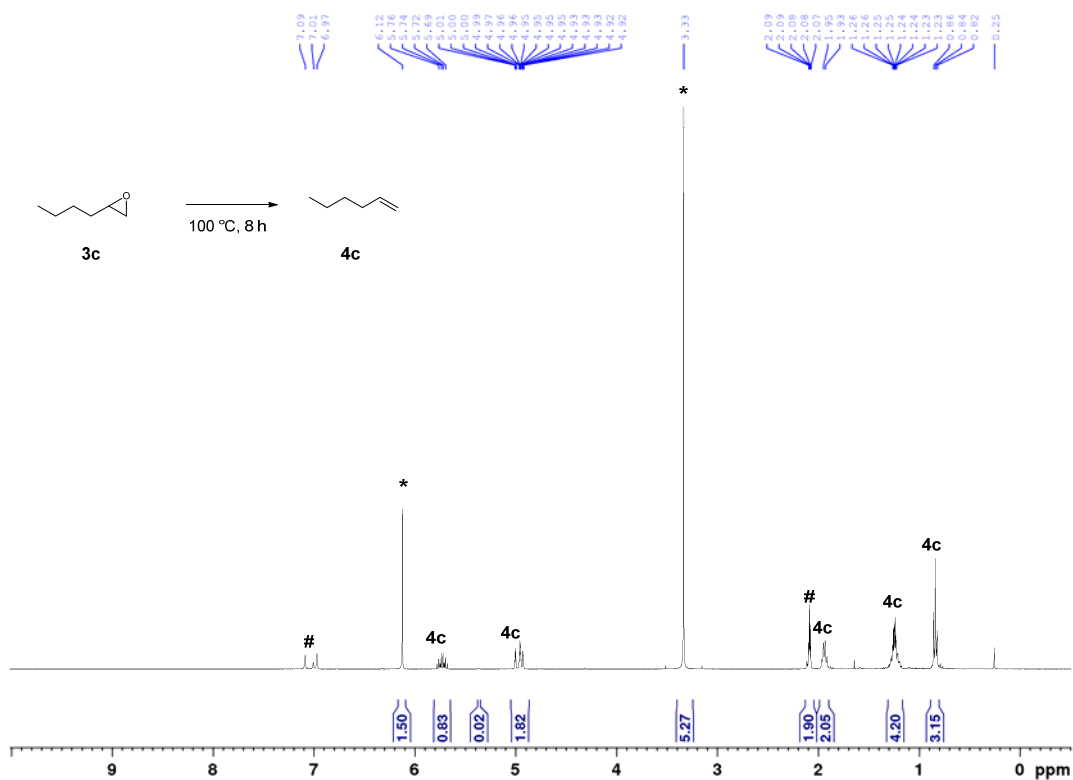


Figure S37. ^1H NMR (toluene- d_8 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3c** into **4c** at 100 °C after 8 h; internal standard (*).

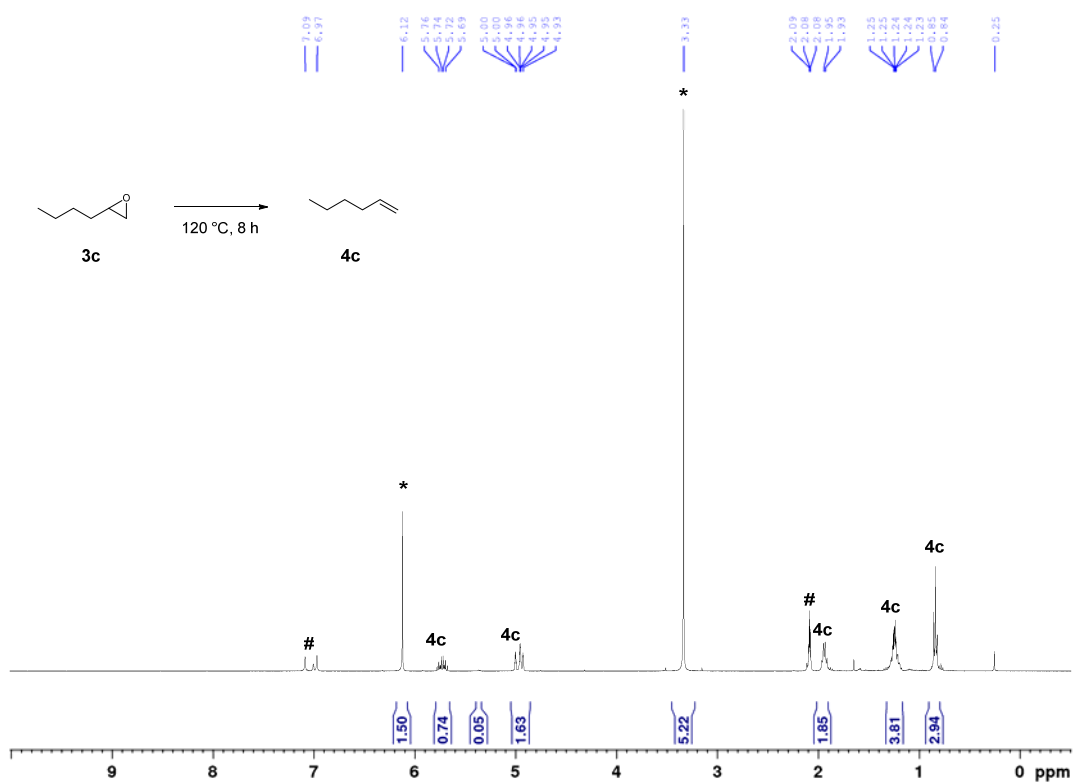


Figure S38. ^1H NMR (toluene- d_8 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3c** into **4c** at 120 °C after 8 h; internal standard (*).

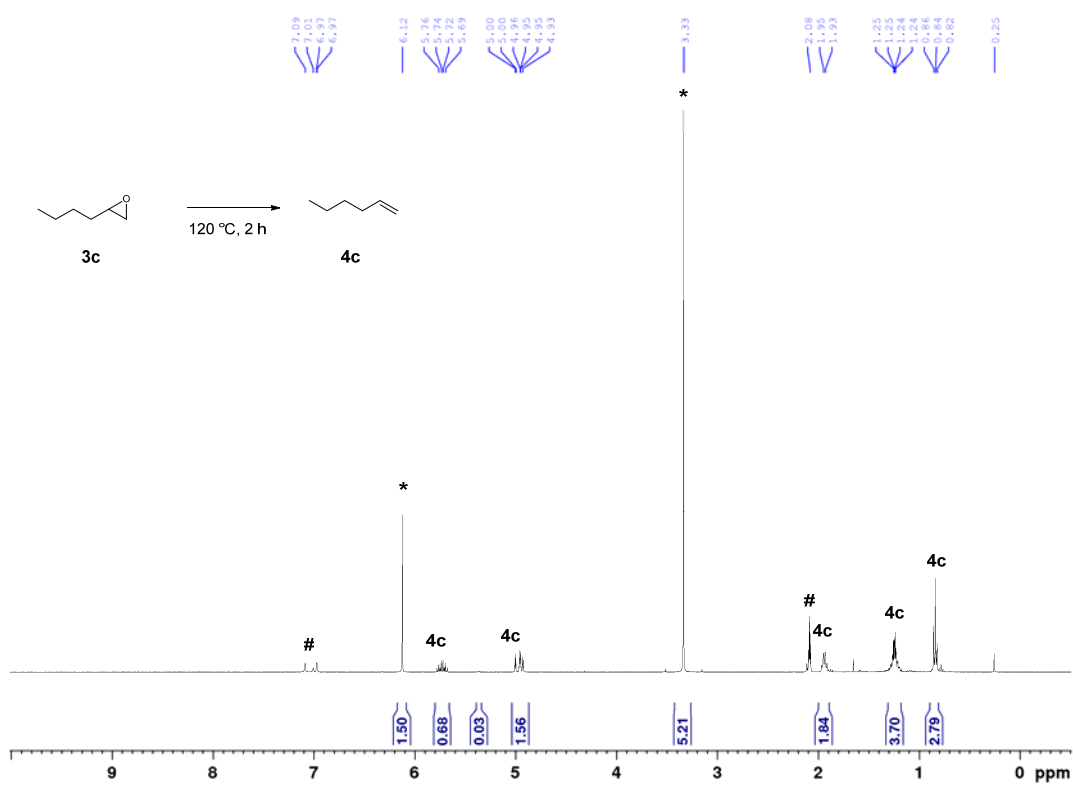


Figure S39. ¹H NMR (toluene-d₈ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of 3c into 4c at 120 °C after 2 h; internal standard (*).

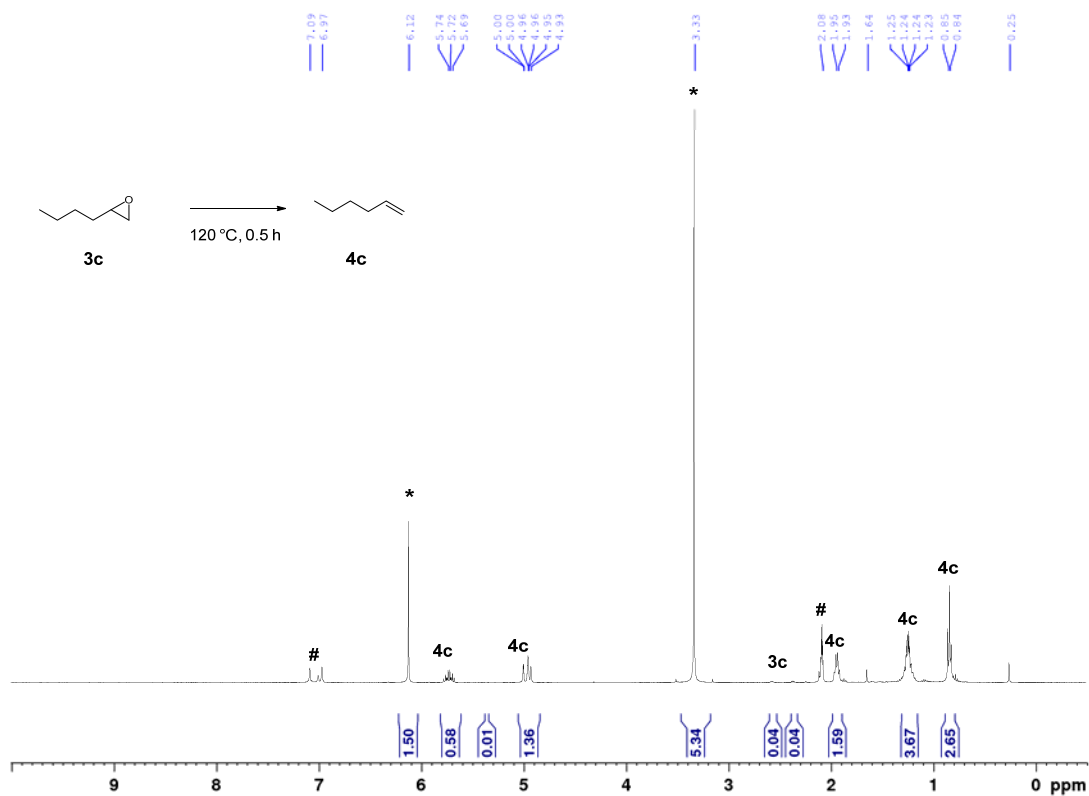


Figure S40. $^1\text{H NMR}$ (toluene- d_8 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3c** into **4c** at 120 °C after 0.5 h; internal standard (*).

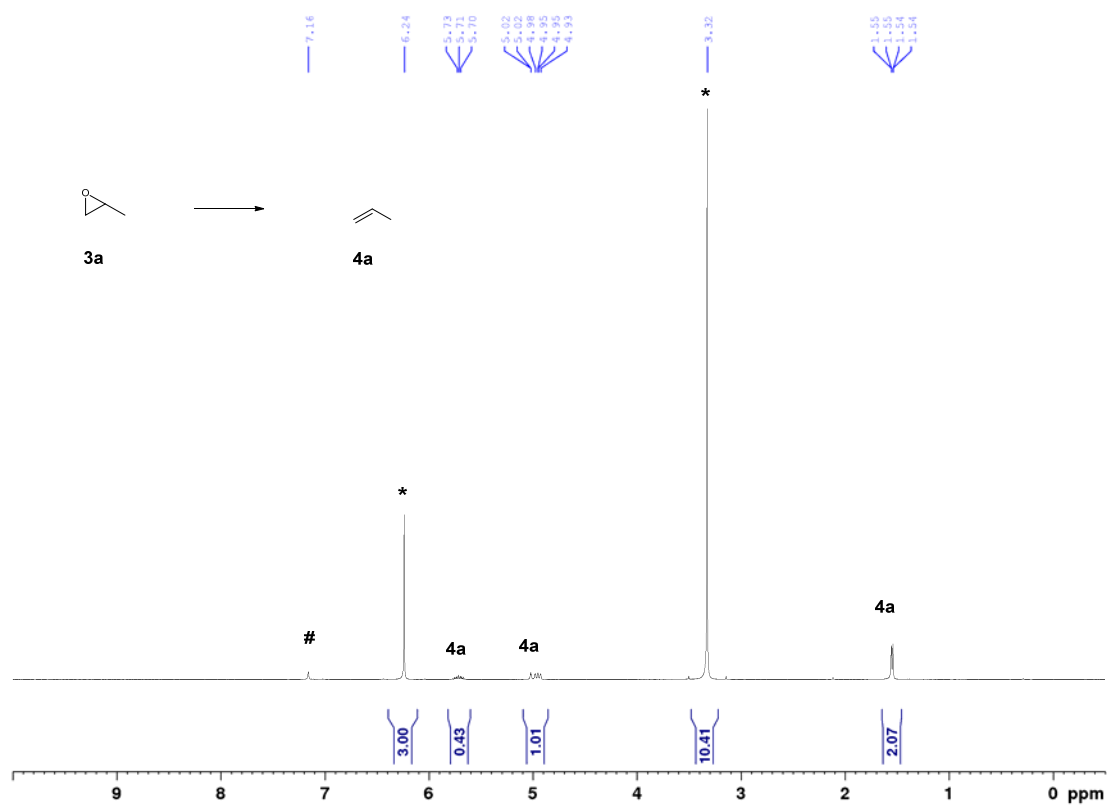


Figure S41. $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3a** into **4a**; internal standard (*).

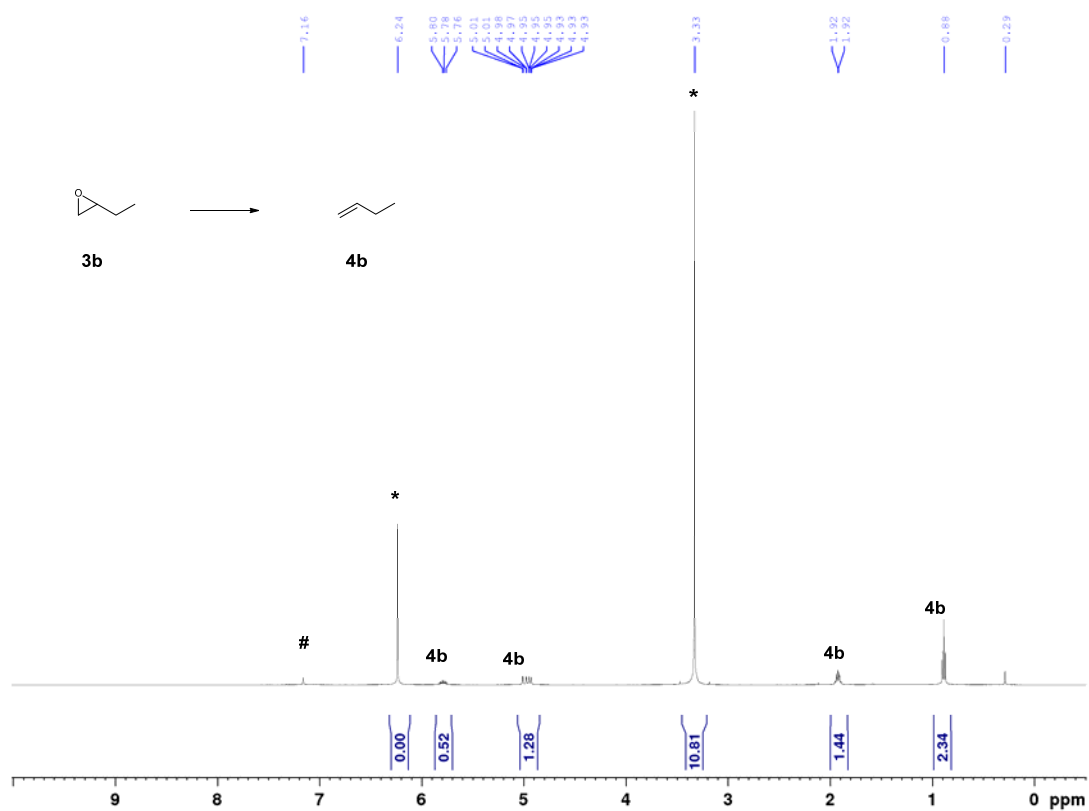


Figure S42. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3b** into **4b**; internal standard (*).

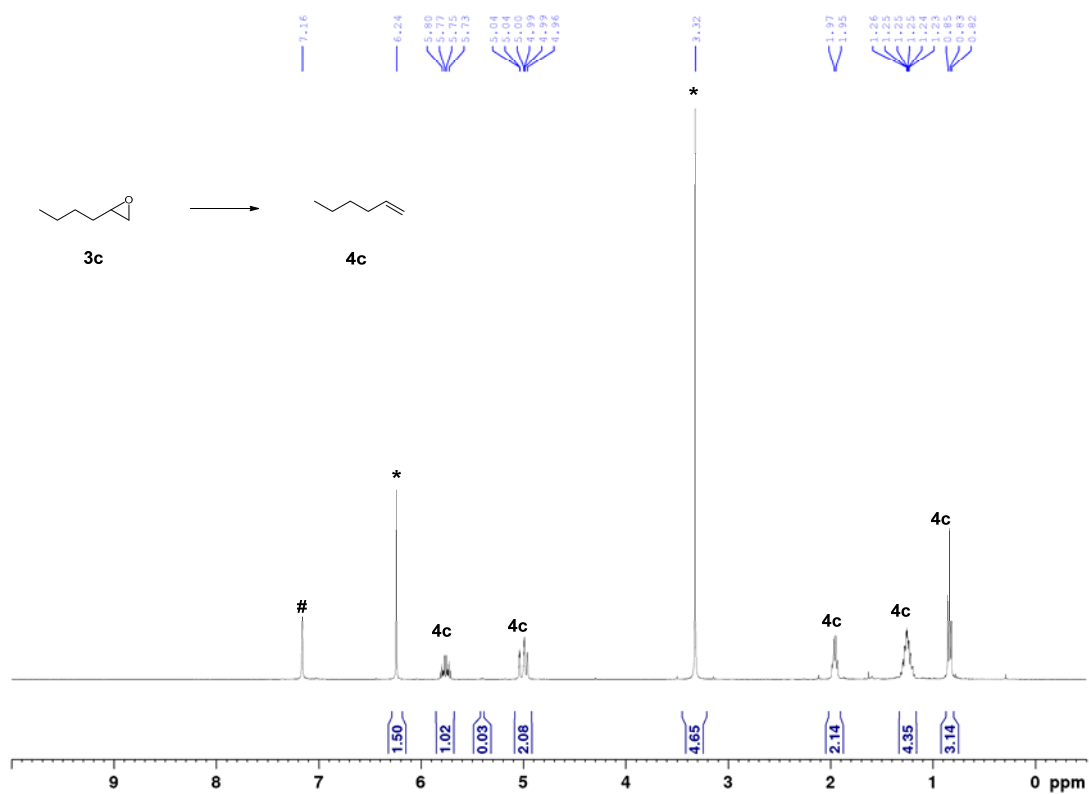


Figure S43. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3c** into **4c**; internal standard (*).

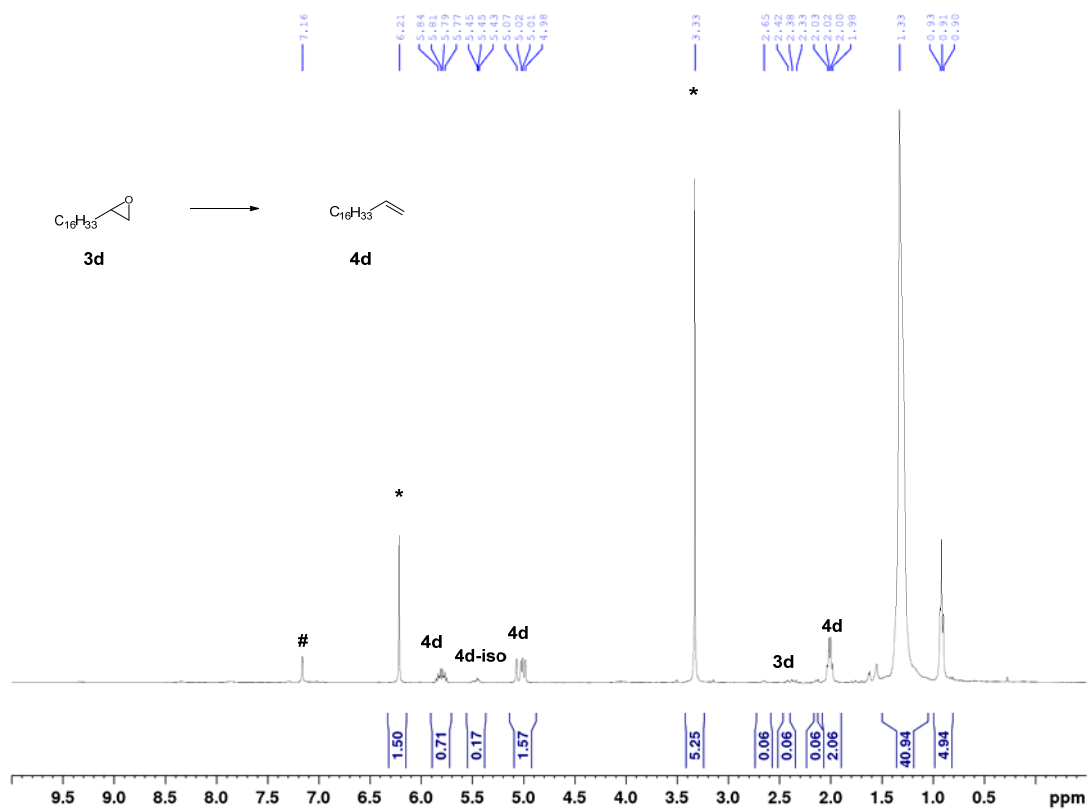


Figure S44. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3d** into **4d**; internal standard (*).

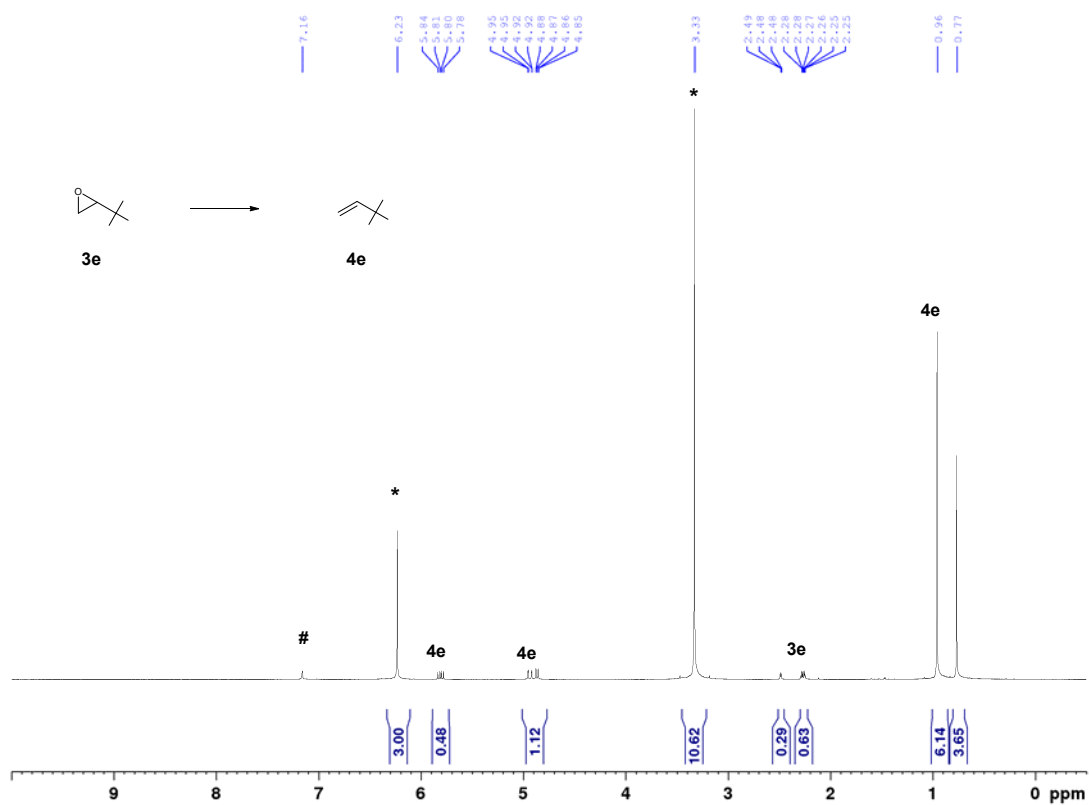


Figure S45. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3e** into **4e**; internal standard (*).

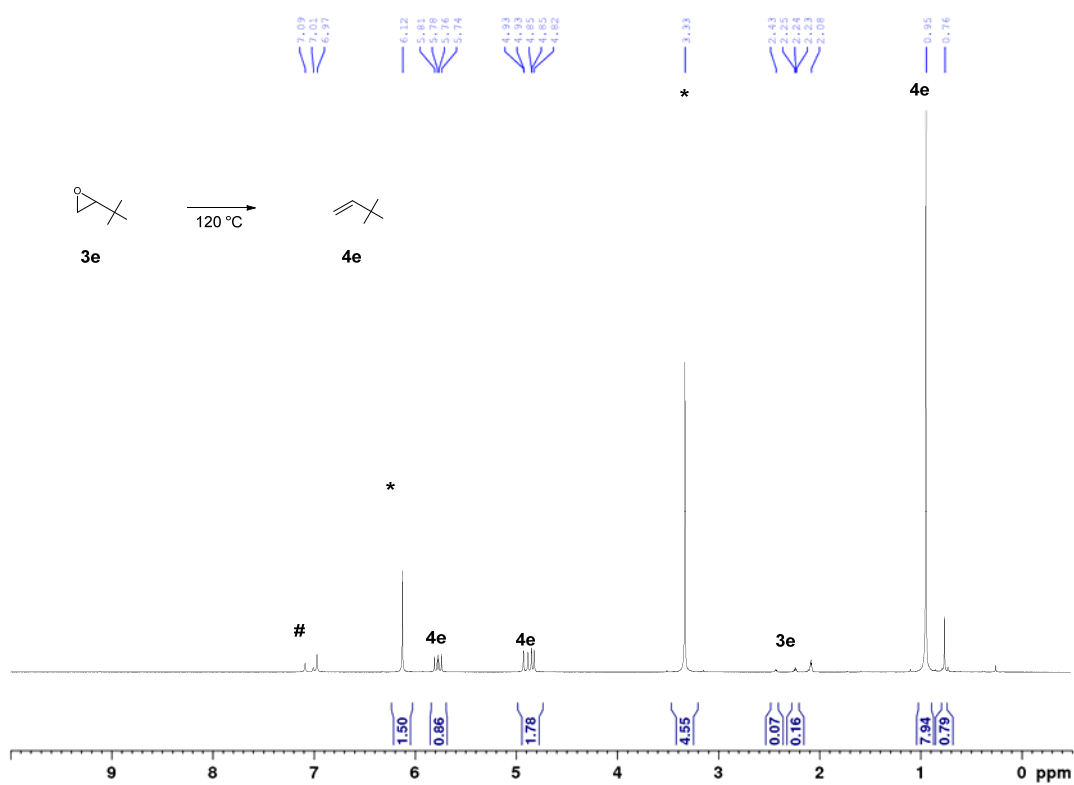


Figure S46. ¹H NMR (toluene-d₈ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3e** into **4e** at 120 °C; internal standard (*).

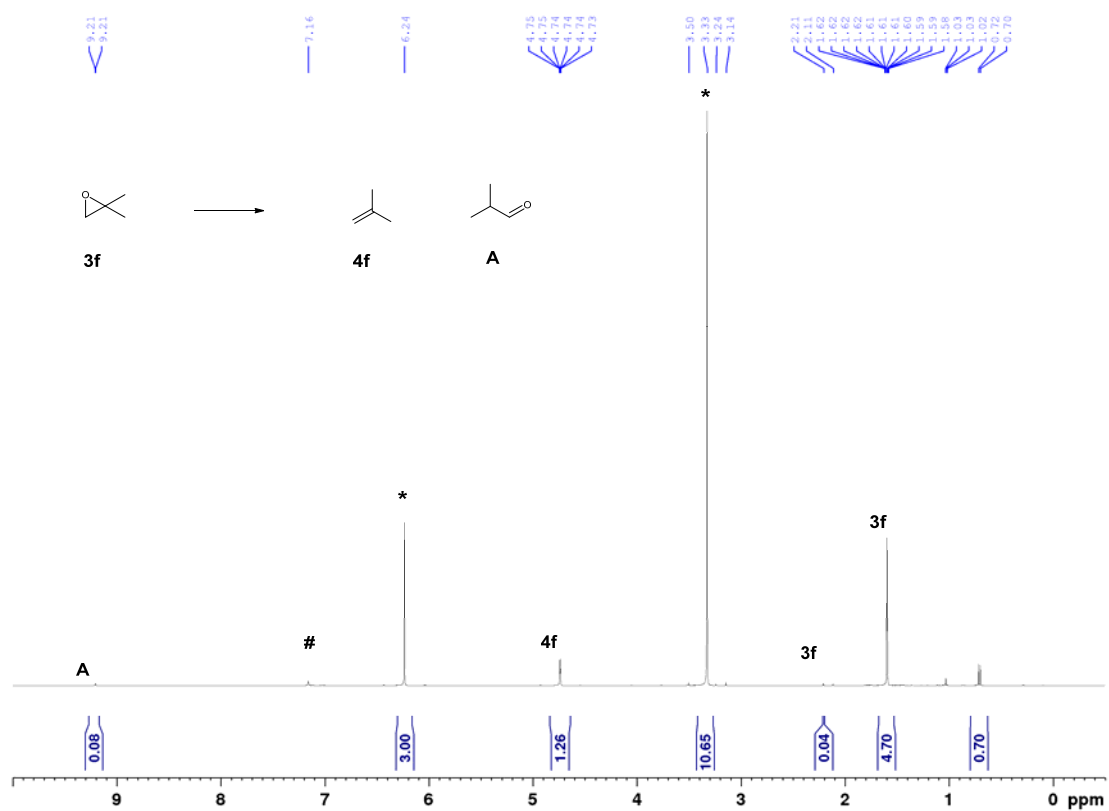


Figure S47. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of 3f into 4f; internal standard (*).

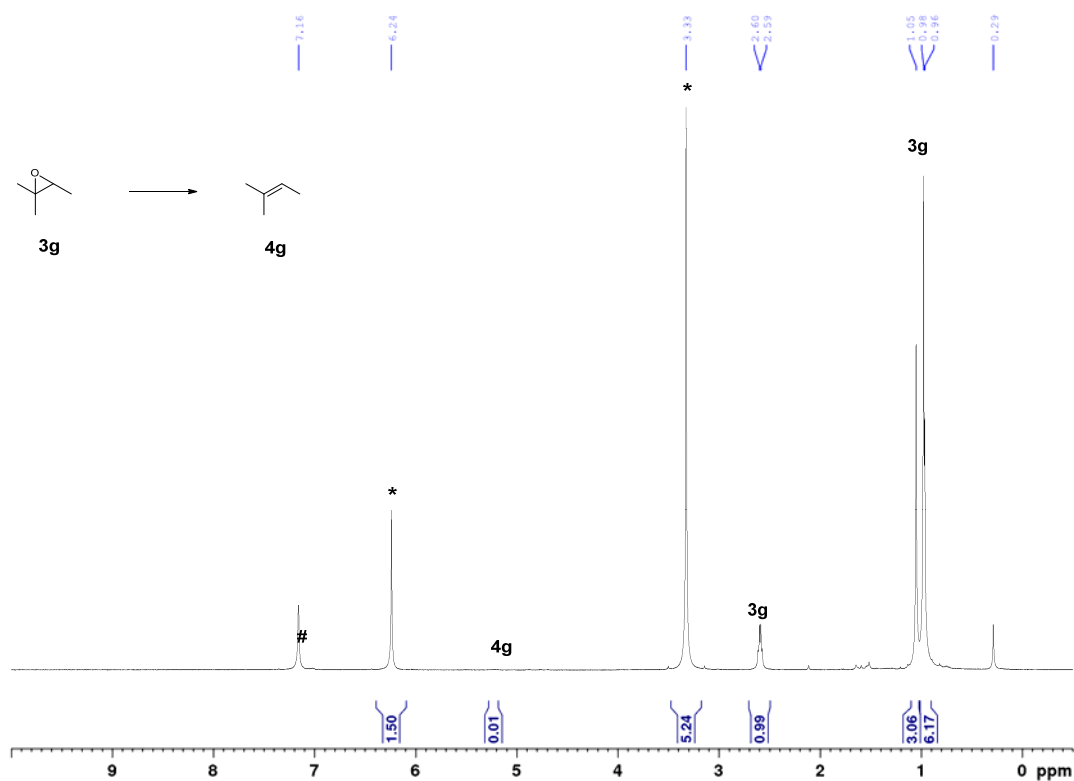


Figure S48. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3g** into **4g**; internal standard (*).

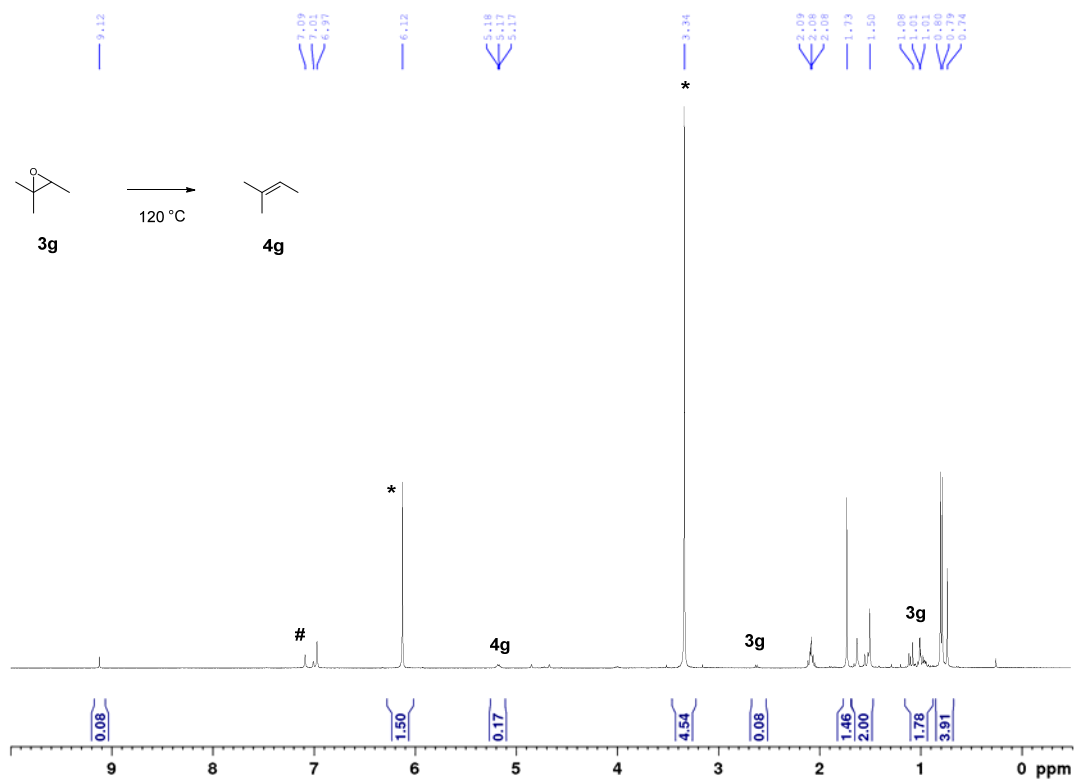


Figure S49. ^1H NMR (toluene- d_8 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3g** into **4g** at 120 °C; internal standard (*).

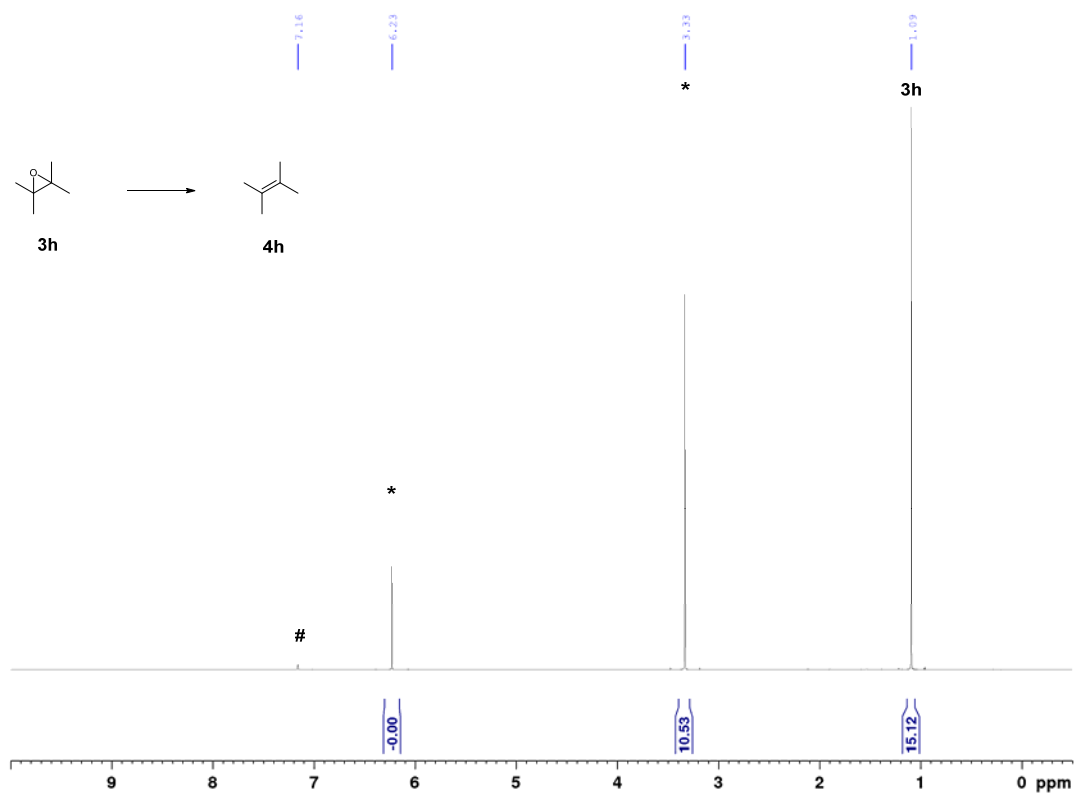


Figure S50. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3h** into **4h**; internal standard (*).

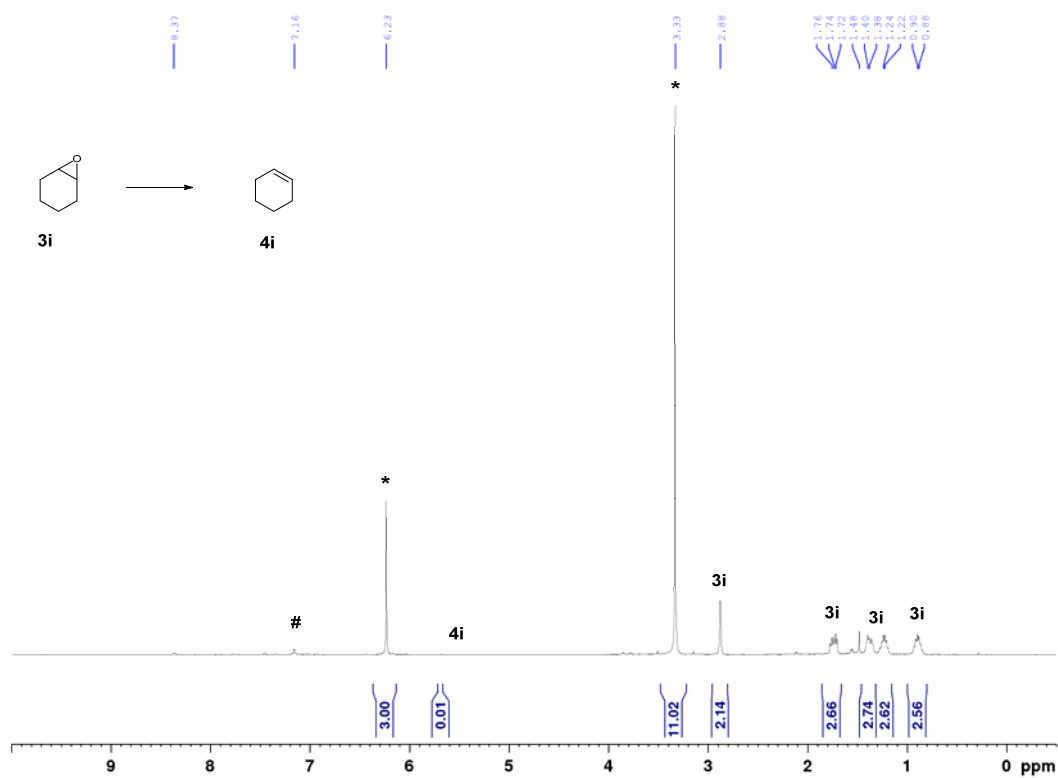


Figure S51. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3i** into **4i**; internal standard (*).

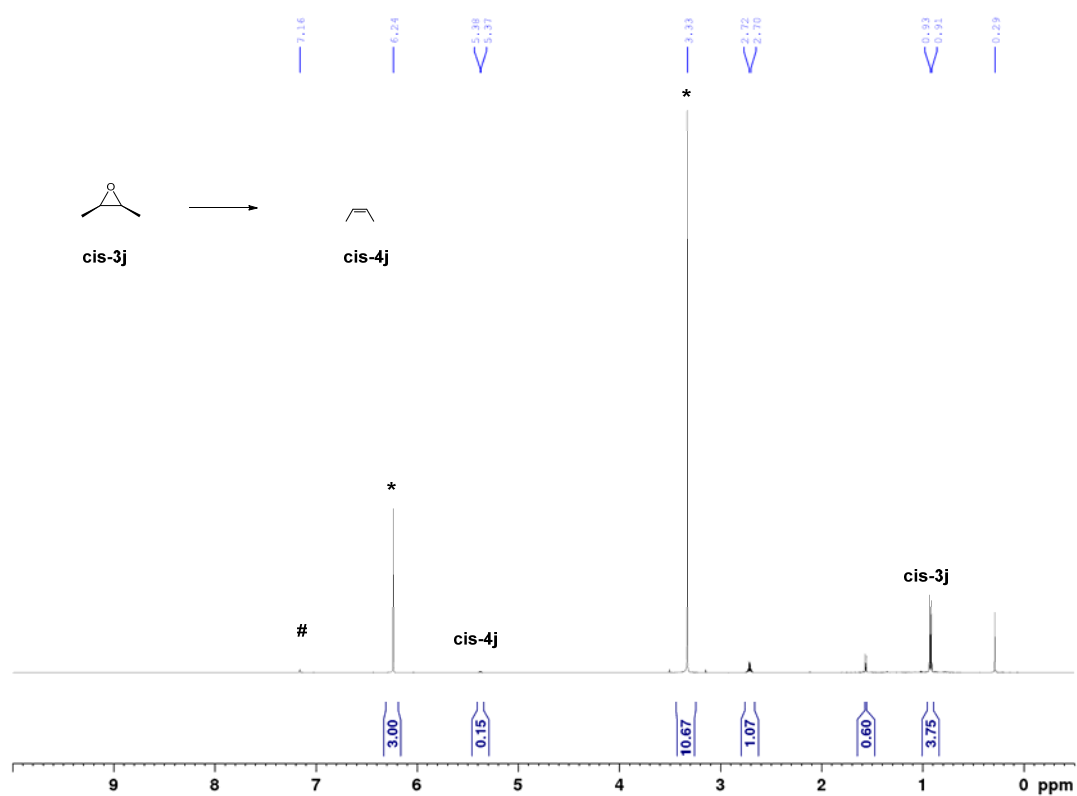


Figure S52. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of *cis*-3j into *cis*-4j after 224 h; internal standard (*).

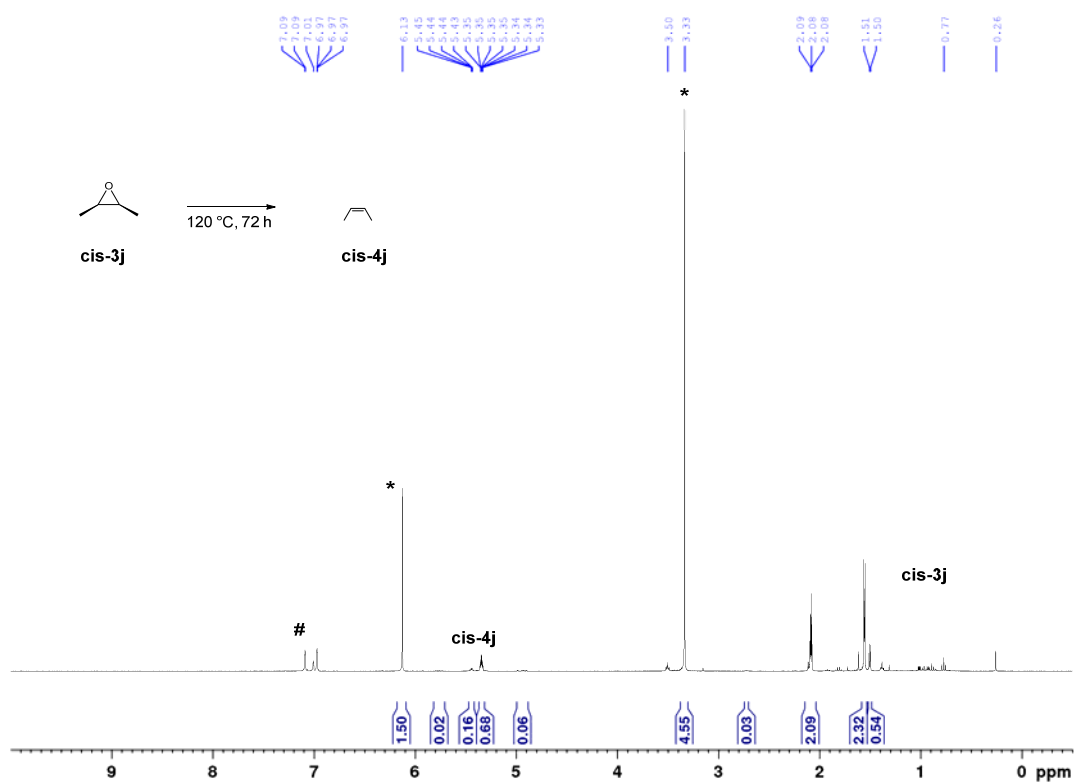


Figure S53. ^1H NMR (toluene- d_8 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of *cis*-3j into *cis*-4j at 120 °C after 72 h; internal standard (*).

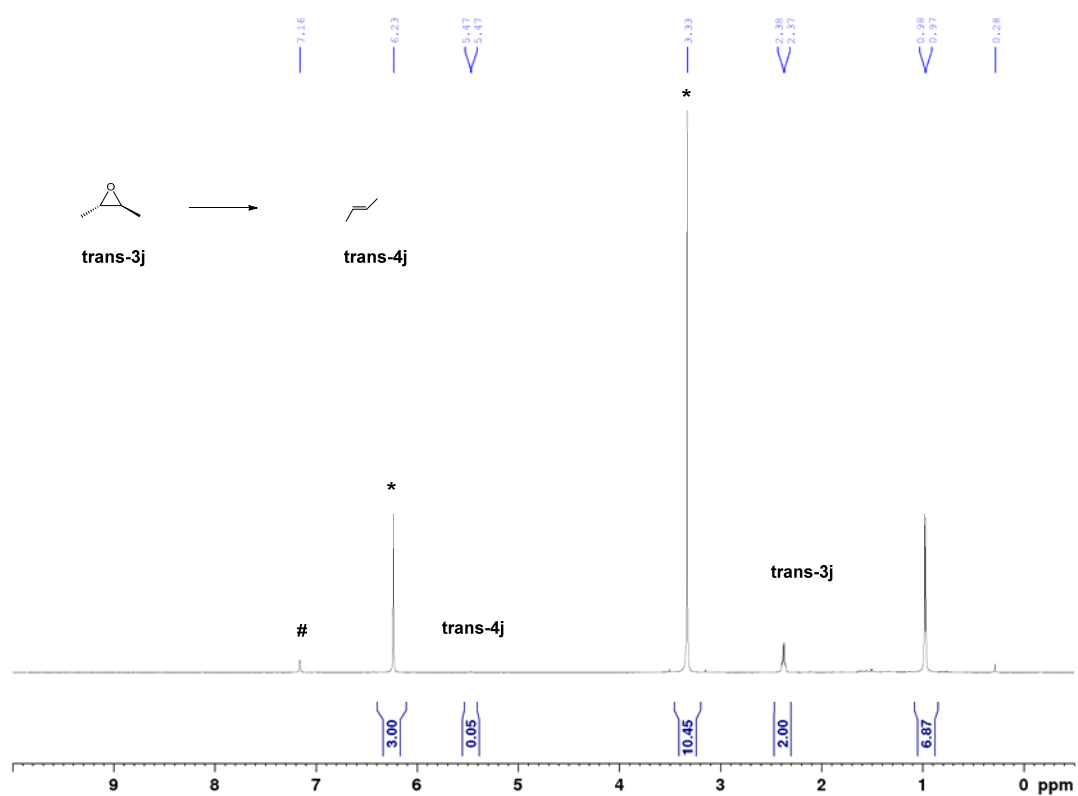


Figure S54. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **trans-3j** into **trans-4j** after 224 h; internal standard (*).

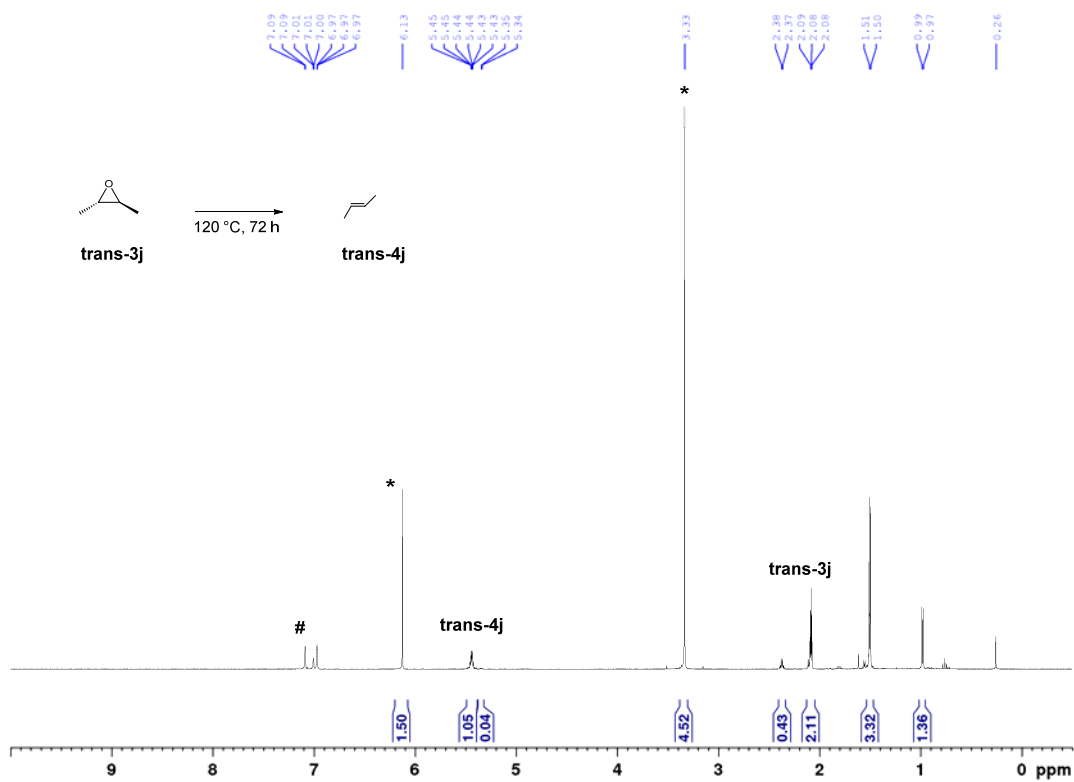


Figure S55. ¹H NMR (toluene-d₈ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **trans-3j** into **trans-4j** at 120 °C after 72 h; internal standard (*).

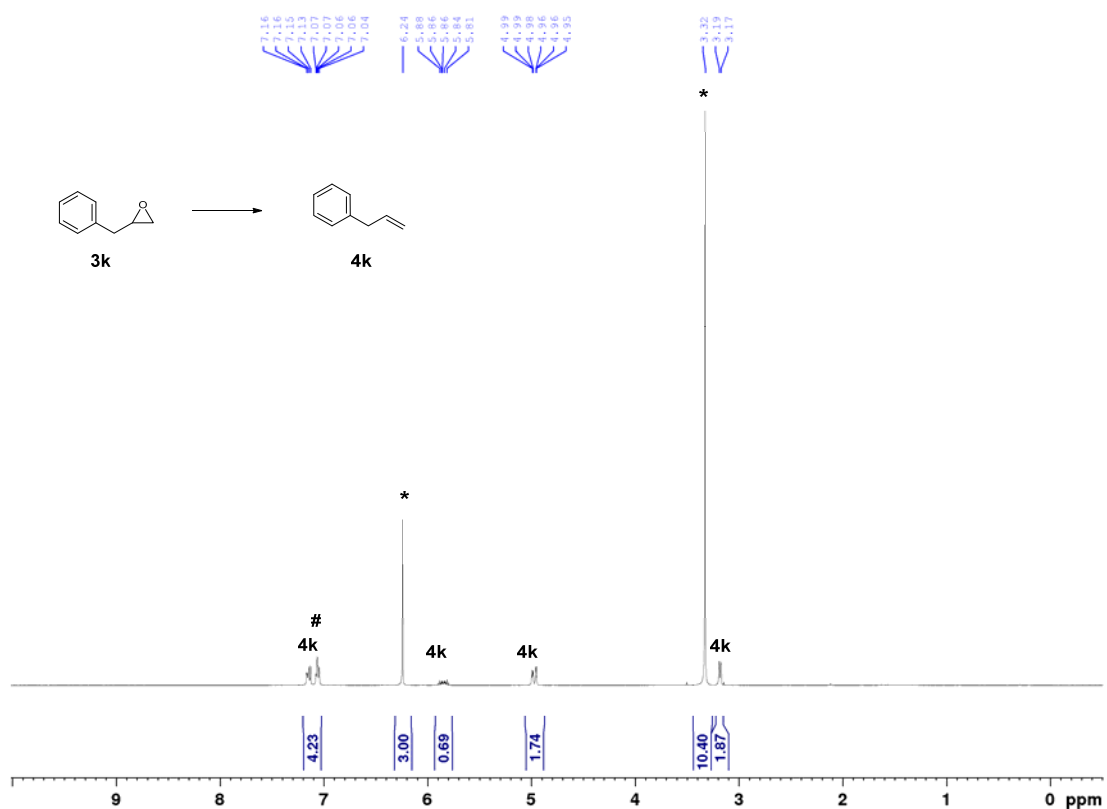


Figure S56. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3k** into **4k**; internal standard (*).

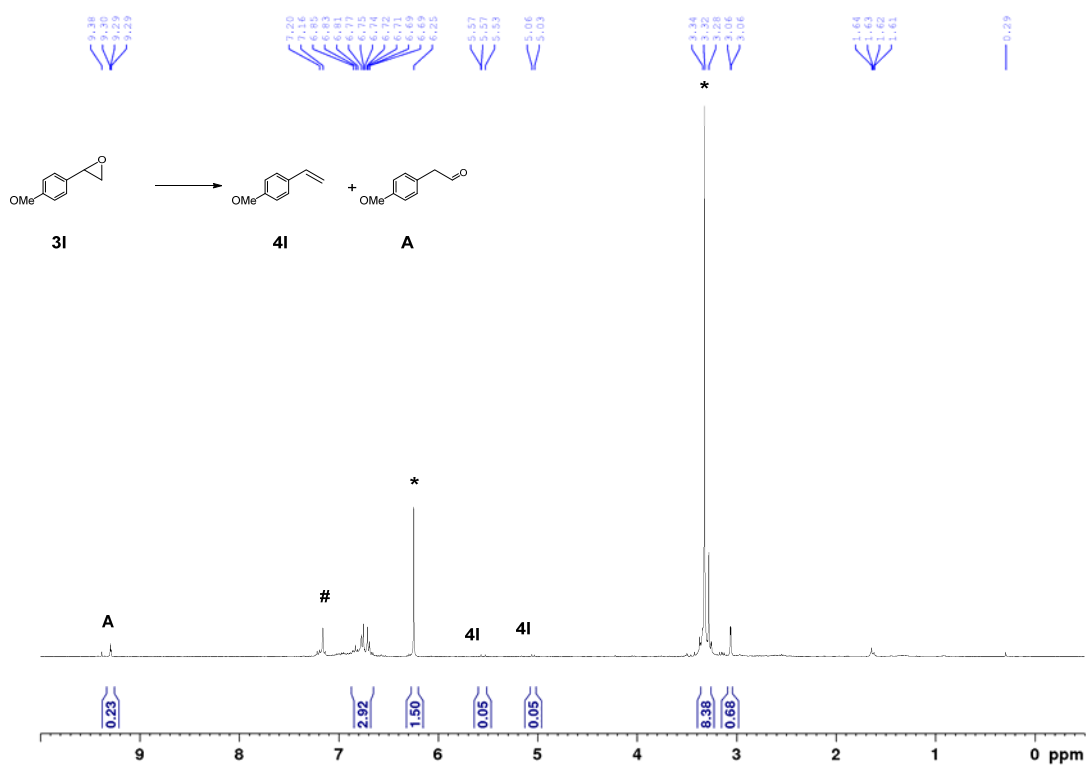


Figure S57. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3l** into **4l**; internal standard (*).

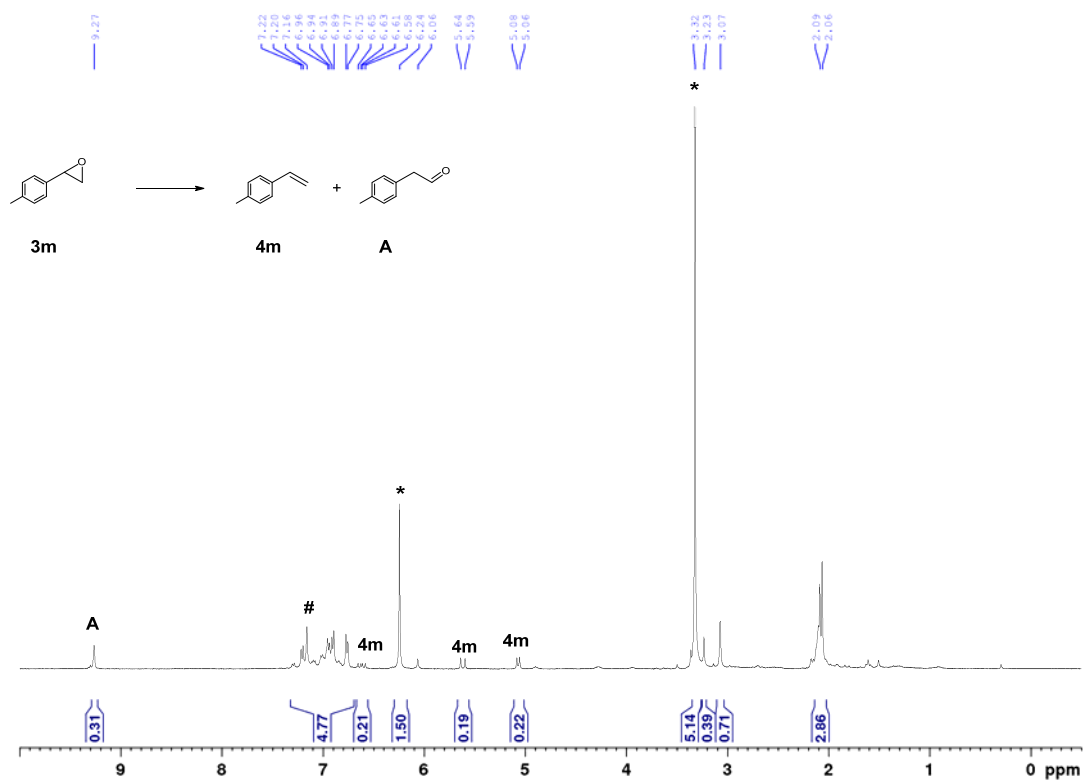


Figure S58. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3m** into **4m**; internal standard (*).

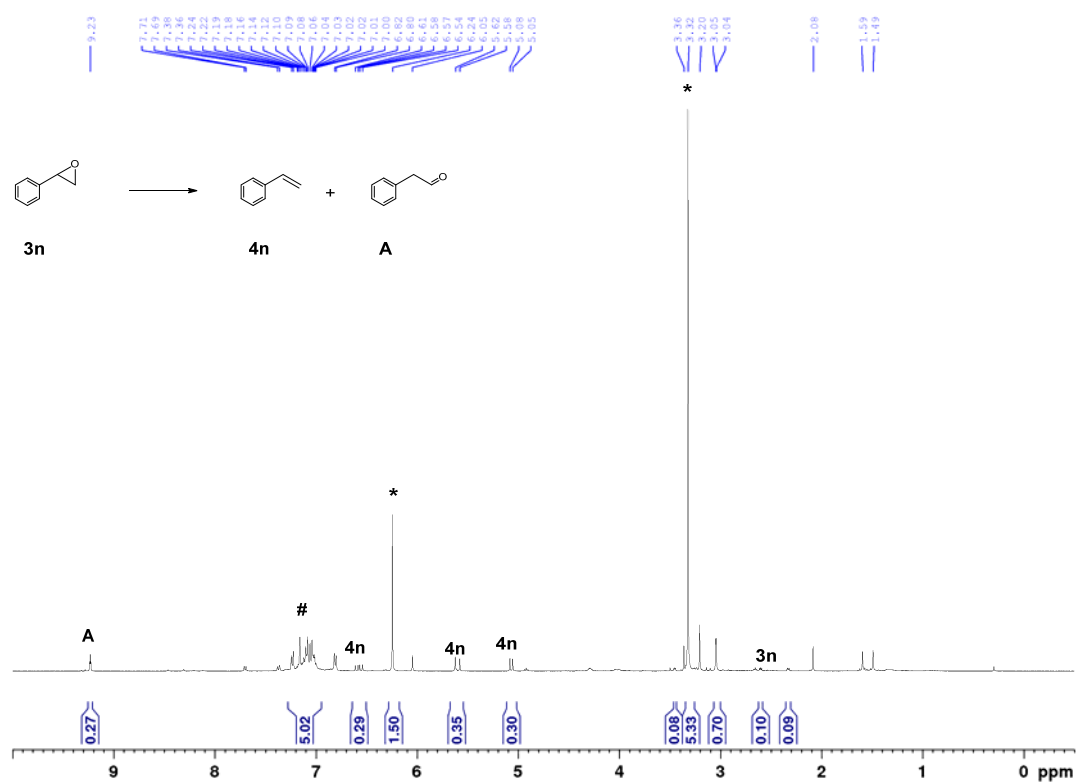


Figure S59. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3n** into **4n**; internal standard (*).

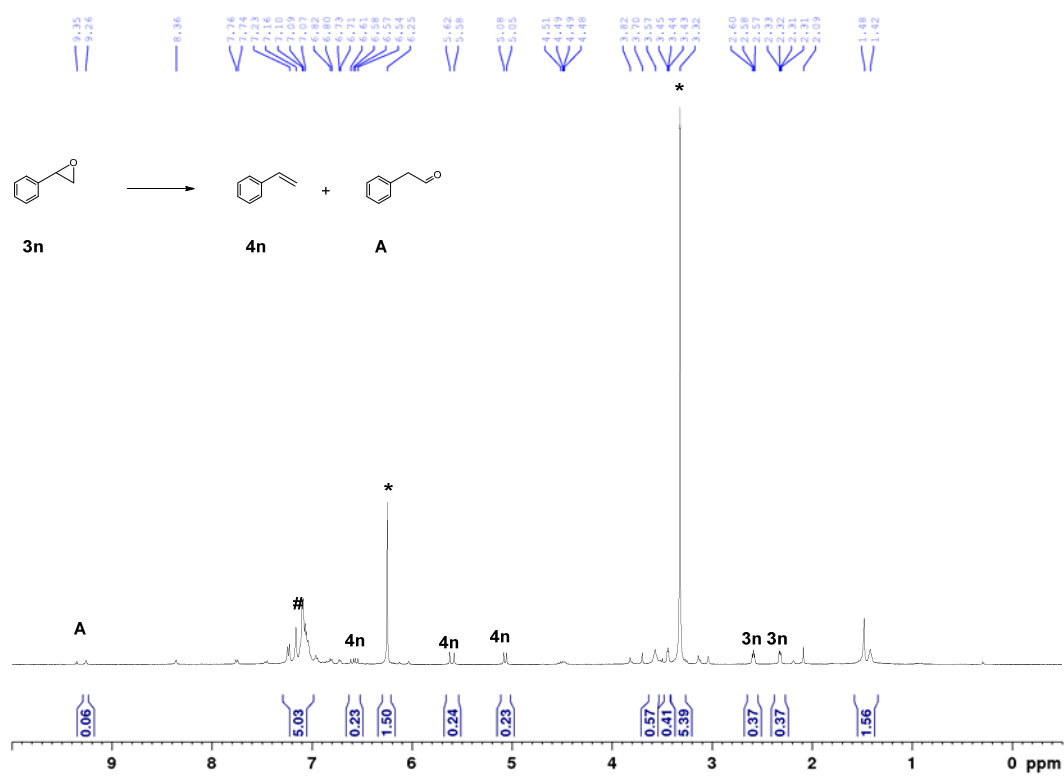
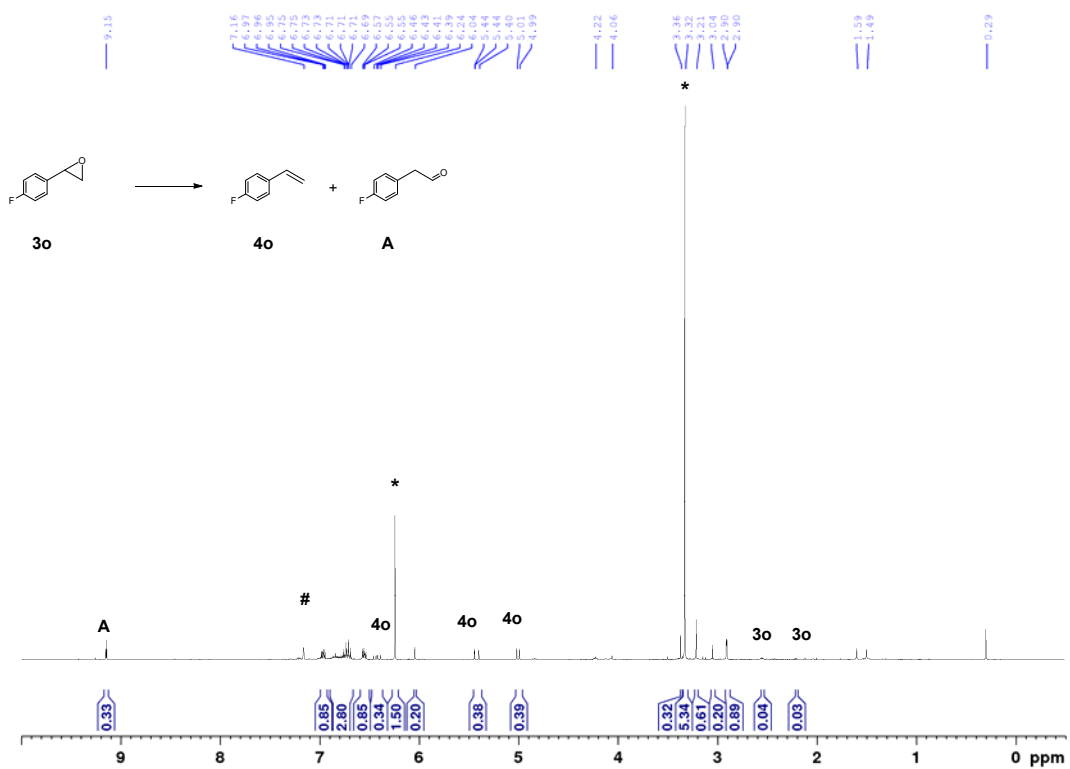
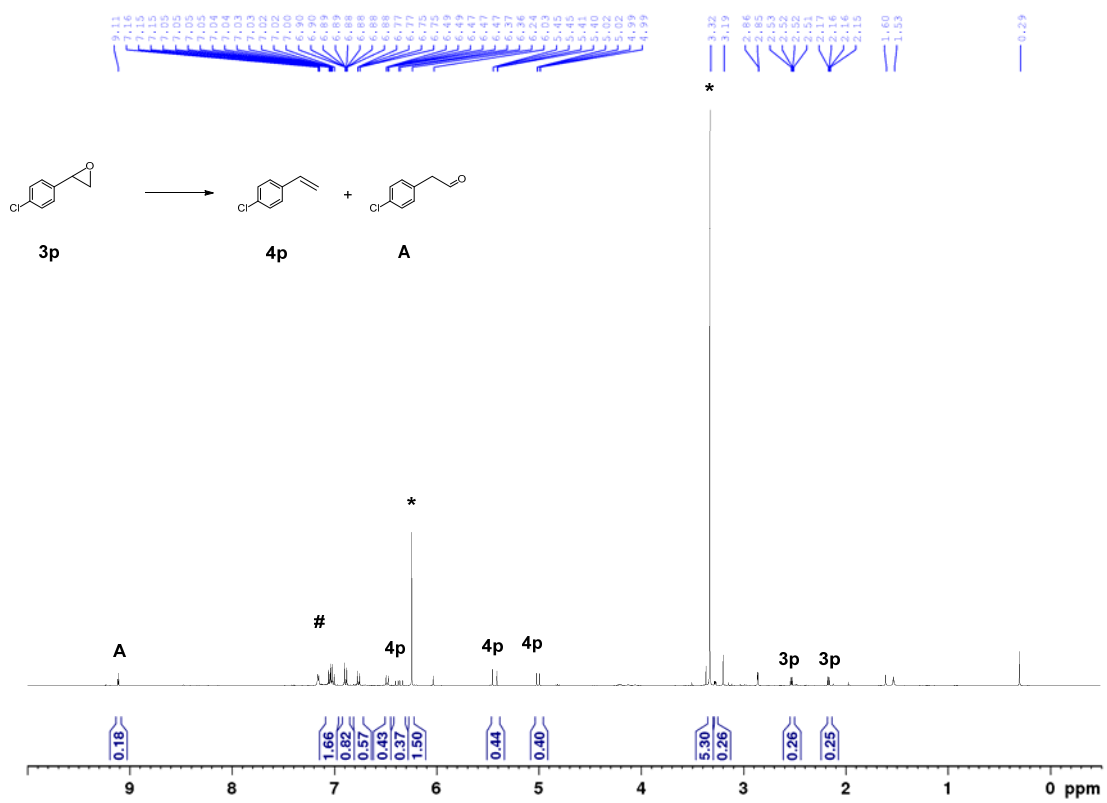


Figure S60. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3n** into **4n** with LiBr; internal standard (*).





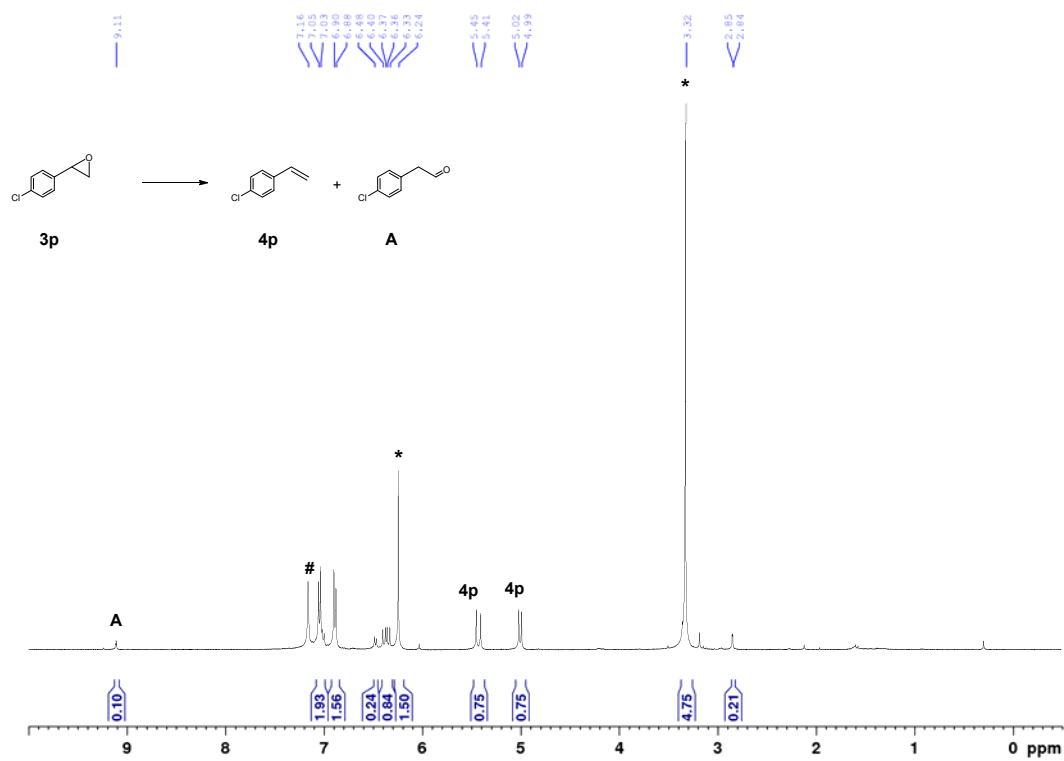


Figure S63. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3p** into **4p** at 100 °C; internal standard (*).

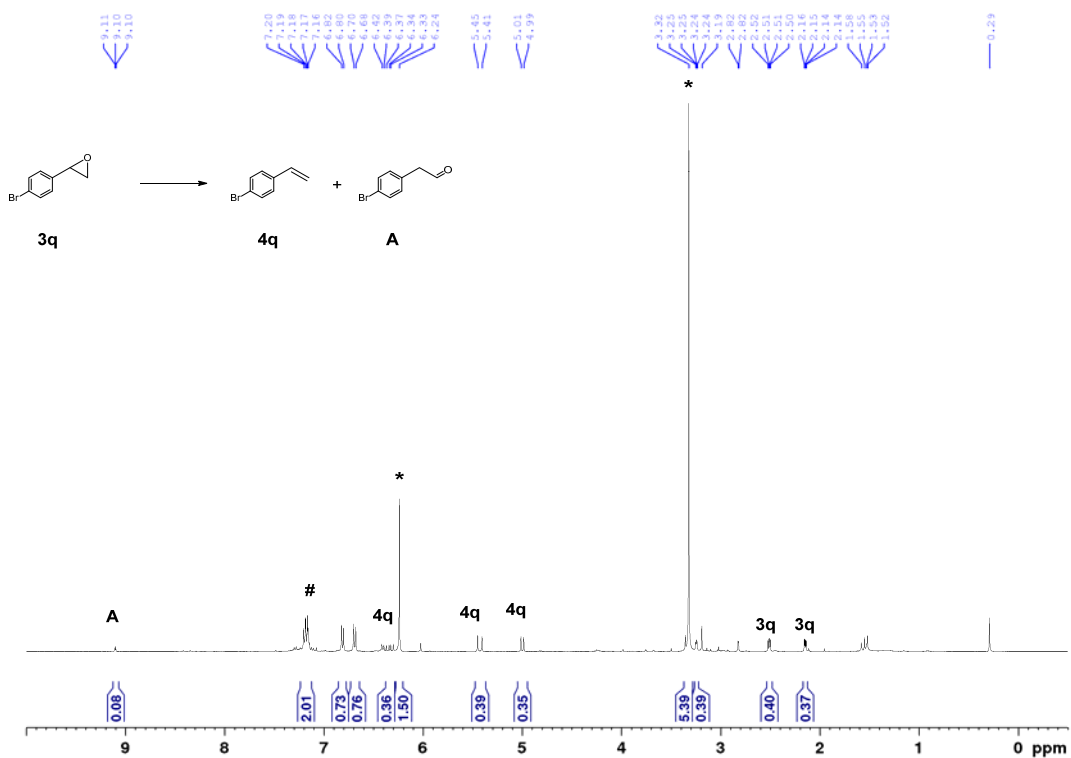


Figure S64. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3q** into **4q**; internal standard (*).

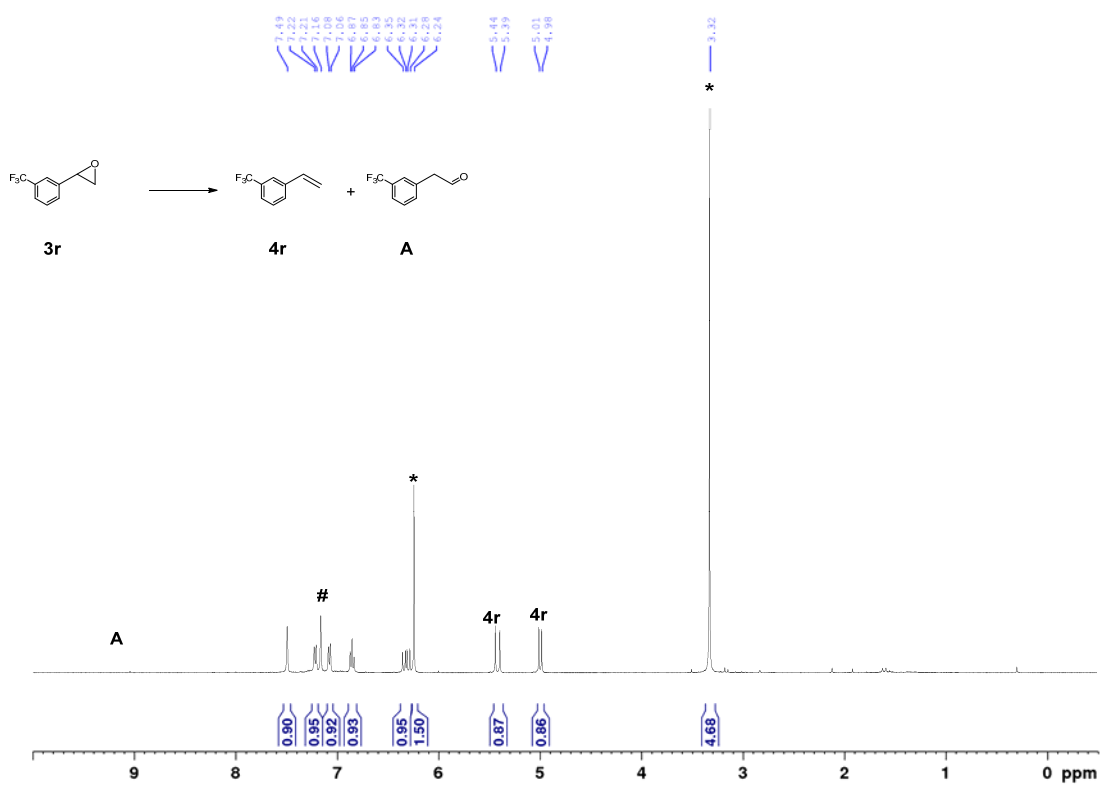


Figure S67. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3r** into **4r** at 100 °C; internal standard (*).

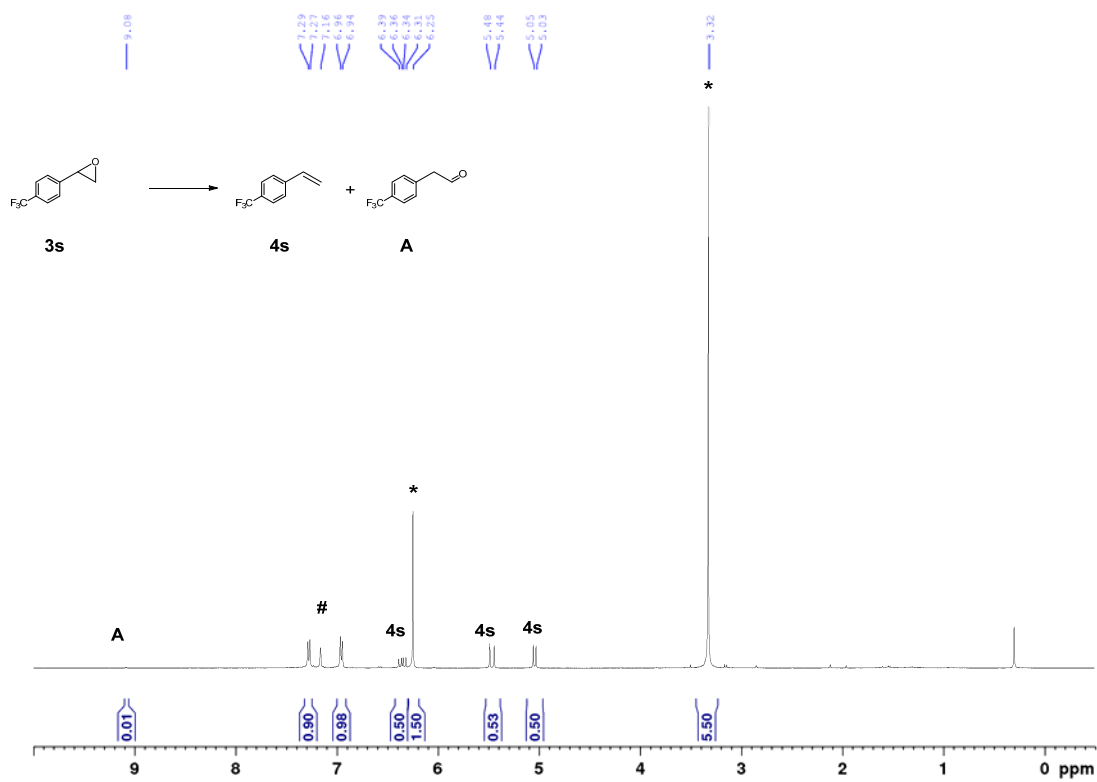


Figure S68. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3s** into **4s**; internal standard (*).

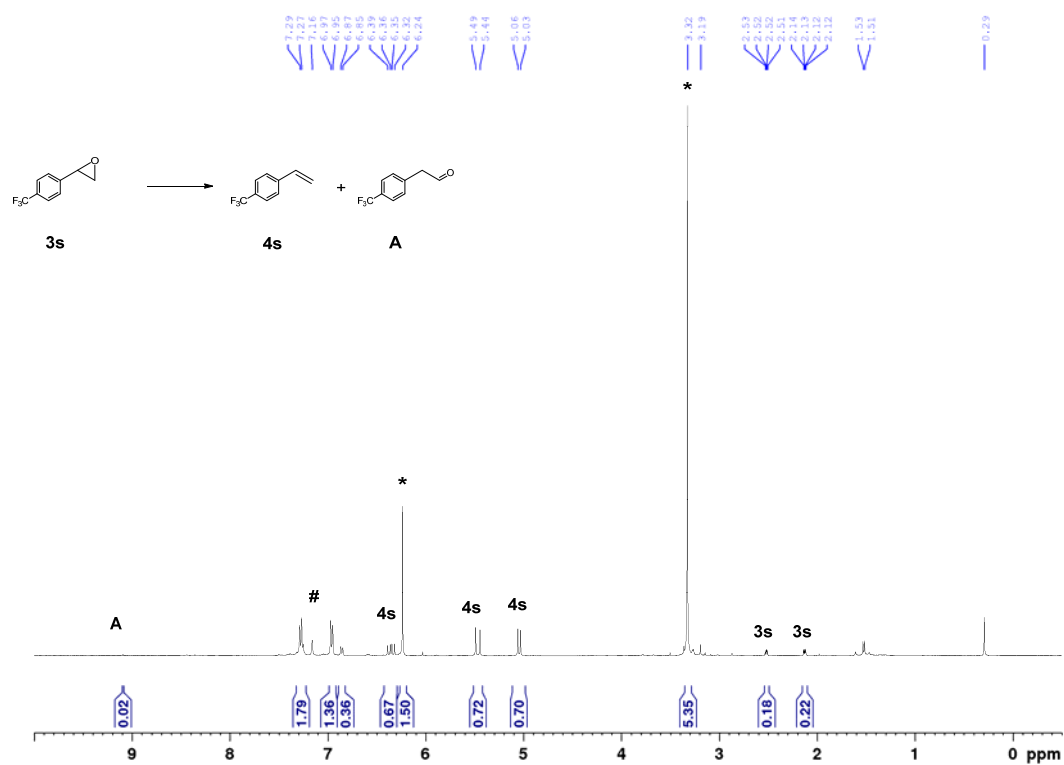


Figure S69. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3s** into **4s**; internal standard (*)

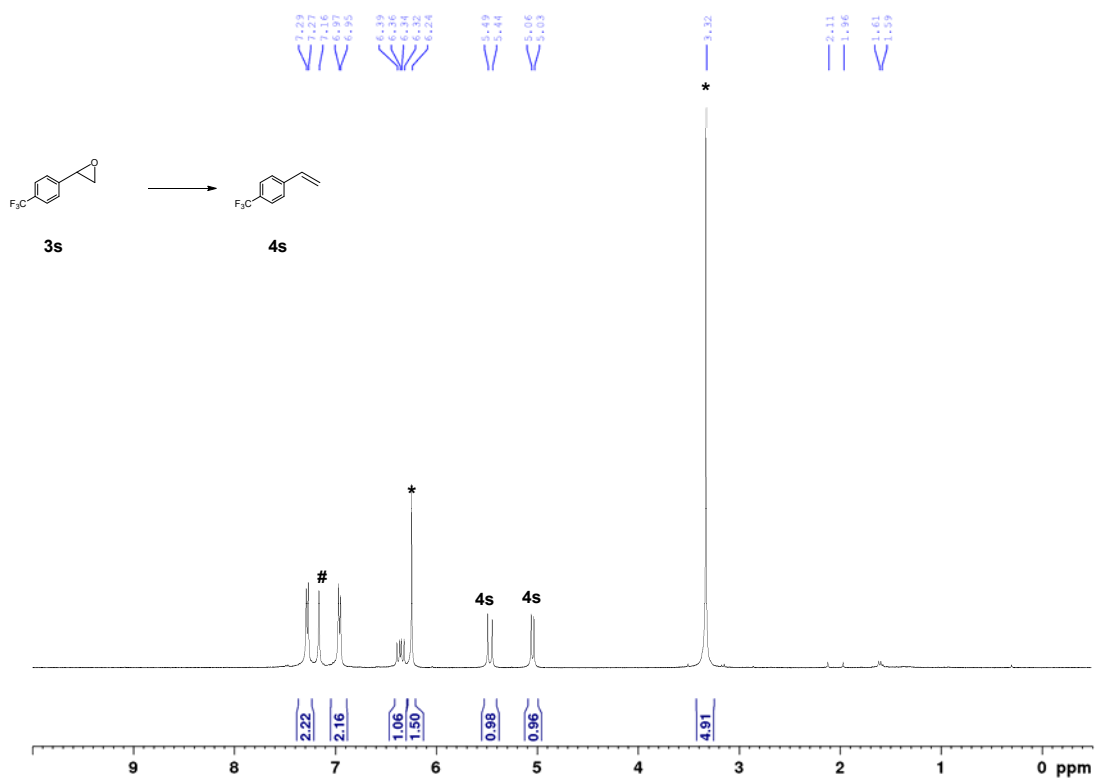


Figure S70. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3s** into **4s** at 100 °C; internal standard (*)

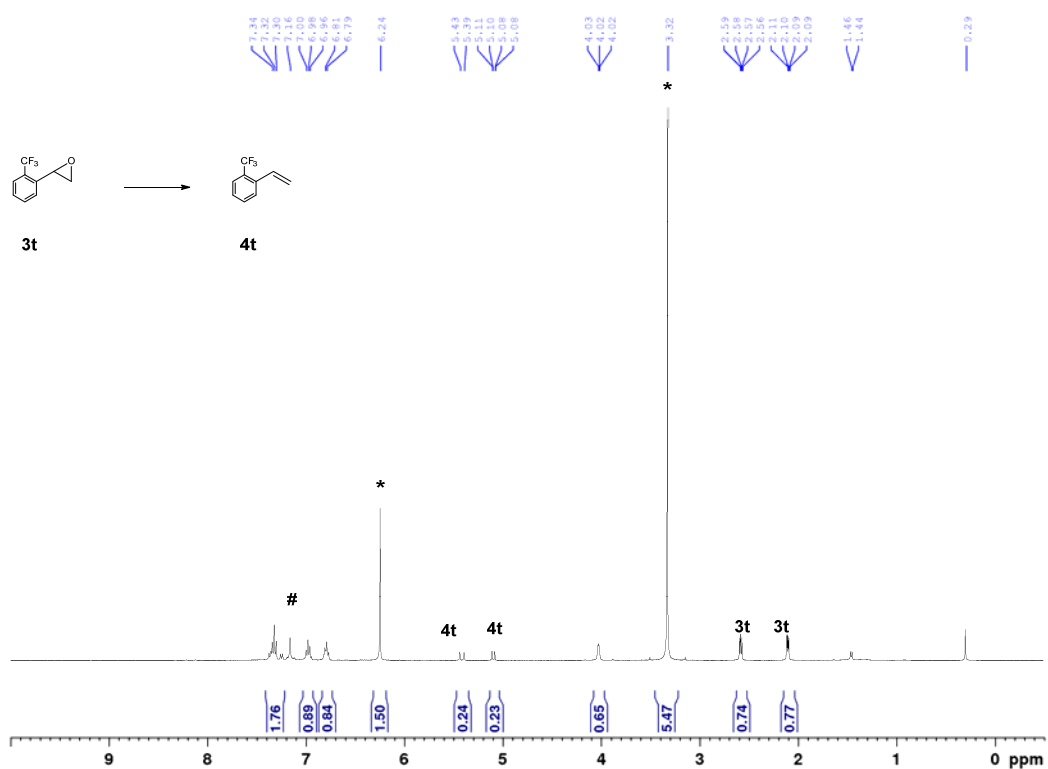


Figure S71. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3t** into **4t**; internal standard (*).

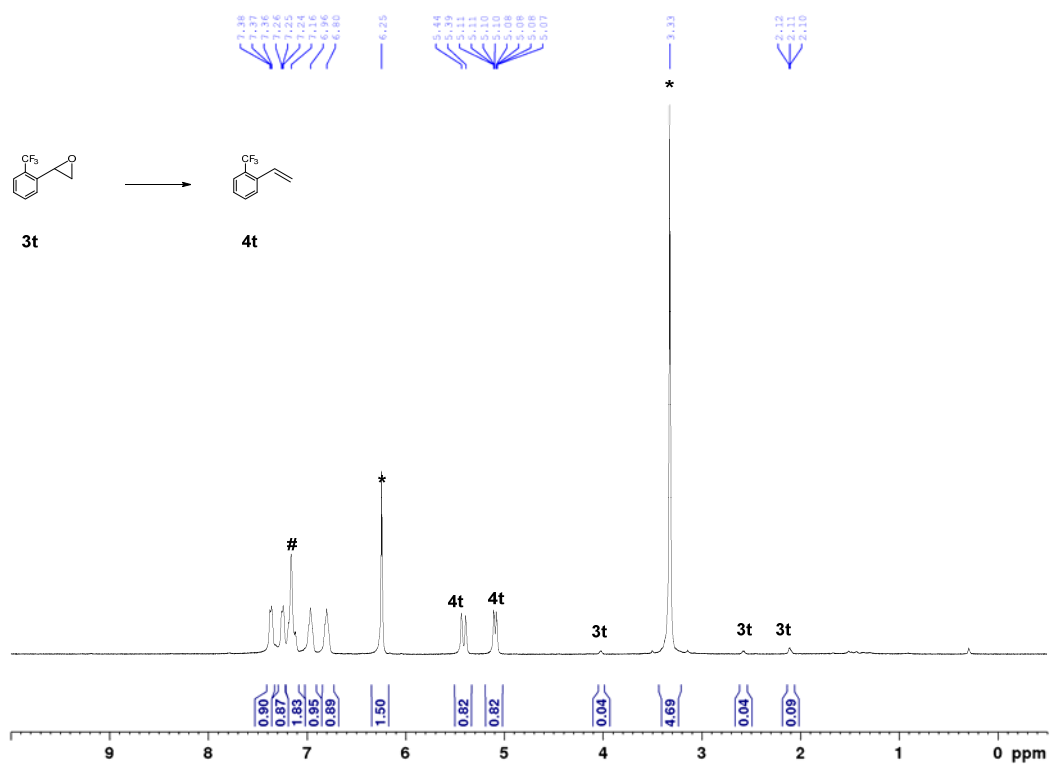


Figure S72. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3t** into **4t** at 100 °C; internal standard (*).

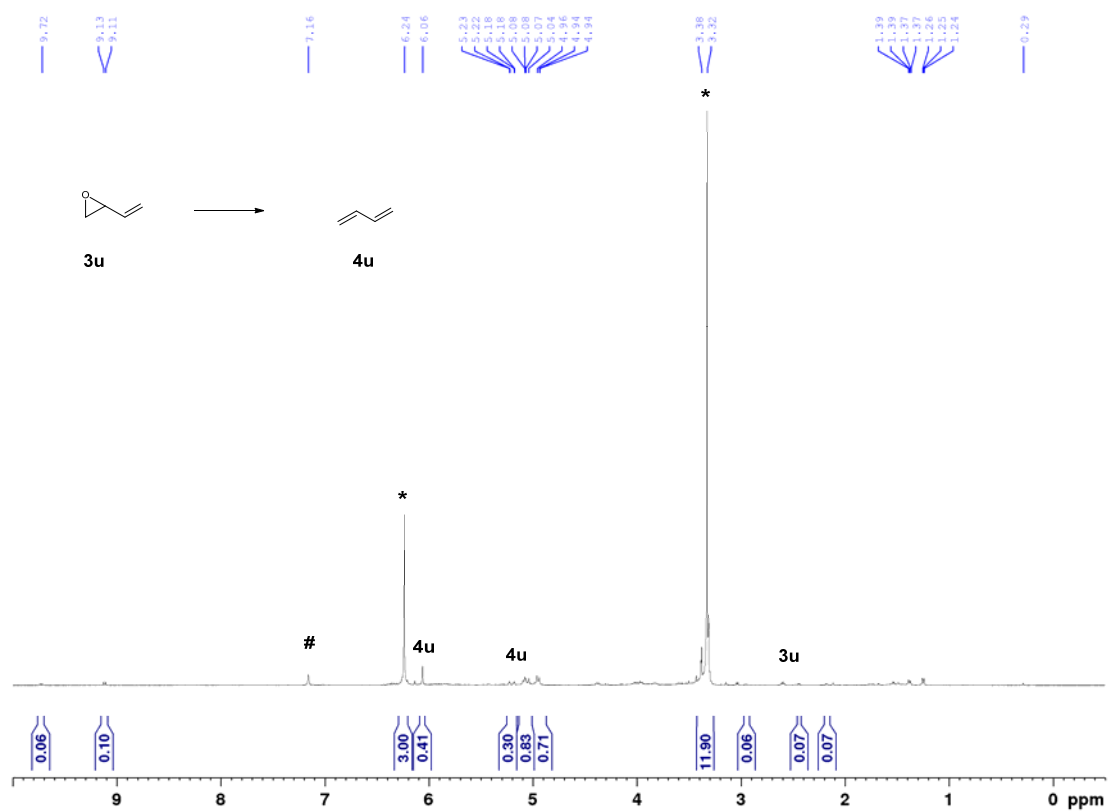


Figure S73. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of 3u into 4u; internal standard (*).

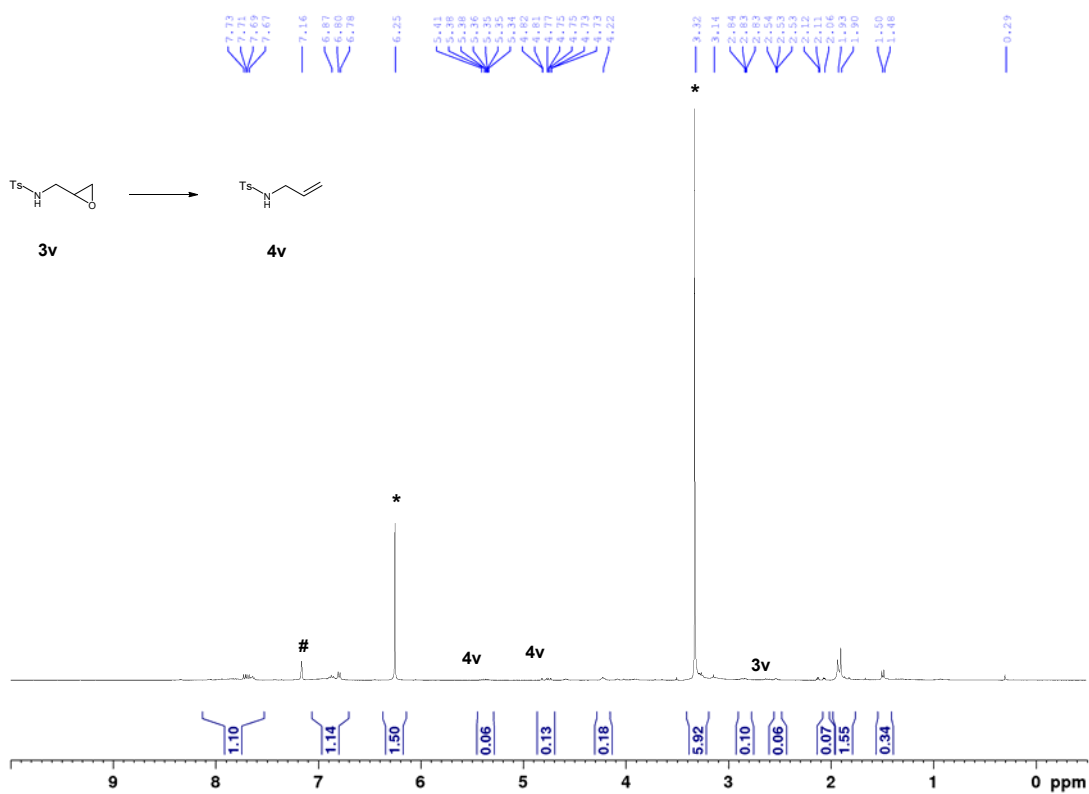


Figure S74. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of 3v into 4v; internal standard (*).

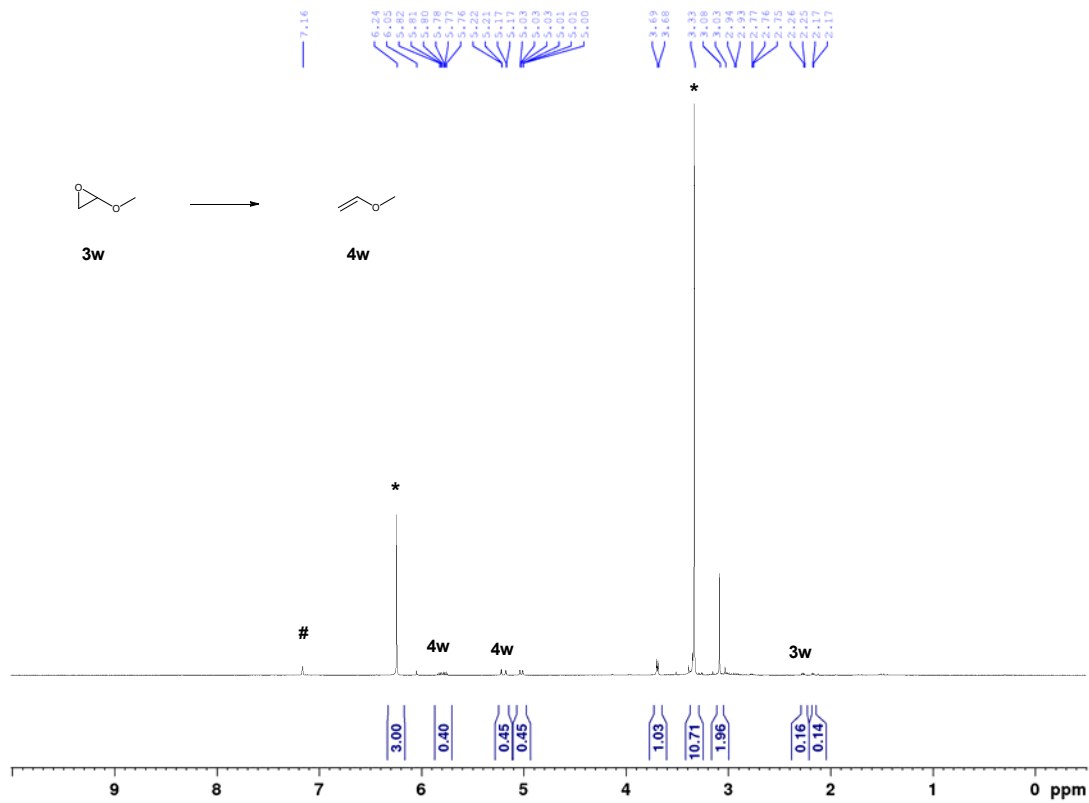


Figure S75. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3w** into **4w**; internal standard (*).

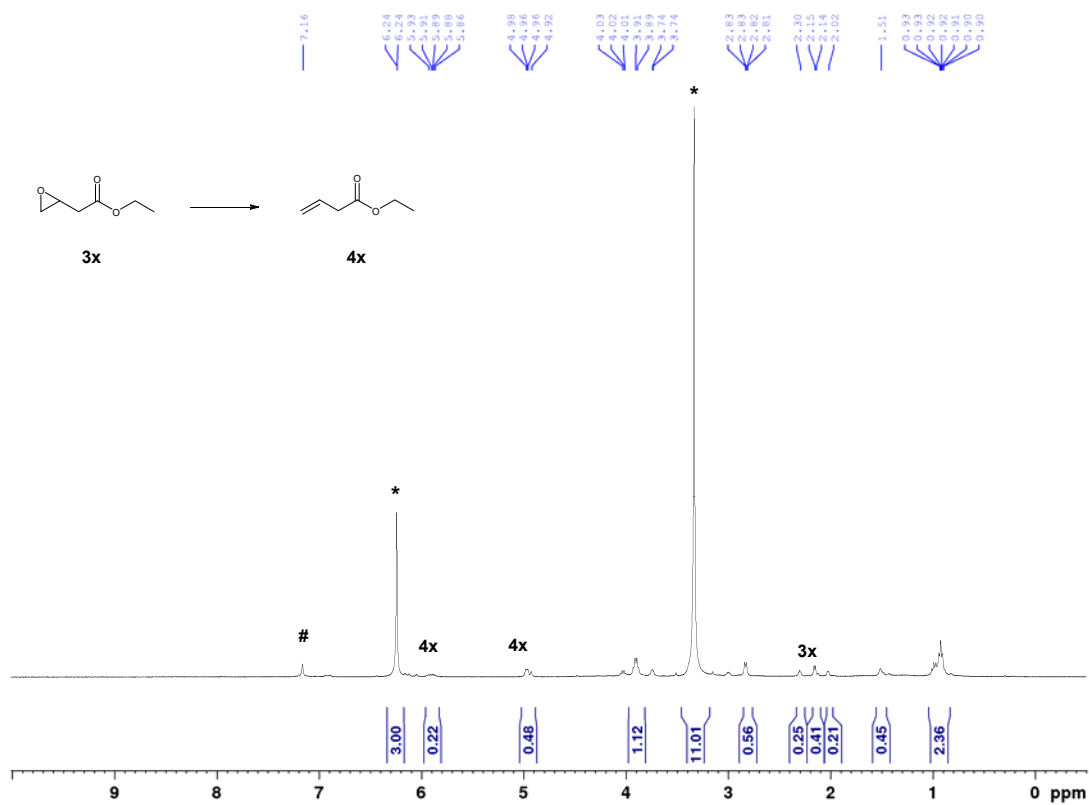


Figure S76. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3x** into **4x**; internal standard (*).

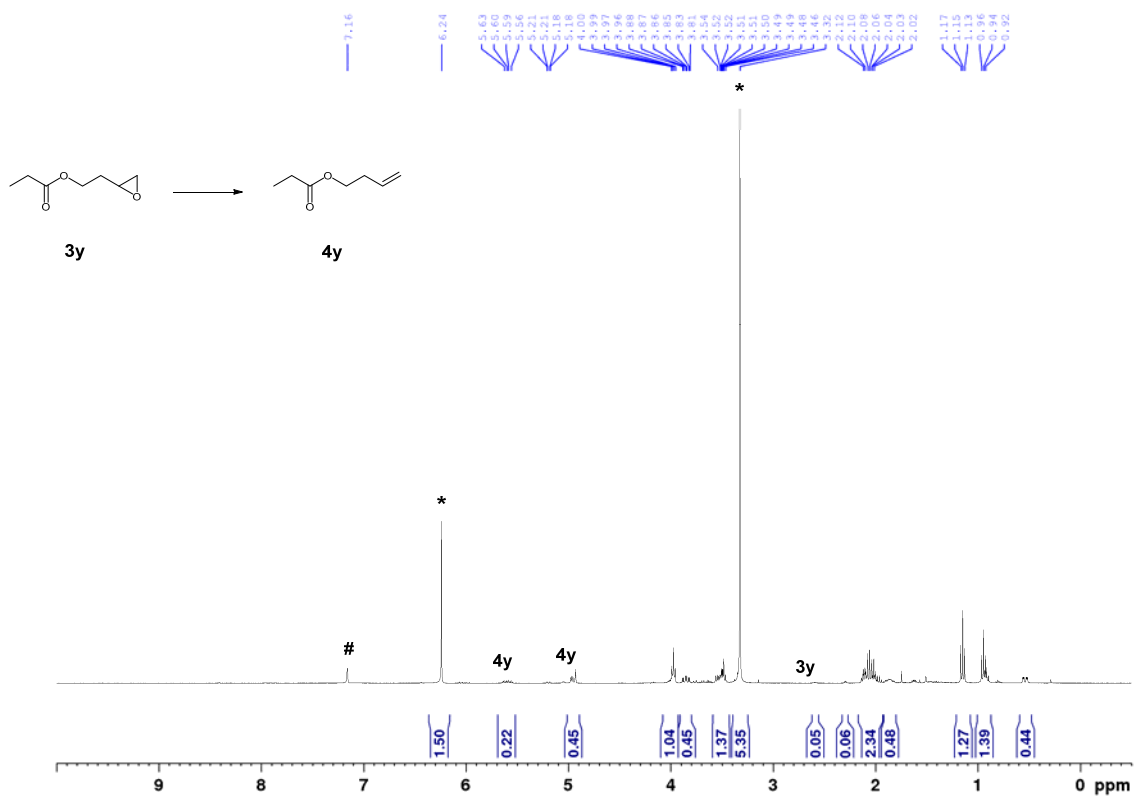


Figure S77. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3y** into **4y**; internal standard (*).

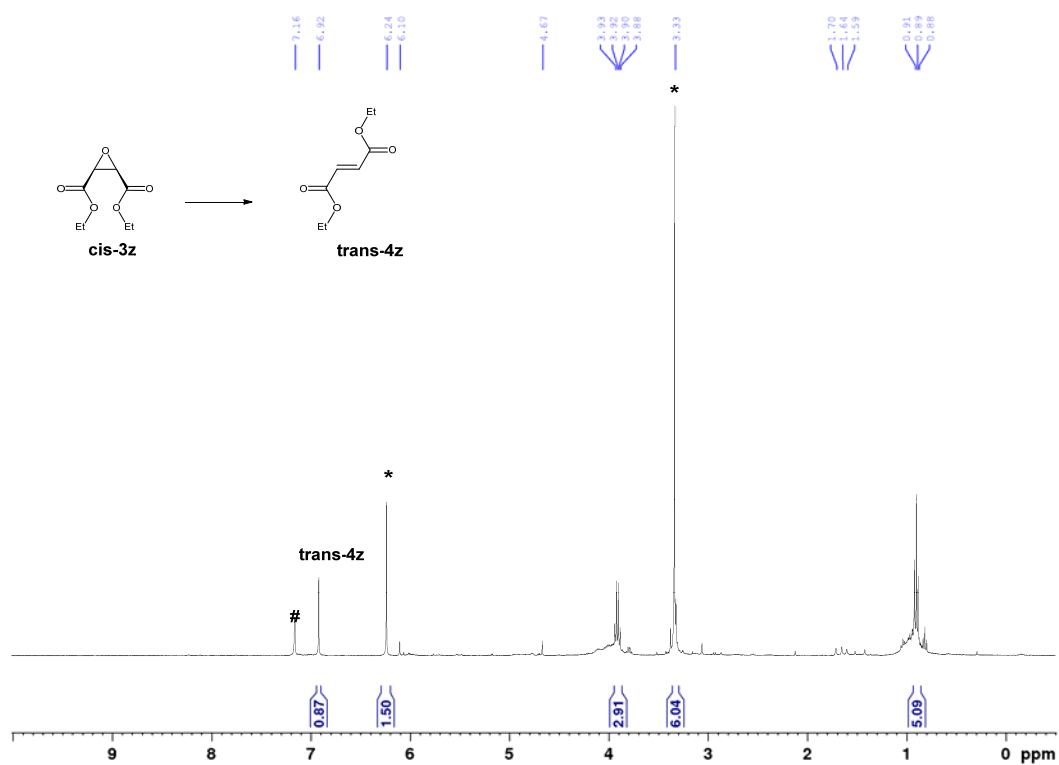


Figure S78. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of *cis-3z* into *trans-4z* after 240 h; internal standard (*).

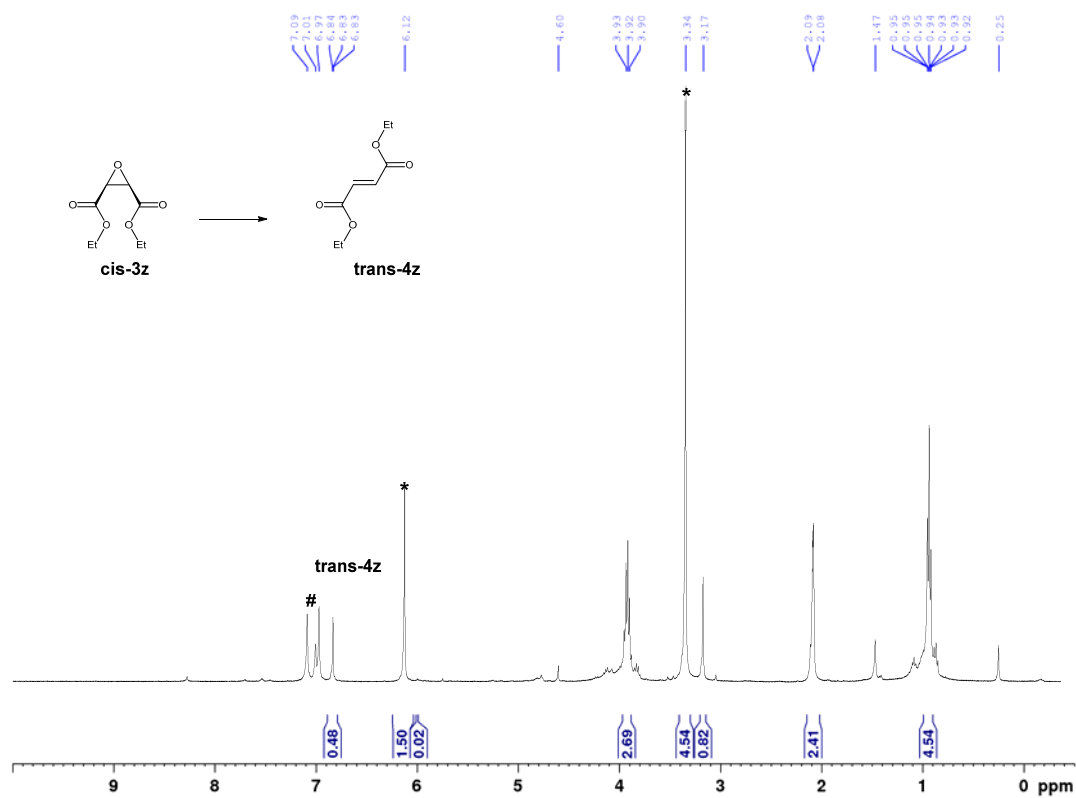


Figure S79. ¹H NMR (toluene-*d*₈ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of *cis-3z* into *trans-4z* at 120 °C after 24 h; internal standard (*).

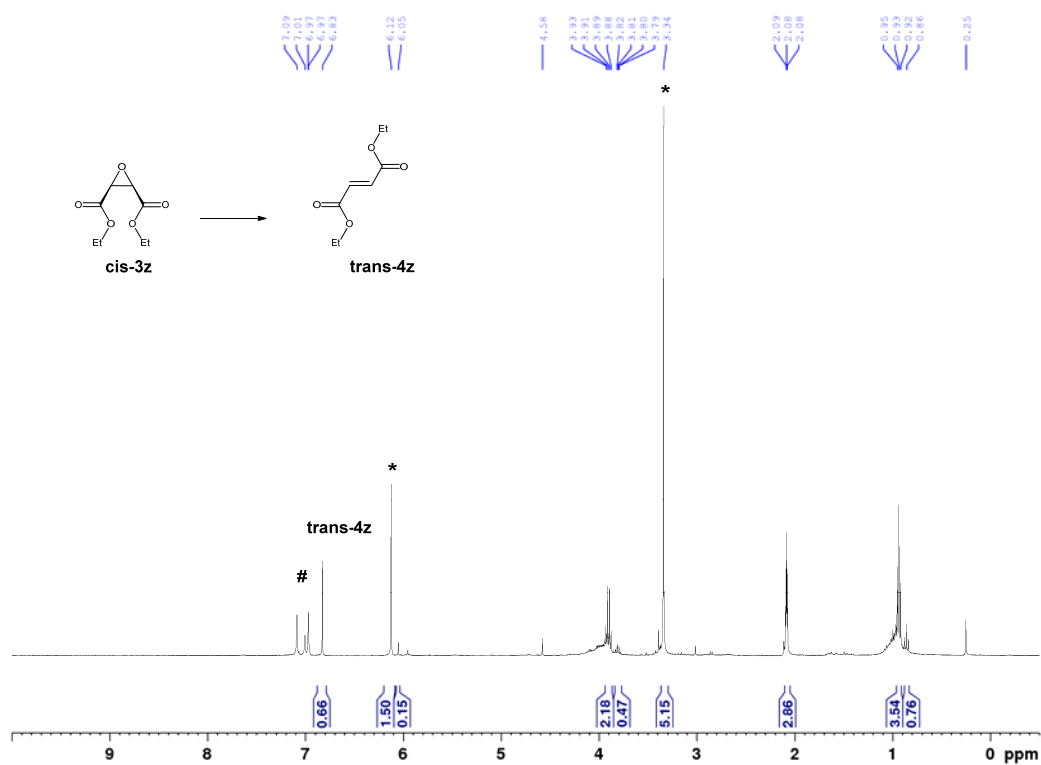


Figure S80. ¹H NMR (toluene-d₈ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of *cis*-3z into *trans*-4z at 120 °C after 48 h; internal standard (*).

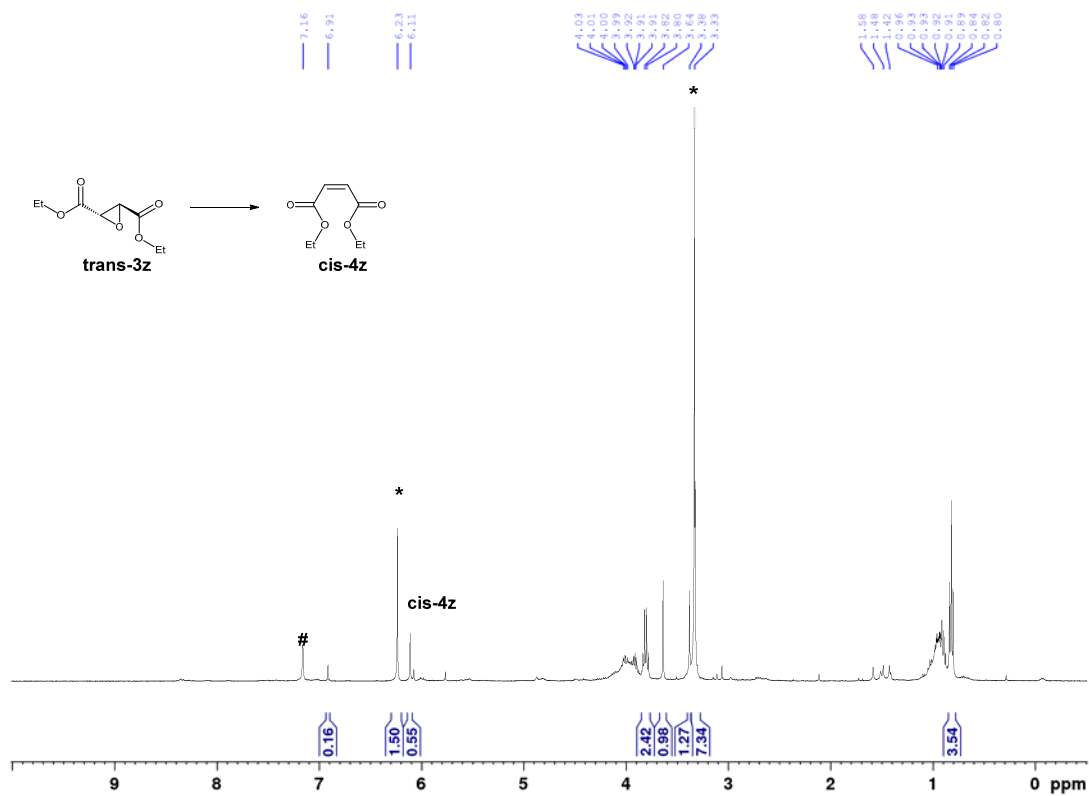


Figure S81. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of *trans*-3z into *cis*-4z after 240 h; internal standard (*).

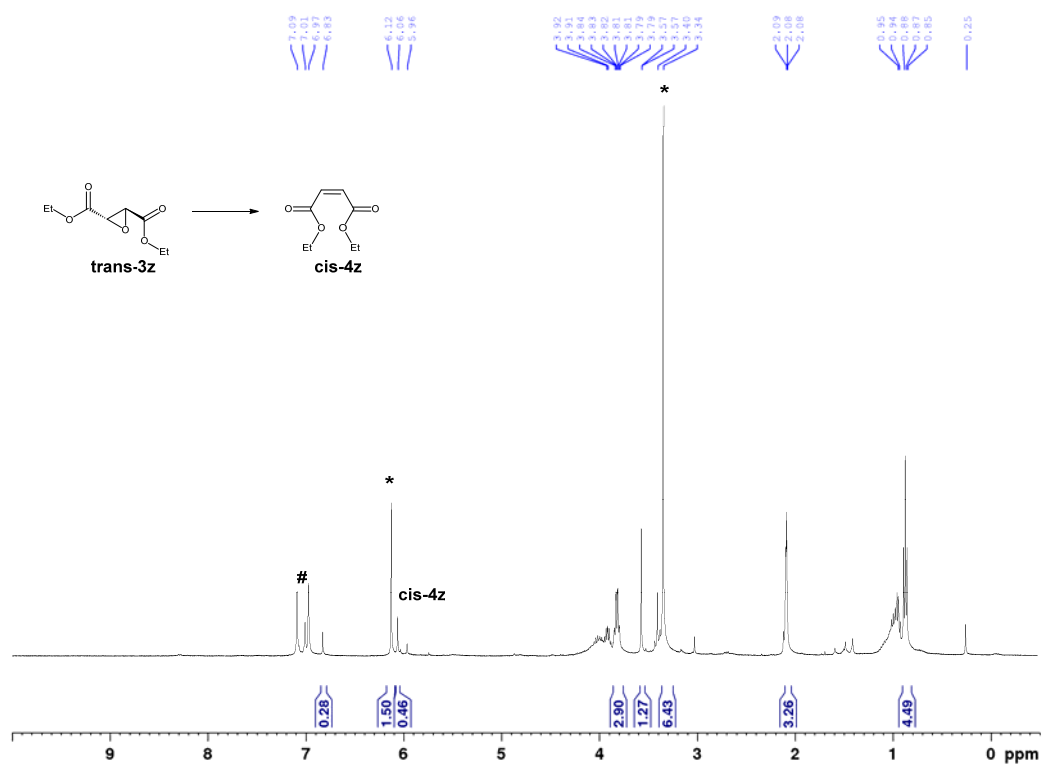


Figure S82. ^1H NMR (toluene- d_8 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of *trans*-3z into *cis*-4z at 120 °C after 24 h; internal standard (*).

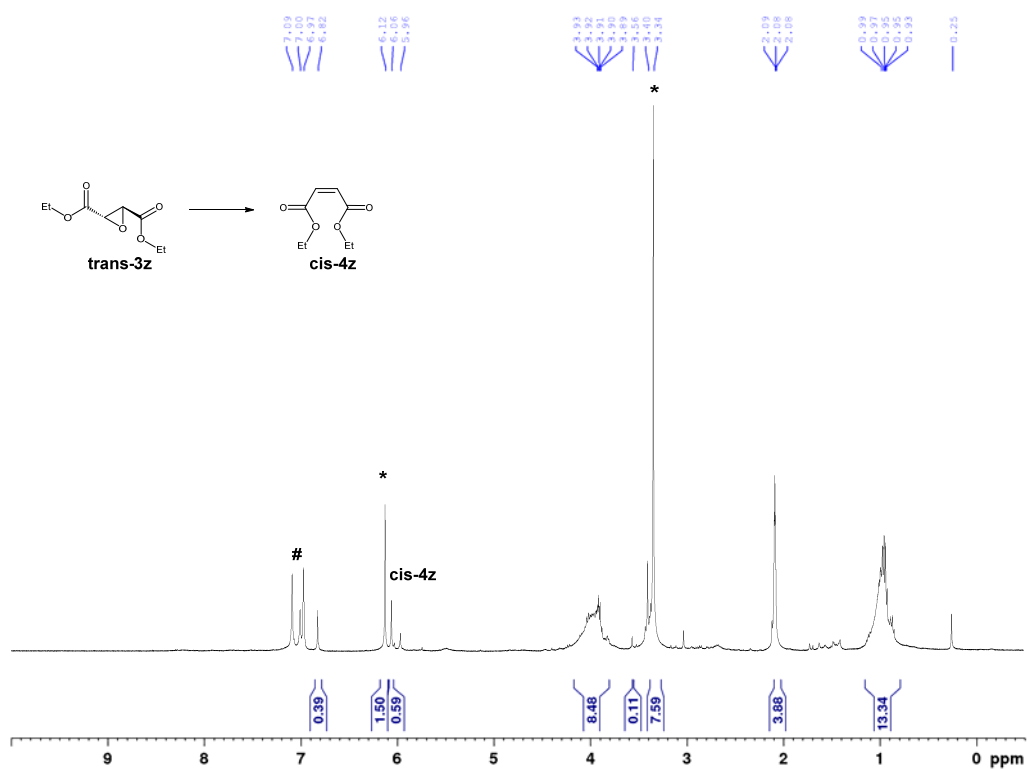


Figure S83. ^1H NMR (toluene- d_8 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of *trans*-3z into *cis*-4z at 120 °C after 48 h; internal standard (*).

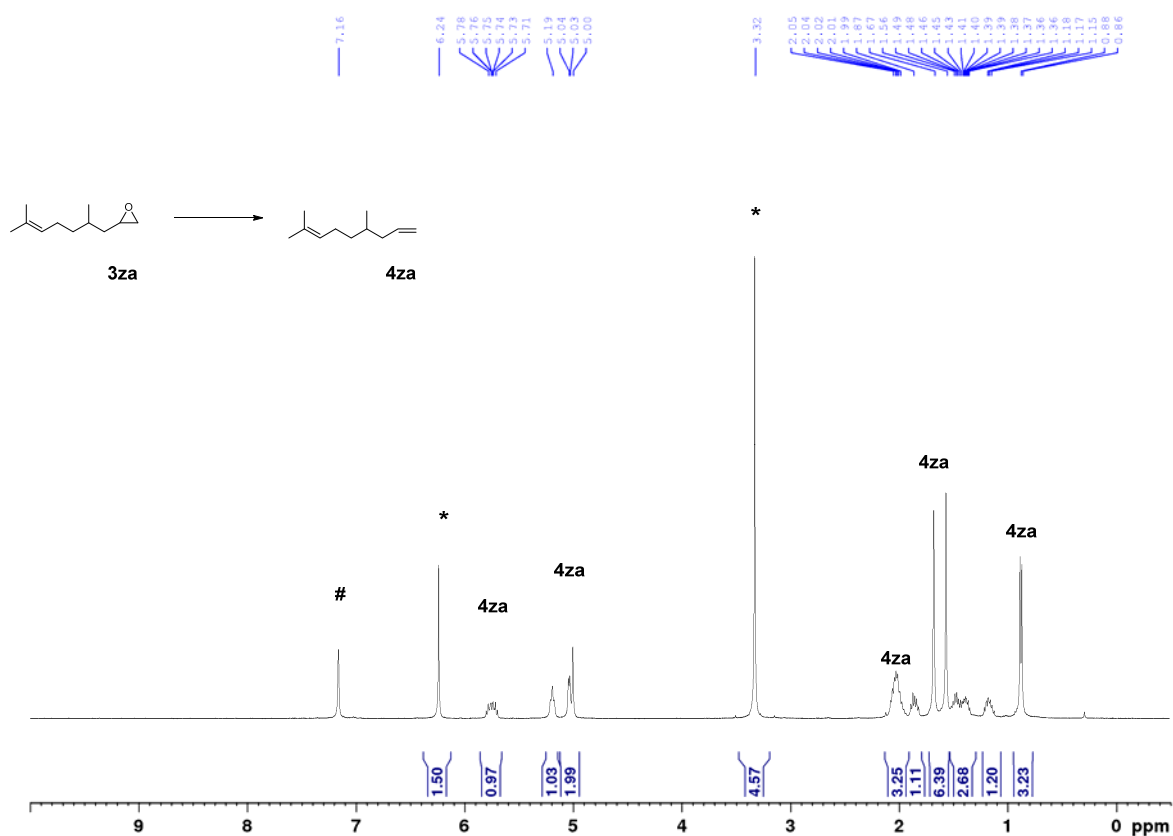


Figure S84. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3za** into **4za**; internal standard (*).

Isolated products

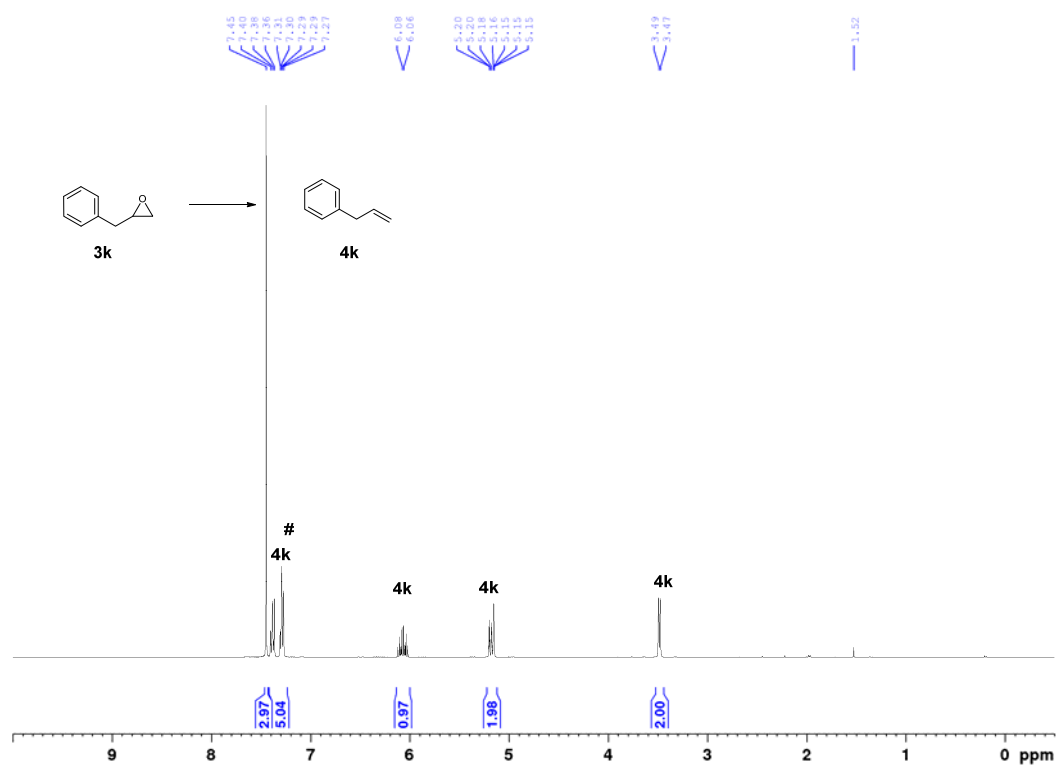


Figure S85. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3k** and isolation of **4k**.

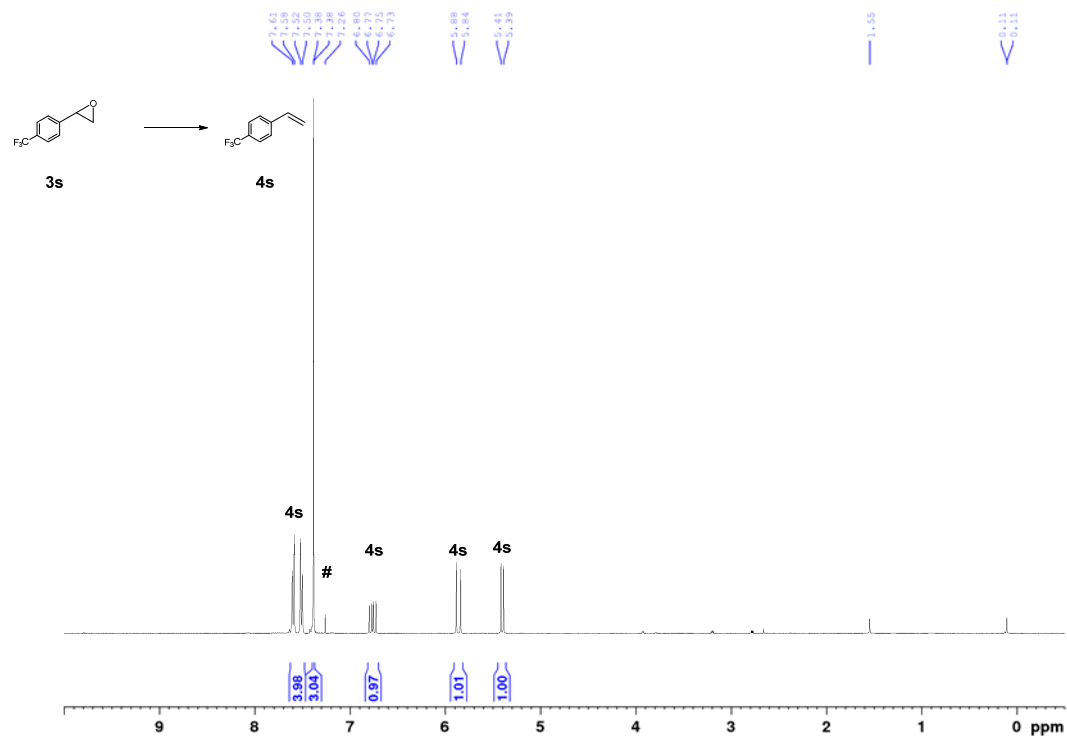


Figure S86. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: deoxygenation of **3s** with isolation of **4s**.

3.3 Isomerization of 1-Hexene

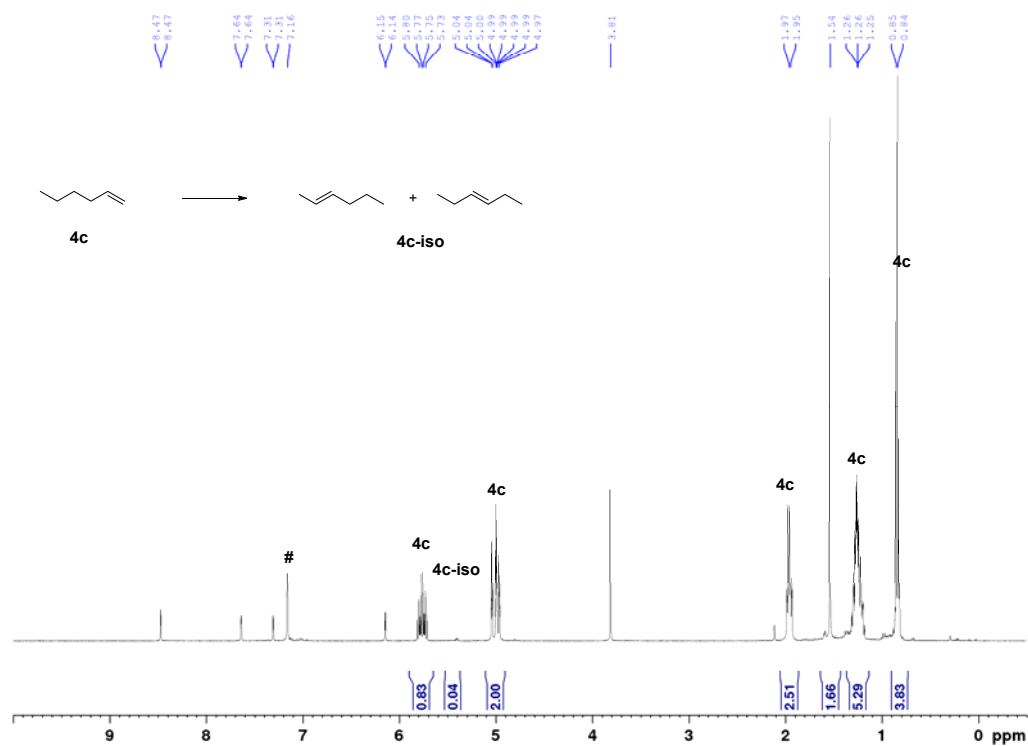


Figure S87. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum: isomerization of **4c** with **2** for 7 d at 80 °C.

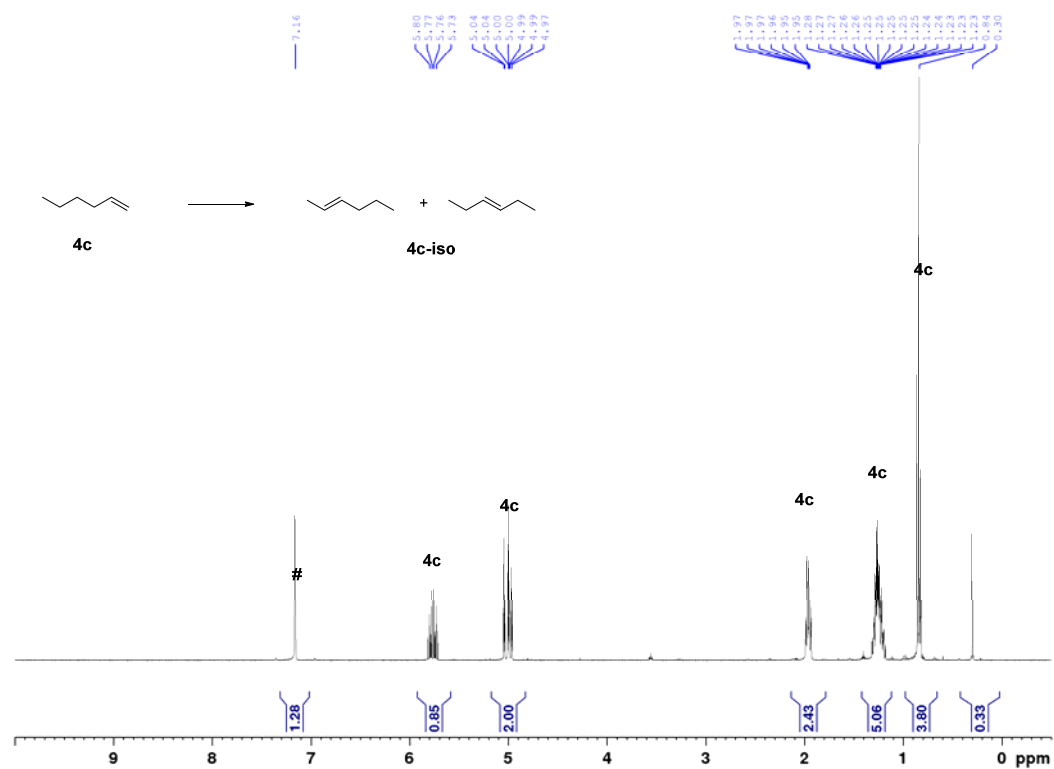


Figure S88. ¹H NMR (C₆D₆ (#), 400 MHz) spectrum: isomerization of **4c** with LiNTf₂ for 7 d at 80 °C.

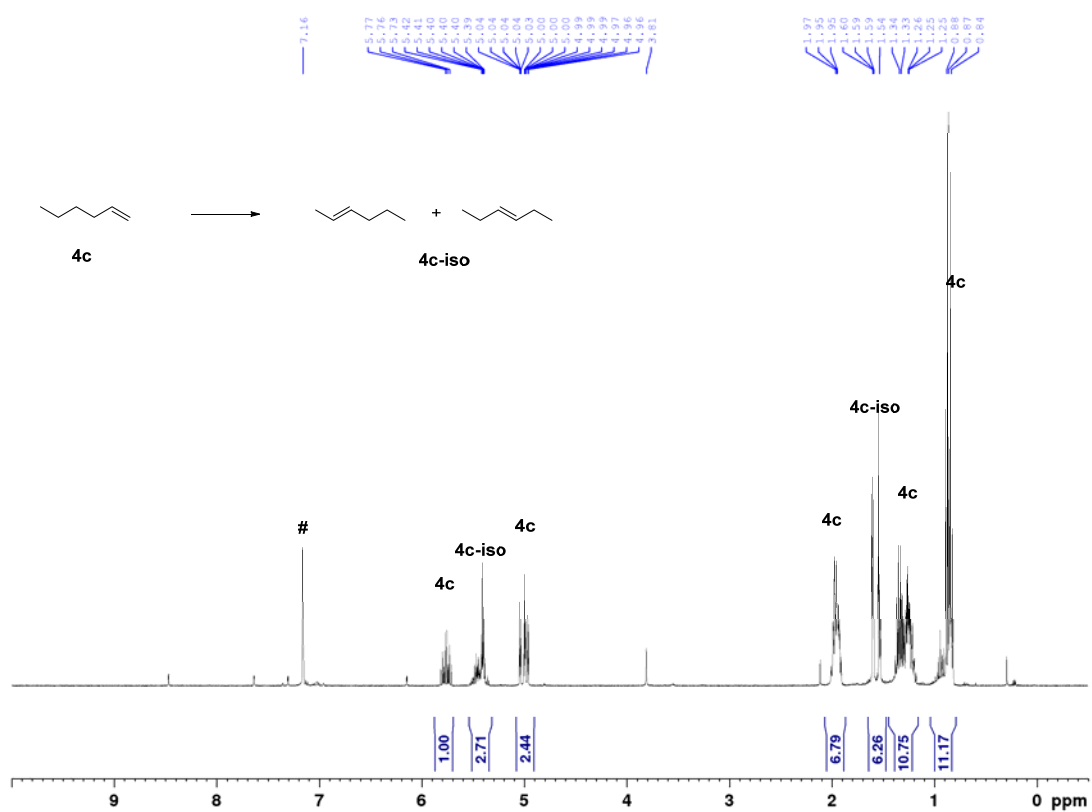


Figure S89. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum: isomerization of 4c with 2 and LiNTf_2 for 7 d at 80 °C.

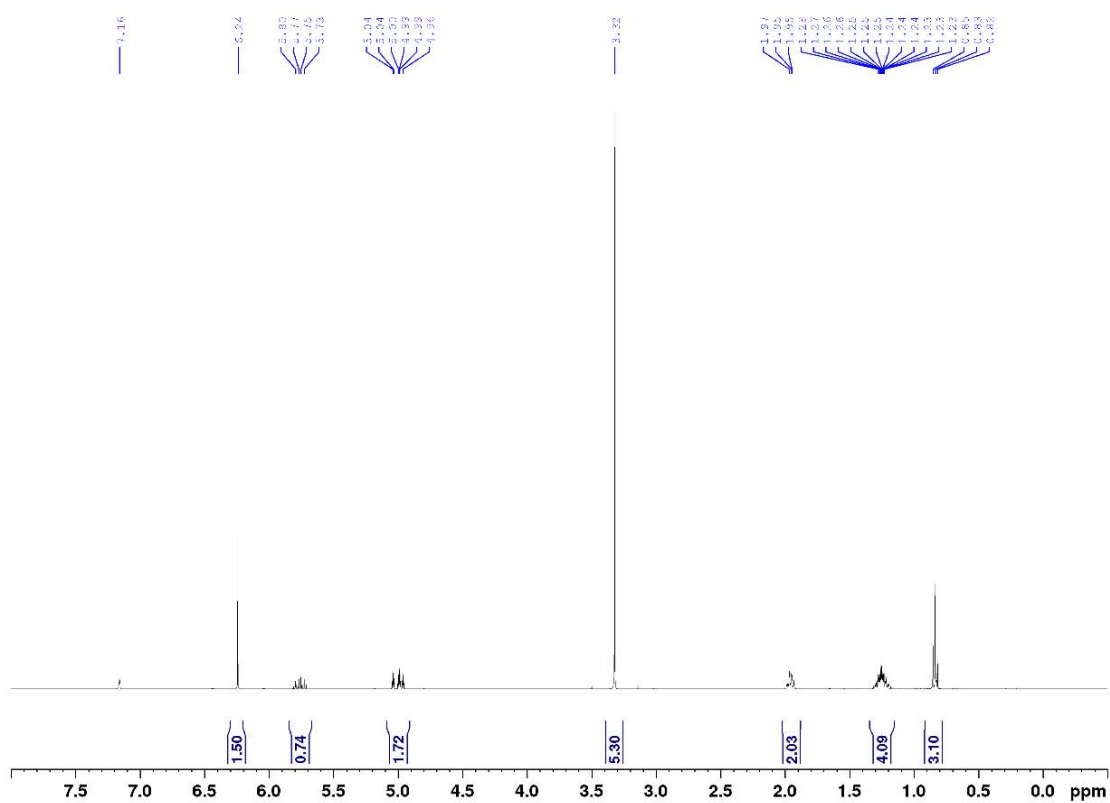


Figure S90. ^1H NMR (C_6D_6 , 400 MHz) spectrum: 1-hexene with an internal standard, $d_1=1\text{s}$.

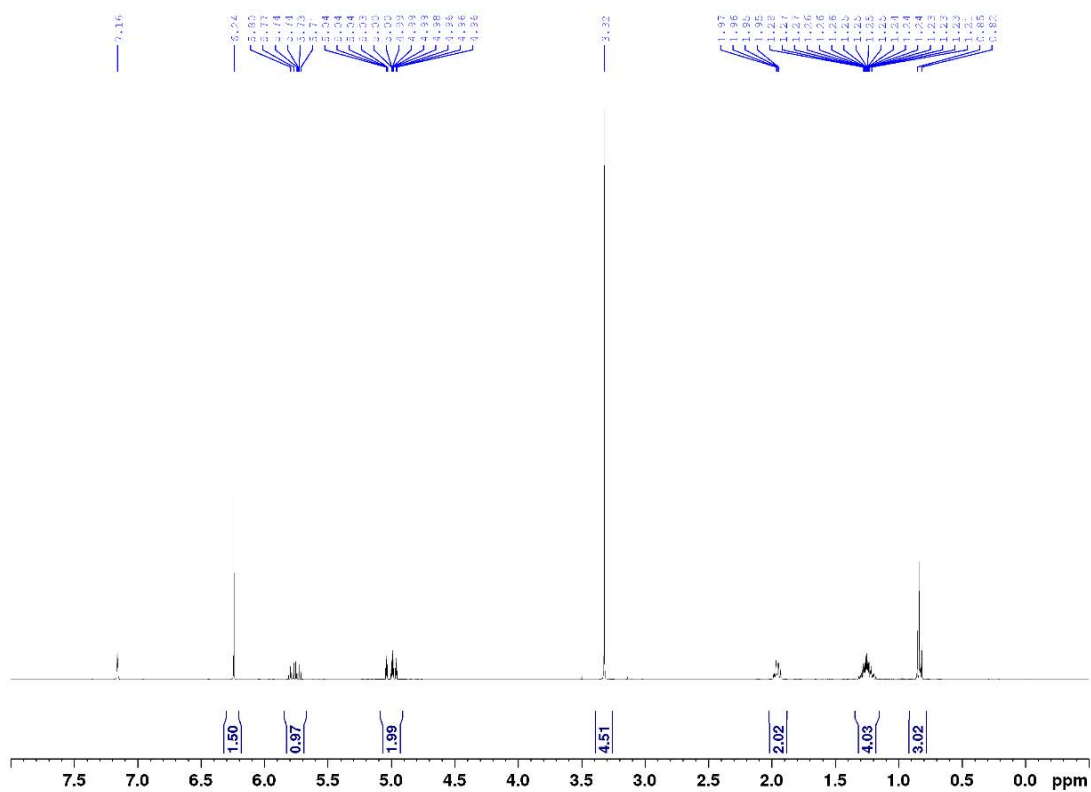


Figure S91. ^1H NMR (C_6D_6 , 400 MHz) spectrum: 1-hexene with an internal standard, $d_1=64\text{s}$.

4. References

- [1] Zhao, D.; Liu, X.-H.; Shi, Z.-Z.; Zhu, C.-D.; Zhao, Y.; Wang, P.; Sun, W.-Y. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14184–14190.
- [2] Rintjema, J.; Epping, R.; Fiorani, G.; Martín, E.; Escudero-Adán, E. C.; Kleij, A. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3972–3976.
- [3] Cook, C.; Liron, F.; Guinchard, X.; Roulland, E. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 6728–6742.
- [4] Schmidt, J. A. R.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11426–11435.
- [5] Payne, G. B.; Williams, P. H. *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 54–55.
- [6] Sheldrick, G. M. SADABS 2012/1; University of Göttingen, Göttingen, Germany, **2012**.
- [7] a) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122; b) Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3–8; c) Hübschle, C. B.; Sheldrick, G. M.; Dittrich, B. *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44*, 1281–1284.

A2. Veröffentlichung 2: Carbenaporphyrins: No Longer Missing Ligands in N-Heterocyclic Carbene Chemistry

Carbenaporphyrins: No Longer Missing Ligands in N-Heterocyclic Carbene Chemistry,
T. Maulbetsch, D. Kunz*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 2007-2012; *Angew. Chem.* **2021**,
133, 2035-2040.

Carbenaporphyrin Ligand

Carbenaporphyrins: No Longer Missing Ligands in N-Heterocyclic Carbene Chemistry

Theo Maulbetsch and Doris Kunz*

Abstract: The synthesis of an NHC-containing porphyrinoid ligand is presented. The formally antiaromatic $20\pi e^-$ macrocyclic framework can be obtained via a 1,3-dipolar cycloaddition (“click-reaction”) to form two triazole moieties which were alkylated to the respective triazolium macrocycle. Deprotonation of the ligand precursor with lithium bases to the respective dilithio carbenaporphyrin complex and transmetalation to scandium lead to complexes that exhibit orange fluorescence. Optical property combined with TD-DFT studies verify an aromatic character for each heterocyclic moiety rather than an antiaromatic macrocycle in the ligand precursor as well as in the complexes. While the geometric features of the carbenaporphyrin ligand strongly resemble those of porphyrin, DFT calculations reveal a stronger electron-donating ability of the new ligand.

Porphyrins are an abundant ligand class in nature as well as within coordination chemistry.^[1] Complexes of almost every metal ion are known with these ligands, whose diverse properties also define the reactivity and application, for example, catalysis,^[2] supramolecular chemistry,^[3] chemo sensors,^[4] and organic electronics.^[5] The aromatic $18\pi e^-$ macrocyclic structure (Figure 1) has been adapted by nature as well as by chemists varying the substituents at the porphyrin ring,^[6] synthesizing expanded and contracted variations^[7,8] as well as altering the nature of the donor atoms or the position of the heteroatoms.^[8] An interesting example of the latter are so-called N-confused porphyrins,^[9] in which one or two C atoms instead of the N atoms of the pyrrole moieties are coordinated to the metal. Thus, the carbon donor atom gains carbene character.^[10]

N-heterocyclic carbene ligands (NHCs) are stable (“bottleable”) singlet carbenes^[11] that show strong overall donor-properties which can be beneficial in coordination chemistry^[12,13] and catalysis.^[14] They are suitable to build up π -conjugated poly(NHC) ligands and porphyrin-fused NHCs.^[15] A porphyrin with an embedded NHC moiety is also known.^[16]

[*] M. Sc. T. Maulbetsch, Prof. Dr. D. Kunz
Institut für Anorganische Chemie
Eberhard Karls Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Germany)
E-mail: Doris.Kunz@uni-tuebingen.de

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:
<https://doi.org/10.1002/anie.202013434>.

© 2020 The Authors. Angewandte Chemie International Edition published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

How to cite: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2007–2012
International Edition: doi.org/10.1002/anie.202013434
German Edition: doi.org/10.1002/ange.202013434

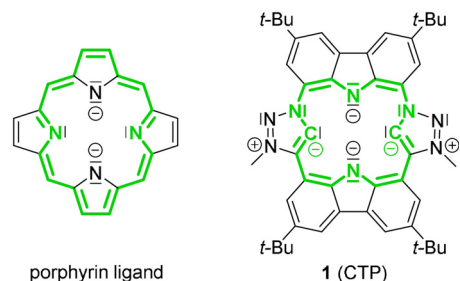
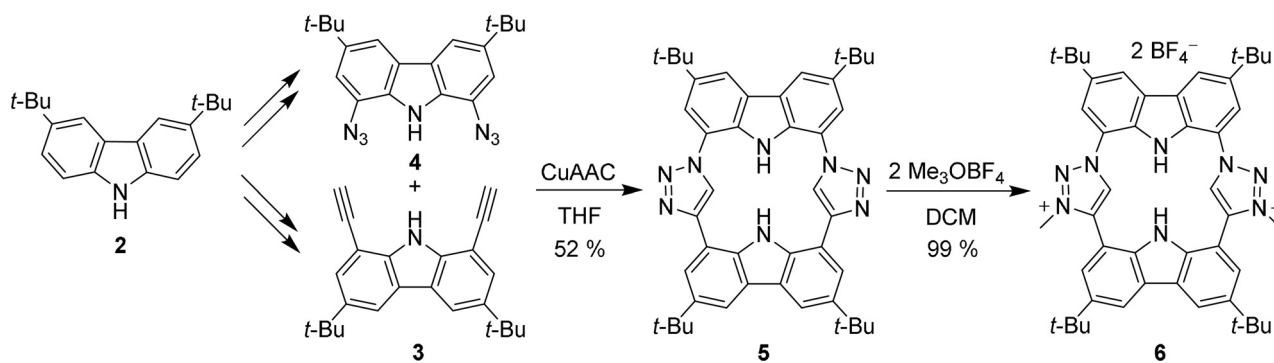


Figure 1. The regular porphyrin ligand (left) and our carbazole-triazolylidene porphyrin (CTP) **1**. The conjugated π -system (green) is Hückel-aromatic in porphyrin ($18e^-$), and formally antiaromatic in **1** ($20e^-$).

The idea to not only invert pyrrole moieties of the porphyrin but to substitute them by NHCs has existed for a long time^[17]—however, its realization has remained elusive. Our own early research on this topic showed that precursors based on methylene-connected pyrrole and imidazolium units are not suitable for this purpose owing to an elimination reaction upon deprotonation^[18,19] and therefore, we introduced a carbazole moiety^[20] in which connecting sp^2 carbon atoms prevent this elimination.^[18] This still led to major synthetic problems in constructing an alternating imidazolium–pyrrole macrocycle.^[21] However, triazole- instead of imidazole-based NHCs are readily accessible by a 1,3-dipolar cycloaddition^[22–24] and thus could be used to build up the desired macrocycle **1** based on carbazole **2** using compounds **3** and **4** as building blocks (Scheme 1). After initial attempts^[25] we set out again to synthesize the formally antiaromatic ($20\pi e^-$) carbazole-triazolylidene porphyrin (CTP) **1**. The synthesis of **1** and the investigation of its special properties are the objectives of this work.

The key step of the synthesis is the copper-catalyzed alkyne–azide cycloaddition (CuAAC),^[26] the so-called click-reaction,^[27] in which both triazole moieties are built up under formation of the macrocycle. Both alkyne **3** and azide **4** are literature-known compounds and can be obtained from carbazole **2**.^[28,29] The azide formation from the respective 1,8-bromocarbazole did not work in our hands following the literature procedure.^[29] Instead, we applied a Sandmeyer-type reaction^[30] and succeeded in isolating **4** in 93% yield from the respective 1,8-diaminocarbazole as a kinetically stable (slow decomposition above 100°C) but light sensitive product. The *tert*-butyl groups in **2** are not only beneficial as protecting groups but also enhance the solubility of the product.

The copper-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition to form the triazole macrocycle **5** was described by Arnold to proceed only with 17% yield using a high catalyst loading and TBTA (tris((1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methyl)amine) as



Scheme 1. Synthesis of macrocycle **5** in a CuAAC reaction of **3** and **4**, which are both derived from carbazole **2**, and methylation to the CTP precursor **6**.

ligand.^[31] After optimizing the conditions of this reaction as regards concentration, solvent, and stoichiometry of the reactants, we were able to isolate macrocycle **5** in 52% yield as a colorless crystalline product.

The ^1H NMR spectrum ($[\text{D}_8]\text{THF}$) shows five aromatic signals of equal ratio (four from the chemically inequivalent carbazoles at 8.10, 8.18, 8.24, and 8.41 ppm, and one from the two equivalent triazole moieties at 9.82 ppm), two broad N–H signals (10.19 (Carb-N) and 9.43 ppm (Carb-C)) and two singlets for the *tert*-butyl groups (1.54 and 1.56 ppm). X-ray structure analysis of a colorless single crystal—obtained from slow evaporation of a solution in tetrahydrofuran—confirms the identity of **5** (Figure 2).^[32] The absence of color already indicates that an aromatic $18e^-$ annulene core, like in porphyrin, cannot be expected. Indeed, the individual aromaticity of the carbazole and triazole moieties is retained, which results, in addition to steric congestion of the C–H and N–H protons, in a small inclination of the carbazole planes (9.2°) and a larger of the triazole planes (72.3°) into the opposite direction (tilting of the triazole plane against the carbazole plane 36° (mean)), so that the C–H and N–H groups are pointing away from each other. It is enhanced by N–H hydrogen bonds to one molecule of tetrahydrofuran. This coordination provides an explanation for the broadened N–H signals in the ^1H NMR spectrum.

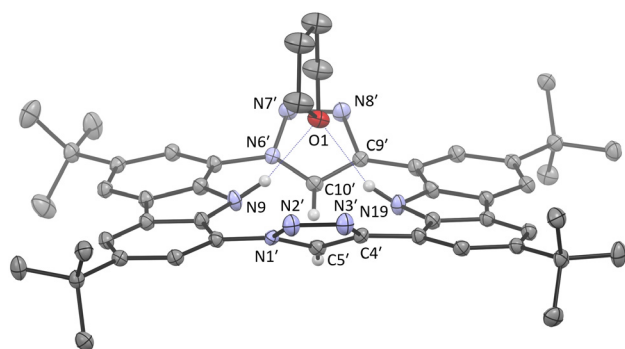


Figure 2. The solid-state molecular structure of macrocycle **5** (anisotropic atomic displacement parameters at 50% probability level). Hydrogen atoms (except for the N–H and triazole C–H) and three co-crystallized THF molecules are omitted for clarity. One THF is hydrogen-bonded ($\text{O1-H9} = 2.095 \text{ \AA}$, $\text{O1-H19} = 2.171 \text{ \AA}$).

The alkylation of **5** to form the triazolium moieties in **6** did not proceed with methyl iodide but required the stronger Meerwein's salt (trimethyloxonium tetrafluoroborate). The dicationic macrocycle **6** was obtained quantitatively as a colorless crystalline material. In the ^1H NMR spectrum product **6** is identified by the signal of the methyl groups at 4.55 ppm. Although the N–H groups are chemically inequivalent, only one (broad) signal (2H) at 9.40 ppm is observed, possibly due to fast exchange. The downfield-shifted signal of the triazolium C–H moiety at 9.92 ppm, which indicates a higher acidic character of the hydrogen atom than in **5**, and its carbon chemical shift at $\delta(^{13}\text{C}) = 132.2 \text{ ppm}$ compared to 124.8 ppm in **5** are very characteristic features.

The X-ray structure analysis of single crystals obtained from slow evaporation of a solution in tetrahydrofuran confirms the successful formation of the triazolium macrocycle **6**.^[32]

Similar to macrocycle **5**, hydrogen bonding to the acidic hydrogen atoms is observed, which in the case of **6** also includes the triazolium hydrogen atoms. They have short contacts to the tetrahydrofuran oxygen, while the carbazole N–H atoms are hydrogen-bonded to the fluorine atom of one of the BF_4^- counterions (Figure 3). As already recognized in

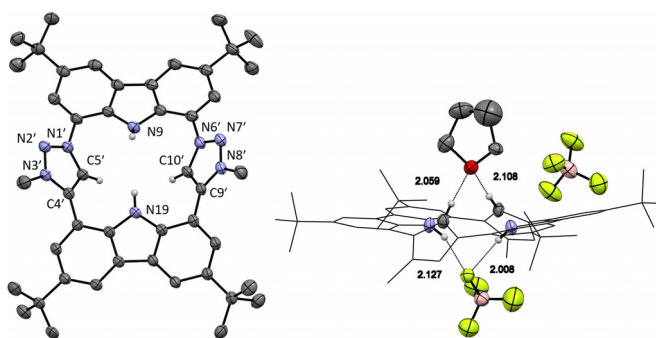


Figure 3. Two views of the solid-state molecular structure of the triazolium macrocycle **6** (anisotropic atomic displacement parameters at 50% probability level). Left: hydrogen atoms (except for the acidic N–H and triazolium C–H), the two BF_4^- counterions and one hydrogen-bonded THF molecule are omitted for clarity. Right: Hydrogen bonding between one BF_4^- counterion to the carbazole N–H and between one THF and the triazolium hydrogen atoms. The macrocycle is depicted in wireframe for clarity reasons.

5, the carbazole planes are only slightly tilted toward each other, while the hydrogen bonding to the fluorine atom is realized through a small tetrahedralization of the nitrogen atoms (sum of angles at N9 and N19 = 350°). The triazolium planes are inclined by 87.1° and are tilted by an average of 44.1° against the carbazole planes (mean values).

Like macrocycle **5** the CTP precursor **6** is a colorless compound, (porphin is dark red), which indicates that **6** lacks antiaromatic character (20 e⁻; for example, isophlorin^[33]) nor is it a macrocyclic aromatic π -system like porphyrin (18 e⁻). Instead, it resembles other carbazole porphyrinoids regarding this feature.^[34–41] In the UV/Vis spectrum (THF) an absorption maximum at 359 nm is detected, while it lacks the characteristic Soret band at 400–450 nm of porphyrins that originates from a π - π^* transition of the delocalized 18 e⁻ aromatic ring system.^[42] DFT calculations confirm that the carbazole and NHC moieties keep their individual aromatic character and only very small contributions to the molecular orbitals of the other moieties are observed, for example, the HOMO is almost fully localized on one carbazole moiety (Figure 4). TD-DFT calculations indicate that the first relevant absorption maximum at 359 nm consists of electronic transitions from a carbazole-centered orbital (HOMO–3) to an unoccupied orbital of the triazole moieties (LUMO + 1).

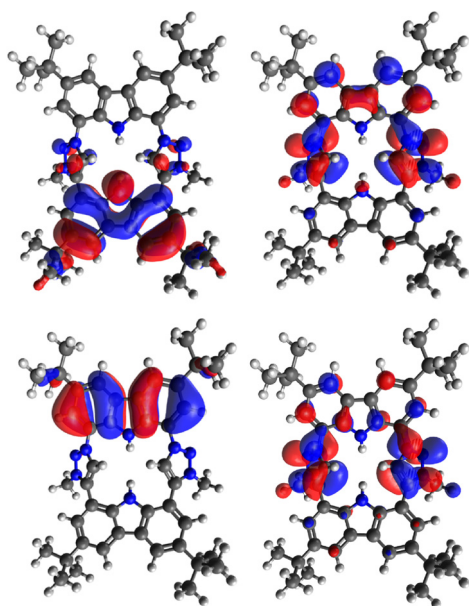


Figure 4. HOMO (top left) and LUMO (top right) of **6** and the orbitals HOMO–3 (bottom left) and LUMO + 1 (bottom right) whose transition (374 nm) contributes strongest to the absorption at 359 nm (isosurface 0.02).

It is comprehensible that **6** exhibits fluorescence. Excitation at 358 nm in THF leads to a broad emission band with a maximum at 553 nm. In the solid state the excitation band is broader, and the maximum shifted to 380 nm. Irradiation at 380 nm leads to a hypsochromic shift of the emission maximum to 492 nm (Figure 5).

As the carbazole N–H moieties are more acidic than the triazolium C–H moieties, formation of the mesoionic carbene

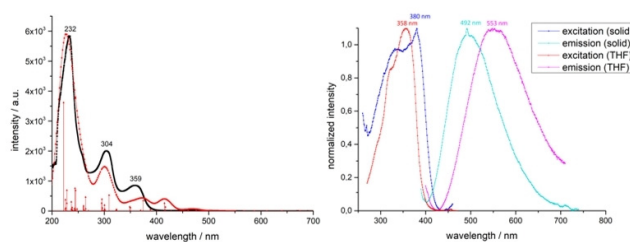
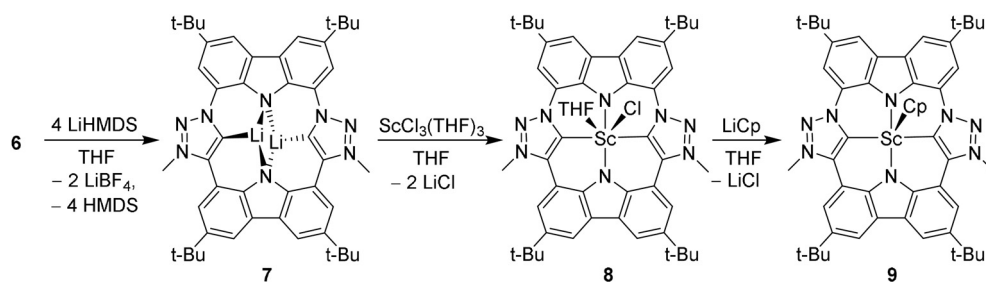


Figure 5. Left: experimental (black) and calculated (red) absorption spectrum of **6** (TD-DFT B3LYP DEF2-TZVP, CPCM(THF)). Right: excitation and emission spectra of **6** in solid state (excitation at 380 nm) and in solution (excitation at 358 nm; tetrahydrofuran, $c = 5 \times 10^{-5}$ M).

cannot be achieved without deprotonation of the carbazole, so that a free carbene carbazole porphyrinoid “**1·2H**” is not accessible. To elucidate the properties of the “free” dianionic CTP ligand **1**, we calculated its structure and the photochemical properties by means of DFT (Supporting Information). The classic MOs of carbene σ -character are lower in energy (HOMO–2 and HOMO–3) than two occupied π -orbitals of the carbazole moieties (Supporting Information). The calculated UV spectrum shows a relevant absorption at 435 nm, which would result in an orange color of the “free” CTP ligand.

While other carbazole porphyrinoids can be oxidized experimentally to aromatic 18 πe^- species,^[34–41] already calculations of the oxidized CPT ligand **1** with a macrocyclic 18 e⁻ π -system did not converge to a stable minimum structure nor did the oxidation product of **6** lead to a singlet ground state (Supporting Information).

Deprotonation of macrocycle **6** with 4 equiv of lithium bis(trimethylsilyl)amide led to isolation of the carbene porphyrine dilithium complex **7** as a yellow solid along with two equivalents of LiBF₄, which was not removed due to its similar polarity (Scheme 2). Complex **7** was identified in the ¹H NMR spectrum via the absence of the N–H and triazole C–H peaks as well as a high-field shift of the aromatic signals of the two carbazole moieties (7.69, 8.03, 8.22 (2 ×) ppm). In the ¹³C NMR spectrum, the signal of the mesoionic carbene carbon atom is detected at 187.9 ppm, which is 13–18 ppm lower than that of typical free mesoionic carbenes (201–206 ppm).^[22,23] This fits well with the expected incremental chemical shift upon coordination of lithium.^[12,43] In the ⁷Li NMR spectrum, a broad peak at 0.6 ppm indicates a fast ion exchange between complex **7** and LiBF₄. Cooling to –80 °C slows down this exchange so that separate signals for complex **7** at typical 1.90 ppm^[44] and LiBF₄ (–0.6 ppm) can be observed. According to DFT calculations each lithium atom is coordinated in an N,C,N- η^3 -coordination mode by the CTP ligand and by two THF molecules, resulting in a C₂ symmetric complex (see Supporting Information). In the known dilithio tetraphenylporphyrin, an η^4 -coordination of the pyrrole nitrogen atoms to both lithium ions as well as coordination of one Et₂O molecule per lithium atom was revealed by X-ray structure analysis.^[45] In the ¹³C NMR spectrum of complex **7** at –80 °C the simple signal set of the C₂ symmetric complex is observed. The carbene signal is broadened but the ¹J_{LiC}



Scheme 2. Deprotonation of the macrocycle **6** to yield the dilithium complex **7** and synthesis of the CTP scandium complexes **8** and **9**. Likely, two THF molecules are coordinated to each of the lithium atoms in complex **7**.

coupling is not resolved (which is typical for Li carbene complexes due to fast Li exchange).

Transmetalation of **7** with scandium trichloride in tetrahydrofuran resulted in an orange solution of the desired scandium porphyrin complex **8** (Scheme 2) that exhibits orange fluorescence under UV light (366 nm). Compared to the dilithium complex **7**, the signals of the aromatic protons in the ^1H NMR spectrum are slightly shifted to lower field, which coincides well with the increased Lewis acidity of scandium. Due to the strong quadrupole moment of the scandium nucleus (^{45}Sc : $I=7/2$), the carbene signal could not be detected. However, a ^{45}Sc NMR spectrum confirms the formation of a new scandium complex with a signal at 285.0 ppm, while the signal of the starting material [$\text{ScCl}_3(\text{THF})_3$] (217.8 ppm) is no longer observed.

All attempts to isolate complex **8** by removal of the solvent resulted in decomposition of this highly moisture sensitive complex. However, from a supersaturated solution of **8** in tetrahydrofuran, orange single crystals were obtained and subjected to X-ray structure analysis.^[32] The molecular structure (Figure 6) confirms the η^4 -coordination mode of the CTP ligand to scandium by substitution of two chlorido and two tetrahydrofuran ligands. The CTP ligand takes in a basal coordination, so that the scandium is located 0.99 Å above the plane spanned by the coordinating atoms N9-C5'-N19-C10'. This coordination is typically found in porphyrin lanthanoid

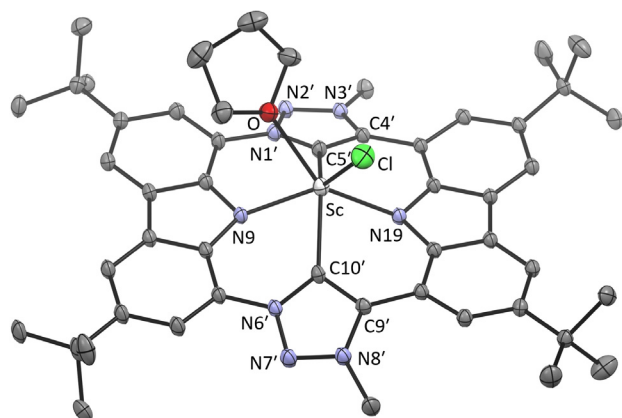


Figure 6. The solid-state molecular structure of **8**. Anisotropic atomic displacement parameters shown at 50% probability and hydrogen atoms are omitted for clarity.

complexes, which leads to *cis* coordination of additional ligands.^[46] Only two porphyrin scandium chlorido complexes (intense purple) have been structurally characterized so far.^[47,48] Both have a coordination number of 5 and the Sc is located 0.6–0.7 Å above the porphyrin coordination plane. In complex **8** the additional tetrahydrofuran ligand leads to a coordination number of 6 in a distorted prismatic arrangement. The carbazole planes are almost coplanar (4.0°) and the inclination of the triazole planes is reduced to only 44.1° . They are tilted against the carbazole planes by 22° (mean). The angles at the carbene atoms (N1'-C5'-C4' 102.8° , N6'-C10'-C9' 103.4°) are reduced (by 3°) compared to the carbene precursor **6** as it is typically found for NHC ligands and their respective azolium precursors.

While the geometric features of the CTP coordination to Sc are similar to that of the porphyrin ligand, the electronic properties of the carbene moiety should impart a stronger electron-donating character to the CTP ligand. Therefore, we calculated the Mulliken charge of complex **8** and the porphyrin Sc complex TTPScCl^[48] with and without coordinated THF. In both cases, the scandium atom is significantly less positively charged in the CTP than in the porphyrin complexes (Figure 7).

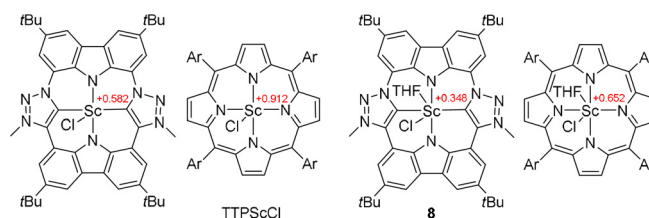


Figure 7. Comparison of the Mulliken population analysis of the scandium metal centers between **8** and TTPScCl (Ar = *p*-tolyl). The optimized structures (BP86/def2-TZVP) are identical within the error of the X-ray structures available.

It is known from the mixed Cp-porphyrin sandwich complex [$\text{ScCp}(\text{OEP})$] (OEP = octaethylporphyrin)^[49] that the macrocyclic aromatic ring current exerts a strong shielding effect on the Cp protons ($\delta(^1\text{H}) = 1.68$ ppm). To probe a potential ring current in our CTP ligand, we added CpLi to a solution of complex **8** in [D_8]THF (Scheme 2). The formation of complex **9** is detected in the ^{45}Sc NMR with a signal at 136.4 ppm, which is about 150 ppm at higher field than that of **8** and a good indicator for the substitution by a Cp ring.^[50] The Cp-H signal is detected at $\delta(^1\text{H}) = 5.21$ ppm (LiCp: $\delta(^1\text{H}) = 5.69$ ppm), which is comparable to other CpSc complexes.^[51] This clearly precludes any macrocyclic aromatic or antiaromatic ring current effect. Complex **9** can also be synthesized in a one-pot procedure starting from the ligand

precursor **6** in 80 % isolated yield as an orange solid. The color results from a weak absorption with a maximum at 485 nm and a stronger one with a maximum at 408 nm in THF. The complex shows orange fluorescence in the solid state ($\lambda_{\text{exc}} = 449$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 614$ nm) and yellow fluorescence in solution ($\lambda_{\text{exc}} = 411$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 517$ nm (THF)) (Supporting Information).

To conclude, we have synthesized and investigated the properties of the carbenaporphyrin ligand **1** (CTP) and its lithium and scandium complexes. A potential aromatic or antiaromatic character of an 18 or 20 πe^- macrocycle in the carbene precursor **6** or in the complexes **7–9** can be excluded. Instead, the heterocyclic moieties keep their individual aromaticity, but provide the geometric features of porphyrins upon complexation with lithium and scandium. Thus, a porphyrinoid character can be attributed to ligand **1**, and in addition it features stronger electron-donor properties than porphyrins owing to its mesoionic NHC moieties. The influence of the electronic properties on the reactivity of these complexes and on those with redox-active metal centers is subject of our current research.

Acknowledgements

T.M. thanks the MWK-BW for a fellowship (Landesgraduierförförderung). We acknowledge Christina Luz, Cornelia H. Warmutz, Dilan Ehrlich, Ivo Lindenmaier, and Ruslan Jaufmann for help with the synthesis as well as Michael Moser, Thomas Hafner, and Anna-Theresa Schmidt for their preliminary work. We are also grateful to Fabio Mazzotta and Dr. Wolfgang Leis for their help with NMR measurements. Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: carbazole · lithium · N-heterocyclic carbene · porphyrin · scandium

- [1] A. R. Battersby, *Nat. Prod. Rep.* **2000**, *17*, 507.
- [2] a) B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411; b) C.-M. Che, J.-S. Huang, *Chem. Commun.* **2009**, 3996; c) T. Chatterjee, V. S. Shetti, R. Sharma, M. Ravikanth, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3254.
- [3] S. Liu, D. V. Kondratuk, S. A. L. Rousseaux, G. Gil-Ramírez, M. C. O'Sullivan, J. Creemers, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5355; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5445.
- [4] Y. Ding, W.-H. Zhu, Y. Xie, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2203.
- [5] a) G. Calogero, A. Bartolotta, G. Di Marco, A. Di Carlo, F. Bonaccorso, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3244; b) A. Kay, M. Graetzel, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6272.
- [6] a) C. M. B. Carvalho, T. J. Brocksom, K. T. de Oliveira, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3302; b) S. Hiroto, Y. Miyake, H. Shinokubo, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2910.
- [7] a) J. Mack, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3444; b) T. Tanaka, A. Osuka, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2584; c) T. Sarma, P. K. Panda, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2785.
- [8] T. D. Lash, *Synlett* **2000**, *2000*, 279.
- [9] a) H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 767; b) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, T. Glowiak, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 779; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 805; c) H. Maeda, A. Osuka, H. Furuta, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15690.
- [10] A. Ghosh, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1028; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1117.
- [11] a) A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361; b) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256; c) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- [12] V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, S. Inoue, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9678.
- [13] a) P. L. Arnold, S. T. Liddle, *Chem. Commun.* **2006**, 3959; b) P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862; c) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166.
- [14] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342; b) F. Glorius, *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**; c) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485.
- [15] a) S. Richeter, A. Hadj-Aïssa, C. Taffin, A. van der Lee, D. Leclercq, *Chem. Commun.* **2007**, 2148; b) J.-F. Lefebvre, M. Lo, J.-P. Gisselbrecht, O. Coulembier, S. Clément, S. Richeter, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15652; c) J.-F. Longevial, A. Langlois, A. Buisson, C. H. Devillers, S. Clément, A. van der Lee, P. D. Harvey, S. Richeter, *Organometallics* **2016**, *35*, 663.
- [16] M. Toganoh, T. Hihara, H. Furuta, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8182.
- [17] a) J. C. Garrison, W. G. Kofron, R. S. Simons, C. A. Tessier, W. J. Youngs, US2004097723A1, **2001**; b) R. S. Simons, J. C. Garrison, W. G. Kofron, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3423.
- [18] M. Moser, Ph.D. thesis, Ruprecht-Karl-Universität Heidelberg, Heidelberg, **2007**.
- [19] K. Lin, L.-E. Chile, S. C. Zhen, P. D. Boyd, D. C. Ware, P. J. Brothers, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *422*, 95.
- [20] M. Moser, B. Wucher, D. Kunz, F. Rominger, *Organometallics* **2007**, *26*, 1024.
- [21] T. Hafner, Ph.D. thesis, Ruprecht-Karl-Universität Heidelberg, Heidelberg, **2009**.
- [22] J. Bouffard, B. K. Keitz, R. Tonner, V. Lavallo, G. Guisado-Barrios, G. Frenking, R. H. Grubbs, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, *30*, 2617.
- [23] G. Guisado-Barrios, J. Bouffard, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4759; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4869.
- [24] D. I. Bezuidenhout, G. Kleinhans, G. Guisado-Barrios, D. C. Liles, G. Ung, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2431.
- [25] a) A.-T. Schmidt, Diploma thesis, Eberhard Karls Universität Tübingen, Tübingen, **2013**; b) A.-T. Schmidt, Ph.D. thesis, Eberhard Karls Universität Tübingen, Tübingen, **2018**.
- [26] a) Q. Wang, T. R. Chan, R. Hilgraf, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3192; b) C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057; c) M. Meldal, C. W. Tornøe, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952.
- [27] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056.
- [28] H.-C. Gee, C.-H. Lee, Y.-H. Jeong, W.-D. Jang, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11963.

- [29] I. Pryjomska-Ray, D. Zornik, M. Pätzelt, K. B. Krause, L. Grubert, B. Braun-Cula, S. Hecht, C. Limberg, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5341.
- [30] D. Zornik, R. M. Meudtner, T. El Malah, C. M. Thiele, S. Hecht, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1473.
- [31] L. Arnold, PhD thesis, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, **2012**.
- [32] Deposition numbers 2022047 (5), 2022049 (6) and 2022048 (8) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by the joint Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service.
- [33] B. K. Reddy, A. Basavarajappa, M. D. Ambhore, V. G. Anand, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3420.
- [34] C. Maeda, T. Yoneda, N. Aratani, M.-C. Yoon, J. M. Lim, D. Kim, N. Yoshioka, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5691; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5809.
- [35] C. Azarias, D. Jacquemin, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 2824.
- [36] L. Arnold, H. Norouzi-Arasi, M. Wagner, V. Enkelmann, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 970.
- [37] L. Arnold, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9640.
- [38] C. Maeda, M. Masuda, N. Yoshioka, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3566.
- [39] C. Maeda, M. Masuda, N. Yoshioka, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 2656.
- [40] C. Maeda, K. Kurihara, M. Masuda, N. Yoshioka, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 11286.
- [41] C. Maeda, Y. Tanaka, T. Shirakawa, T. Ema, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 10162.
- [42] G. Calogero, G. Di Marco, S. Caramori, S. Cazzanti, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 1162.
- [43] D. Tapu, D. A. Dixon, C. Roe, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3385.
- [44] K. S. Flaig, B. Raible, V. Mormul, N. Denninger, C. Maichle-Mössmer, D. Kunz, *Organometallics* **2018**, *37*, 1291.
- [45] D. Y. Dawson, J. Arnold, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1997**, *1*, 121.
- [46] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2016**, *72*, 171.
- [47] A. S. de Sousa, M. A. Fernandes, W. Nxumalo, J. L. Balderson, T. Jeftič, I. Cukrowski, H. M. Marques, *J. Mol. Struct.* **2008**, *872*, 47.
- [48] M. G. Sewchok, R. C. Haushalter, J. S. Merola, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *144*, 47.
- [49] a) J. Arnold, C. G. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8620; b) J. Arnold, C. G. Hoffman, D. Y. Dawson, F. J. Hollander, *Organometallics* **1993**, *12*, 3645.
- [50] D. Barisic, D. Diether, C. Maichle-Mössmer, R. Anwender, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13931.
- [51] a) P. Bougeard, M. Mancini, B. G. Sayer, M. J. McGlinchey, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 93; b) M. Mancini, P. Bougeard, R. C. Burns, M. Mlekuz, B. G. Sayer, J. I. A. Thompson, M. J. McGlinchey, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1072.

Manuscript received: October 5, 2020

Accepted manuscript online: October 20, 2020

Version of record online: November 27, 2020

Carbenaporphyrinligand

Carbenaporphyrine: eine Lücke in der Chemie N-heterocyclischer Carbene schließt sich

Theo Maulbetsch und Doris Kunz*

Abstract: Die Synthese eines NHC-haltigen porphyrinoiden Liganden wird vorgestellt. Das formal antiaromatische makrocyclische $20\pi\text{-}^-$ -Ligandgerüst kann über eine 1,3-dipolare Cycloaddition („Klick“-Reaktion) aufgebaut werden, in der zwei Triazoleinheiten gebildet und nachfolgend zum entsprechenden Triazoliummakrocyclus alkyliert werden. Die Deprotonierung der Ligandvorstufe mit Lithiumbasen zum entsprechenden Dilithiumcarbenaporphyrin-Komplex und dessen Transmetallierung auf Scandium führen zu Komplexen, die orange Fluoreszenz zeigen. Optische Untersuchungen in Kombination mit TD-DFT-Studien bestätigen einen eigenen aromatischen Charakter für jede heterocyclische Einheit anstelle eines konjugierten antiaromatischen Makrocyclus sowohl im Ligandvorläufer als auch in den Metallkomplexen. Während die geometrischen Merkmale des Carbenaporphyrin-Liganden denen des Porphyrins stark ähneln, zeigen DFT-Berechnungen eine stärkere Elektronendonorfähigkeit des neuen Liganden.

Porphyrine sind sowohl in der Natur als auch in der Koordinationschemie eine häufig vorkommende Ligandenklasse.^[1] Mit diesen Liganden sind Komplexe fast aller Metallionen bekannt, deren vielfältige Eigenschaften die Reaktivität und Anwendung z. B. in der Katalyse,^[2] in der supramolekularen Chemie,^[3] als chemische Sensoren^[4] und in der organischen Elektronik bestimmen.^[5] Das makrocyclische aromatische $18\pi\text{-}^-$ -Grundgerüst (Abbildung 1) wurde sowohl von der Natur als auch im Labor durch Variation der Substituenten am Porphyrinring an die Bedürfnisse angepasst.^[6] Es wurden expandierte und kontrahierte Varianten^[7,8] synthetisiert, aber auch die Art der Donoratome oder ihre Position wurde verändert.^[8] Ein interessantes Beispiel für letzteres sind so genannte N-invertierte Porphyrine,^[9] in welchen ein oder zwei C-Atome anstelle der N-Atome der Pyrroleinheiten an das Metall koordinieren. Hierbei erhält das Donoratom Carbencharakter.^[10]

[*] M. Sc. T. Maulbetsch, Prof. Dr. D. Kunz
Institut für Anorganische Chemie
Eberhard Karls Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
E-Mail: Doris.Kunz@uni-tuebingen.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) einer Autorin sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202013434> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

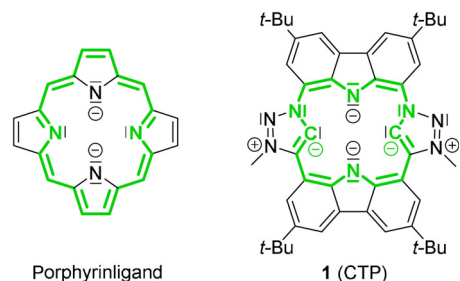
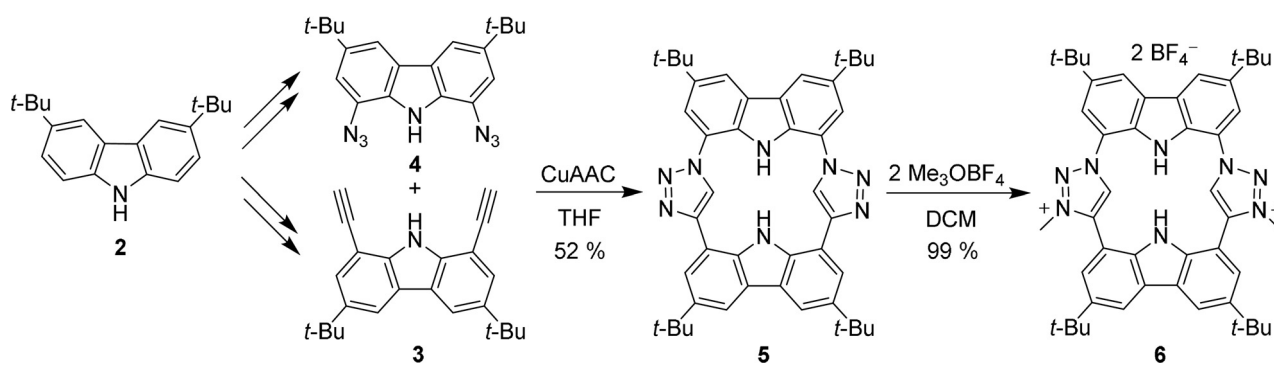
Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 2007–2012Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202013434Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202013434

Abbildung 1. Der „normale“ Porphyrinligand (links) und unser Carbazoltriazolyldenporphyrin (CTP) **1**. Das konjugierte π -System (grün) ist in Porphyrin (18e^-) Hückel-aromatisch und formal antiaromatisch in **1** (20e^-).

N-heterocyclische Carbenliganden (NHC) sind stabile (lagerbare) Singulettcarbene,^[11] die insgesamt starke Donoreigenschaften aufweisen, die in der Koordinationschemie^[12,13] und Katalyse von Vorteil sein können.^[14] Sie eignen sich zum Aufbau π -konjugierter PolyNHC-Liganden und NHC-substituierter Porphyrine.^[15] Ein Porphyrin mit einer eingebetteten NHC-Einheit ist ebenfalls bekannt.^[16] Die Idee, die Pyrrolreste des Porphyrins nicht nur zu invertieren, sondern durch NHCs zu ersetzen, bestand schon lange^[17] – ihre Realisierung blieb jedoch bislang aus. Unsere eigenen Vorarbeiten zu diesem Thema zeigen, dass Vorläufer auf Basis Methyl-verbundener Pyrrol- und Imidazolium-Einheiten aufgrund von Eliminierungsreaktionen bei der Deprotonierung^[18,19] nicht für diesen Zweck geeignet sind, weshalb wir eine Carbazol-Einheit eingeführt haben,^[20] in der sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome Eliminierungen verhindern.^[18] Dies führte weiterhin zu großen synthetischen Problemen beim Aufbau eines alternierenden Imidazolium-Pyrrol-Makrocyclus.^[21] NHCs auf Basis von Triazol anstelle von Imidazol sind durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition leicht zugänglich^[22–24] und könnten daher verwendet werden, um den gewünschten Makrocyclus **5** aus den Carbazolderivaten **3** und **4** aufzubauen (Schema 1). Nach ersten Versuchen^[25] nahmen wir die Arbeit erneut auf, um das formal antiaromatische ($20\pi\text{-}^-$) Carbazol-Triazolylidenporphyrin (CTP) **1** zu synthetisieren (Abbildung 1), dessen Synthese und Untersuchung hinsichtlich seiner besonderen Eigenschaften das Ziel dieser Veröffentlichung ist.

Der Schlüsselschritt der Synthese ist die kupferkatalysierte Alkin-Azid-Cycloaddition (CuAAC),^[26] die so genannte „Klick“-Reaktion,^[27] bei der beide Triazoleinheiten unter Bildung des Makrocyclus aufgebaut werden. Sowohl das Alkin **3** als auch das Azid **4** sind literaturbekannt und können aus dem Carbazol **2** erhalten werden.^[28,29] Die Herstellung des Azids aus 1,8-Dibromcarbazol gemäß der Literatur verlief in unseren Händen nicht erfolgreich.^[29] Statt-



Scheme 1. Synthese des Makrocyclus **5** über eine CuAAC-Reaktion aus den Carbazolderivaten **3** und **4** und seine Methylierung zur CTP-Vorstufe **6**.

dessen verwendeten wir eine Sandmeyer-artige Reaktion^[30] und konnten so Verbindung **4** in einer Ausbeute von 93 % aus dem entsprechenden 1,8-Diaminocarbazol als kinetisch stabiles (langsame Zersetzung oberhalb von 100 °C), aber lichtempfindliches Produkt isolieren. Die *tert*-Butylgruppen in **2** sind nicht nur als Schutzgruppe vorteilhaft, sondern verbessern auch die Löslichkeit des Produkts. Die kupferkatalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition zur Bildung des Triazolmakrocyclus **5** wurde von Arnold mit einer Ausbeute von nur 17 % unter Verwendung einer hohen Katalysatorkonzentration und von TBTA (Tris((1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methyl)amin) als Ligand beschrieben.^[31] Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen hinsichtlich Konzentration, Lösungsmittel und Stöchiometrie der Reaktanten konnten wir den Makrocyclus **5** in einer Ausbeute von 52 % als farbloses kristallines Produkt isolieren.

Das ¹H-NMR-Spektrum ([D₈]THF) zeigt fünf aromatische Signale mit gleichen Integralverhältnissen (vier von den chemisch nicht-äquivalenten Carbazoleinheiten bei 8.10, 8.18, 8.24 und 8.41 ppm und eines der äquivalenten Triazoleinheiten bei 9.82 ppm), zwei verbreiterte NH-Signale (10.19 (Carb-N) und 9.43 ppm (Carb-C)) und zwei Singulets für die *tert*-Butylgruppen (1.54 und 1.56 ppm). Die Röntgenstrukturanalyse eines farblosen Einkristalls – durch langsames Aufkonzentrieren einer Tetrahydrofuranlösung erhalten – bestätigt die Identität von **5** (Abbildung 2).^[32] Die Farblosigkeit

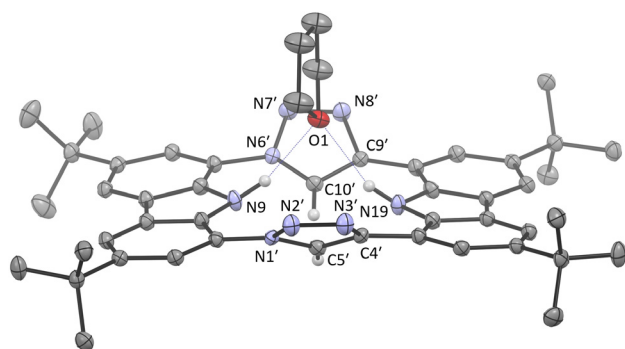


Abbildung 2. Molekülstruktur des Makrocyclus **5** im Festkörper (anisotrope Auslenkungsparameter bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome (außer N-H und Triazol-C-H) und drei kokristallisierte THF-Moleküle sind nicht abgebildet. Ein THF-Molekül bildet Wasserstoffbrücken (O1–H9 = 2.095 Å, O1–H19 = 2.171 Å).

deutet bereits an, dass ein aromatisches 18 e⁻-Annulen, wie in Porphyrin, nicht erwartet werden kann. Tatsächlich bleibt die individuelle Aromatizität der Carbazol- und Triazoleinheiten erhalten, was, zusätzlich zur sterischen Abstoßung der CH- und NH-Protonen, zu einer geringen Neigung der Carbazolebenen (9.2°) und einer größeren der Triazolebenen (72.3°) in entgegengesetzter Richtung führt (Neigung der Triazolebenen gegen die Carbazolebenen 36° (Mittelwert)), sodass die CH- und NH-Gruppen voneinander weg zeigen. Dies wird zusätzlich durch NH-Wasserstoffbrücken zu einem Tetrahydrofuranmolekül verstärkt. Diese Wechselwirkung liefert eine Erklärung für die verbreiterten NH-Signale im ¹H-NMR-Spektrum.

Die Alkylierung von **5** zur Bildung der Triazoliumeinheiten in **6** gelang mit Methyljodid nicht, sondern erforderte den Einsatz des stärkeren Meerweinsalzes (Trimethylxoniumtetrafluoroborat). Der dikationische Makrocyclus **6** wurde quantitativ als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum kann das Produkt **6** mithilfe des Signals der Methylgruppen bei 4.55 ppm identifiziert werden. Obwohl die NH-Gruppen chemisch nicht äquivalent sind, wird möglicherweise aufgrund eines schnellen Austauschs nur ein (breites) Signal (2H) bei 9.40 ppm beobachtet. Sehr charakteristisch sind auch das tieffeldverschobene Signal der Triazolium-CH-Einheit bei 9.92 ppm, was auf einen erhöhten aciden Charakter des Wasserstoffatoms im Vergleich zu **5** hindeutet, sowie das entsprechende Kohlenstoffsignal bei δ(¹³C) = 132.2 ppm im Vergleich zu 124.8 ppm in **5**.

Die Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen, die durch langsames Aufkonzentrieren einer Tetrahydrofuranlösung erhalten wurden, bestätigt die Bildung des Triazolium-Makrocyclus **6**.^[32]

Ähnlich wie bei Makrocyclus **5** bilden die aciden H-Atome von **6** Wasserstoffbrücken. Im Falle von **6** wechselwirken die Carbazol-NH-Einheiten jedoch mit einem BF₄⁻-Gegenion, während die Triazolium-C-H-Einheiten an Tetrahydrofuran binden (Abbildung 3). Wie auch bei Verbindung **5** sind hier die Carbazolebenen nur geringfügig gegeneinander geneigt, sodass die Wasserstoffbrücken zum Fluoratom durch eine leichte Tetraedrisierung der Stickstoffatome realisiert werden (Winkelsumme an N9 und N19 = 350°). Die Triazoliumebenen sind um 87.1° gegeneinander und gegenüber den Carbazolebenen um durchschnittlich 44.1° (Mittelwerte) geneigt.

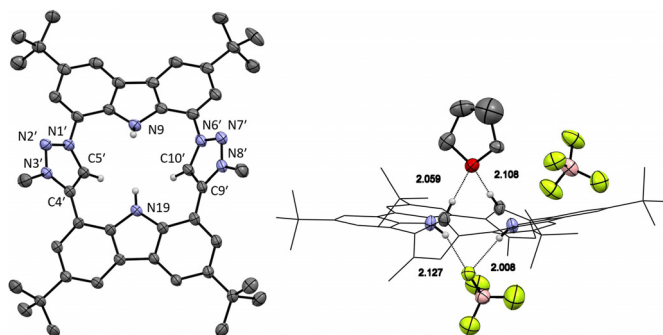


Abbildung 3. Zwei Ansichten der Molekülstruktur des Triazoliummakrocyclus **6** im Festkörper (anisotrope Auslenkungsparameter bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Links: Wasserstoffatome (außer N-H und Triazol-C-H), beide BF_4^- -Gegenionen und ein über H-Brücken gebundenes THF sind nicht abgebildet. Rechts: Wasserstoffbrücken zwischen einem BF_4^- -Gegenion und den Carbazol-N-H sowie zwischen einem THF und den Triazoliumprotonen. Für den Makrocyclus wurde die Drahtgitterdarstellung gewählt.

Wie auch der Makrocyclus **5** ist der CTP-Vorläufer **6** eine farblose Verbindung (Porphin ist dunkelrot), was darauf hindeutet, dass **6** weder antiaromatischen Charakter ($20 e^-$; z. B. Isophlorin^[33]) noch ein makrocyclisches aromatisches π -System wie Porphyrin ($18 e^-$) besitzt. Stattdessen ähnelt es diesbezüglich anderen Carbazolporphyrinoiden.^[34–41] Im UV/Vis-Spektrum (THF) wird ein Absorptionsmaximum bei 359 nm beobachtet, während die charakteristische Soret-Bande von Porphyrinen, die von π - π^* -Übergängen des delokalisierten aromatischen $18 e^-$ -Ringsystems stammt, bei 400–450 nm fehlt.^[42] DFT-Berechnungen bestätigen, dass die Carbazol- und NHC-Einheiten ihren individuellen aromatischen Charakter behalten und nur sehr geringe Beiträge zu den Molekülorbitalen der anderen Einheiten liefern; das HOMO ist beispielsweise fast vollständig auf einer Carbazol-Einheit lokalisiert (Abbildung 4). TD-DFT-Berechnungen zeigen, dass das erste relevante Absorptionsmaximum bei 359 nm von elektronischen Übergängen von einem Carbazol-zentrierten Orbital (HOMO–3) zu einem nicht-besetzten Orbital der Triazoliumeinheiten (LUMO + 1) resultiert.

Es ist begreiflich, dass Verbindung **6** fluoresziert. Die Anregung bei 358 nm (THF) führt zu einer breiten Emissionsbande mit einem Maximum bei 553 nm. Im Festkörper ist die Anregungsbande breiter und das Maximum zu 380 nm hin verschoben. Die Anregung bei 380 nm führt zu einer hypochromen Verschiebung des Emissionsmaximums zu 492 nm (Abbildung 5).

Da die Carbazol-NH-Einheit acider als die Triazolium-CH-Einheit ist, kann die Bildung des mesoionischen Carbens nicht ohne Deprotonierung des Carbazols erfolgen, sodass ein freies Carbenacbazolporphyrinoid „**1·2H⁺**“ nicht zugänglich ist. Um die Eigenschaften des „freien“ dianionischen CTP-Liganden **1** zu evaluieren, haben wir seine Struktur und photophysikalischen Eigenschaften mittels DFT berechnet (siehe Hintergrundinformationen). Die klassischen Molekülorbitale mit Carben- σ -Charakter haben eine niedrigere Energie (HOMO–2 und HOMO–3) als die zwei besetzten π -Orbitale der Carbazoleinheit (siehe Hintergrundinformationen). Das berechnete UV/Vis-Spektrum zeigt relevante Ab-

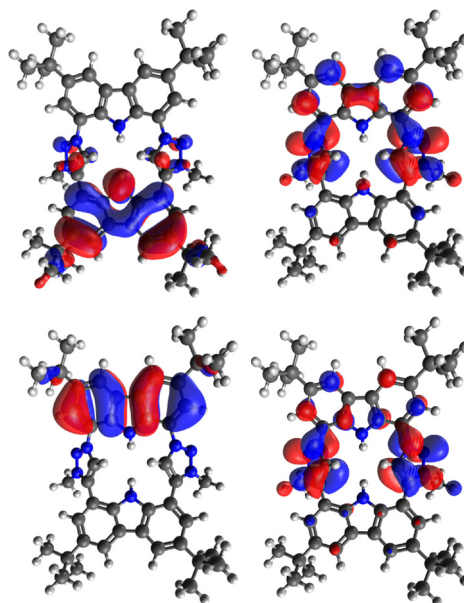


Abbildung 4. HOMO (links oben) und LUMO (rechts oben) von **6** sowie die Orbitale HOMO–3 (links unten) und LUMO+1 (rechts unten), dessen elektronischer Übergang (374 nm) am stärksten zur Absorption bei 359 nm beiträgt (Isofläche 0.02).

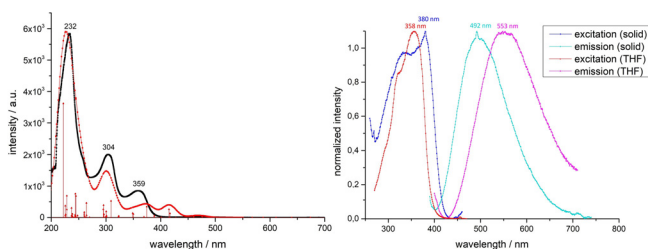
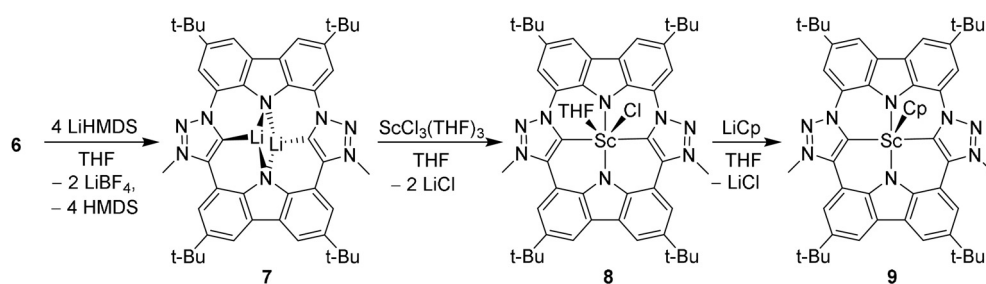


Abbildung 5. Links: gemessenes (schwarz) und berechnetes (rot) Absorptionsspektrum von **6** (TD-DFT B3LYP DEF2-TZVP, CPCM(THF)). Rechts: Anregungs- und Emissionsspektren von **6** im Festkörper (Anregung bei 380 nm) und in Lösung (Anregung bei 358 nm; Tetrahydrofuran, $c = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$).

sorptionen bei 435 nm, was zu einer gelben Farbe des „freien“ CTP-Liganden führen würde.

Während andere Carbazolporphyrinoide experimentell zu aromatischen $18 e^-$ -Verbindungen oxidiert werden können,^[34–41] führten bereits Berechnungen des CPT-Liganden **1** in seiner oxidierten Form mit einem makrocyclischen $18 e^-$ π -System weder zu einer stabilen Minimumstruktur, noch zeigte das Oxidationsprodukt von **6** einen Singulett-Grundzustand (siehe Hintergrundinformationen).

Die Deprotonierung des Makrocyclus **6** mit vier Äquivalenten Lithiumbis(trimethylsilyl)amid führte zur Isolierung des Dilithiumcarbenaporphyrin-Komplexes **7** als gelben Feststoffs, der noch zwei Äquivalente LiBF_4 enthält, das aufgrund seiner ähnlichen Löslichkeit nicht abgetrennt wurde (Schema 2). Komplex **7** konnte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch das Fehlen der N-H- und Triazolium-C-H-Peaks sowie eine Hochfeldverschiebung der aromatischen Signale beider Carbazoleinheiten (7.69, 8.03, 8.22 ($2 \times$) ppm) identifiziert werden. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wird das Signal des mesoio-



Schema 2. Deprotonierung des Makrocyclus **6** zum Dilithiumkomplex **7** und Synthese der CTP-Scandiumkomplexe **8** und **9**. Wahrscheinlich sind zwei THF-Moleküle an jedes der Lithiumatome in Komplex **7** koordiniert.

nischen Carbenkohlenstoffatoms bei 187.9 ppm detektiert, was 13–18 ppm niedriger liegt als das Signal typischer freier mesoionischer Carbene (201–206 ppm).^[22,23] Dies passt gut zu der erwarteten inkrementellen Änderung der chemischen Verschiebung durch die Koordination von Lithiumionen.^[12,43] Im ⁷Li-NMR-Spektrum deutet ein breiter Peak bei 0.6 ppm auf einen schnellen Lithiumionenaustausch zwischen Komplex **7** und LiBF₄ hin. Durch Abkühlen auf –80 °C kann der Austausch so weit verlangsamt werden, dass getrennte Signale für den Komplex **7** bei typischen 1.90 ppm^[44] und LiBF₄ (–0.6 ppm) beobachtet werden können. Nach DFT-Berechnungen wird jedes Lithiumion durch den CTP-Liganden N,C,N-η³- und zusätzlich durch zwei THF-Moleküle koordiniert, was zu einem C₂-symmetrischen Komplex führt (siehe Hintergrundinformationen). Im literaturbekannten Dilithiumtetraphenylporphyrin wurde durch Röntgenstrukturanalyse eine η⁴-Koordination der Pyrrolstickstoffatome an beide Lithiumionen sowie die Koordination eines Et₂O-Moleküls pro Lithiumion nachgewiesen.^[45] Im ¹³C-NMR-Spektrum von Komplex **7** bei –80 °C wird der einfache Signalsatz des C₂-symmetrischen Komplexes beobachtet. Das Carbensignal ist verbreitert, eine ¹J_{LiC}-Kopplung ist jedoch nicht aufgelöst (typisch für Lithium-Carben-Komplexe aufgrund des schnellen Li-Austauschs).

Die Transmetallierung von **7** mit Scandiumtrichlorid in Tetrahydrofuran führte zu einer orangefarbenen Lösung des gewünschten Scandiumporphyrinkomplexes **8** (Schema 2), der unter UV-Licht (366 nm) eine orangefarbene Fluoreszenz zeigt. Im Vergleich zum Dilithiumkomplex **7** sind im ¹H-NMR-Spektrum die Signale der aromatischen Protonen leicht tieffeldverschoben, was gut zu der erhöhten Lewis-Acidität von Scandium passt. Aufgrund des starken Quadrupolmoments des Scandiumkerns (⁴⁵Sc: *I* = 7/2) konnte das Carbensignal nicht beobachtet werden. Ein ⁴⁵Sc-NMR-Spektrum bestätigt jedoch die Bildung eines neuen Scandiumkomplexes mit einem Signal bei 285.0 ppm, während das Signal des Ausgangsmaterials [ScCl₃(THF)₃] (217.8 ppm) nicht mehr zu beobachten ist.

Alle Versuche zur Isolierung des Komplexes **8** durch Entfernung des Lösungsmittels führten zur Zersetzung dieses sehr feuchtigkeitsempfindlichen Komplexes. Aus einer übersättigten Lösung von **8** in Tetrahydrofuran konnten jedoch orangefarbene Einkristalle erhalten werden, die röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.^[32] Die Molekülstruktur (Abbildung 6) bestätigt die η⁴-Koordination des CTP-Liganden an Scandium durch Substitution von je zwei Chlorido-

und Tetrahydrofuran-Liganden. Der CTP-Ligand nimmt eine basale Koordination ein, sodass sich das Scandium 0.99 Å über der Ebene befindet, die von den koordinierenden Atomen N9-C5'-N19-C10' aufgespannt wird. Diese Koordination ist typisch für Lanthanoid-Porphyrin-Komplexe, was zur *cis*-Koordination

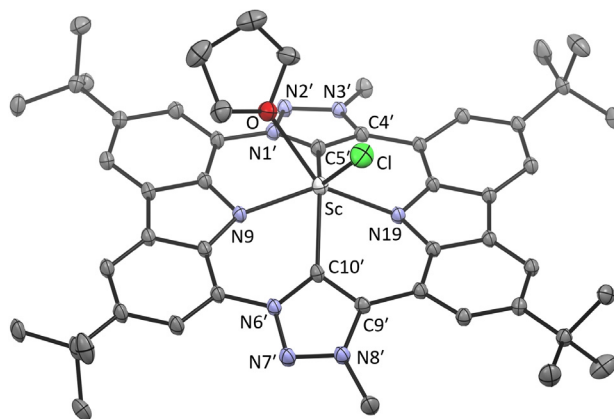


Abbildung 6. Molekülstruktur von **8** im Festkörper (anisotrope Auslenkungsparameter bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

zusätzlicher Liganden führt.^[46] Bisher wurden nur zwei Porphyrin-Scandium-Chlorido-Komplexe (intensiv purpur) strukturell charakterisiert.^[47,48] In beiden Fällen besitzt Sc die Koordinationszahl fünf und befindet sich 0.6–0.7 Å über der Porphyrin-Koordinationsebene. In Komplex **8** führt der zusätzliche THF-Ligand zu einer Koordinationszahl von 6 und einer verzerrt-prismatischen Anordnung. Die Carbazolebenen sind nahezu coplanar (4.0°), und die Neigung der Triazolebenen ist auf nur 44.1° reduziert; gegen die Carbazolebenen sind sie um 22° (Mittelwert) geneigt. Die Winkel an den Carbenatomen (N1'-C5'-C4' 102.8°, N6'-C10'-C9' 103.4°) sind im Vergleich zur Vorstufe **6** um 3° verringert, was für NHC-Liganden und deren Azolium-Vorläufer typisch ist.

Während die geometrischen Merkmale der CTP-Koordination an Sc³⁺ denen des Porphyrinliganden ähneln, sollten die elektronischen Eigenschaften der Carbeneinheiten dem CTP-Liganden einen stärker elektronendonierenden Charakter verleihen. Daher wurde die Mulliken-Ladung von Komplex **8** und dem Porphyrin-Sc-Komplex TTPScCl^[48] jeweils mit und ohne koordiniertes THF berechnet. In beiden Fällen ist die positive Ladung des Scandiumatoms in den CTP-Komplexen signifikant niedriger als in den Porphyrin-Komplexen (Abbildung 7).

Vom Cp-Porphyrin-Sandwichkomplex [ScCp(OEP)] (OEP = Octaethylporphyrin)^[49] ist bekannt, dass der aromatische Ringstrom im Makrocyclus eine starke Abschirmung auf die Cp-Protonen ausübt ($\delta(^1\text{H}) = 1.68$ ppm). Um einen

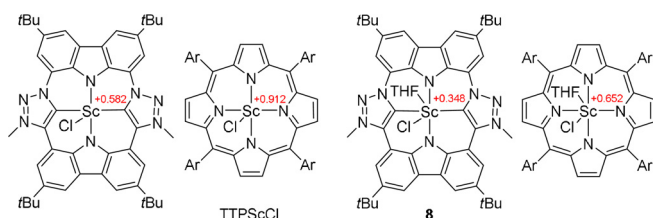


Abbildung 7. Vergleich der Mulliken-Populationsanalyse der Scandiumzentren von **8** und TTPScCl (Ar = *p*-Tolyl). Die optimierten Strukturen (BP86/def2-TZVP) sind innerhalb des Fehlers identisch zu den verfügbaren Molekülstrukturen im Festkörper.

potenziellen Ringstrom in unserem CTP-Liganden zu untersuchen, haben wir eine Lösung von Komplex **8** in $[D_8]$ THF mit LiCp umgesetzt (Schema 2). Die Bildung des Komplexes **9** kann im ^{45}Sc -NMR-Spektrum mit einem Signal bei 136.4 ppm bestätigt werden, das um ungefähr 150 ppm im Vergleich zu Komplex **8** hochfeldverschoben ist und einen guten Indikator für die Substitution durch einen Cp-Ring darstellt.^[50] Das Cp-H-Signal wird bei $\delta(^1\text{H}) = 5.21$ ppm (LiCp: $\delta(^1\text{H}) = 5.69$ ppm) detektiert, was mit anderen CpSc-Komplexen vergleichbar ist.^[51] Hierdurch kann eindeutig ein aromatischer oder antiaromatischer Ringstromeffekt eines Makrocyclus ausgeschlossen werden. Komplex **9** kann auch in einer Eintopf-Synthese aus dem Ligandvorläufer **6** in einer isolierten Ausbeute von 80 % als oranger Feststoff synthetisiert werden. Die Farbe resultiert aus einer schwachen Absorption mit einem Maximum bei 485 nm und einer stärkeren mit einem Maximum bei 408 nm in THF. Der Komplex zeigt eine orange Fluoreszenz im Festkörper ($\lambda_{\text{exc}} = 449$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 614$ nm) und eine gelbe Fluoreszenz in Lösung ($\lambda_{\text{exc}} = 411$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 517$ nm (THF)) (siehe Hintergrundinformationen).

Zusammenfassend haben wir den Carbenaporphyrin-Liganden **1** (CTP) und seine Lithium- und Scandiumkomplexe synthetisiert und ihre Eigenschaften untersucht. Ein möglicher aromatischer oder antiaromatischer Charakter eines 18- oder 20- π^- -Makrocyclus im Ligandvorläufer **6** oder in den Komplexen **7–9** kann ausgeschlossen werden. Stattdessen behalten die einzelnen heterocyclischen Einheiten ihre individuelle Aromatizität bei, zeigen jedoch die geometrischen Merkmale von Porphyrinliganden bei der Komplexierung von Lithium- und Scandiumionen. Somit kann dem CTP-Liganden **1** ein porphyrinoider und aufgrund seiner mesoionischen NHC-Einheiten zusätzlich stärkerer Elektronendonorcharakter im Vergleich zu Porphyrinen zugeschrieben werden. Der Einfluss der elektronischen Eigenschaften auf die Reaktivität dieser Komplexe und auf solche mit redoxaktiven Metallzentren ist Gegenstand unserer aktuellen Forschung.

Danksagung

T.M. dankt dem MWK-BW für ein Stipendium (Landesgraduiertenförderung). Wir danken Christina Luz, Cornelia H. Warmutz, Dilan Ehrlich, Ivo Lindenmaier und Ruslan Jaufmann für die Hilfe bei der Synthese sowie Michael Moser, Thomas Hafner und Anna-Theresa Schmidt für ihre Vorarbeiten. Wir danken auch Fabio Mazzotta und Dr. Wolfgang

Leis für die Hilfe bei NMR-Messungen. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Carbazol · Lithium · N-heterocyclische Carbene · Porphyrin · Scandium

- [1] A. R. Battersby, *Nat. Prod. Rep.* **2000**, *17*, 507.
- [2] a) B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411; b) C.-M. Che, J.-S. Huang, *Chem. Commun.* **2009**, 3996; c) T. Chatterjee, V. S. Shetti, R. Sharma, M. Ravikanth, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3254.
- [3] S. Liu, D. V. Kondratuk, S. A. L. Rousseaux, G. Gil-Ramírez, M. C. O'Sullivan, J. Cremers, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5355; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5445.
- [4] Y. Ding, W.-H. Zhu, Y. Xie, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2203.
- [5] a) G. Calogero, A. Bartolotta, G. Di Marco, A. Di Carlo, F. Bonaccorso, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3244; b) A. Kay, M. Graetzel, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6272.
- [6] a) C. M. B. Carvalho, T. J. Brocksom, K. T. de Oliveira, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3302; b) S. Hiroto, Y. Miyake, H. Shinokubo, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2910.
- [7] a) J. Mack, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3444; b) T. Tanaka, A. Osuka, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2584; c) T. Sarma, P. K. Panda, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2785.
- [8] T. D. Lash, *Synlett* **2000**, 2000, 279.
- [9] a) H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 767; b) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grazyński, K. Rachlewicz, T. Glowiak, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 779; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 805; c) H. Maeda, A. Osuka, H. Furuta, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15690.
- [10] A. Ghosh, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1028; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1117.
- [11] a) A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361; b) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256; c) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- [12] V. Nesterov, D. Reiter, P. Bag, P. Frisch, R. Holzner, A. Porzelt, S. Inoue, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9678.
- [13] a) P. L. Arnold, S. T. Liddle, *Chem. Commun.* **2006**, 3959; b) P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862; c) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166.
- [14] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342; b) F. Glorius, *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**; c) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485.
- [15] a) S. Richeter, A. Hadj-Aïssa, C. Taffin, A. van der Lee, D. Leclercq, *Chem. Commun.* **2007**, 2148; b) J.-F. Lefebvre, M. Lo, J.-P. Gisselbrecht, O. Coulembier, S. Clément, S. Richeter, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15652; c) J.-F. Longevial, A. Langlois, A. Buisson, C. H. Devillers, S. Clément, A. van der Lee, P. D. Harvey, S. Richeter, *Organometallics* **2016**, *35*, 663.
- [16] M. Toganoh, T. Hihara, H. Furuta, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8182.
- [17] a) J. C. Garrison, W. G. Kofron, R. S. Simons, C. A. Tessier, W. J. Youngs, US2004097723A1, **2001**; b) R. S. Simons, J. C. Garrison,

- W. G. Kofron, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 3423.
- [18] M. Moser, Dissertation, Ruprecht-Karl-Universität Heidelberg, Heidelberg, **2007**.
- [19] K. Lin, L.-E. Chile, S. C. Zhen, P. D. Boyd, D. C. Ware, P. J. Brothers, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, 422, 95.
- [20] M. Moser, B. Wucher, D. Kunz, F. Rominger, *Organometallics* **2007**, 26, 1024.
- [21] T. Hafner, Dissertation, Ruprecht-Karl-Universität Heidelberg, Heidelberg, **2009**.
- [22] J. Bouffard, B. K. Keitz, R. Tonner, V. Lavallo, G. Guisado-Barrios, G. Frenking, R. H. Grubbs, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, 30, 2617.
- [23] G. Guisado-Barrios, J. Bouffard, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4759; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 4869.
- [24] D. I. Bezuidenhout, G. Kleinhans, G. Guisado-Barrios, D. C. Liles, G. Ung, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 2431.
- [25] a) A.-T. Schmidt, Diplomarbeit, Eberhard Karls Universität Tübingen, Tübingen, **2013**; b) A.-T. Schmidt, Dissertation, Eberhard Karls Universität Tübingen, Tübingen, **2018**.
- [26] a) Q. Wang, T. R. Chan, R. Hilgraf, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3192; b) C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3057; c) M. Meldal, C. W. Tornøe, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2952.
- [27] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004; *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2056.
- [28] H.-C. Gee, C.-H. Lee, Y.-H. Jeong, W.-D. Jang, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11963.
- [29] I. Pryjomska-Ray, D. Zornik, M. Pätzelt, K. B. Krause, L. Grubert, B. Braun-Cula, S. Hecht, C. Limberg, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 5341.
- [30] D. Zornik, R. M. Meudtner, T. El Malah, C. M. Thiele, S. Hecht, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 1473.
- [31] L. Arnold, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, **2012**.
- [32] Die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung finden sich unter den CCDC Nummern 2022047 (**5**), 2022049 (**6**) und 2022048 (**8**). Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: www.ccdc.cam.ac.uk/structures.
- [33] B. K. Reddy, A. Basavarajappa, M. D. Ambhore, V. G. Anand, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 3420.
- [34] C. Maeda, T. Yoneda, N. Aratani, M.-C. Yoon, J. M. Lim, D. Kim, N. Yoshioka, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5691; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5809.
- [35] C. Azarias, D. Jacquemin, *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 2824.
- [36] L. Arnold, H. Norouzi-Arasi, M. Wagner, V. Enkelmann, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 970.
- [37] L. Arnold, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9640.
- [38] C. Maeda, M. Masuda, N. Yoshioka, *Org. Lett.* **2013**, 15, 3566.
- [39] C. Maeda, M. Masuda, N. Yoshioka, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 2656.
- [40] C. Maeda, K. Kurihara, M. Masuda, N. Yoshioka, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 11286.
- [41] C. Maeda, Y. Tanaka, T. Shirakawa, T. Ema, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 10162.
- [42] G. Calogero, G. Di Marco, S. Caramori, S. Cazzanti, R. Argazzi, C. A. Bignozzi, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 1162.
- [43] D. Tapu, D. A. Dixon, C. Roe, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3385.
- [44] K. S. Flaig, B. Raible, V. Mormul, N. Denninger, C. Maichle-Mössmer, D. Kunz, *Organometallics* **2018**, 37, 1291.
- [45] D. Y. Dawson, J. Arnold, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1997**, 1, 121.
- [46] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2016**, 72, 171.
- [47] A. S. de Sousa, M. A. Fernandes, W. Nxumalo, J. L. Balderson, T. Jeftić, I. Cukrowski, H. M. Marques, *J. Mol. Struct.* **2008**, 872, 47.
- [48] M. G. Sewchok, R. C. Haushalter, J. S. Merola, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 144, 47.
- [49] a) J. Arnold, C. G. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8620; b) J. Arnold, C. G. Hoffman, D. Y. Dawson, F. J. Hollander, *Organometallics* **1993**, 12, 3645.
- [50] D. Barisic, D. Diether, C. Maichle-Mössmer, R. Anwender, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 13931.
- [51] a) P. Bougeard, M. Mancini, B. G. Sayer, M. J. McGlinchey, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 93; b) M. Mancini, P. Bougeard, R. C. Burns, M. Mlekuz, B. G. Sayer, J. I. A. Thompson, M. J. McGlinchey, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1072.

Manuskript erhalten: 5. Oktober 2020

Akzeptierte Fassung online: 20. Oktober 2020

Endgültige Fassung online: 27. November 2020

Supporting Information

**Carbenaporphyrins: No Longer Missing Ligands in N-Heterocyclic
Carbene Chemistry**

*Theo Maulbetsch and Doris Kunz**

anie_202013434_sm_miscellaneous_information.pdf

Table of Contents

1. General Information	2
2. Numbering Scheme	3
3. Experimental Details and Characterization	4
4. X-ray Crystal Structure Analysis	11
5. UV/Vis and Fluorescence Spectra	12
<i>a) Experimental and calculated UV/Vis, and fluorescence spectra of 6 and 9.</i>	<i>12</i>
<i>b) Calculated UV/Vis spectra of 1 and 7.</i>	<i>20</i>
6. NMR Spectra	26
7. DFT Calculations	35
8. References	40

1. General Information

Unless otherwise stated, all reactions were carried out under an argon atmosphere in dried and degassed solvents using Schlenk technique. Toluene, tetrahydrofuran, dichloromethane and diethyl ether were purchased from Sigma Aldrich and dried using an MBraun SPS-800 solvent purification system. Deuterated solvents were dried with standard purification methods and degassed.^[1] Chemicals from commercial suppliers were degassed through freeze-pump-thaw cycles prior to use. The precursors **2**^[2] and **3**^[3] were synthesized according to the literature. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded using a Bruker AVANCE II+ 400 spectrometer, a Bruker AVANCE AVII+ 500 or a Bruker Avance III HDX 600 or a Bruker Avance III HDX 700. Chemical shifts δ (ppm) are given relative to the solvent's residual proton and carbon signal respectively: THF-*d*₈: 3.58 ppm (¹H NMR) and 67.57 ppm (¹³C NMR); CD₃CN: 1.94 ppm (¹H NMR) and 1.32 ppm (¹³C NMR); DMSO-*d*₆: 2.50 ppm (¹H NMR) and 39.51 ppm (¹³C NMR), CDCl₃: 7.27 ppm (¹H NMR) and 77.0 ppm (¹³C NMR), CD₂Cl₂: 5.32 ppm (¹H NMR) and 53.84 ppm (¹³C NMR). Coupling constants (*J*) are expressed in Hz. Signals were assigned as s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), m (multiplet) and variations thereof. Assignment of the peaks was made using 2D NMR correlation spectra. The mass spectra were recorded on a Bruker amazon SL mass spectrometer. UV/VIS spectra were measured using a Jasco V-770 UV-Visible/NIR spectrophotometer. Fluorescence spectra were recorded with a PTI Quantamaster QM4 spectrofluorometer equipped with a 75 W continuous xenon short arc lamp as excitation source. Spectral selection was achieved by a single grating monochromator with 1200 grooves/mm (300 nm blaze). The emission was monitored using a single grating monochromator at 1200 grooves/mm (500 nm blaze) and detected with the equipped standard detector module. Samples were prepared under inert atmosphere and measured in quartz fluorescence cuvettes (pathlength of 10 mm) with dry solvents. Solid state samples were measured under inert atmosphere in a glass tube. The elemental analysis was determined using a varioMICRO cube by the elemental analysis section of the Institut für Anorganische Chemie at the University of Tübingen and the high-resolution mass spectra were recorded using a Bruker Daltronics maXis 4G by the mass spectra section of the Institut für Organische Chemie at the University of Tübingen. The melting point was measured with a Büchi Melting Point M-560 apparatus.

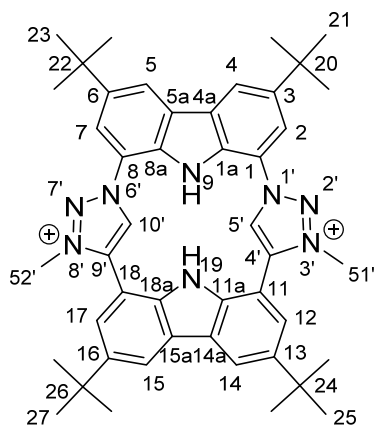
X-ray structure analysis. Crystallographic data collection was carried out on a Bruker APEX Duo CCD with an Incoatec I μ S Microsource with a Quazar MX mirror using Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) or using Cu K α radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) and a graphite monochromator. Corrections for absorption effects were applied using SADABS.^[4] All structures were solved by direct methods using SHELXS and refined using SHELXL.^[5] CCDC 2022047 (**5**), 2022048 (**8**) and 2022049 (**6**) contain the supplementary crystallographic data. These data can be obtained

free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre at www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

DFT calculations. All calculations were carried out using the ORCA^[6] software package. The RI approximation was used for GGA calculations, whereas the RIJCOSX approximation was used for hybrid-DFT calculations.^[7] All structures were optimized using the BP86 functional^[8] and the def2-TZVP^[7] basis set with convergence criteria for minimum energy change of 10^{-8} Hartree for the SCF part and 10^{-6} Hartree for the geometry optimization. TD-DFT^[9] calculations were carried out using the *in vacuo* optimized geometry with the B3LYP functional and the def2-TZVP basis set with solvent effects being applied with the conductor-like polarizable continuum model for THF. The cartesian coordinates of the geometry optimized structures are provided as the supplementary file DFT_coordinates.xyz.

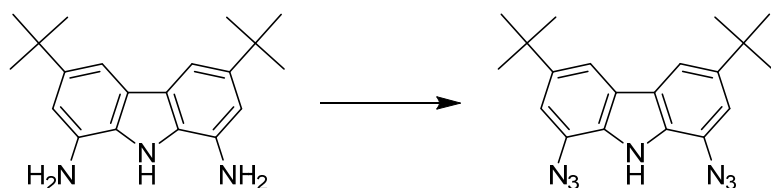
2. Numbering Scheme

For the assignment of the atoms in the X-ray molecular structure and the peaks in NMR spectra, the following numbering scheme was used:



3. Experimental Details and Characterization

Synthesis of 1,8-Diazido-3,6-di-*tert*-butyl-carbazole (**4**)



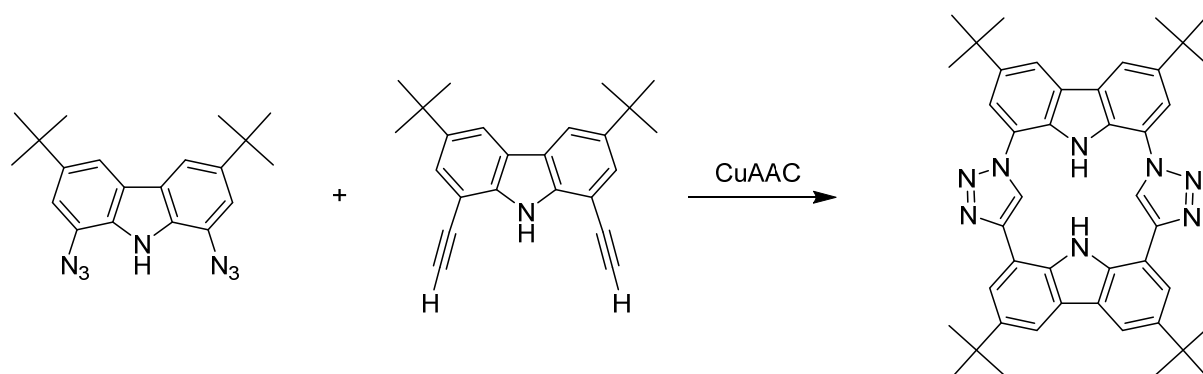
According to a general procedure,^[10] 1,8-diamino-3,6-di-*tert*-butyl-carbazole (666 mg, 2.15 mmol, 1.0 eq) was dissolved in a mixture of 8 mL hydrochloric acid (37 %), 8 mL water and 50 mL ethanol. After cooling in an ice bath at 0 °C a solution of sodium nitrite (446 mg, 6.46 mmol, 3.0 eq) in 1 mL of water was added over a period of 10 min so that the temperature stayed below 5 °C. After stirring for 30 min a solution of sodium azide (420 mg, 6.46 mmol, 3.0 eq) in 2 mL of water was added slowly over a period of 10 min so that the temperature stayed below 5 °C. The reaction mixture was stirred for 1 h at 0 °C and another 2 h at room temperature. After addition of 75 mL of water and 150 mL of ethyl acetate the organic layer was separated, and the aqueous phase was extracted three times with 75 mL of ethyl acetate. The combined organic phases were washed two times each with 50 mL of saturated sodium hydrogen carbonate solution and 50 mL of brine. After drying over magnesium sulfate and removing the solvent *in vacuo*, the crude product was purified by means of column chromatography (silica; dichloromethane:petroleum ether (40/60) 1:3) yielding 722 mg (93 %) of product **4** as a light yellow, light sensitive solid.

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400.11 MHz): δ 11.15 (s, 1H, H-9), 8.03 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.4 Hz, 2H, H-4/5 or H-2/7), 7.28 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.4 Hz, 2H, H-4/5 or H-2/7), 1.41 (s, 18H, C(CH₃)₃).

¹H NMR (CD₂Cl₂, 400.11 MHz): δ 8.16 (s, 1H, H-9), 7.86 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.5 Hz, 2H, H-4/5), 7.28 (d, ⁴*J*_{HH} = 1.5 Hz, 2H, H-2/7), 1.45 (s, 18H, C(CH₃)₃).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 100.61 MHz): δ 143.0 (C3/6), 130.3, 124.5, 122.8 (C1/8, C1a/8a, C4a/5a), 113.85, 113.0 (C2/7, C4/5), 34.7 (C(CH₃)₃), 31.7 (C(CH₃)₃).

Synthesis of macrocycle **5**

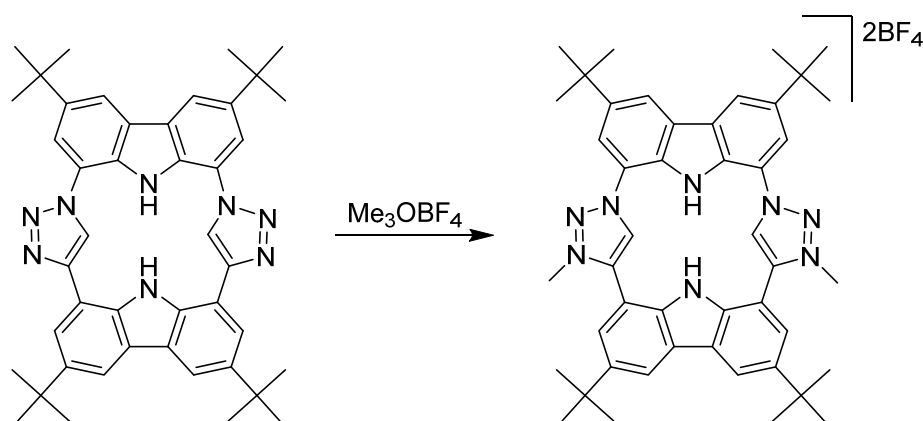


In a modified procedure,^[11] a round bottom flask with copper sulfate pentahydrate (6.0 mg, 22 μ mol, 0.1 eq), TBTA (12 mg, 22 μ mol, 0.1 eq) and sodium ascorbate (1.2 mg, 66 μ mol, 0.3 eq) were put under argon. 0.5 mL of triethyl amine and 30 mL of degassed tetrahydrofuran were added. The flask was covered with a septum and heated to 60 °C. Then a solution of 1,8 -diazido-3,6-di-*tert*-butyl-carbazole (80.0 mg, 220 μ mol, 1 eq) and 1,8 -diethynyl-3,6-di-*tert*-butyl-carbazole (72.0 mg, 220 μ mol, 1 eq) in 10 mL degassed tetrahydrofuran was added with a syringe pump at 10 μ L/min. After completion, the reaction was stirred at 60 °C for 3 h. After concentration of the suspension *in vacuo* to 2 mL, 5 mL of methanol were added and the precipitate was filtered off and washed with 1 mL of methanol to yield 79.0 mg (52 %) of the product **5** as a white solid.

¹H NMR (THF-*d*₈, 500.11 MHz): δ 10.19 (s, 1H, H-9), 9.79 (s, 2H, H-5'/10), 9.43 (s, 1H, H-19), 8.41 (d, ⁴ J_{HH} =1.7 Hz, 2H, H-2/7 or H-4/5), 8.24 (d, ⁴ J_{HH} = 1.9 Hz, 2H, H-14/15), 8.19 (d, ⁴ J_{HH} = 1.7 Hz, 2H, H-2/7 or H-4/5), 8.10 (d, ⁴ J_{HH} = 1.9 Hz, 2H, H-12/17), 1.57 (s, 18H, H-25/27), 1.55 (s, 18H, H-21/23).

¹³C NMR (THF-*d*₈, 125.11 MHz): δ 146.53, 146.48 (C3/6, C4'/9'), 144.7 (C13/16), 139.4 (C14a/15a), 133.4 (C4a/5a), 128.6 (C1/C8), 126.8 (C11/18), 124.8 (C5'/10'), 124.3 (C1a/8a), 122.6 (C12/17), 118.9, 118.5, 118.3 (C2/7, C4/5, C14/15), 116.1 (C11a/18a), 36.1 (C20/22), 35.8 (C24/26), 32.6 (C25/27), 32.4 (C21/23).

Synthesis of macrocycle **6**



A suspension of macrocycle **5** (100 mg, 145 μmol , 1 eq) and trimethyloxonium tetrafluoroborate (42.9 mg, 290 μmol , 2 eq) in 20 mL of dichloromethane was stirred over night at room temperature. After concentration *in vacuo* to about 1 mL, 25 mL of diethyl ether were added and the precipitate was filtered off and washed twice with 5 mL diethyl ether to give 129 mg (99 %) of product **6** as an off-white solid.

$^1\text{H NMR}$ (THF- d_8 , 400.11 MHz): δ 10.01 (br s, 2H), 9.77 (br s, 2H), 8.60 (br s, 2H), 8.51 (br s, 2H), 8.07 (br s, 2H), 7.99 (br s, 2H), 4.55 (s, 6H), 1.53 (br s, 36H).

$^1\text{H NMR}$ (CD_3CN , 400.11 MHz): δ 9.58 (br s, 2H), 9.51 (s, 2H), 8.67 (s, 2H), 8.62 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2H), 8.07 (s, 2H), 7.94 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2H), 4.52 (s, 6H), 1.56 (s, 18H), 1.55 (s, 18H).

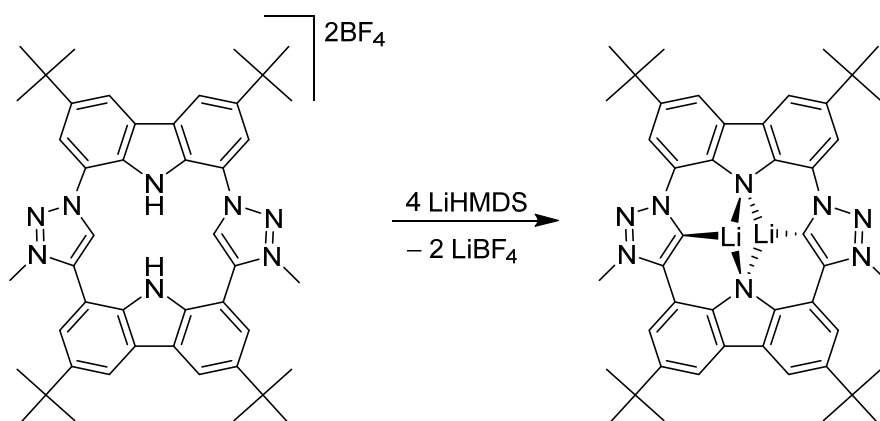
$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400.11 MHz): δ 9.92 (s, 2H, H-5'/10'), 9.40 (br s, 2H, H-9, H-19), 8.48 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2H, H-4/5), 8.47 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 2H, H-14/15), 7.97 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, H-2/7), 7.73 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, H-12/17), 4.51 (s, 6H, Me), 1.56 (s, 18H, H-25/27), 1.55 (s, 18H, H-21/23).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100.61 MHz): δ 146.8 (C3/6), 145.4 (C13/16), 142.1 (C4'/9'), 140.0 (C11a/18a), 134.7 (C1/8 or C1a/8a or C4a/5a), 132.2 (C5'/10'), 128.3 (C1/8 or C1a/8a or C4a/5a), 126.3 (C14a/C15a), 124.3 (C12/17), 122.5, 122.4 (C4/5, C14/15), 121.0 (C1/8 or C1a/8a or C4a/5a), 119.7 (C2/7), 106.1 (C11/18), 39.2 (Me), 35.9, 35.7 (C(CH $_3$) $_3$), 32.2, 32.1 (C(CH $_3$) $_3$).

HR-ESI $^+$ (MeCN): [C $_{46}$ H $_{54}$ N $_8$] $^{2+}$ $m/z = 359.22361$ – calculated: 359.22302.

m.p.: 340 $^\circ\text{C}$ (dec.)

Synthesis of the dilithium complex **7**



A solution of lithium bis(trimethylsilyl)amide (6.7 mg, 40 μmol , 4 eq) in 0.3 mL tetrahydrofuran- d_8 was added to a suspension of macrocycle **6** (9.0 mg, 10 μmol , 1 eq) in 0.2 mL tetrahydrofuran- d_8 to give the product **7** in 99 % yield (NMR) as a yellow solution.

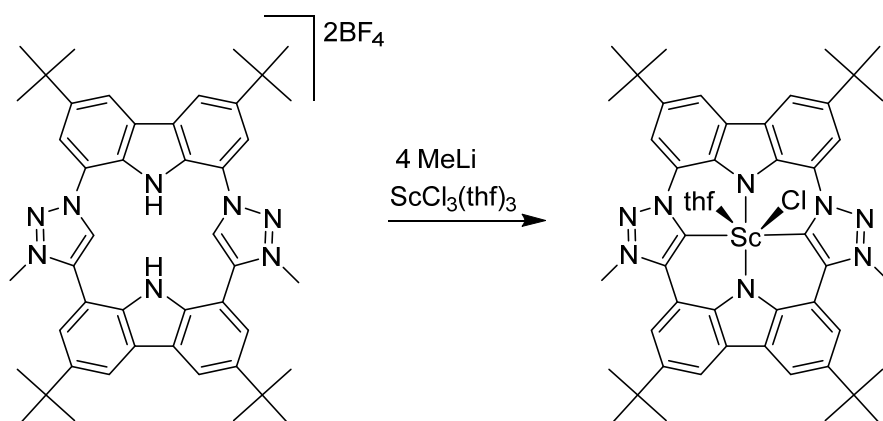
^1H NMR (THF- d_8 , 300.11 MHz): δ 8.22 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2H, H-4/5 or H-14/15), 8.23 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H, H-4/5 or H-14/15), 8.04 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H, H-2/7), 7.69 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 2H, H-12/17), 4.48 (s, 6H, Me), 1.57 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.56 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

^{13}C NMR (THF- d_8 , 125.11 MHz): δ 187.9 (C5'/C10'), 151.7 (C11a/18a), 149.2 (C4'/C9'), 146.0 (C1a/C8a), 137.2 (C3/6), 136.1 (C13/16), 129.5, 128.7, 128.0 (C1/8 or C4a/5a or C11/C18 or C14a/15a), 120.5 (C12/17), 117.0, 116.8 (C4/5, C14/15), 116.1 (C1/8 or C4a/5a or C11/C18 or C14a/15a), 113.7 (C2/7), 37.3 (Me), 35.5 (C20/22), 35.4 (C24/26), 33.0 (C21/23 + C25/27).

^7Li NMR (THF- d_8 , 116.6 MHz): δ 0.57 (br s).

^7Li NMR (THF- d_8 , 116.6 MHz, -80 °C): δ 1.90 (br s).

Synthesis of complex **8**



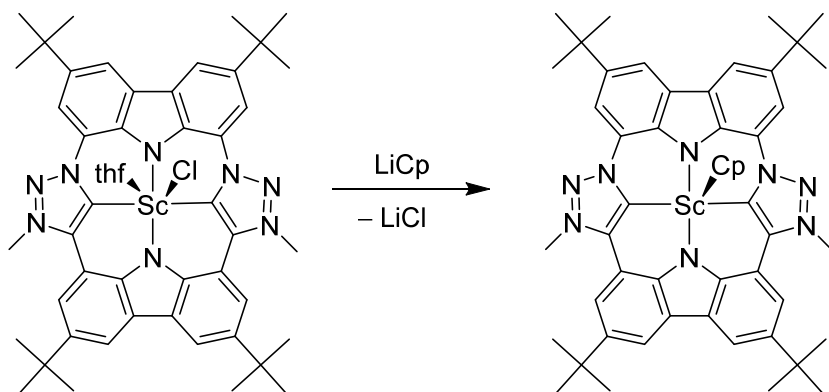
After *in situ* deprotonation of macrocycle **6** (8.9 mg, 10 μmol) in 0.5 mL of tetrahydrofuran- d_8 with methyl lithium (1.0 mg, 45 μmol), $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ (3.6 mg, 10 μmol) was added to obtain the product **8** quantitatively (NMR) as an orange solution, which shows an orange fluorescence (excitation at $\lambda = 366 \text{ nm}$).

^1H NMR (THF- d_8 , 400.11 MHz): δ 8.32 (s, 4H, H-4/5 + H-12/17 or H-14/15), 8.28 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$, 2H, H-12/17 or H-14/15), 7.98 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$, 2H, H-2/7), 4.64 (s, 6H, Me), 1.59 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.57 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

^{13}C NMR (THF- d_8 , 125.76 MHz): δ 148.0 (C1a/8a), 145.7 (C12/17), 141.6 (C11a/18a), 140.2, 139.2 (C3/6 and C13/16), 129.0, 127.5 (C4a/5a and C14a/15a), 126.5 (C11/18), 120.5 (C2/7), 117.8, 117.7 (C4/5 and C14/15), 114.4 (C1/8), 113.1 (C12/17), 38.8 (Me), 35.3, 35.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

^{45}Sc NMR (121.5 MHz, THF- d_8): δ 285.0.

Synthesis of complex **9**



Lithium cyclopentadienide (1.6 mg, 22 μmol) was added to an *in situ* prepared solution of complex **8** (from **6** (20 mg, 22 μmol) and LiHMDS (15 mg, 90 μmol) in 1.5 mL tetrahydrofuran). After removing all volatiles *in vacuo*, the solid was extracted two times with 1.5 mL toluene, and the combined extracts were dried *in vacuo*. The resulting orange residue was washed with pentane (2x 1.5 mL) and yielded 14.6 mg (80%) of complex **9** after drying *in vacuo* as an orange solid.

$^1\text{H NMR}$ (THF- d_8 , 400.11 MHz): δ 8.36 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H, H-4/5), 8.35 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H, H-12/17 or H-14/15), 8.33 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2H, H-12/17 or H-14/15), 8.03 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2H, H-2/7), 5.21 (s, 5H, Cp), 4.66 (s, 6H, Me), 1.61 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.59 (s, 18H, C(CH₃)₃).

$^1\text{H NMR}$ (C₆D₆, 400.11 MHz): δ 8.75 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, H-14/15, 2H), 8.71 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, H-2/7 or H-4/5, 2H), 8.68 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, H-2/7 or H-4/5, 2H), 7.64 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, H-12/17, 2H), 5.69 (s, 5H, Cp), 3.34 (s, 6H, Me), 1.61 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.60 (s, 18H, C(CH₃)₃).

$^{13}\text{C NMR}$ (THF- d_8 , 125.76 MHz): δ 147.1 (C1a/8a), 145.3 (C12/17), 140.8 (C11a/18a), 140.4, 139.2 (C3/6, C13/16), 129.4 (C14a/15a), 127.9 (C4a/5a), 126.5 (C11/C18),

120.5 (C2/7), 118.0 (C4/5, C12/17 or C14/15), 114.2 (C1/8), 113.3 (C12/17 or C14/15), 110.4 (Cp), 38.9 (Me), 35.4, 35.3 (C(CH₃)₃), 32.4 (C(CH₃)₃).

⁴⁵Sc NMR (121.5 MHz, THF-d₈): δ 132.0.

HR-ESI⁺ (MeCN): [C₅₁H₅₆N₈Sc]⁺ m/z = 825.41709 – calculated: 825.41816.

EA: Calcd for C₅₁H₅₅N₈Sc*0.33 LiBF₄: C, 71.54; N, 13.09; H, 6.47; found: C, 71.53; N, 12.91; H, 6.52.

4. X-ray Crystal Structure Analysis

Table S1. Crystallographic data and structure refinement for compounds **5**, **6**, and **8**.

Compound	5	6	8
CCDC	2022047	2022049	2022048
Empirical formula	C ₆₂ H ₈₄ N ₈ O _{4.50}	C ₅₈ H ₇₈ B ₂ F ₈ N ₈ O ₃	C ₅₀ H ₅₈ ClN ₈ O ₅ Sc
Formula weight	1013.37	1108.90	867.45
Temperature	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Radiation wavelength	MoK _α (λ = 0.71073 Å)	CuK _α (λ = 1.54178 Å)	MoK _α (λ = 0.71073 Å)
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1	P-1	P-1
Unit cell dimensions	a = 13.358(2) Å b = 13.426(2) Å c = 15.830(3) Å α = 78.382(3)° β = 85.129(3)° γ = 88.732(3)°	a = 13.3579(5) Å b = 13.5935(5) Å c = 18.6723(8) Å α = 98.686(3)° β = 95.781(3)° γ = 95.576(3)°	a = 10.5932(3) Å b = 15.9956(5) Å c = 16.5273(5) Å α = 88.4420(10)° β = 72.5520(10)° γ = 88.0000(10)°
Volume	2770.8(8) Å ³	3312.8(2) Å ³	2669.57(14) Å ³
Z	2	2	2
Density (calculated)	1.215 Mg/m ³	1.112 Mg/m ³	1.079 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.077 mm ⁻¹	0.702 mm ⁻¹	0.228 mm ⁻¹
F(000)	1096	1176	920
Crystal size	0.277 x 0.198 x 0.122 mm ³	0.243 x 0.159 x 0.128 mm ³	0.273 x 0.155 x 0.101 mm ³
Theta range for data collection	1.318 to 28.322°.	2.410 to 69.240°.	1.292 to 30.333°.
Index ranges	-17<=h<=17, -17<=k<=17, -21<=l<=21	-16<=h<=16, -16<=k<=16, -22<=l<=22	-15<=h<=15, -22<=k<=22, -23<=l<=23
Reflections collected	66037	65562	142739
Independent reflections	13775 [R(int) = 0.0810]	11840 [R(int) = 0.1213]	15990 [R(int) = 0.0576]
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	96.5 %	99.9 %
Absorption correction	Numerical	Numerical	Numerical
Data / restraints / parameters	13775 / 162 / 751	11840 / 310 / 840	15990 / 66 / 628
Goodness-of-fit on F ²	1.031	1.037	1.045
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0596, wR2 = 0.1487	R1 = 0.0818, wR2 = 0.2196	R1 = 0.0591, wR2 = 0.1712
R indices (all data)	R1 = 0.0931, wR2 = 0.1715	R1 = 0.1155, wR2 = 0.2505	R1 = 0.0758, wR2 = 0.1859
Largest diff. peak and hole	0.732 and -0.628 e·Å ⁻³	0.876 and -0.637 e·Å ⁻³	0.667 and -0.798 e·Å ⁻³

5. UV/Vis and Fluorescence Spectra

a) *Experimental and calculated UV/Vis, and fluorescence spectra of 6 and 9.*

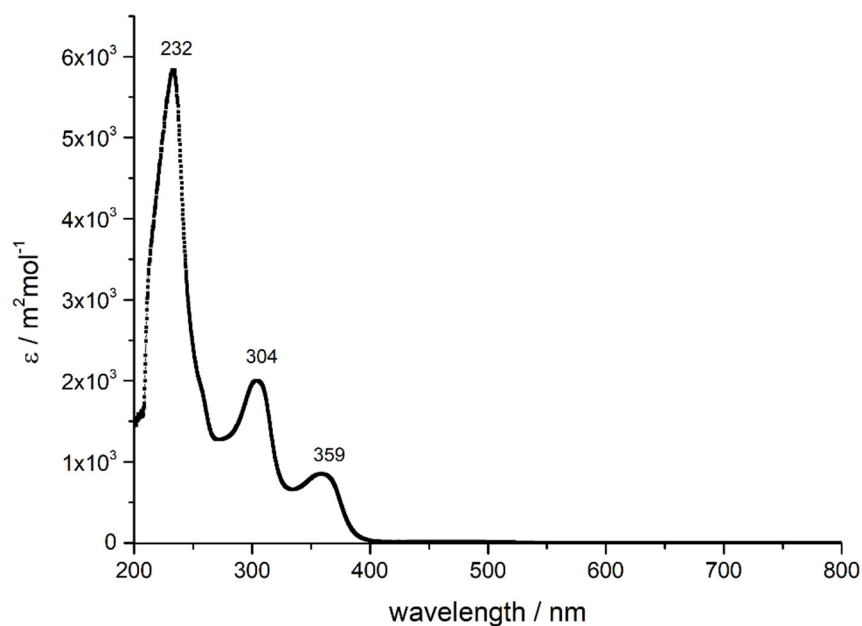


Figure S1. Absorption spectrum of **6** (tetrahydrofuran, $c = 6 \cdot 10^{-5}$ M).

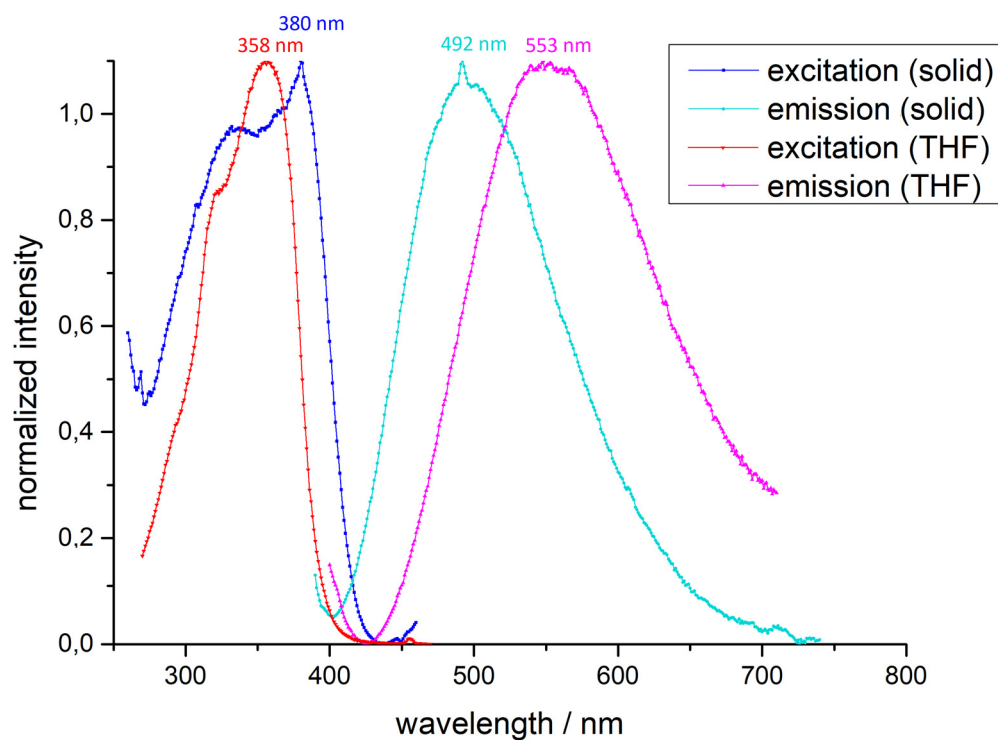


Figure S2. Excitation and emission spectra of **6** in the solid and in solution (tetrahydrofuran, $c = 5 \cdot 10^{-5}$ M).

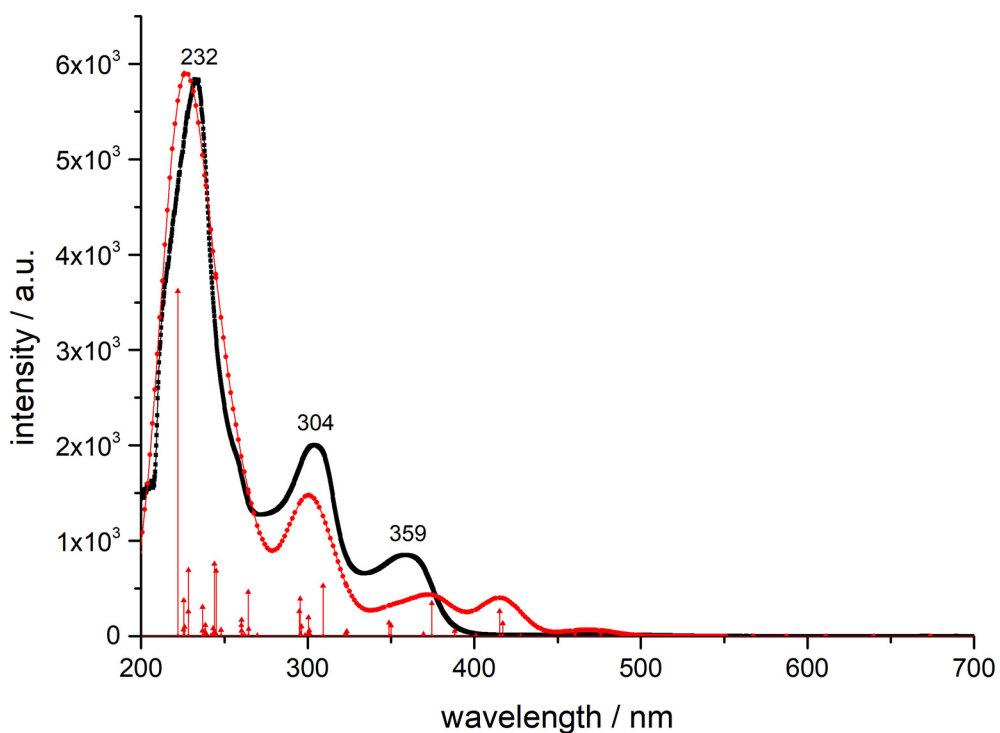


Figure S3. Comparison of the measured (black) and the calculated (red) absorption spectrum of **6** (calculated with TD-DFT B3LYP/def2-TZVP, CPCM(thf)).

Table S2. Calculated states of the absorption spectrum of compound **6** via transition electric dipole moments (TD-DFT: B3LYP/def2-TZVP, RIJCOSX, CPCM (thf)).

State	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	f_{osc}	T^2 (a.u. ²)	T_x (a.u.)	T_y (a.u.)	T_z (a.u.)
1	21003.0	476.1	0.01384278	0.21698	-0.02016	-0.46490	0.02097
2	21717.4	460.5	0.01337773	0.20279	-0.44678	-0.03877	0.04098
3	24086.6	415.2	0.08630565	1.17961	-0.39016	-0.89879	-0.46859
4	23978.6	417.0	0.04409531	0.60540	-0.68311	0.33272	0.16751
5	23377.0	427.8	0.00028333	0.00399	-0.01463	-0.06145	-0.00047
6	24940.4	401.0	0.00211681	0.02794	0.09492	0.10469	0.08929
7	25759.6	388.2	0.01795857	0.22951	-0.42121	0.20748	0.09513
8	26705.6	374.5	0.11444217	1.41078	-0.31568	-1.05558	-0.44372
9	28669.9	348.8	0.04711680	0.54104	-0.10590	-0.72694	-0.03704
10	27064.1	369.5	0.00696615	0.08474	-0.09590	-0.25146	-0.11095
11	30906.0	323.6	0.01643865	0.17511	0.41728	-0.02172	-0.02261
12	32340.8	309.2	0.17583648	1.78992	-1.30725	0.25990	0.11610
13	28572.8	350.0	0.03699546	0.42626	-0.63693	0.13268	0.05451

14	33228.7	300.9	0.02066903	0.20478	0.44908	-0.05427	-0.01269
15	30966.5	322.9	0.01183935	0.12587	-0.15731	-0.31722	-0.02218
16	33359.1	299.8	0.00430687	0.04250	0.19214	-0.06337	-0.03961
17	33814.2	295.7	0.00706818	0.06882	-0.06891	-0.16753	-0.18974
18	33236.9	300.9	0.01090334	0.10800	0.08367	0.29379	-0.12117
19	33897.8	295.0	0.08675355	0.84254	-0.23486	-0.87144	-0.16728
20	33762.0	296.2	0.03318690	0.32360	0.55518	-0.11748	-0.03976
21	33285.2	300.4	0.06488933	0.64180	0.16996	0.70045	0.34969
22	33838.9	295.5	0.13067945	1.27135	-0.23671	-0.99638	-0.47175
23	33505.0	298.5	0.00254185	0.02498	0.15318	-0.03464	-0.01769
24	37845.5	264.2	0.15302369	1.33113	1.12549	-0.23327	-0.09992
25	38424.8	260.2	0.05712403	0.48942	-0.68560	0.12795	0.05485
26	38171.5	262.0	0.00307970	0.02656	-0.15263	0.05580	-0.01230
27	38411.6	260.3	0.01848100	0.15839	0.07807	0.13684	0.36548
28	37788.9	264.6	0.02521872	0.21970	-0.45905	0.08634	0.03895
29	38432.8	260.2	0.03829531	0.32803	0.55492	-0.12839	-0.06009
30	37066.8	269.8	0.00236965	0.02105	0.00932	-0.13437	0.05388
31	40839.7	244.9	0.00792963	0.06392	-0.20957	-0.14094	-0.01179
32	40989.8	244.0	0.25123572	2.01781	0.27468	1.36166	0.29708
33	41343.4	241.9	0.00106222	0.00846	0.09039	-0.00017	-0.01698
34	40801.8	245.1	0.22749408	1.83555	0.33864	1.20526	0.51790
35	40336.9	247.9	0.02151662	0.17561	-0.41698	0.03777	0.01763
36	38382.8	260.5	0.00094831	0.00813	-0.03751	-0.06994	-0.04284
37	42221.7	236.8	0.10134556	0.79021	0.81045	-0.34038	-0.13237
38	41972.6	238.3	0.01736358	0.13619	0.36441	0.05657	0.01407
39	41917.5	238.6	0.03861064	0.30324	0.13227	0.50136	0.18544
40	41101.9	243.3	0.02773430	0.22214	0.42286	-0.19540	-0.07177
41	43781.6	228.4	0.23029750	1.73170	0.42452	1.19238	0.36016
42	43789.0	228.4	0.08613536	0.64758	-0.28934	-0.73385	-0.15911
43	44346.8	225.5	0.02277526	0.16907	0.31736	0.25270	0.06708
44	40978.5	244.0	0.01391179	0.11176	0.26564	0.20273	0.01001
45	42221.1	236.8	0.01960128	0.15284	0.35591	-0.14341	-0.07485
46	45034.3	222.1	1.19912856	8.76594	-2.85524	0.72639	0.29305
47	42019.9	238.0	0.00208797	0.01636	0.10470	-0.07121	-0.01803
48	44226.3	226.1	0.03285925	0.24460	-0.47914	-0.12253	0.00234
49	44318.0	225.6	0.12466355	0.92605	-0.03687	-0.92347	-0.26813
50	41850.3	238.9	0.00935810	0.07361	-0.01596	-0.26259	-0.06637

Table S3. Orbital contribution to the first 10 excited states (singlets; HOMO = 191; LUMO = 192) in compound **6**.

State	The weight of the individual excitations (printed if larger than 10^{-02})
State 1	190a -> 192a : 0.020308 (c= -0.14250505) 191a -> 192a : 0.948251 (c= -0.97378158) 191a -> 193a : 0.013213 (c= 0.11494996)
State 2	190a -> 193a : 0.102587 (c= -0.32029249) 191a -> 192a : 0.013116 (c= -0.11452432) 191a -> 193a : 0.867916 (c= -0.93161984)
State 3	188a -> 193a : 0.029493 (c= -0.17173637) 190a -> 192a : 0.907056 (c= -0.95239476) 190a -> 193a : 0.015373 (c= 0.12398619) 191a -> 192a : 0.016272 (c= 0.12755996)
State 4	190a -> 192a : 0.016225 (c= 0.12737563) 190a -> 193a : 0.840674 (c= 0.91688252) 191a -> 193a : 0.096729 (c= -0.31101215) 191a -> 195a : 0.010018 (c= -0.10009046)
State 5	189a -> 192a : 0.969575 (c= 0.98467004)
State 6	189a -> 193a : 0.824055 (c= -0.90777463) 191a -> 194a : 0.148828 (c= 0.38578229)
State 7	188a -> 192a : 0.929377 (c= 0.96404203) 188a -> 196a : 0.022191 (c= -0.14896728)
State 8	188a -> 193a : 0.792993 (c= 0.89050177) 190a -> 192a : 0.018915 (c= -0.13753151) 191a -> 194a : 0.138492 (c= -0.37214503)
State 9	188a -> 193a : 0.136284 (c= -0.36916610) 189a -> 193a : 0.148993 (c= -0.38599568) 189a -> 195a : 0.016680 (c= -0.12914919) 189a -> 200a : 0.010315 (c= -0.10156449) 190a -> 192a : 0.011785 (c= 0.10855971) 191a -> 194a : 0.627826 (c= -0.79235441)
State 10	190a -> 194a : 0.965211 (c= 0.98245176)

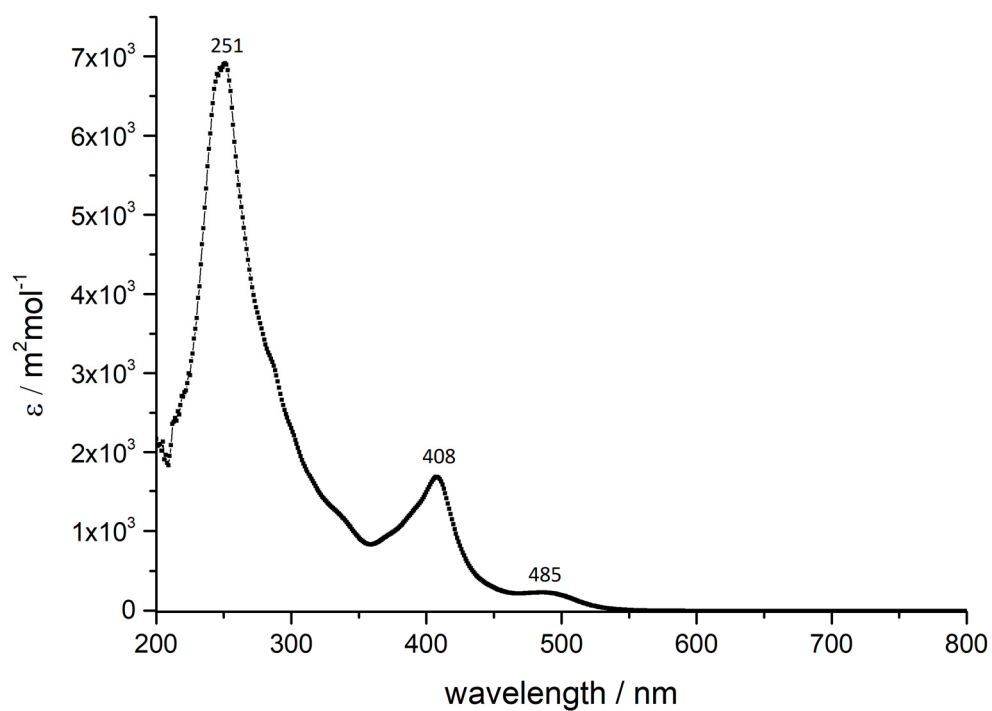


Figure S4. Absorption spectrum of complex 9 (tetrahydrofuran, $c = 5 \cdot 10^{-5}$ M).

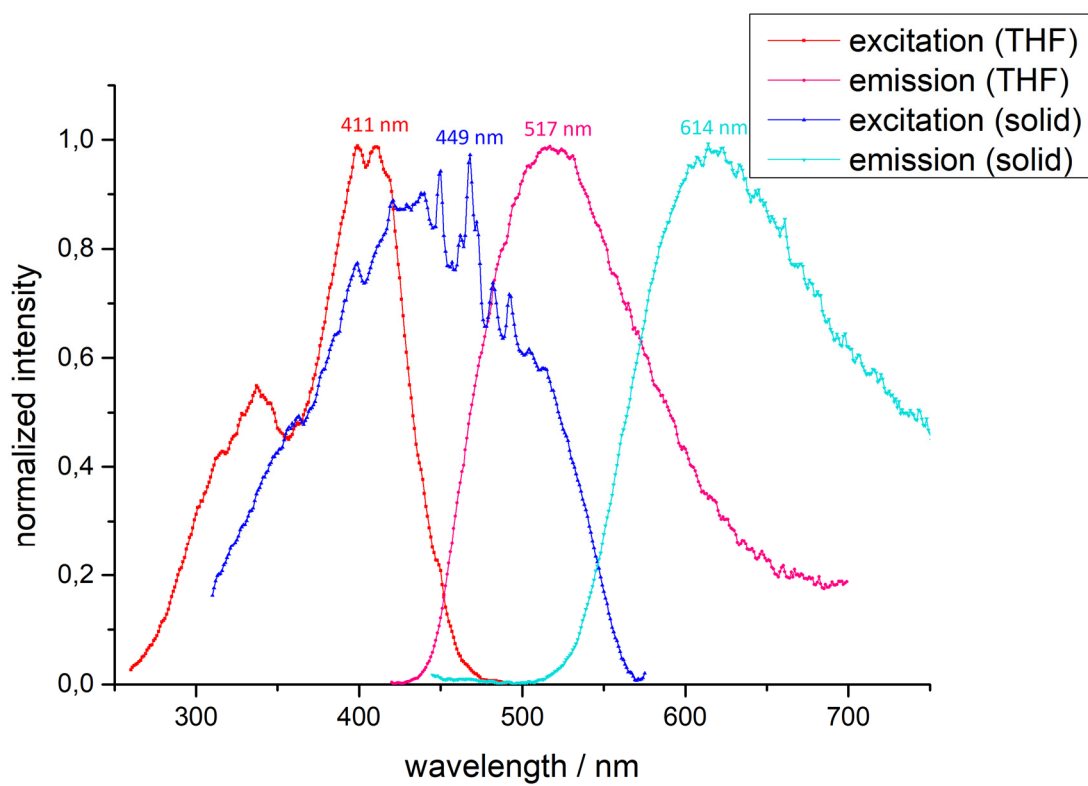


Figure S5. Excitation and emission spectra of complex 9 in the solid and in solution (tetrahydrofuran, $c = 5 \cdot 10^{-5}$ M).

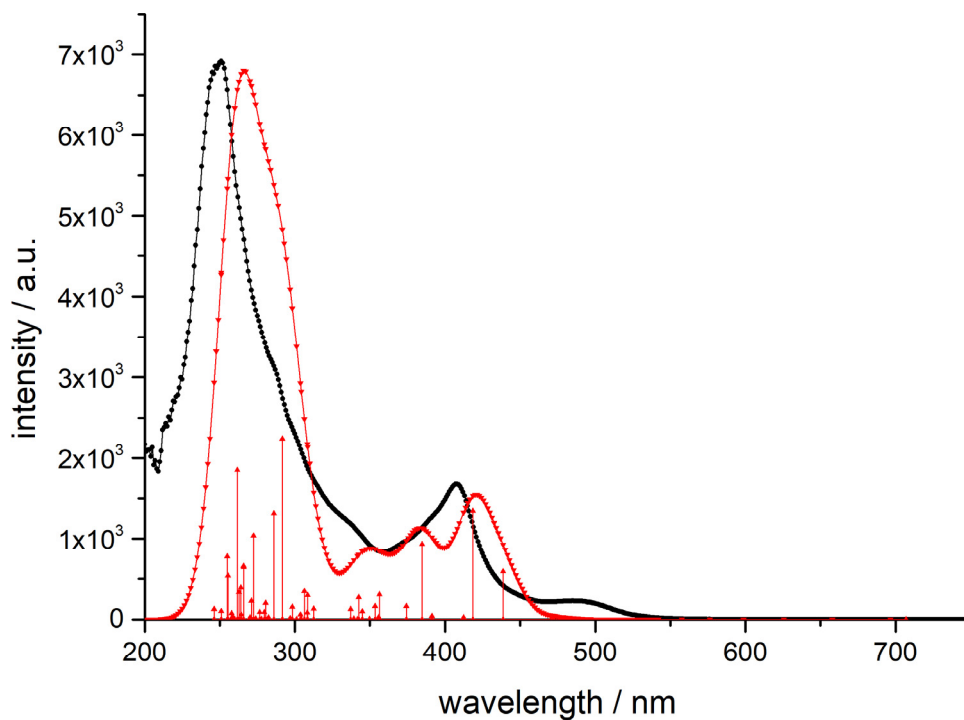


Figure S6. Comparison of the measured (black) and the calculated (red) absorption spectrum of complex **9** (calculated with TD-DFT B3LYP/def2-TZVP, CPCM (thf)).

Table S4. Calculated states of the absorption spectrum of complex **9** via transition electric dipole moments (TD-DFT: B3LYP/def2-TZVP, RIJCOSX, CPCM (thf)).

State	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	<i>f</i> _{osc}	<i>T</i> ² (a.u. ²)	<i>T</i> _x (a.u.)	<i>T</i> _y (a.u.)	<i>T</i> _z (a.u.)
1	21213.8	471.4	0.004630023	0.07185	0.00986	-0.24939	0.09777
2	22797.2	438.7	0.082934879	1.19765	-0.01073	0.36573	1.03140
3	23889.0	418.6	0.188579920	2.59881	0.99908	1.19196	-0.42410
4	24251.1	412.4	0.003409883	0.04629	0.01337	0.08950	0.19519
5	25991.3	384.7	0.131015360	1.65947	0.79075	0.96223	-0.32910
6	25561.2	391.2	0.005532032	0.07125	0.00643	-0.08755	-0.25208
7	28301.2	353.3	0.022701202	0.26407	-0.00478	0.17315	0.48381
8	28593.4	349.7	0.000496688	0.00572	0.07296	-0.01820	0.00798
9	29271.0	341.6	0.000001764	0.00002	-0.00400	-0.00066	-0.00185
10	28064.4	356.3	0.043515293	0.51046	-0.00456	-0.24249	-0.67204
11	26724.0	374.2	0.022901103	0.28212	0.40676	0.32252	-0.11243
12	29657.0	337.2	0.017778180	0.19735	0.00581	0.15580	0.41598
13	28105.8	355.8	0.003733698	0.04373	-0.09517	-0.17738	0.05668
14	29000.3	344.8	0.013426521	0.15242	0.28060	0.25255	-0.09950
15	29196.6	342.5	0.038134435	0.42999	-0.60602	-0.23562	0.08496
16	29474.4	339.3	0.001437383	0.01605	0.00210	-0.04101	-0.11987
17	31988.5	312.6	0.018937376	0.19490	0.00453	0.15525	0.41324
18	32414.5	308.5	0.041888976	0.42544	0.00444	-0.21768	-0.61485

19	32931.4	303.7	0.008021513	0.08019	-0.01062	0.08487	0.26995
20	32650.8	306.3	0.048762361	0.49166	-0.39031	-0.55207	0.18583
21	33220.2	301.0	0.000206102	0.00204	-0.00120	0.01548	0.04244
22	32866.4	304.3	0.000720196	0.00721	-0.00146	-0.03025	-0.07935
23	34299.0	291.6	0.315304368	3.02639	-0.02337	0.57250	1.64258
24	33529.5	298.2	0.021790577	0.21395	0.31381	0.33302	-0.06758
25	32440.2	308.3	0.011857876	0.12034	-0.21346	-0.25097	0.10855
26	33691.1	296.8	0.001954004	0.01909	0.00321	-0.04770	-0.12965
27	35420.1	282.3	0.003113313	0.02894	-0.08083	-0.14599	0.03302
28	35659.1	280.4	0.028639201	0.26440	-0.28469	-0.40521	0.13843
29	34962.0	286.0	0.184232511	1.73478	-0.77518	-1.00729	0.34533
30	36149.4	276.6	0.012427340	0.11318	-0.08066	0.30321	-0.12137
31	36002.7	277.8	0.000577434	0.00528	0.01670	0.05968	0.03794
32	36514.0	273.9	0.001184153	0.01068	0.09945	0.02803	0.00091
33	36699.1	272.5	0.145629860	1.30638	0.79800	0.77292	-0.26866
34	37021.4	270.1	0.003345927	0.02975	0.02915	-0.03189	-0.16699
35	37607.8	265.9	0.089878066	0.78678	0.48438	0.71451	-0.20403
36	37842.7	264.3	0.007903628	0.06876	0.25381	0.06552	-0.00672
37	37882.1	264.0	0.055193691	0.47966	0.01456	-0.23263	-0.65217
38	37625.6	265.8	0.092121367	0.80603	-0.01606	0.28969	0.84962
39	38061.7	262.7	0.047036245	0.40684	-0.60046	-0.20764	0.05634
40	35753.9	279.7	0.012618661	0.11619	0.12368	0.29787	-0.11029
41	38221.6	261.6	0.259299310	2.23341	0.61663	1.27412	-0.47936
42	38771.9	257.9	0.010479685	0.08898	-0.01211	0.09475	0.28259
43	38690.2	258.5	0.004783034	0.04070	0.18489	0.06877	-0.04226
44	36903.1	271.0	0.032211880	0.28736	0.24905	0.44360	-0.16898
45	38477.4	259.9	0.000256617	0.00220	0.00672	0.02661	0.03798
46	39152.5	255.4	0.075414265	0.63412	0.71179	0.33652	-0.11931
47	39838.6	251.0	0.014409692	0.11908	-0.21419	-0.24221	0.12055
48	39852.9	250.9	0.014541422	0.12012	-0.21616	-0.26453	0.05850
49	39227.5	254.9	0.108636588	0.91172	0.00789	-0.31939	-0.89980
50	40628.8	246.1	0.018292183	0.14822	0.23461	0.27100	-0.14048

Table S5. Orbital contribution to the first 10 excited states (singlets; HOMO = 218; LUMO = 219) in complex **9**.

State	The weight of the individual excitations (printed if larger than 10^{-02})
State 1	218a -> 219a : 0.960932 (c= -0.98027151)
State 2	214a -> 219a : 0.011465 (c= 0.10707332) 218a -> 220a : 0.951401 (c= 0.97539781)
State 3	217a -> 219a : 0.967014 (c= -0.98336847)
State 4	217a -> 220a : 0.945919 (c= -0.97258347) 218a -> 222a : 0.029286 (c= 0.17113152)
State 5	218a -> 221a : 0.948712 (c= 0.97401834)
State 6	212a -> 219a : 0.012664 (c= -0.11253371) 214a -> 219a : 0.020422 (c= 0.14290478) 215a -> 219a : 0.028540 (c= -0.16893831) 216a -> 219a : 0.854188 (c= -0.92422282)

	218a -> 222a : 0.047831 (c= -0.21870189)
State 7	211a -> 219a : 0.018359 (c= 0.13549677) 212a -> 219a : 0.017196 (c= 0.13113338) 214a -> 219a : 0.048981 (c= 0.22131541) 215a -> 219a : 0.639701 (c= -0.79981323) 216a -> 219a : 0.059836 (c= 0.24461361) 218a -> 222a : 0.157704 (c= -0.39711950) 218a -> 223a : 0.021042 (c= -0.14505918)
State 8	215a -> 220a : 0.017268 (c= -0.13140617) 216a -> 220a : 0.029307 (c= 0.17119418) 217a -> 221a : 0.893987 (c= -0.94550890)
State 9	211a -> 219a : 0.012899 (c= -0.11357334) 215a -> 219a : 0.198269 (c= 0.44527416) 216a -> 219a : 0.015998 (c= 0.12648243) 216a -> 221a : 0.011684 (c= 0.10809412) 217a -> 220a : 0.024984 (c= -0.15806215) 218a -> 222a : 0.687201 (c= -0.82897565)
State 10	212a -> 219a : 0.036845 (c= 0.19195052) 214a -> 219a : 0.806934 (c= 0.89829499) 215a -> 219a : 0.028787 (c= 0.16966845) 218a -> 222a : 0.026087 (c= 0.16151559) 218a -> 223a : 0.046455 (c= 0.21553373)

b) Calculated UV/Vis spectra of **1** and **7**.

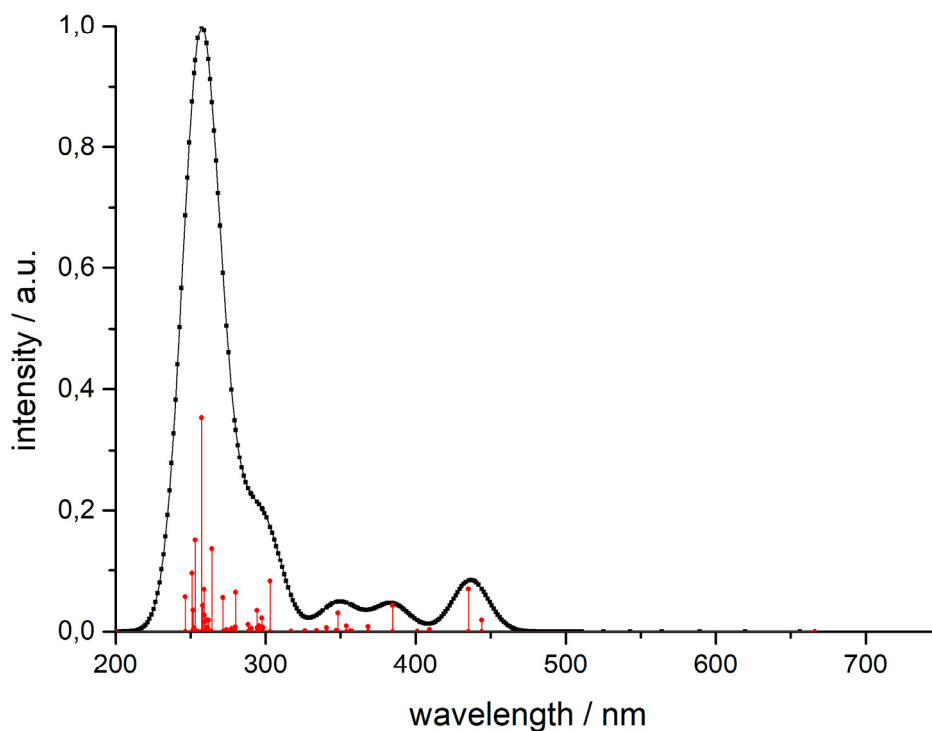


Figure S7. Calculated absorption spectrum of **1** (calculated with TD-DFT B3LYP/def2-TZVP, CPCM (thf)).

Table S6. Calculated states of the absorption spectrum of **1** via transition electric dipole moments (TD-DFT: B3LYP/def2-TZVP, RIJCOSX, CPCM (thf)).

State	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	f_{osc}	T^2 (a.u. ²)	T_x (a.u.)	T_y (a.u.)	T_z (a.u.)
1	22520.5	444.0	0.021463756	0.31376	-0.09637	-0.50962	0.21157
2	22977.5	435.2	0.081290261	1.16469	0.25381	0.99941	0.31852
3	24426.3	409.4	0.003600337	0.04852	0.21718	-0.03423	-0.01356
4	24920.1	401.3	0.000748358	0.00989	-0.08795	0.04255	0.01846
5	25999.2	384.6	0.049679517	0.62906	-0.17895	-0.74072	-0.21994
6	27148.2	368.3	0.009621195	0.11667	0.07595	0.22028	0.24976
7	28245.8	354.0	0.011001089	0.12822	0.34877	-0.07516	-0.03049
8	28707.1	348.3	0.035344573	0.40533	0.61814	-0.14118	-0.05750
9	29937.6	334.0	0.001598736	0.01758	0.03127	0.10671	0.07223
10	28048.0	356.5	0.001168578	0.01372	-0.11693	-0.00424	0.00499
11	27964.5	357.6	0.000652178	0.00768	0.02289	-0.08088	-0.02473
12	30600.7	326.8	0.000565748	0.00609	0.02657	0.06870	-0.02570
13	30650.0	326.3	0.001273871	0.01368	-0.11319	0.02793	0.00952
14	31556.1	316.9	0.000220871	0.00230	-0.04135	0.02192	0.01066
15	28823.0	346.9	0.001564054	0.01786	-0.03271	-0.12099	-0.04643
16	29364.0	340.6	0.007586449	0.08505	-0.07232	-0.26217	-0.10531
17	33613.2	297.5	0.026100159	0.25563	-0.49344	0.10173	0.04235
18	34439.2	290.4	0.006303647	0.06026	-0.23783	0.05550	0.02479

19	34686.5	288.3	0.013741678	0.13042	0.04838	0.35095	0.07011
20	33965.3	294.4	0.007642454	0.07408	-0.26599	-0.05733	-0.00602
21	33818.0	295.7	0.011356403	0.11055	0.01856	0.31912	0.09149
22	33559.4	298.0	0.008933228	0.08763	0.28979	-0.05576	-0.02335
23	33557.6	298.0	0.005486470	0.05382	0.08255	-0.20935	-0.05640
24	35701.4	280.1	0.074883345	0.69052	0.81588	-0.14302	-0.06632
25	33979.7	294.3	0.040488738	0.39227	-0.60587	0.14806	0.05722
26	32989.8	303.1	0.096404903	0.96205	-0.95342	0.21177	0.09046
27	35747.5	279.7	0.008782486	0.08088	0.06515	0.25613	0.10504
28	36817.6	271.6	0.064774537	0.57919	-0.74191	0.15753	0.06283
29	36059.8	277.3	0.005361414	0.04895	-0.03459	-0.10456	-0.19188
30	37837.3	264.3	0.159729042	1.38976	1.14275	-0.26665	-0.11301
31	38328.3	260.9	0.022094328	0.18977	-0.14818	-0.40231	-0.07720
32	38187.8	261.9	0.004903693	0.04227	0.19095	-0.07140	-0.02675
33	35797.9	279.3	0.004372049	0.04021	0.06594	0.10753	-0.15587
34	38606.7	259.0	0.080612708	0.68741	-0.81051	0.15540	0.07957
35	38618.0	258.9	0.017693129	0.15083	-0.28422	0.26464	-0.00401
36	38140.4	262.2	0.021501607	0.18559	0.39034	-0.18045	-0.02578
37	38865.7	257.3	0.413264034	3.50056	-1.82948	0.35225	0.17167
38	38748.4	258.1	0.049593615	0.42135	-0.13401	-0.61348	-0.16443
39	38008.6	263.1	0.000572069	0.00495	-0.06644	0.02159	0.00862
40	38569.3	259.3	0.031584344	0.26959	0.12594	0.50370	0.00388
41	36506.3	273.9	0.003657240	0.03298	0.13713	-0.10887	-0.04820
42	39733.6	251.7	0.041236866	0.34167	0.17930	0.51220	0.21720
43	39514.2	253.1	0.177268395	1.47691	-0.25398	-1.18414	0.10112
44	39636.4	252.3	0.007621371	0.06330	0.12707	0.20442	0.07325
45	39697.2	251.9	0.003908774	0.03242	-0.06960	0.13415	0.09786
46	39243.9	254.8	0.000620941	0.00521	-0.01275	-0.04489	0.05506
47	38372.1	260.6	0.007769103	0.06665	0.00456	0.25442	-0.04365
48	34494.1	289.9	0.003632616	0.03467	0.00730	-0.18519	0.01788
49	40575.4	246.5	0.066556408	0.54001	0.72193	-0.11847	-0.06924
50	39860.7	250.9	0.111607597	0.92177	-0.92818	0.22837	0.09004

Table S7. Orbital contribution to the first 10 excited states (singlets; HOMO = 191; LUMO = 192) in 1.

State	The weight of the individual excitations (printed if larger than 10^{-02})
State 1	190a -> 192a : 0.010703 (c= 0.10345527) 191a -> 192a : 0.956871 (c= 0.97819758)
State 2	190a -> 192a : 0.950483 (c= 0.97492713) 191a -> 192a : 0.010905 (c= -0.10442616) 191a -> 193a : 0.011527 (c= -0.10736397)
State 3	190a -> 194a : 0.027868 (c= -0.16693576) 191a -> 194a : 0.958181 (c= -0.97886696)
State 4	190a -> 194a : 0.953767 (c= -0.97660975) 191a -> 194a : 0.028324 (c= 0.16829848)
State 5	190a -> 192a : 0.012805 (c= 0.11315775) 190a -> 195a : 0.010193 (c= -0.10095912)

	191a -> 193a : 0.941346 (c= 0.97023001)
State 6	190a -> 193a : 0.926029 (c= -0.96230390) 191a -> 195a : 0.021208 (c= 0.14563006)
State 7	186a -> 194a : 0.010592 (c= 0.10291972) 188a -> 192a : 0.036733 (c= 0.19165956) 189a -> 192a : 0.811913 (c= 0.90106225) 190a -> 197a : 0.014698 (c= 0.12123417) 191a -> 196a : 0.052220 (c= 0.22851728) 191a -> 197a : 0.022569 (c= -0.15022995)
State 8	188a -> 192a : 0.819504 (c= -0.90526472) 189a -> 192a : 0.028815 (c= 0.16975039) 190a -> 196a : 0.065553 (c= -0.25603390) 190a -> 197a : 0.016654 (c= -0.12905196) 191a -> 197a : 0.039952 (c= -0.19987908)
State 9	186a -> 192a : 0.062514 (c= -0.25002762) 187a -> 194a : 0.029783 (c= -0.17257682) 190a -> 193a : 0.027926 (c= -0.16710942) 190a -> 195a : 0.017246 (c= -0.13132380) 191a -> 195a : 0.823812 (c= -0.90764103)
State 10	186a -> 192a : 0.092633 (c= 0.30435660) 186a -> 194a : 0.192544 (c= 0.43879788) 187a -> 192a : 0.543614 (c= 0.73730195) 187a -> 194a : 0.038572 (c= 0.19639638) 187a -> 195a : 0.028456 (c= -0.16869026) 189a -> 192a : 0.012660 (c= -0.11251616) 191a -> 195a : 0.037067 (c= -0.19252733)

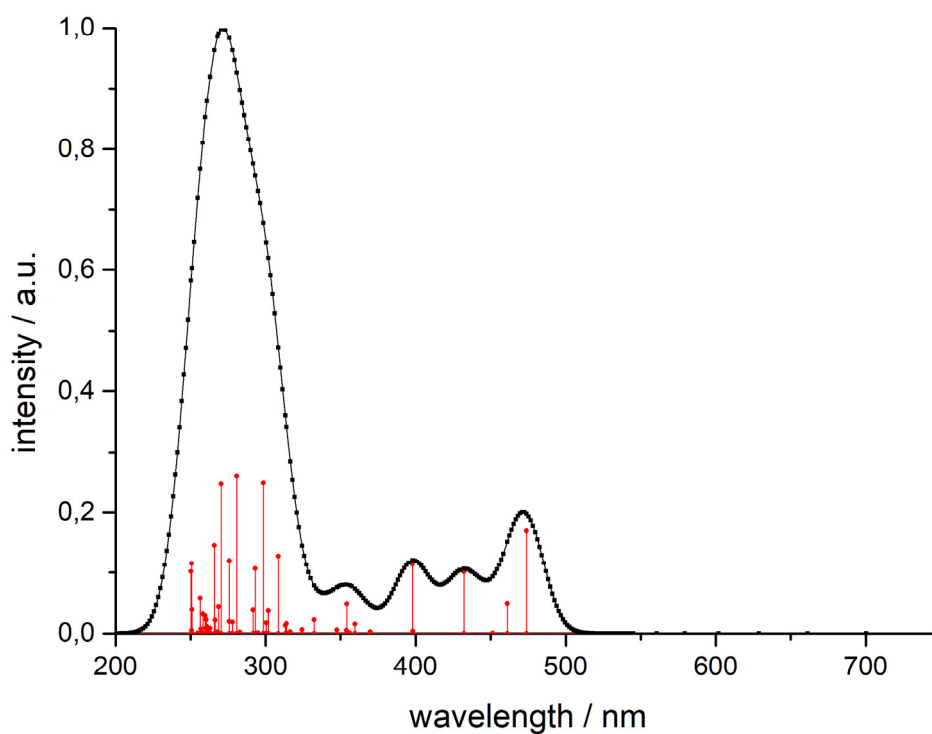


Figure S8. Calculated absorption spectrum of complex **7** (calculated with TD-DFT B3LYP/def2-TZVP, CPCM (thf)).

Table S8. Calculated states of the absorption spectrum of complex **7** via transition electric dipole moments (TD-DFT: B3LYP/def2-TZVP, RIJCOSX, CPCM (thf)).

State	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	f_{osc}	T^2 (a.u. ²)	T_x (a.u.)	T_y (a.u.)	T_z (a.u.)
1	21100.2	473.9	0.125229874	1.95387	-0.87524	-1.03072	0.35416
2	21687.1	461.1	0.036046633	0.54719	0.46305	0.54495	-0.18924
3	22161.1	451.2	0.000131382	0.00195	-0.02475	0.00238	-0.03651
4	23133.9	432.3	0.074344664	1.05798	0.16693	-0.46353	-0.90291
5	25123.8	398.0	0.084242364	1.10388	-0.66132	-0.76994	0.27153
6	25111.9	398.2	0.002709402	0.03552	-0.11882	-0.13683	0.05175
7	27051.3	369.7	0.002116646	0.02576	0.00496	-0.05451	-0.15088
8	28092.1	356.0	0.000913813	0.01071	0.06364	0.07723	-0.02635
9	27804.9	359.6	0.011620377	0.13759	-0.01838	0.13891	0.34344
10	28236.2	354.2	0.035756346	0.41689	-0.02499	0.22969	0.60292
11	30093.1	332.3	0.016574106	0.18132	-0.00264	-0.14385	-0.40077
12	28253.1	353.9	0.003566984	0.04156	0.12901	0.14450	-0.06357
13	28775.7	347.5	0.004210318	0.04817	0.13772	0.15970	-0.06080
14	30836.2	324.3	0.004483385	0.04787	0.00575	-0.07714	-0.20465
15	31932.3	313.2	0.009669206	0.09969	0.19838	0.23054	-0.08474
16	31599.8	316.5	0.002068387	0.02155	0.09089	-0.05991	0.09848
17	32408.2	308.6	0.093797739	0.95282	-0.12827	0.38871	0.88616
18	31852.5	313.9	0.012173697	0.12582	-0.21138	-0.28188	0.04103

19	33276.5	300.5	0.012892679	0.12755	0.18072	-0.23136	-0.20337
20	33490.0	298.6	0.183338516	1.80225	0.02830	0.43308	1.27039
21	33117.8	302.0	0.027721549	0.27557	0.32910	0.37887	-0.15402
22	33893.6	295.0	0.000811485	0.00788	-0.01641	0.03334	0.08063
23	34284.5	291.7	0.028356920	0.27229	0.11689	-0.21356	-0.46154
24	34114.4	293.1	0.078245351	0.75509	0.53999	0.65069	-0.20024
25	35351.1	282.9	0.001766800	0.01645	-0.01201	0.05531	0.11511
26	35993.2	277.8	0.013832874	0.12652	-0.02900	-0.08622	-0.34387
27	36270.9	275.7	0.014469548	0.13133	-0.22483	-0.27107	0.08548
28	35609.6	280.8	0.191508617	1.77050	-0.83259	-0.98192	0.33633
29	36248.1	275.9	0.088282608	0.80180	0.04398	-0.31991	-0.83518
30	36991.7	270.3	0.182061472	1.62028	-0.00803	0.42704	1.19910
31	37210.2	268.7	0.032301035	0.28578	0.03471	-0.18459	-0.50050
32	37552.3	266.3	0.016326520	0.14313	-0.23314	-0.28210	0.09589
33	37627.2	265.8	0.107316531	0.93895	-0.60456	-0.71446	0.25100
34	37321.3	267.9	0.002251094	0.01986	-0.08789	-0.04710	-0.09957
35	38035.5	262.9	0.000469599	0.00406	-0.03771	-0.05034	0.01044
36	38407.4	260.4	0.016902241	0.14488	-0.05219	0.15772	0.34246
37	38320.7	261.0	0.002667000	0.02291	-0.09318	-0.10534	0.05596
38	38026.2	263.0	0.006471820	0.05603	0.02565	0.02618	0.23385
39	38450.8	260.1	0.006378825	0.05461	-0.14511	-0.17820	0.04245
40	38489.2	259.8	0.021388019	0.18294	-0.26588	-0.31763	0.10657
41	38724.2	258.2	0.023493508	0.19973	0.28495	0.31570	-0.13736
42	38993.1	256.5	0.042733438	0.36079	-0.10872	0.30322	0.50698
43	38318.0	261.0	0.008467366	0.07275	-0.17146	0.05370	-0.20116
44	38746.9	258.1	0.000273104	0.00232	-0.01165	0.04283	0.01871
45	38931.7	256.9	0.005485039	0.04638	0.11894	-0.12994	-0.12390
46	39248.8	254.8	0.000352130	0.00295	0.02809	0.04377	-0.01577
47	39882.6	250.7	0.003715958	0.03067	0.10629	-0.09128	0.10509
48	39899.8	250.6	0.084752270	0.69929	0.10452	-0.09360	-0.82438
49	39944.7	250.3	0.074822219	0.61666	-0.42321	-0.62699	-0.21081
50	39846.3	251.0	0.028721602	0.23730	0.20003	0.02926	-0.44321

Table S9. Orbital contribution to the first 10 excited states (singlets; HOMO = 273; LUMO = 274) in complex **7**.

State	The weight of the individual excitations (printed if larger than 10 ⁻⁰²)
State 1	272a -> 274a : 0.716466 (c= 0.84644305) 273a -> 274a : 0.265014 (c= 0.51479541)
State 2	272a -> 274a : 0.261694 (c= -0.51156068) 273a -> 274a : 0.707008 (c= 0.84083757)
State 3	272a -> 275a : 0.948735 (c= 0.97403051) 273a -> 275a : 0.032684 (c= 0.18078813)
State 4	272a -> 275a : 0.029276 (c= 0.17110196) 273a -> 275a : 0.934200 (c= -0.96654003)
State 5	273a -> 276a : 0.952436 (c= -0.97592829)
State 6	272a -> 276a : 0.957613 (c= 0.97857691)

State 7	266a -> 275a : 0.067519 (c= 0.25984482) 268a -> 274a : 0.064257 (c= -0.25348928) 269a -> 274a : 0.462138 (c= -0.67980753) 270a -> 274a : 0.062745 (c= 0.25049006) 271a -> 274a : 0.316034 (c= -0.56216881)
State 8	266a -> 274a : 0.149798 (c= 0.38703699) 266a -> 278a : 0.010517 (c= 0.10255383) 268a -> 275a : 0.067171 (c= -0.25917367) 269a -> 275a : 0.452935 (c= -0.67300434) 270a -> 275a : 0.057871 (c= 0.24056316) 271a -> 275a : 0.246196 (c= -0.49618114)
State 9	269a -> 274a : 0.282615 (c= 0.53161531) 270a -> 274a : 0.026776 (c= -0.16363382) 271a -> 274a : 0.534493 (c= -0.73109038) 272a -> 277a : 0.015638 (c= -0.12505016) 273a -> 277a : 0.091594 (c= -0.30264433)
State 10	267a -> 274a : 0.018424 (c= 0.13573374) 269a -> 274a : 0.095908 (c= -0.30969050) 270a -> 274a : 0.774440 (c= -0.88002255) 272a -> 277a : 0.053363 (c= -0.23100537) 272a -> 279a : 0.014952 (c= -0.12227734) 273a -> 279a : 0.011683 (c= 0.10808831)

6. NMR Spectra

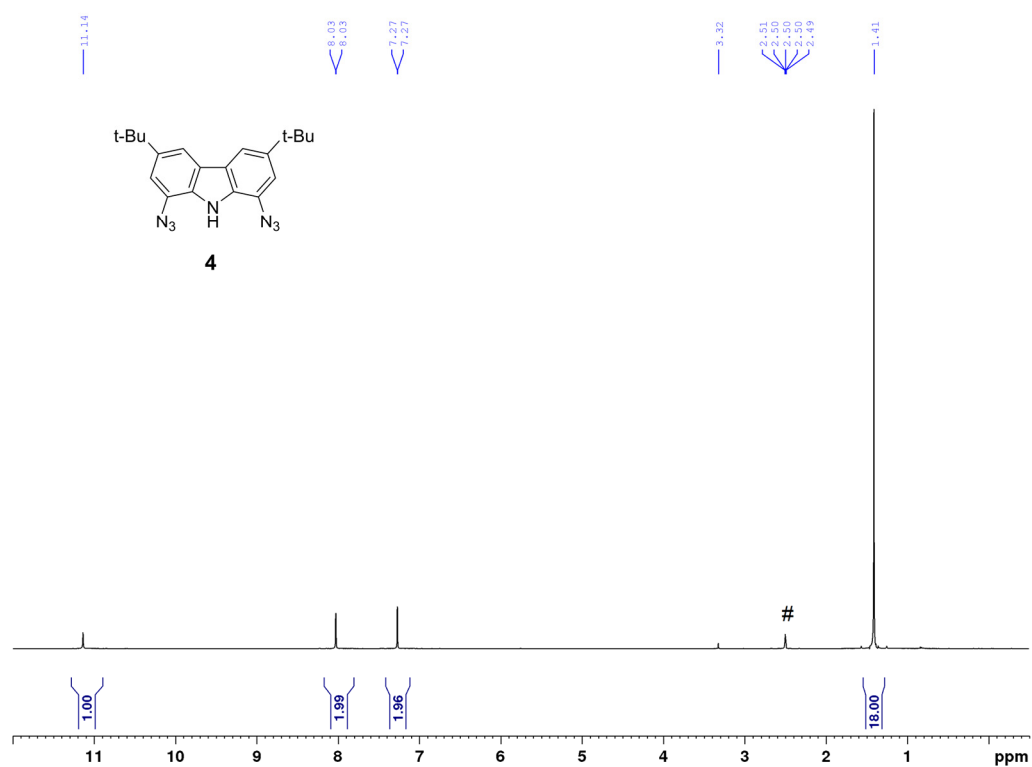


Figure S9. ¹H NMR (DMSO-d₆ (#), 400 MHz) spectrum of **4**.

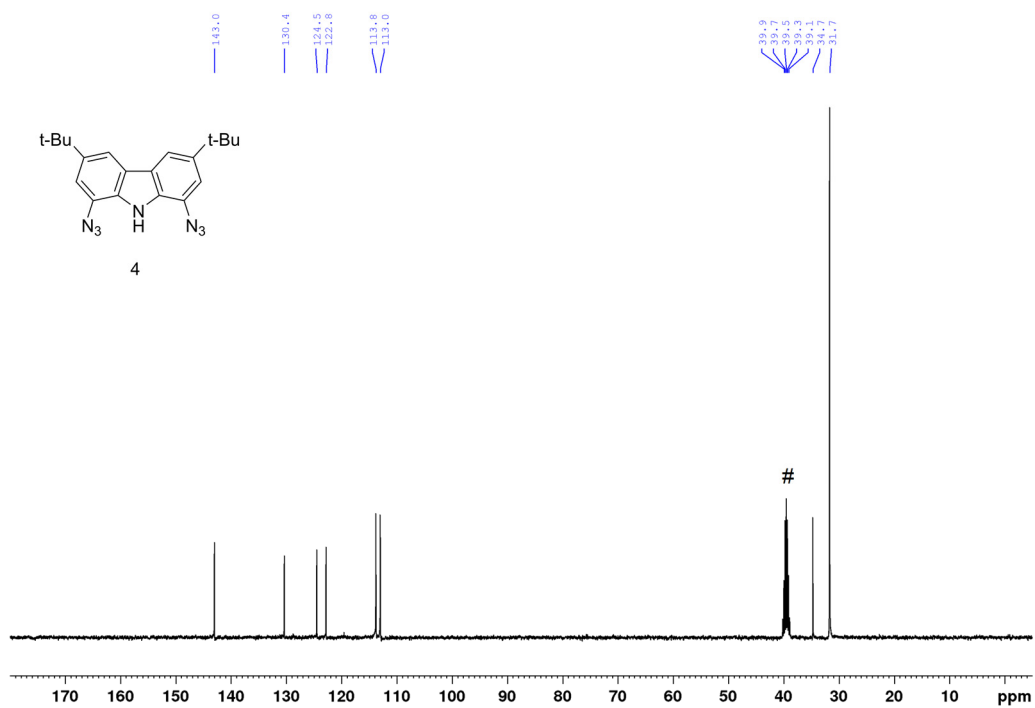


Figure S10. ¹³C NMR (DMSO-d₆ (#), 100 MHz) spectrum of **4**.

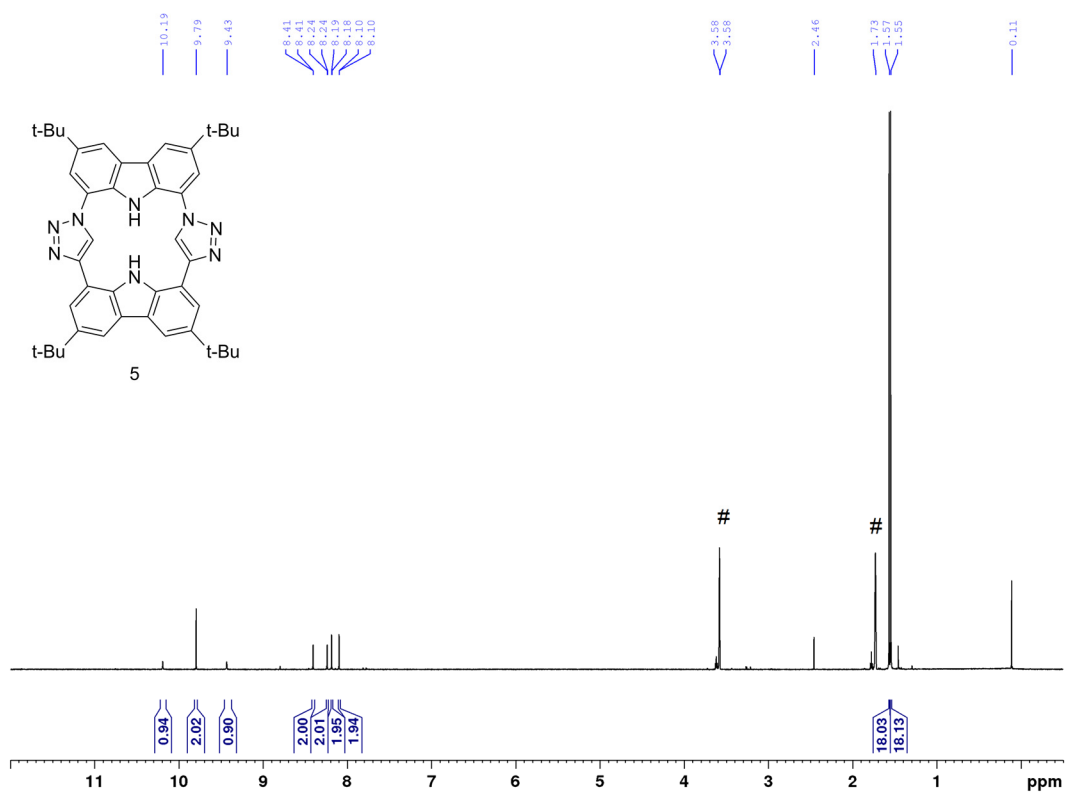


Figure S11. ¹H NMR (THF-d₈ (#), 500 MHz) spectrum of 5.

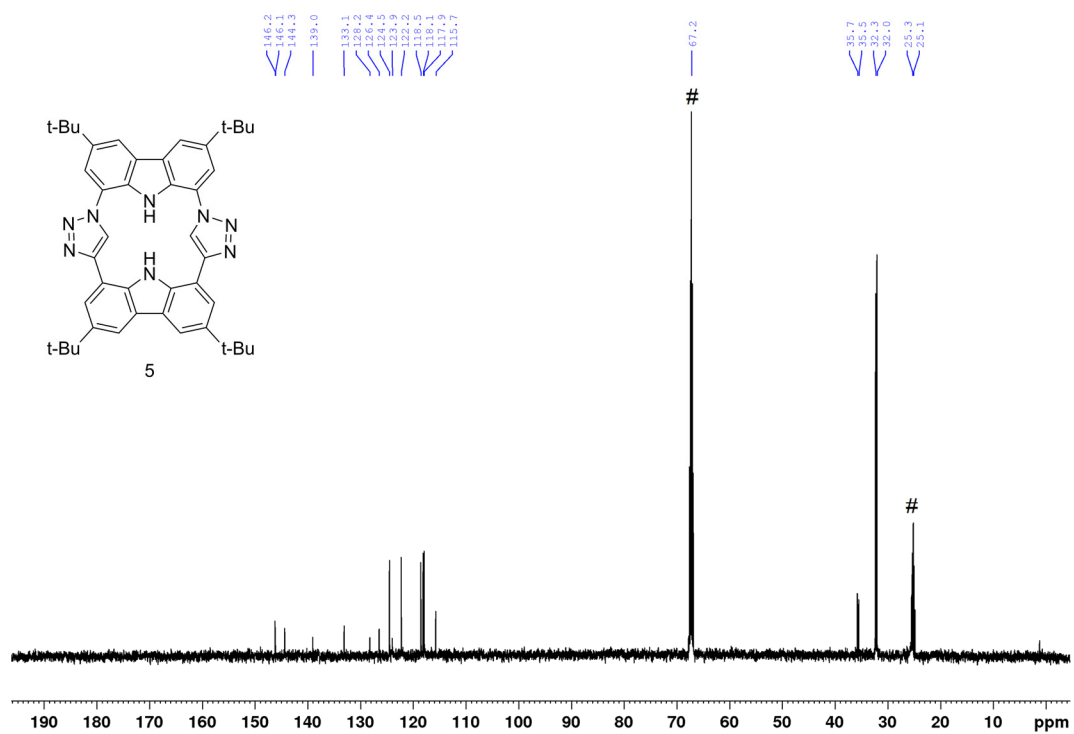


Figure S12. ¹³C NMR (THF-d₈ (#), 125 MHz) spectrum of 5.

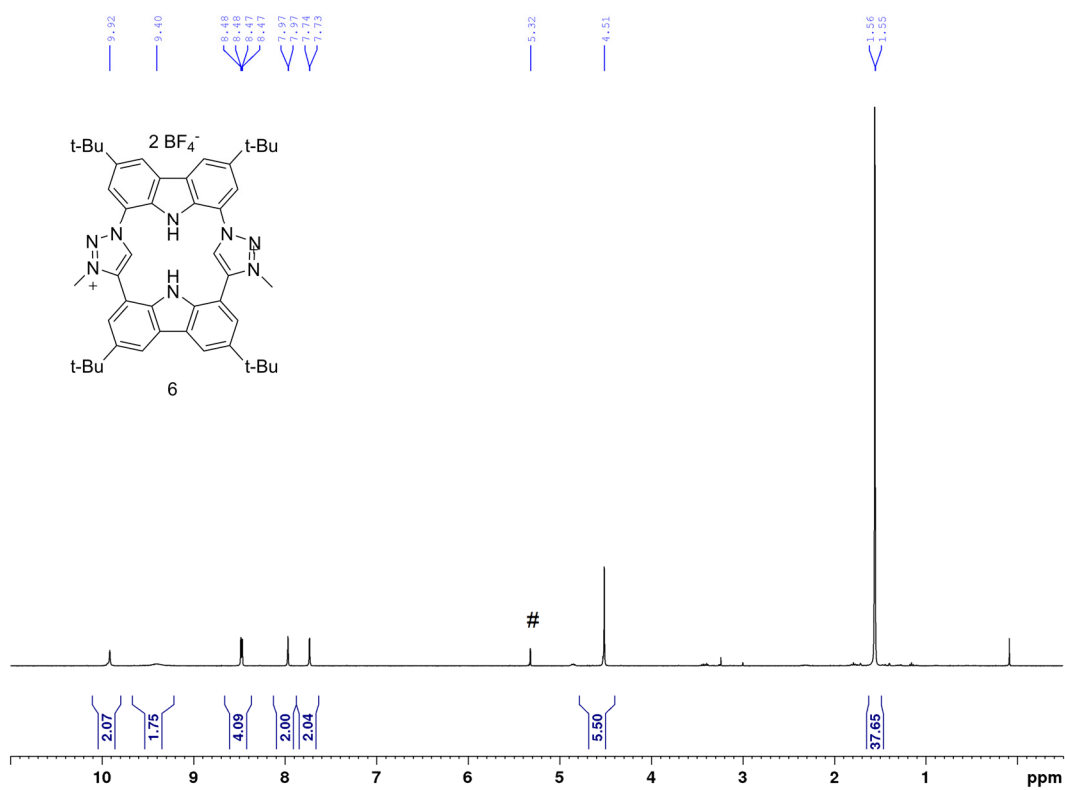


Figure S13. ¹H NMR (CD₂Cl₂ (#), 400 MHz) spectrum of 6.

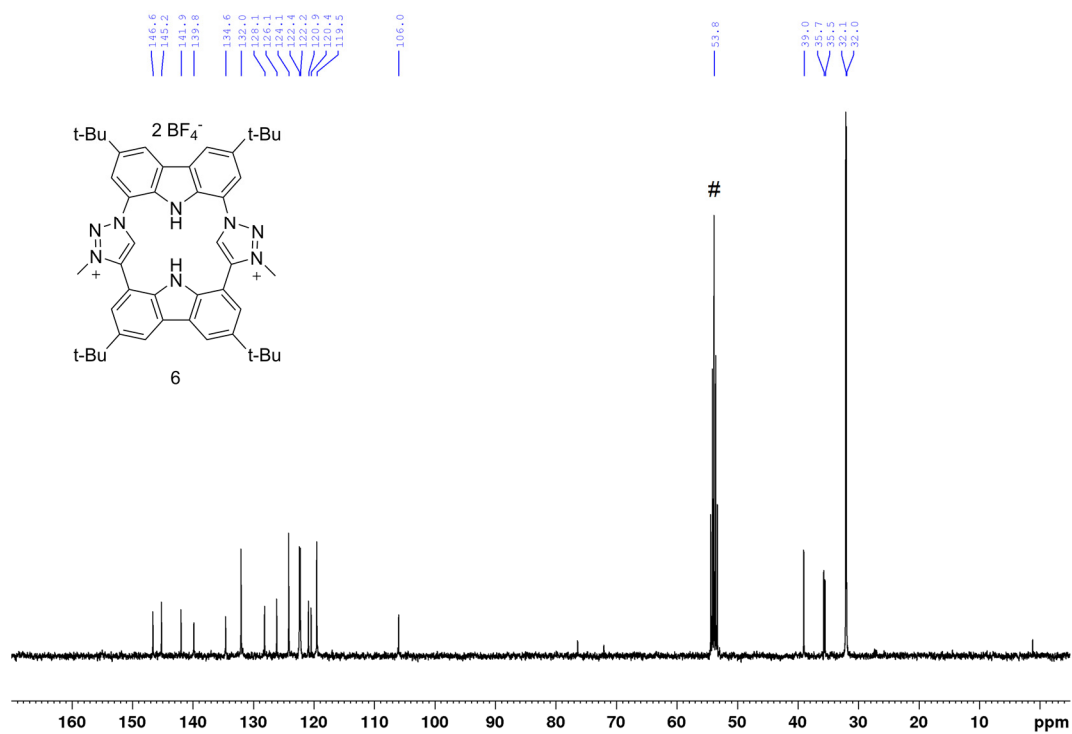


Figure S14. ¹³C NMR (CD₂Cl₂ (#), 100 MHz) spectrum of 6.

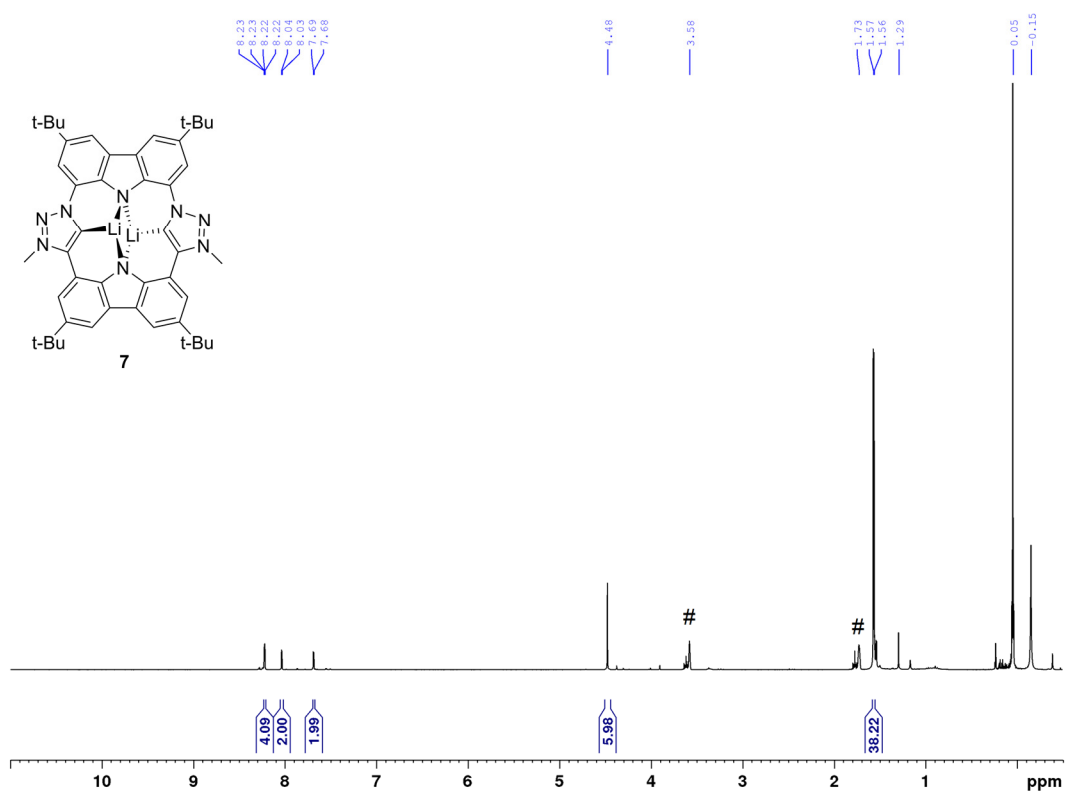


Figure S15. ^1H NMR (THF- d_8 (#), 400 MHz) spectrum of **7**.

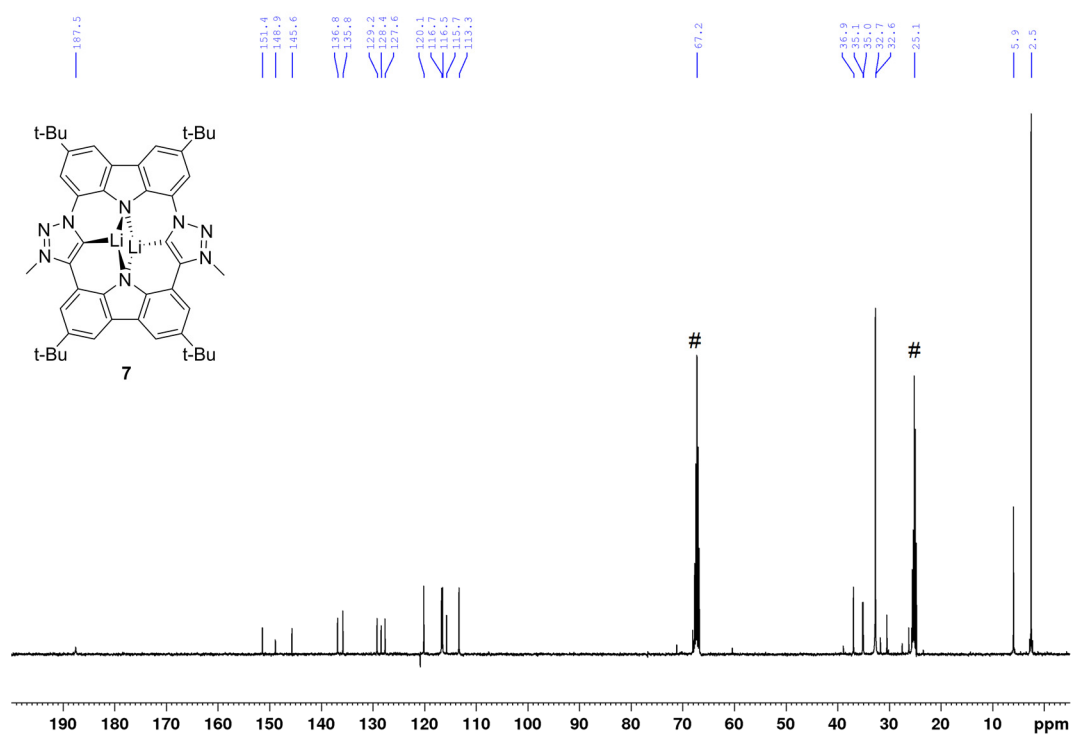


Figure S16. ^{13}C NMR (THF- d_8 (#), 100 MHz) spectrum of **7** at 26 °C.

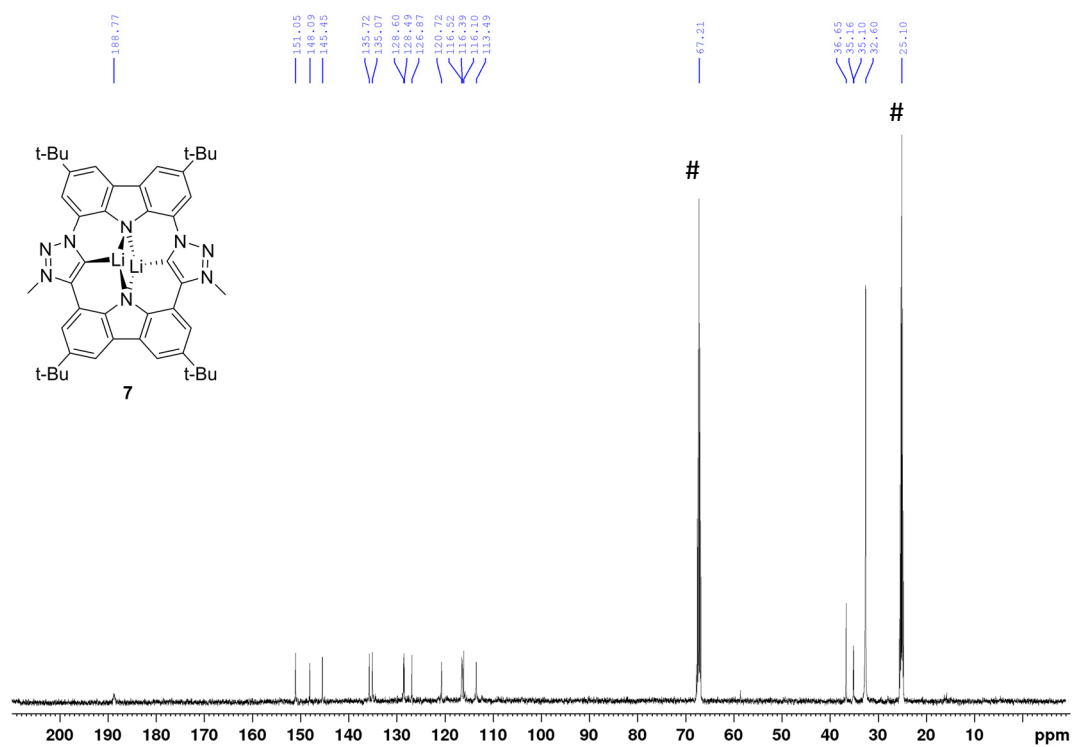


Figure S17. ^{13}C NMR (THF- d_8 (#), 125 MHz) spectrum of complex 7 at -80°C .

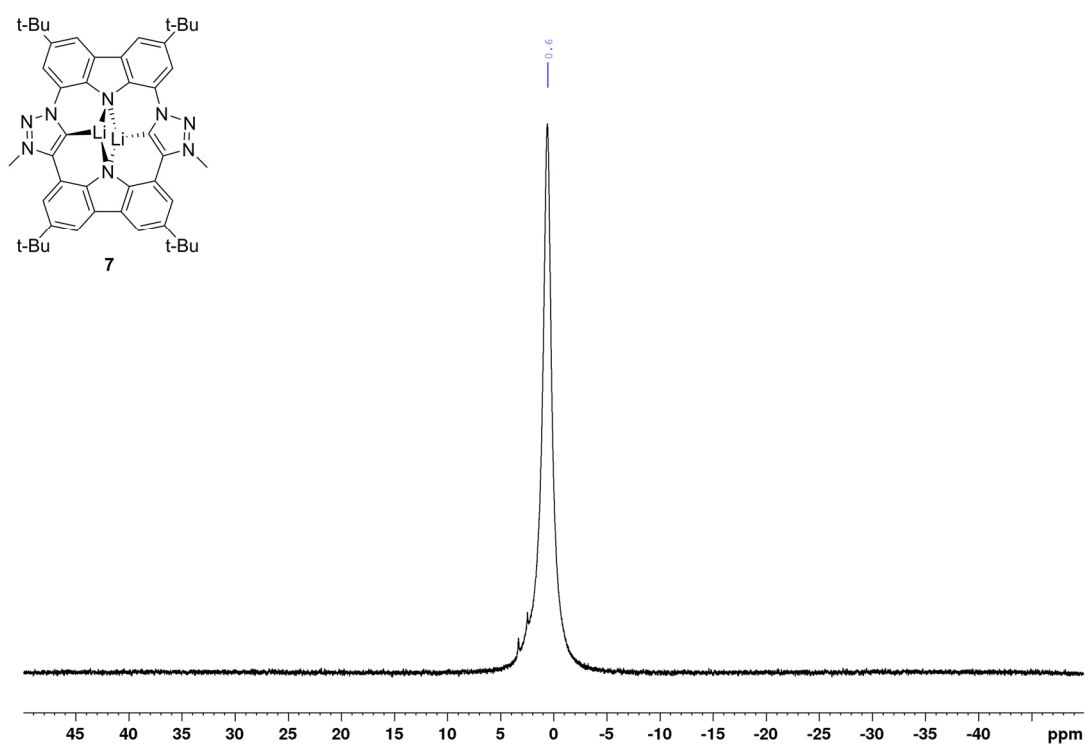


Figure S18. ^7Li NMR (THF- d_8 , 117 MHz) spectrum of 7 at 26°C .

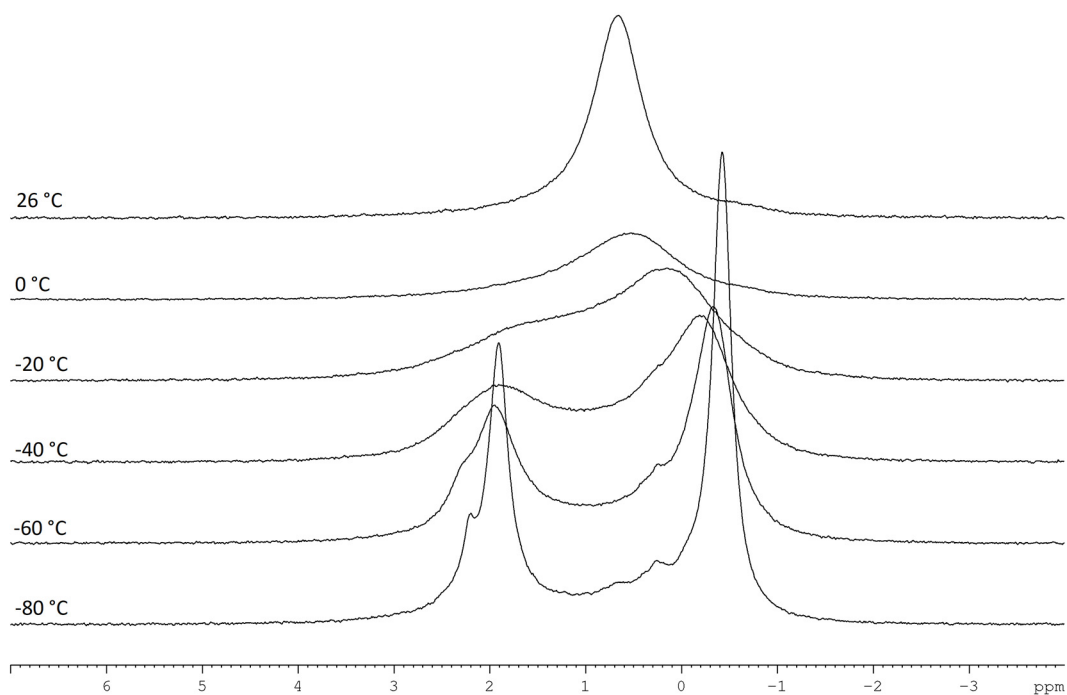


Figure S19. ^7Li NMR (THF- d_8 , 117 MHz) spectra of complex **7** at various temperatures. Peak at 1.90 ppm for the lithium complex **7** and at -0.43 ppm for LiBF_4 .

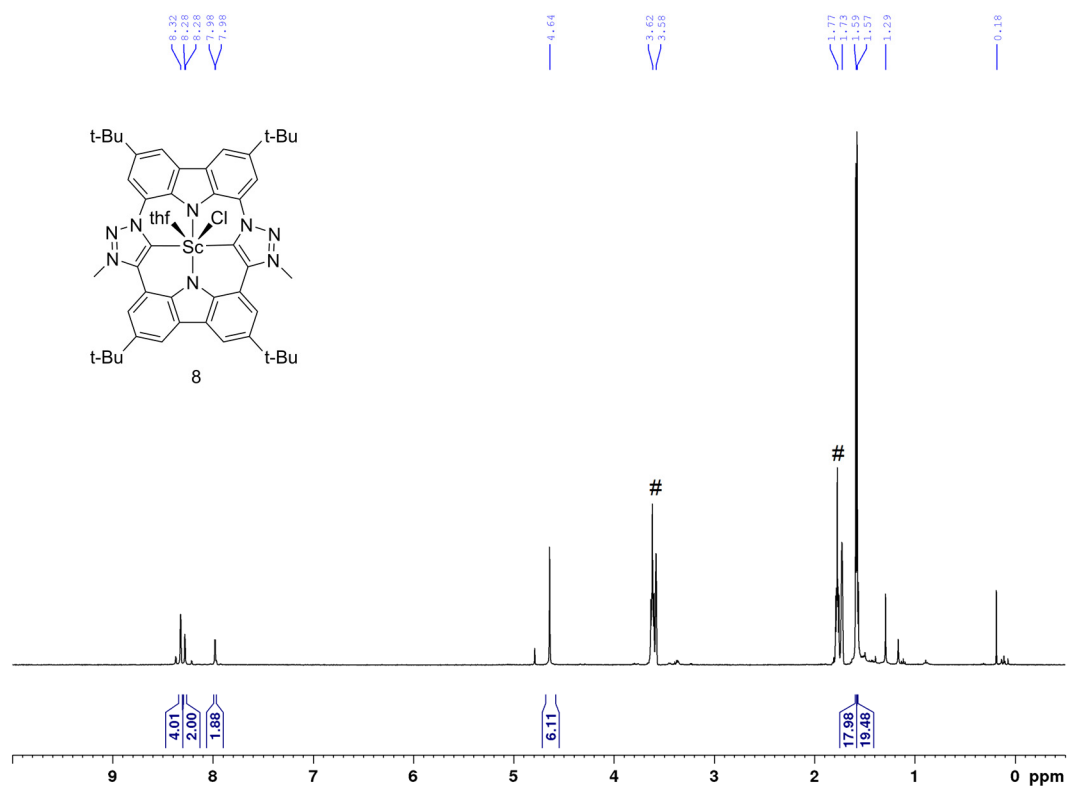


Figure S20. ^1H NMR (THF- d_8 (#), 400 MHz) spectrum of complex **8**.

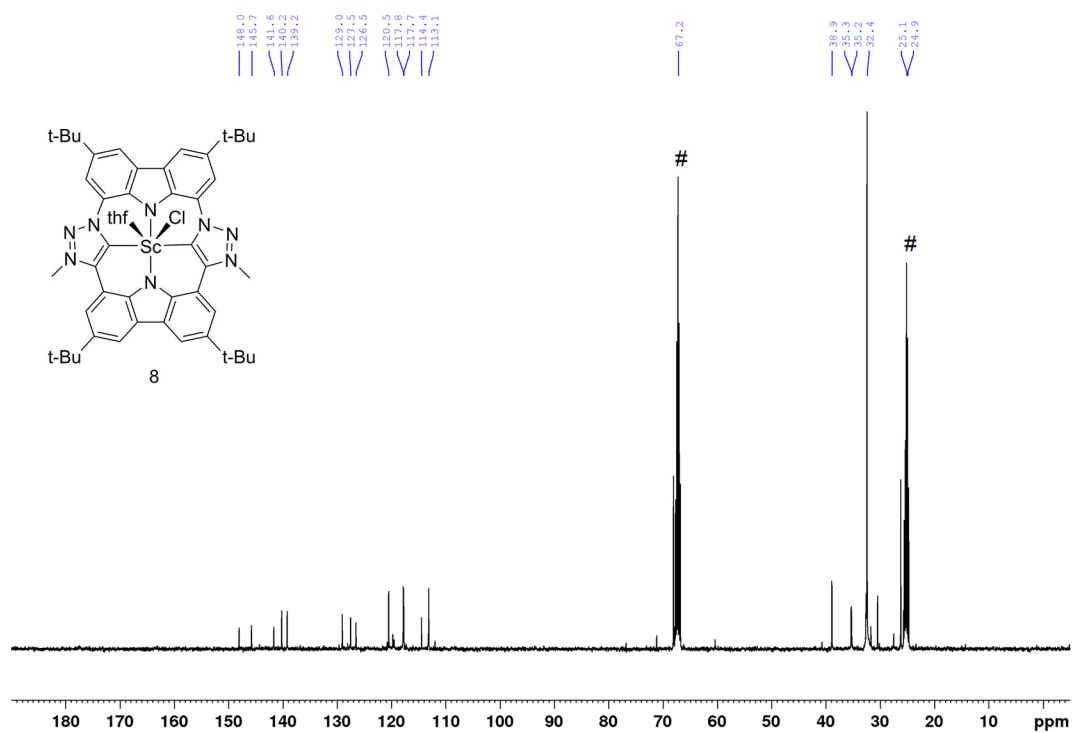


Figure S21. ¹³C NMR (THF-d₈ (#), 100 MHz) spectrum of complex 8.

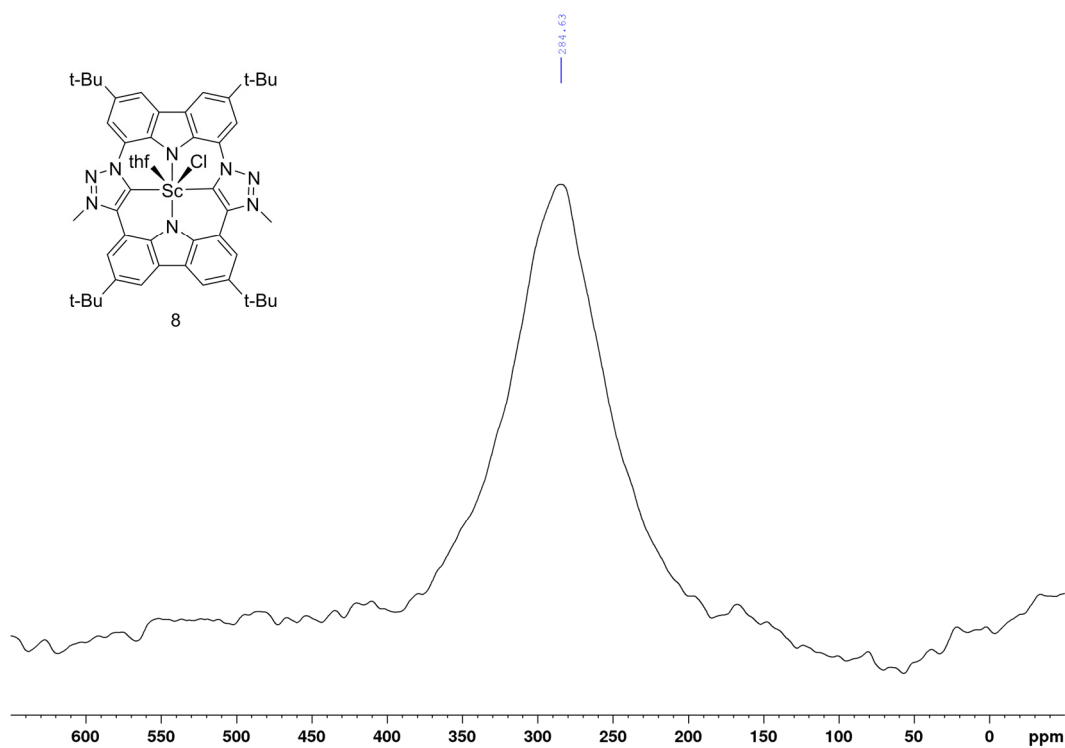


Figure S22. ⁴⁵Sc NMR (THF-d₈, 121 MHz) spectrum of complex 8.

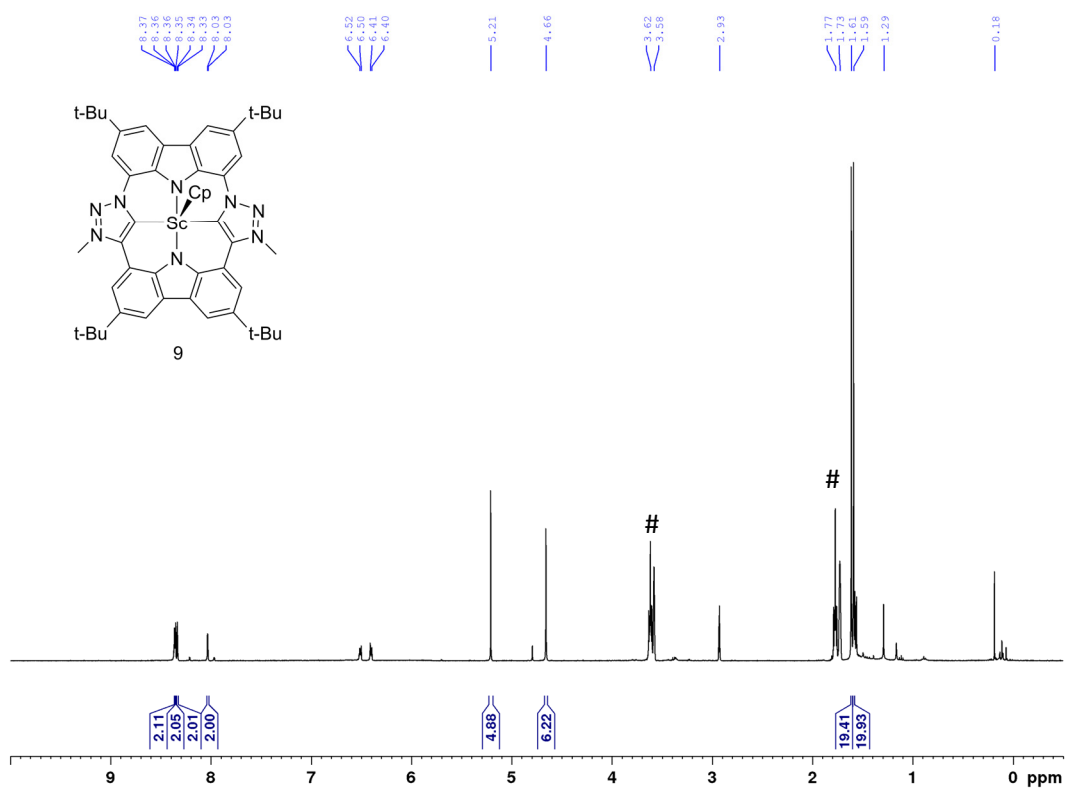


Figure S23. ^1H NMR (THF-d_8 (#), 400 MHz) spectrum of complex 9.

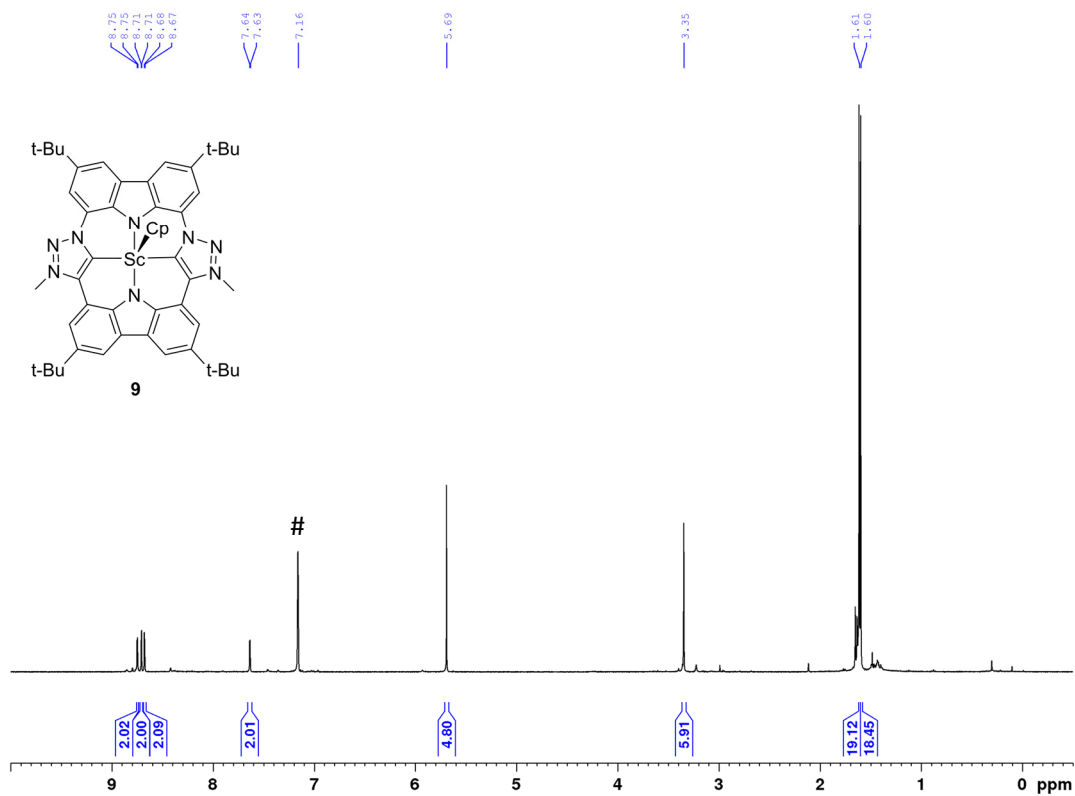


Figure S24. ^1H NMR (C_6D_6 (#), 400 MHz) spectrum of complex 9.

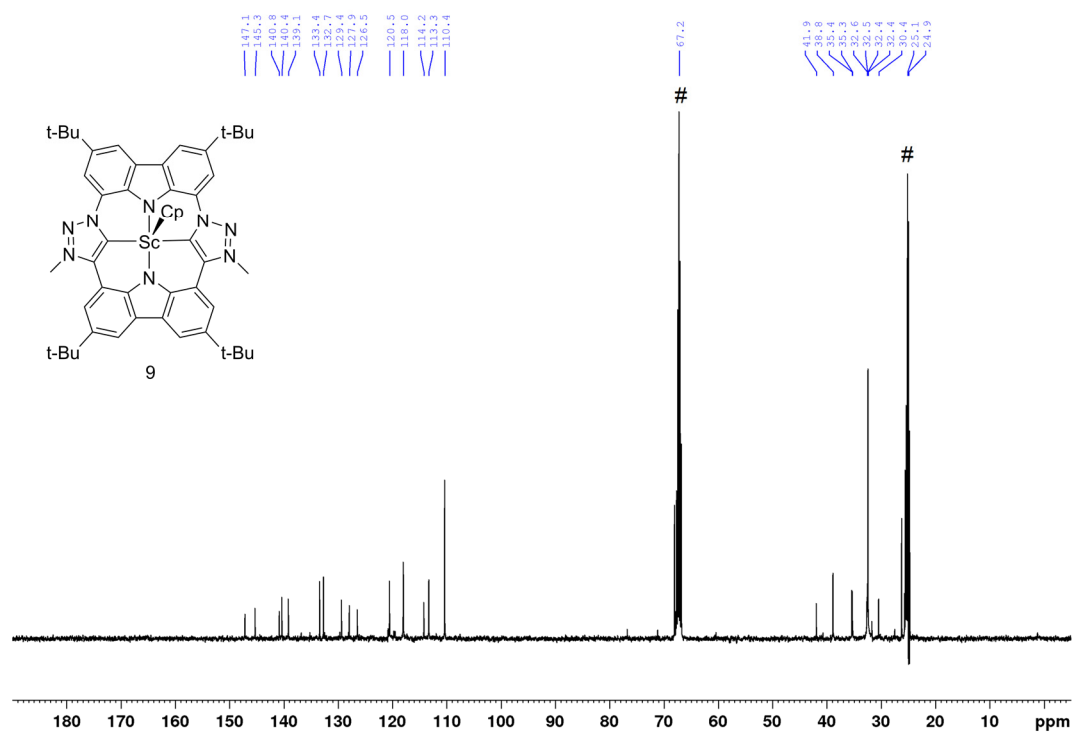


Figure S25. ¹³C NMR (THF-d₈ (#), 100 MHz) spectrum of complex 9.

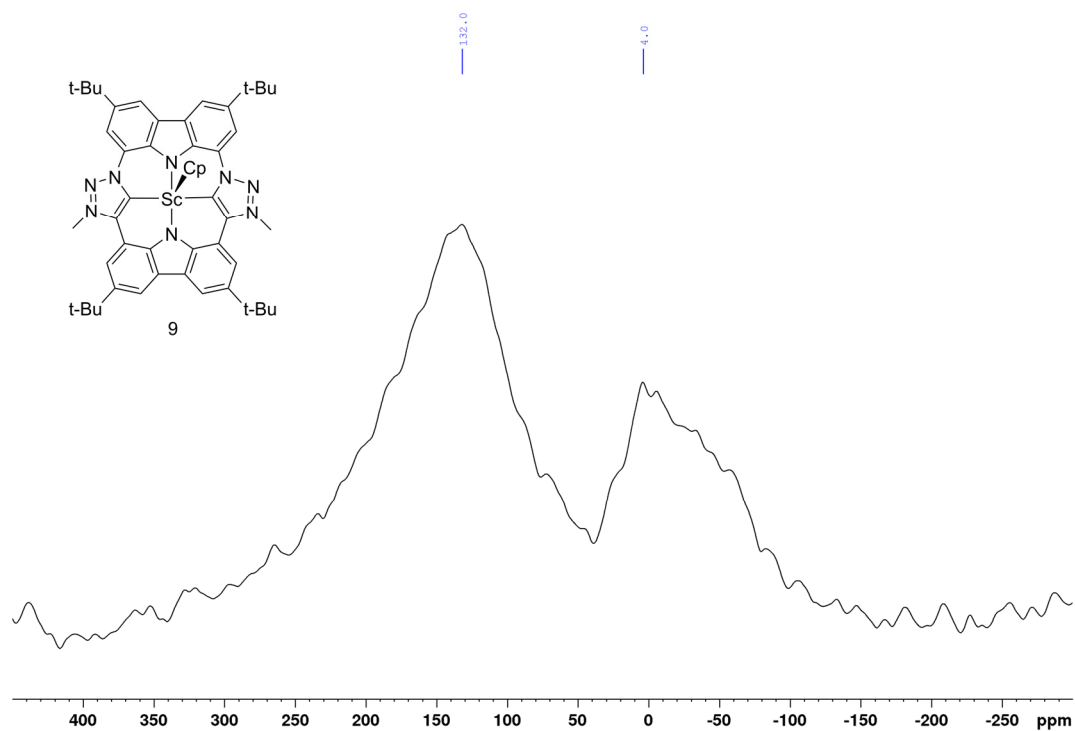


Figure S26. ⁴⁵Sc NMR (THF-d₈, 121 MHz) spectrum of complex 9.

7. DFT Calculations

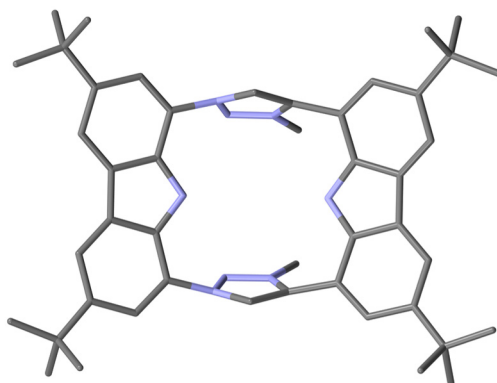


Figure S27. Geometry optimized structure of the “free” ligand **1** (DFT-D3BJ, BP86/def2-TZV).

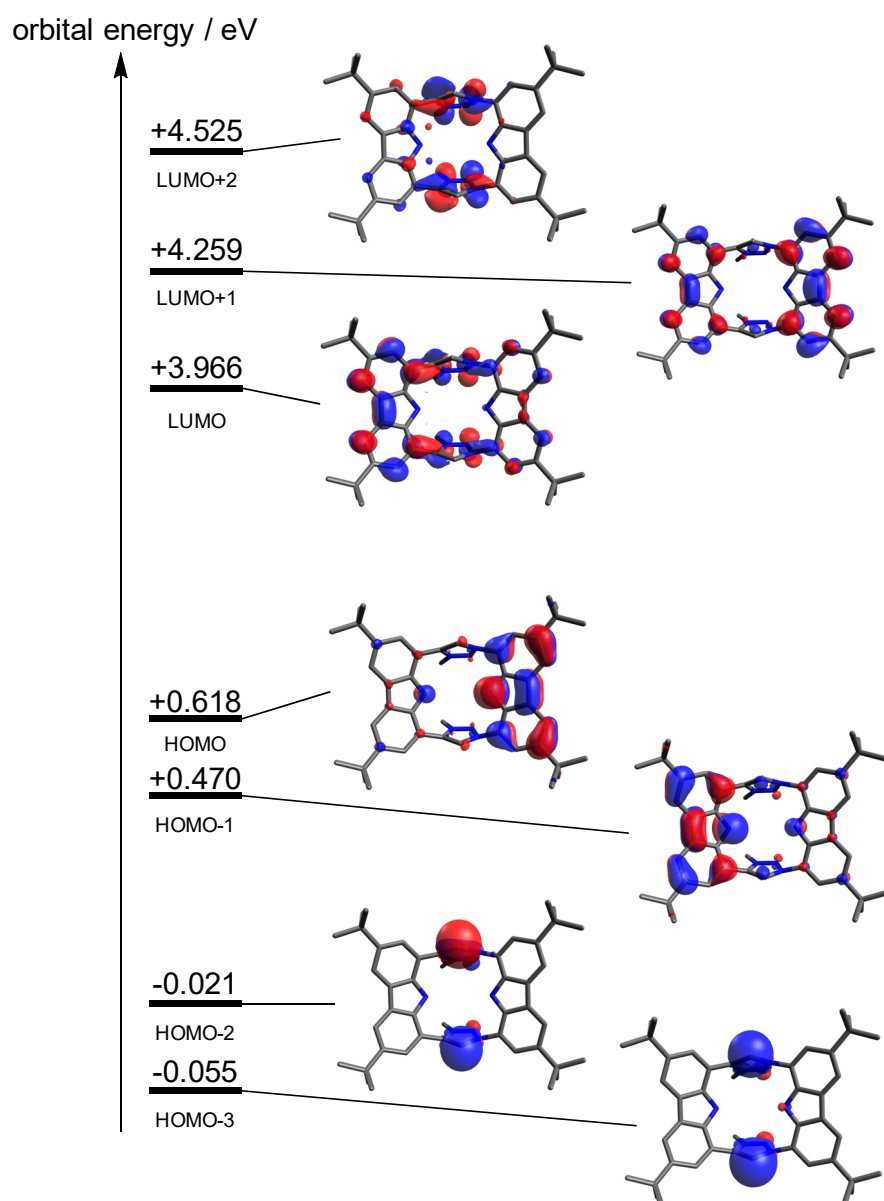


Figure S28. Schematic representation of the orbital energies of **1** at an iso value of 0.03 (DFT-D3BJ, BP86/def2-TZVP).

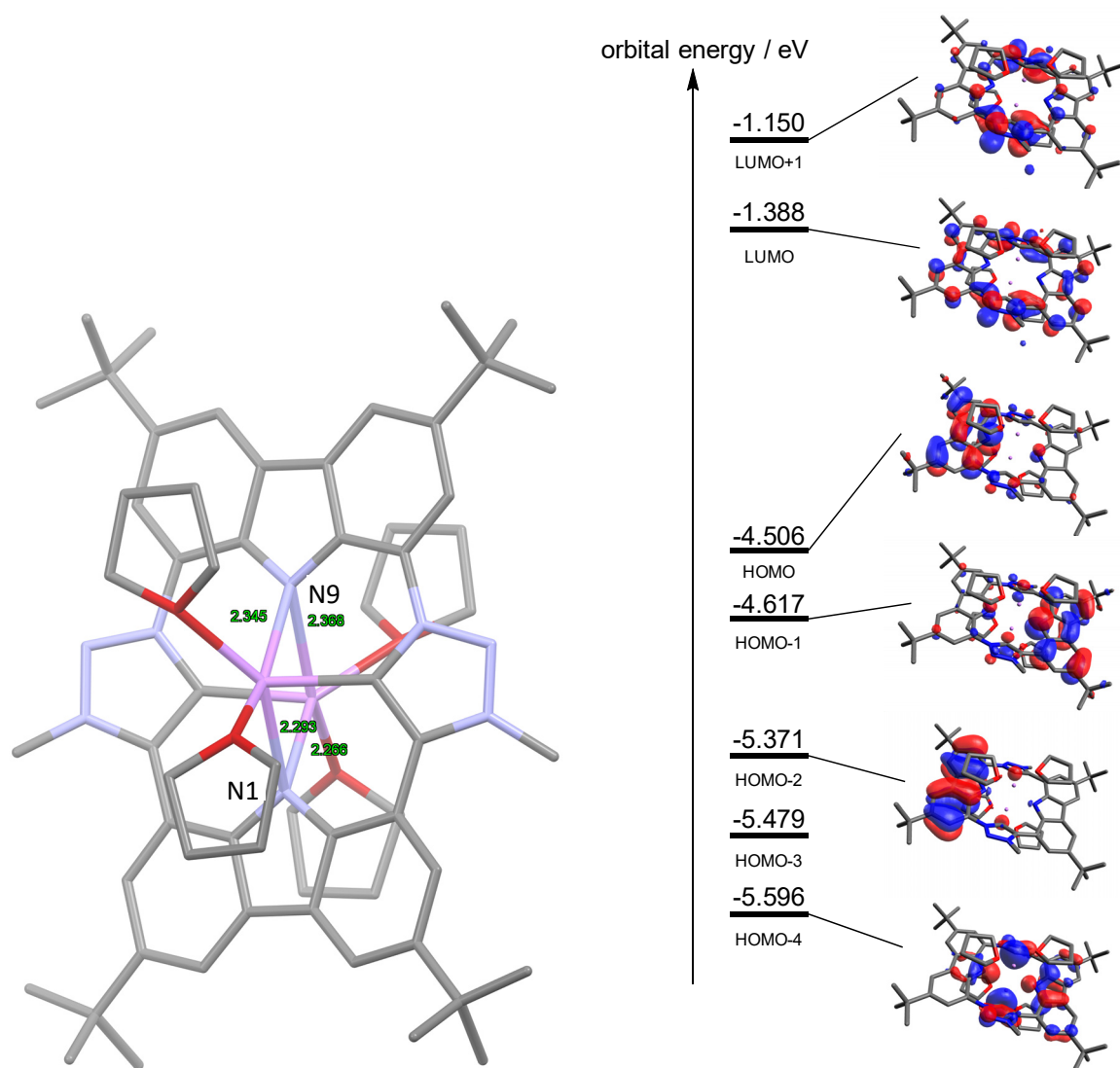


Figure S29. Left: Geometry optimized structure of complex **7** (DFT-D3BJ, BP86/def2-TZVP, CPCM (THF)) showing η^3 -coordination of the CTP ligand to each Li^+ as well as two THF molecules to each Li^+ . The Li-N bond lengths (green, in Å) are slightly shorter to N19 than to N9. Right: Schematic representation of the orbital energies at an iso value of 0.03.

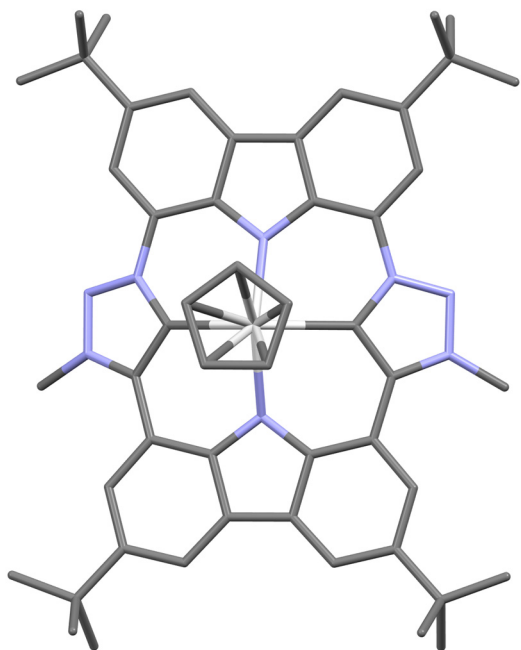


Figure S30. Geometry optimized structure of complex **9** (DFT-D3BJ, BP86/def2-TZV).

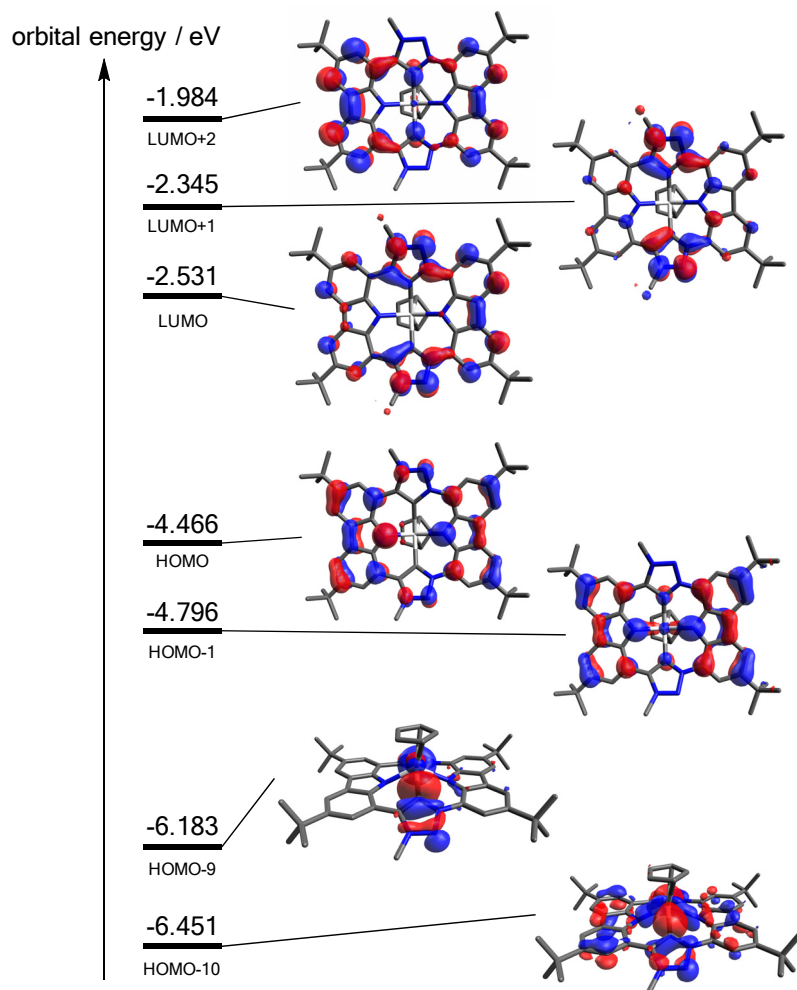


Figure S31. Schematic representation of the orbital energies of **9** at an iso value of 0.03 (DFT-D3BJ, BP86/def2-TZVP).

Oxidation to the formally $18 e^- \pi$ -system

The oxidation of ligand **1** and its precursor **6** to an $18 e^- \pi$ macrocycle was investigated theoretically. The geometry optimization of the oxidized ligand **1_{ox}** did not lead to a minimum structure. However, the triazolium system **6_{ox}-2H⁺**, which is similar to the oxidized pyrrole-carbazole porphyrinoid synthesized by Müllen and coworkers,^[12] did converge to the structures **6_{ox}-2H⁺-(S)** (singlet) and **6_{ox}-2H⁺-(T)** (triplet) (Figure S33). The triplet state is lower in energy by 1.7 kcal/mol.

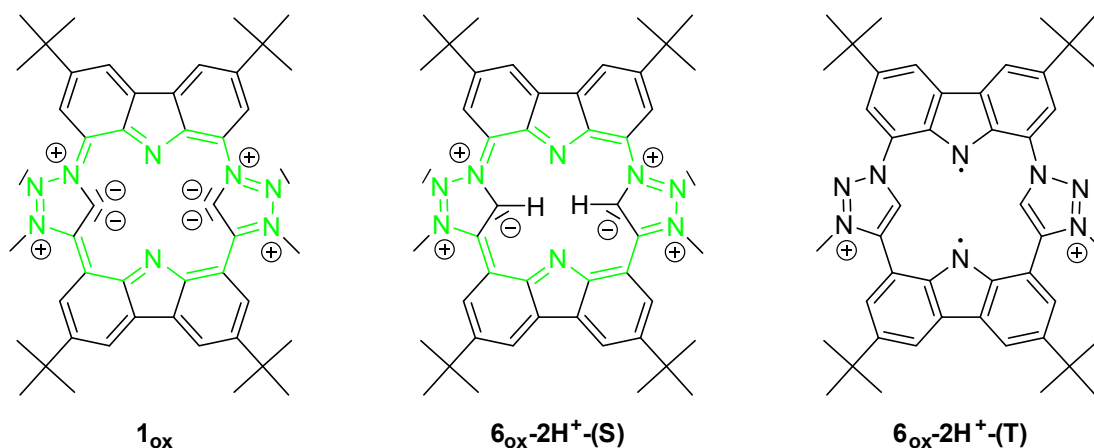


Figure S32. Structure of the oxidation products **1_{ox}** and **6_{ox}-2H⁺** (in singlet **(S)** and triplet **(T)** spin state) with a formal $18 e^- \pi$ -system.

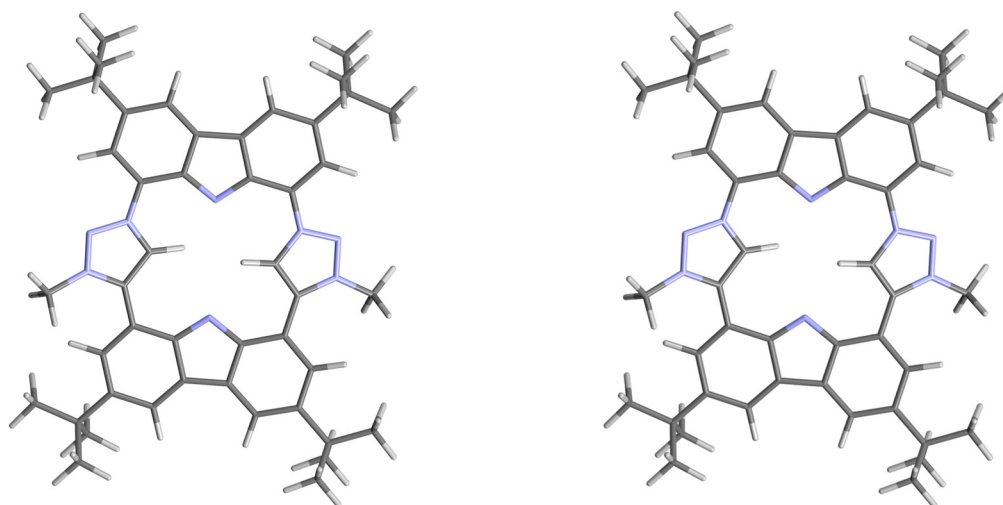


Figure S33. The geometry optimized structures of the oxidation product **6_{ox}-2H⁺** (in singlet **(S)** and triplet **(T)** spin state) (DFT-D3BJ, BP86/def2-TZVP) show only slight differences in geometry. $E_{\text{total}} = -1394779.287$ kcal/mol (**6_{ox}-2H⁺-(S)**) and -1394777.606 kcal/mol (**6_{ox}-2H⁺-(T)**); $\Delta E = 1.7$ kcal/mol in favor of the triplet state.

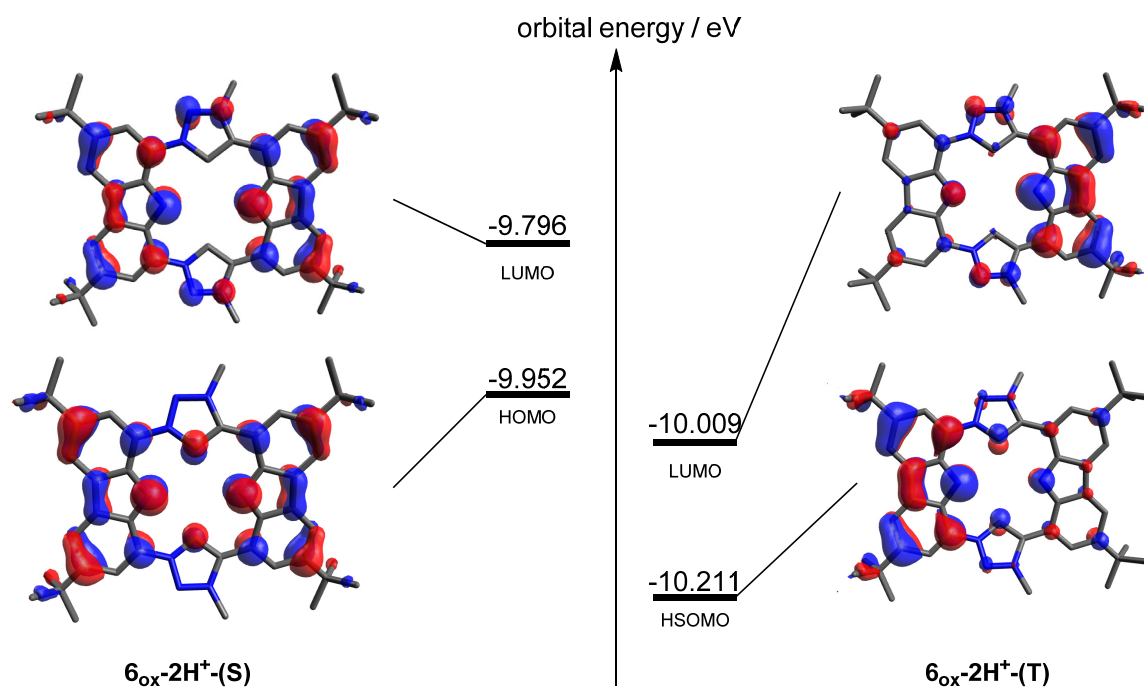


Figure S34. Schematic representation of the orbital energies of the geometry optimized structures of the oxidation product $6_{\text{ox}}\text{-}2\text{H}^+$ (in singlet (S) and triplet (T) spin state) at an iso value of 0.03 (DFT-D3BJ, BP86/def2-TZVP).

8. References

- [1] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, 6th ed.; Elsevier/BH: Oxford, 2009.
- [2] Y. Liu, M. Nishiura, Y. Wang, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5592–5593
- [3] M. S. Bennington, H. L. C. Feltham, Z. J. Buxton, N. G. White, S. Brooker, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4696–4710.
- [4] G. M. Sheldrick, SADABS 2012/1; University of Göttingen, Göttingen, Germany, **2012**.
- [5] a) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122; b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3–8; c) C. B. Hübschle; G. M. Sheldrick; B. Dittrich, *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [6] a) F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*:e 1327. b) F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 224108-1.
- [7] a) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4285–4291 b) F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109. b) S. Kossmann, F. Neese, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *481*, 240–243.
- [8] a) A. D. Becke, *Physical Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824; c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789. d) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465; e) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104-1–154104-19; f) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [9] F. Neese, G. Olbrich, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 170, 034107-1–034107-13.
- [10] D. Zornik, R. M. Meudtner, T. El Malah, C. M. Thiele, S. Hecht, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1473–1484.
- [11] L. Arnold, *PhD thesis*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, 2012.
- [12] L. Arnold, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9640–9642.

A3. Manuskript 1: Iron Carbenaporphyrin – an Electron Rich Heme Analogue

Iron Carbenaporphyrin – an Electron Rich Heme Analogue, T. Maulbetsch, D. Kunz,
in Bearbeitung.

Iron Carbenaporphyrin – an Electron Rich Heme Analogue

Theo Maulbetsch,^[a] and Doris Kunz*^[a]

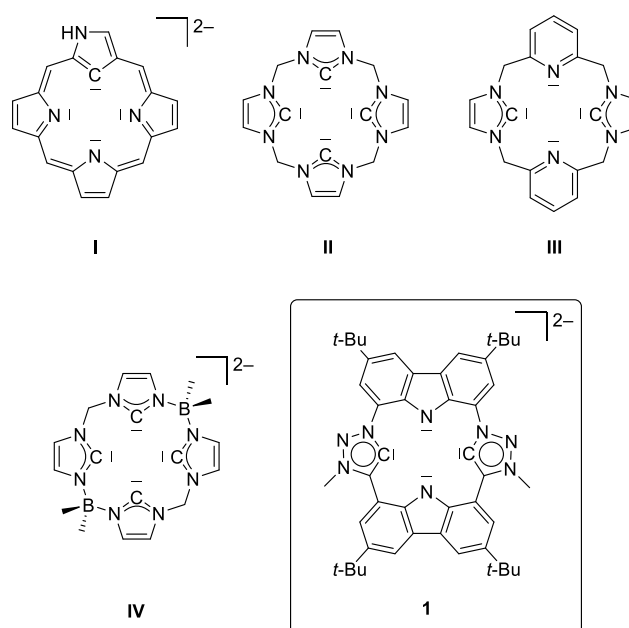
[a] MSc. T. Maulbetsch, Prof. Dr. D. Kunz
Institut für Anorganische Chemie
Eberhard Karls Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen
E-mail: Doris.Kunz@uni-tuebingen.de

Supporting information for this article is given via a link at the end of the document.

Abstract: Synthesis and reactivity of NHC-containing porphyrinoid iron(III) and iron(II) complexes are presented. The stronger donating ligand leads to a lower spin multiplicity than in comparable iron porphyrin complexes. Reaction of the Fe(II) complex with CO yields a dicarbonyl iron complex with a remarkably low CO stretching frequency of 1981 cm^{-1} and after loss of one CO ligand a monocarbonyl complex with a CO band at 1927 cm^{-1} . With O_2 , the oxidation of one NHC moiety of the ligand and formation of a μ -oxo bridged dimer is observed.

Given the importance of hemes for life on earth with their role in oxygen transport and other vital processes, intensive research has been carried out on such systems.^[1] Their ability to bind and activate small molecules, such as O_2 , NO, CO and CO_2 ^[2,3] as well as the abundant nature of iron lead to investigation of their complex reactivity in stoichiometric and catalytic reactions.^[4,5] To mimic such systems and to develop them further, was the goal of many research activities in the last decades.

In recent years, N-heterocyclic carbene (NHC) ligands paved their way into the coordination chemistry of iron^[6] as well as into porphyrin chemistry.^[7] The first embedding of carbenes into a porphyrin ligand was achieved by the groups of Furuta and Latos-Grażyński using N-confused porphyrins (I in scheme 1).^[8] The iron complexes thereof show a chemistry distinct from their porphyrin counterparts.^[9,10]



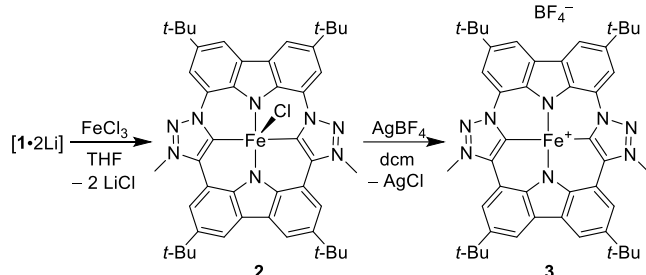
Scheme 1. Selected examples of carbene containing porphyrinoid ligands, of which iron complexes are known.

Different double N-confused porphyrins and Calix[4]pyrroles could also be synthesized, but their coordination chemistry is not yet fully explored, and moreover, no iron complexes are known.^[11] Later, a variety of a heme analogue consisting of a neutral, crown-ether like tetra-NHC ligand coordinated to iron (II) was reported.^{[12][13]} Another crown ether-type, neutral bis(pyridine) bis(NHC) ligand (III) could be synthesized and coordinated to iron.^[14] The advantages of these ligands could be demonstrated in their reactivity pointing to an electron rich iron center. However, metal(II) complexes of these neutral poly(NHC) ligands are charged and the ligand is not fully π -conjugated in contrast to the neutral porphyrin counterparts. Therefore, Jenkins improved the ligand design by incorporating two borate moieties in the macrocycle giving an overall double-negatively charged, but still not fully π -conjugated ligand IV (Figure 1).

We previously reported the synthesis of the carbenaporphyrin ligand 1 and first scandium complexes thereof.^[15] This dianionic porphyrin-analogous ligand is a promising candidate for the synthesis of heme analogous complexes combining the benefits of both NHCs and traditional porphyrin ligands. Therefore, we

started to investigate iron complexes of our new ligand with respect to the electronic state of the iron center and their reactivity.

At first, we synthesized iron(III) complexes which were later reduced to their corresponding iron(II) counterparts as the direct synthesis from FeCl_2 did not lead to defined products. The iron(III) chlorido complex **2** can readily be generated by transmetalation of the in situ generated dilithium complex and slow precipitation of complex from the THF solution as a dark red solid. Full separation of the complex from the accompanied lithium salts can be achieved by extraction with DCM yielding the desired complex **2** in 68 % yield. The paramagnetic complex shows broad ^1H NMR signals in the range from -5.09 to 14.13 ppm and an intense signal in the EPR spectrum at $g = 4.250$ and a small one at $g = 2.002$.



Scheme 2. Synthesis of $[\text{Fe}(\text{CTP})\text{Cl}]$ **2** and $[\text{Fe}(\text{CTP})\text{BF}_4]$ **3** from the in situ generated dilithium complex $[1 \cdot 2\text{Li}]$.

The dark red color can be attributed to strong absorption bands at 391 nm and at 500 nm with a shoulder at 550 nm (DCM) in the visible range.

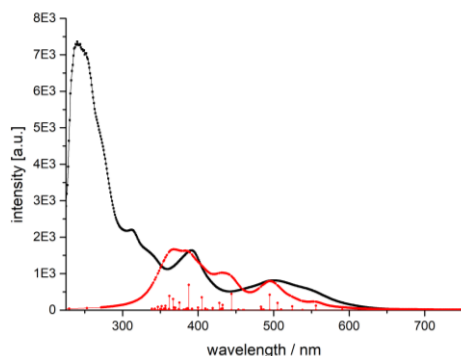


Figure 1. Experimental (black, in DCM) and calculated (red) absorption spectrum of **2** (first 50 states, TD-DFT B3LYP DEF2-TZVP, CPCM(DCM)).

As shown in our previous investigation the violet absorption is dissimilar to the porphyrin typical Soret band at 418 nm for the comparable $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}]$.^[15] The absorption in the visible range are qualitatively quite similar to $[\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}]$ which has also additional bands at 507 nm and a smaller one at 572 nm. Instead, TD-DFT calculation show that the broad absorption band of **2** at 500 nm originates from ligand to metal transitions (LMCT) from the carbazole π -system to metal d orbitals (see SI for more details). By slow crystallization from a saturated THF solution, single crystals suitable for X-ray diffraction could be prepared. The molecular structure (Figure 2) shows a perfectly square pyramidal coordination of the iron center. The CTP ligand is

almost planar with a slight inclination of 9° of the carbazoles against each other. The triazoles are 12° inclined towards the metal (mean values). Two molecules are π -stacked back-to-back with a mean interplanar separation of 3.76 Å between the ligand planes. The comparably large distance and their horizontal offset can be attributed to an interlock of the sterically demanding t-Bu groups.

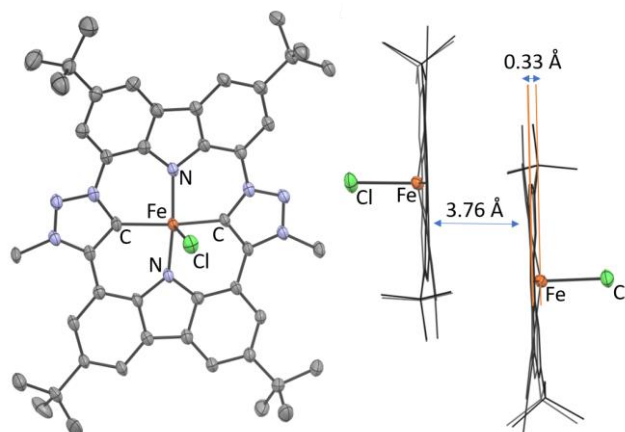


Figure 2. The solid-state molecular structure of $[\text{Fe}(\text{CTP})\text{Cl}]$ **2** (anisotropic atomic displacement parameters at 50 % probability level). Only one molecule is shown on the left and two on the right, hydrogen atoms and co-crystallized acetonitrile and THF molecules are omitted for clarity.

The distance is just above the typical 3.4 - 3.7 Å for π - π interactions in porphyrins and their complexes.^[16] The iron atom sits 0.33 Å above the plane spanned by the coordinating atoms N9-C5'-N19-C10'. This is considerably less than that of comparable iron chlorido porphyrin complexes with typical 0.39 - 0.54 Å (0.49 Å for $[\text{Fe}(\text{OEP})\text{Cl}]$),^[17] but very similar to the related iron bromido complex of the N-confused TPP ligand with 0.34 Å.^[10] This can be explained with the spin state of the iron center. The iron centers of known chlorido porphyrin complexes are in the high spin state ($S = 5/2$) as the ligand field is not strong enough to stabilize the intermediate or low spin state.^[17] In contrast, the stronger ligand field of our CTP ligand can stabilize the intermediate spin state ($S = 3/2$). Magnetic measurements in solution via Evans' method reveal a magnetic moment of $\mu = 3.90$ which is in agreement with three unpaired electrons and thus an intermediate spin state.^[18]

The chlorido ligand of **2** can be abstracted with silver tetrafluoroborate to give a deep green cationic complex **3**. While the EPR spectra qualitatively look identical, the ^1H NMR spectrum shows strongly shifted peaks in the region between -11 and 24 ppm. The UV/Vis absorption spectrum shows bands at 607 and 808 nm in the red and NIR region originating from ligand to metal transitions similar to those of **2**. At higher energy the strong band at 393 nm originates mostly from ligand centered absorption (see SI for more details). These bands explain the complex' viridian color. Crystals suitable for X-ray diffraction could be obtained from a supersaturated THF solution. In the molecular structure (Figure 3) the perfectly octahedral coordination sphere of the iron center is apparent. The CTP ligand is planar and two THF molecules are coordinated axially with an Fe-O distance of 2.28 Å, which is not only longer than in porphyrin complexes (2.187 Å for $[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{THF})_2]\text{ClO}_4$), but also lies above the sum of the covalent radii indicating a very weak coordination.^{[19][20]}

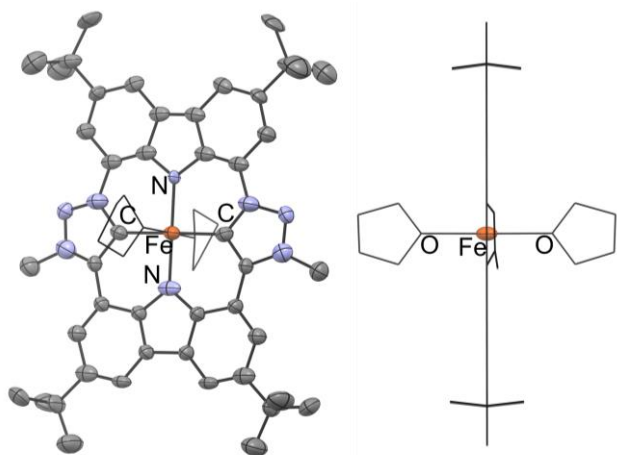


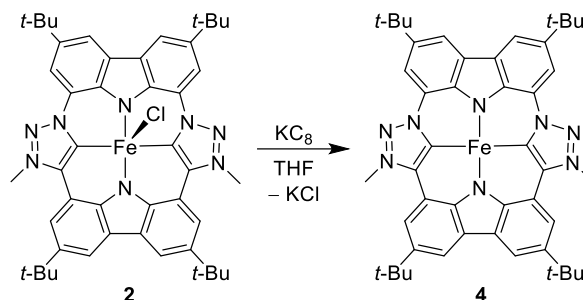
Figure 3. The solid-state molecular structure of $[\text{Fe}(\text{CTP})(\text{THF})_2]\text{BF}_4$ ($3 \cdot (\text{THF})_2$) (anisotropic atomic displacement parameters at 50 % probability level). Hydrogen atoms, one BF_4^- counterion and two co-crystallized THF molecules are omitted for clarity.

Magnetic measurements of **3** in DCM suggest an intermediate spin state ($S = 3/2$) with a magnetic moment of $\mu = 3.78$. This is also supported by DFT calculations with $S = 3/2$ having the lowest energy (Table 1). Interestingly, the low-spin state ($S = 1/2$) of complex **3** and all other $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CTP})^+$ complexes has the second lowest energy in their low-spin state and the high-spin state ($S = 5/2$) has the highest energy.

Table 1. Relative energy (kJ/mol) of the different spin states of $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CTP})]^+$ and $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CTP})]$ complexes calculated by DFT (see supporting information for more details).

Fe(III)	$[\text{Fe}(\text{CTP})\text{Cl}]$ 2	$[\text{Fe}(\text{CTP})\text{BF}_4]$ 3	$[\text{Fe}(\text{CTP})(\text{THF})_2]\text{BF}_4$
$S = 1/2$	20.8	12.3	13.5
$S = 3/2$	0	0	0
$S = 5/2$	95.4	159.2	140.5
Fe(II)	$[\text{Fe}(\text{CTP})]$ 4	$[\text{Fe}(\text{CTP})(\text{THF})_2]$	
$S = 0$	83.7	35.2	
$S = 1$	0	0	
$S = 2$	129.5	95.9	

The weakly coordinated THF can be substituted with stronger ligands such as 1-methylimidazole giving a yellow greenish complex with two methylimidazoles bonded to the metal center, similar to the THF complex according to crystallographic data. The experimentally determined magnetic moment of $\mu = 1.54$ is in agreement with a low spin iron center and porphyrin complexes with overall the same spin state and molecular structure.^[21]



Scheme 3 Reduction of the iron(III) CTP complex to the corresponding iron(II).

The desired iron(II) complexes can be prepared by reduction of $[\text{Fe}(\text{CTP})\text{Cl}]$ *in situ* with an equimolar amount of potassium graphite (KC_8) in THF yielding **4** quantitatively as a brown solution. The ^1H NMR shows signals between 13 and 30 ppm for the aromatic protons, two signals at 6.52 and 6.40 ppm for the *t*-Bu groups, and the methyl groups signal at 5.64 ppm. The wide signal range is typical for a paramagnetic complex, which is supported by the measured magnetic susceptibility of $\mu = 2.98$ in THF, that refers to two unpaired electrons and hence an intermediate spin state, comparable to similar porphyrin complexes like $[\text{Fe}(\text{TPP})]$ in THF.^[22] The UV/VIS spectrum in THF shows broad absorption bands at 485 and 669 nm with a strong absorption at 395 nm giving the complex its orange brown color. TD-DFT calculations confirm a comparable change in the electronic structure of the absorption to porphyrin complexes of which Fe(II) complexes show an absorption originating from a mix of MLCT and $\pi\text{-}\pi^*$ transitions.^[22,23] In contrast to the iron(III) complexes **2**, **3** and $3 \cdot (\text{THF})_2$ the visible absorption bands of **4** have predominantly MLCT character (see SI for more details). This can be explained with the electron rich metal center that can easily be oxidized. Therefore, it is comprehensible, that the complex is highly sensitive against oxidants like O_2 , and reacts with solvents such as dichloromethane and chloroform under a color change to red. In case of chloroform, the analysis of single crystals reveal the formation of $[\text{Fe}(\text{CTP})\text{Cl}]$. Such oxidation by chloride abstraction from the solvent is typical for coordinatively unsaturated iron(II) porphyrins.^[24] This is a first indication of its high reactivity due to its electron rich metal center and unsaturated coordination sphere. After short exposure of **4** to air, the color changes only slightly to a lighter orange, but the absorption band at 669 nm disappears immediately and the band at 395 nm is decreasing. In the ^1H NMR spectrum all signals disappear without the formation of new signals, which is indicative for the formation of a highly paramagnetic species. After slow vapor diffusion of pentane into a THF solution single crystals of complex **5** could be obtained. The X-ray diffraction analysis shows two iron(III) carbenaporphyrin moieties bridged by oxygen.

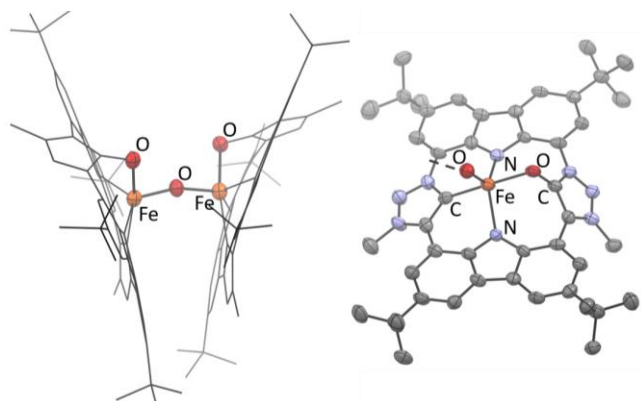
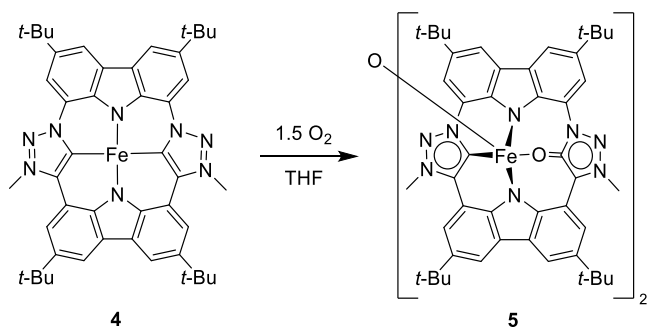


Figure 4. The solid-state molecular structure of $[\text{Fe}(\text{O-CTP})]_2\text{O}$ (**5**) (anisotropic atomic displacement parameters at 50 % probability level). Hydrogen atoms and co-crystallized THF molecules are omitted for clarity.

In addition, an oxidation of the ligand at one of the carbene moieties to a triazolone occurs, which then coordinates to the iron via the oxygen. Its C-O bond length of 1.272 Å lies in the typical region of C=O double bonds of such mesoionic oxides.^[25] A similar carbene oxidation was also observed in the reaction of oxygen with iron(II) complexes of *N*-confused porphyrins.^[26] In that case an analogous hydroxy bridged iron porphyrin dimer is observed with the carbene moieties oxidized, however, the C-O bond length (1.336 Å) is longer and the iron not only coordinates to the oxygen, but rather side-on to the C-O bond, typical for C substituted *N*-confused porphyrins.^[27] Therefore, the iron is situated only 0.223 Å above the N_3 coordination plane, whereas in complex **5** the distance measures 0.884 Å (NCN coordination plane of CTP excluding the triazolone). The triazolone plane is inclined against the carbazole plane by 50° towards the Fe-O-Fe bridge and the intact carbene moiety by 22°. This leads to an almost linear coordination of the triazolone oxygen and the carbene to the iron with an O-Fe-C angle of 167°. Two of these iron complexes are connected via a μ -oxo-bridge with an Fe-O-Fe angle of 163° and Fe-O bond lengths of 1.75 Å. Both iron centers are coordinated in a distorted trigonal bipyramidal fashion. Due to its out of plane coordinated iron the two ligands are tilted 43° against each other. Rachlewicz suggests for the *N*-confused porphyrins that the oxidation mechanism proceeds by an insertion of O_2 into the Fe-C bond followed by the breaking of the O-O bond and formation of C=O and Fe=O bonds.^[10] The reaction

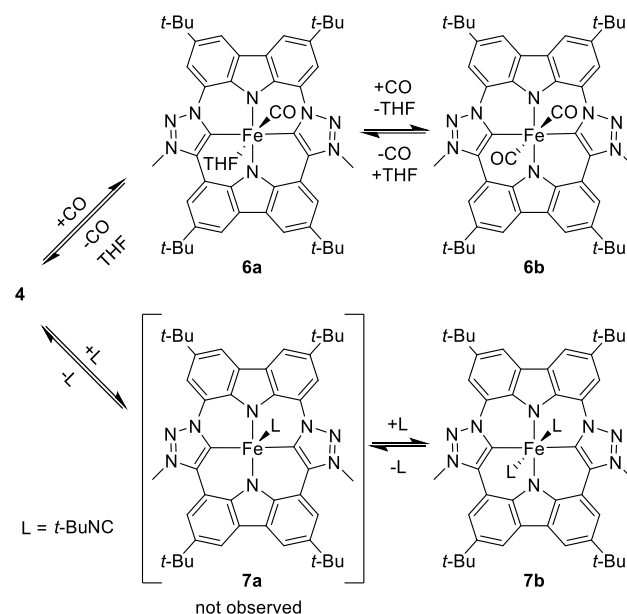


Scheme 4 Reaction of **4** with oxygen leads to oxidation of the ligand as well as formation of a μ -oxo bridge in complex **5**.

is completed by transfer of the oxygen from the metal center to the solvent. This also seems to be a plausible mechanism in our

case, although we could not observe any intermediates to confirm it.

Low spin iron(II) complexes can be obtained by reaction of $[\text{Fe}(\text{CTP})]$ with strong ligands. Reaction of complex **4** with carbon monoxide at atmospheric pressure yields the corresponding dicarbonyl complex **6b**. The ^1H NMR spectrum shows the signals of the aromatic protons between 8.14 und 8.45 ppm and the two signals of the *t*-Bu groups at 1.54 and 1.56 ppm, which is the expected region for a diamagnetic and thus low spin complex. The ^{13}C NMR confirms the diamagnetic nature of complex **6b**. The signal at 168.3 ppm is assigned to the carbene nuclei. The chemical shift is lower than those previously reported for macrocyclic iron(II) complexes, i. e. the tetra-NHC iron dicarbonyl complex from Kühn (179 ppm) and other mesoionic iron carbene complexes, with typical in the region of 200 ppm,^[28] but more in line with mesoionic piano-stool iron carbonyl complexes (184-151 ppm).^[29] The carbene signal of **6b** is broadened indicating a dynamic environment at the metal center, whereas the carbonyl signal is not resolved. This can be explained with a fast exchange of the CO ligands. The weak bonding of the second CO ligand is known from other dicarbonyl iron(II) porphyrin complexes, where an equilibrium between the monocarbonyl and dicarbonyl iron(II) complex was observed in THF.^[30] Most likely, this is also the reason for our carbonyl complex.



Scheme 5. Equilibrium reaction of **4** with carbon monoxide and tert-butyl isocyanide in THF.

IR measurement of **6b** in the solid state (ATR) show a strong band at 1981 cm^{-1} for the CO stretching, which is pronouncedly lower than that of previous reported porphyrin or tetra-NHC Fe(II) dicarbonyl complexes ($[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{CO})_2]$: ν_{CO} 2021 cm^{-1} ; $[\text{Fe}(\text{tetra-NHC})(\text{CO})_2]$: ν_{CO} 2010 cm^{-1}).^[13,30] Therefore, the value of the CO stretching band of our dicarbonyl complex **6b** resembles more the five coordinate monocarbonyl CO porphyrin complexes (1926 to 2000 cm^{-1} depending on additional ligands and the solid state medium).^[31] This reveals an exceptional strong π back-bonding character of the Fe(II) center to the carbonyl ligand in **6b**, which is a consequence of the strong donor properties of the CTP ligand. In situ IR measurement of a CO saturated solution of **6b** in THF

show the characteristic CO stretching band at 1982 cm^{-1} which is comparable to the value in the solid state (Figure 5). In addition, a second, very weak band at 1927 cm^{-1} is observed at room temperature. The intensity of this band increases upon heating to 59 $^{\circ}\text{C}$, whereas the intensity of the band at 1982 cm^{-1} decreases.

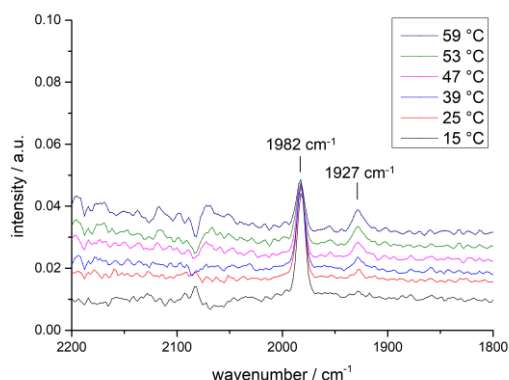


Figure 5. In situ IR spectra of $[\text{Fe}(\text{CTP})(\text{CO})_2]$ in CO saturated THF solution at various temperatures.

At 15 $^{\circ}\text{C}$ only the peak at 1982 cm^{-1} is observed. This behaviour can be attributed to the loss of one carbonyl ligand from the dicarbonyl iron complex **6b** giving the monocarbonyl complex **6a** in equilibrium (Scheme 5). This kind of equilibrium was also described by others where an increase of ν_{CO} was observed through coordination of a second CO.^[2,30] From the peak integrals of **6a** and **6b** a rough estimate of the thermodynamic data provides $\Delta H \approx -50 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta S \approx -130 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, and results in a slightly exergonic reaction of $\Delta G = -8 \text{ kJ mol}^{-1}$ at room temperature for the formation of the dicarbonyl complex **6b** in this closed system. After changing the CO atmosphere to argon by means of two “freeze-pump-thaw” cycles the band at higher wavenumbers quickly disappears and only the band of the monocarbonyl complex **6a** remains with increased intensity at 1927 cm^{-1} . The ^{13}C NMR spectrum of **6a** looks almost identical to that of the dicarbonyl complex **6b**, except for the carbene signal, which is shifting downfield from 168.3 to 180.8 ppm. The carbonyl signal was not detected. Moreover, complete solvent removal *in vacuo* led to the loss of the remaining carbonyl ligand as well resulting in the Fe(II)-CTP complex **4** in the residue.

Nonetheless, the in situ measured CO stretching frequency in THF is significantly lower than that of comparable porphyrin complexes, with a measured CO stretching frequency only as low as 1982 cm^{-1} in THF.^[32] After diffusion of pentane into a THF solution single crystals of **6a** suitable for X-ray diffraction could be obtained, revealing the coordination of one THF ligand. The overall planar macrocyclic ligand, the octahedral coordination geometry and the bond lengths are comparable to other monocarbonyl porphyrin iron (II) complexes. The short Fe-CO bond of 1.711 \AA and the Fe- O_{THF} bond of about 2.2 \AA are in agreement with a low spin state.^[5,32] In addition, single crystals of **6b** could be obtained in the same way but under a CO atmosphere. The solid-state structure of **6b** confirms the coordination of two symmetry equivalent CO ligands in a trans fashion to the iron center. The CO ligands are slightly tilted with an Fe-C-O bond angle of 175.7 $^{\circ}$ and the Fe-CO bond measures

1.826 \AA . Both values are in agreement with similar reported iron carbonyl complexes and slightly shorter than in the dicarbonyl porphyrin complex $[\text{Fe}(\text{OEP})(\text{CO})_2]$ with 1.856 \AA , but comparable to the dicationic tetra-NHC dicarbonyl complex of Kühn and coworkers (1.820 \AA ; mean). In contrast to theirs our ligand has a completely planar geometry.

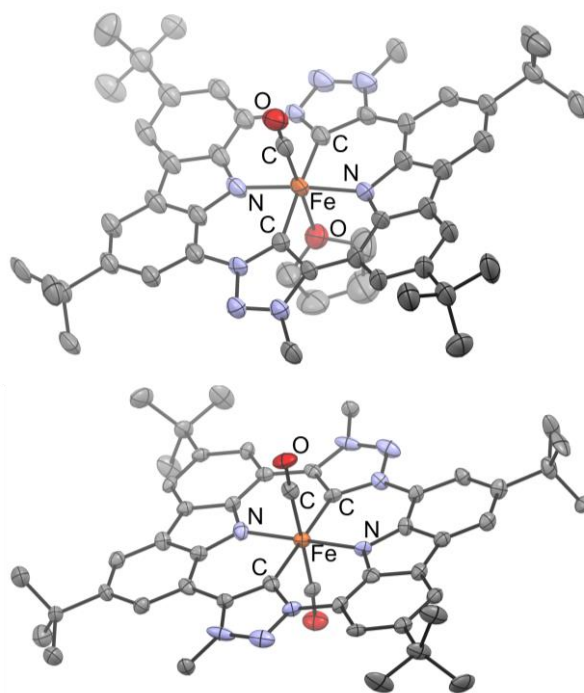


Figure 6. The solid-state molecular structure of **6a** (top) and **6b** (bottom) (anisotropic atomic displacement parameters at 50 % probability level). Hydrogen atoms and co-crystallized THF molecules are omitted for clarity.

The iron(II) complex **7b** bearing two isoelectronic *tert*-butyl isocyanide was prepared by addition of two equivalents of isocyanide to an *in situ* prepared solution (THF- d_6) of **4**. The ^1H NMR spectrum clearly confirms the coordination of two isocyanide ligands with a chemical shift of 0.47 ppm for the *t*-Bu signal (vs. 1.38 ppm for the free isocyanide) and an integral of 18 H). The pronounced high-field shift can be attributed to the influence of the ring current of the aromatic moieties. The signal is broadened due to an excess of isocyanide that undergoes a fast exchange as confirmed by a ^1H EXSY NMR experiment. In the ^{13}C NMR spectrum the isocyanide ligands give rise to a broad signal at 179.2 ppm, and sharper signals at 56.8 and 30.9 ppm. The carbene signal is detected at 186.8 ppm. In contrast to CO, reaction of **4** with one equivalent *tert*-butyl isocyanide does not yield **7a**, but rather a mixture of **4** and **7b**.

In conclusion we were able to synthesize heme analogous complexes bearing a carbenaporphyrin ligand. Their reactivity and low CO stretching frequency of only 1927 cm^{-1} reflects the ligand strength and donor properties of said ligand, giving an electron rich iron center, compared to that of previously reported. Further reactivity and electrochemical studies are subjects of our ongoing research.

Acknowledgements

T.M. thanks the MWK-BW for a fellowship (Landesgraduiertenförderung). We acknowledge Sebastian Bock, Alica-Sofie Braun and Paul Götzl for help with the synthesis, and Florian Pachel for help with X-ray measurements.

Keywords: N-heterocyclic carbene • porphyrin • carbazole • iron • heme

- [1] K. P. Kepp, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *344*, 363.
- [2] S. H. Strauss, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 863.
- [3] a) E. Anxolabéhère-Mallart, J. Bonin, C. Fave, M. Robert, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 5869; b) I. Ivanović-Burmazović, R. van Eldik, *Dalton Trans.* **2008**, 5259; c) H.-X. Wang, L. Wu, B. Zheng, L. Du, W.-P. To, C.-H. Ko, D. L. Phillips, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 4796.
- [4] a) Y.-W. Lin, J. Wang, *J. Inorg. Biochem.* **2013**, *129*, 162; b) J. P. Collman, J. I. Brauman, B. L. Iverson, J. L. Sessler, R. M. Morris, Q. H. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3052; c) R. A. Ghiladi, R. M. Kretzer, I. Guzei, A. L. Rheingold, Y. M. Neuhold, K. R. Hatwell, A. D. Zuberbühler, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5754; d) R. Zhang, J. J. Warren, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 293.
- [5] W. R. Scheidt, K. J. Haller, M. Fons, T. Mashiko, C. A. Reed, *Biochemistry* **1981**, *20*, 3653.
- [6] a) K. Riener, S. Haslinger, A. Raba, M. P. Högerl, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5215; b) T. D. Lash, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2313; c) M. Toganoh, T. Hihara, H. Furuta, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8182.
- [7] J.-F. Longevial, C. Rose, L. Poyac, S. Clément, S. Richeter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 776.
- [8] a) H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 767; b) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, T. Glowiak, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 779; *Angew. Chem.*, **1994**, *106*, 805–808; c) A. Ghosh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1028; *Angew. Chem.* **1990**, *107*, 1117–1119.
- [9] W. C. Chen, C. H. Hung, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5070.
- [10] K. Rachlewicz, S.-L. Wang, J.-L. Ko, C.-H. Hung, L. Latos-Grażyński, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4420.
- [11] a) H. Furuta, H. Maeda, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 803; b) H. Maeda, A. Osuka, H. Furuta, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15690; c) P. Pushpanandan, Y. K. Maurya, T. Omagari, R. Hirokawa, M. Ishida, S. Mori, Y. Yasutake, S. Fukatsu, J. Mack, T. Nyokong et al., *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 12572; d) S. Depraetere, M. Smet, W. Dehaen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3359; e) H. Furuta, H. Maeda, A. Osuka, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4222.
- [12] M. R. Anneser, G. R. Elpitiya, X. B. Powers, D. M. Jenkins, *Organometallics* **2019**, *38*, 981.
- [13] M. R. Anneser, S. Haslinger, A. Pöthig, M. Cokoja, J.-M. Basset, F. E. Kühn, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3797.
- [14] a) I. Klawitter, M. R. Anneser, S. Dechert, S. Meyer, S. Demeshko, S. Haslinger, A. Pöthig, F. E. Kühn, F. Meyer, *Organometallics* **2015**, *34*, 2819; b) J. C. Garrison, R. S. Simons, J. M. Talley, C. Westemiotis, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Organometallics* **2001**, *20*, 1276.
- [15] T. Maulbetsch, D. Kunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2007; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 2035–2040.
- [16] a) W. S. Caughey, H. Eberspaecher, W. H. Fuchsman, S. McCoy, J. O. Alben, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1969**, *153*, 722; b) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525; c) C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 651; d) M. Li, T. J. Neal, N. Ehlinger, C. E. Schulz, W. R. Scheidt, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, *14*, 115.
- [17] W. R. Scheidt, C. A. Reed, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 543.
- [18] a) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003; b) S. K. Sur, *J. Magn. Reson.* **1989**, *82*, 169.
- [19] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832.
- [20] H. Masuda, T. Taga, K. Osaki, H. Sugimoto, Z. Yoshida, H. Ogoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 3891.
- [21] L. A. Yatsunyk, A. Dawson, M. D. Carducci, G. S. Nichol, F. A. Walker, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5417.
- [22] H. Kobayashi, Y. Yanagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 450.
- [23] a) F. Paulat, N. Lehnert, *Inorganic chemistry* **2008**, *47*, 4963; b) J. T. Sage, D. Morikis, P. M. Champion, *Biochemistry* **1991**, *30*, 1227.
- [24] S. H. Strauss, M. E. Silver, K. M. Long, R. G. Thompson, R. A. Hudgens, K. Spartalian, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4207.
- [25] A. Petronilho, H. Müller-Bunz, M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6499.
- [26] C.-H. Hung, W.-C. Chen, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **2002**, 1516.
- [27] P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, I. Schmidt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5475.
- [28] a) H. Iwasaki, Y. Yamada, R. Ishikawa, Y. Koga, K. Matsubara, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 1651; b) Y. Liu, K. S. Kjaer, L. A. Fredin, P. Chábera, T. Harlang, S. E. Canton, S. Lidin, J. Zhang, R. Lomoth, K.-E. Bergquist et al., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3628; c) P. Chábera, K. S. Kjaer, O. Prakash, A. Honarfar, Y. Liu, L. A. Fredin, T. C. B. Harlang, S. Lidin, J. Uhlig, V. Sundström et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 459.
- [29] C. Johnson, M. Albrecht, *Organometallics* **2017**, *36*, 2902.
- [30] N. J. Silvernail, B. C. Noll, C. E. Schulz, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7050.
- [31] N. J. Silvernail, A. Roth, C. E. Schulz, B. C. Noll, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14422.
- [32] D. W. Thompson, R. M. Kretzer, E. L. Lebeau, D. V. Scaltrito, R. A. Ghiladi, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, K. D. Karlin, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5211.

Supporting Information

Iron Carbenaporphyrin as an Electron Rich Heme Analogue

Theo Maulbetsch and Doris Kunz*

Institut für Anorganische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen;

e-mail: Doris.Kunz@uni-tuebingen.de

Table of Contents

1. General Information.....	2
2. Numbering Scheme.....	3
3. Experimental Details and Characterization	4
4. X-ray Crystal Structure Analysis.....	10
5. UV/VIS Spectra	14
6. Vibrational spectra.....	18
7. EPR/NMR Spectra.....	21
8. DFT calculation	30
Absorption spectra.....	30
Vibrational spectra.....	48
Structure optimization and orbitals.....	61
9. References.....	66

1. General Information

Unless otherwise stated, all reactions were carried out under an argon atmosphere in dried and degassed solvents using Schlenk technique. Toluene, tetrahydrofuran, dichloromethane and diethyl ether were purchased from Sigma Aldrich and dried using an MBraun SPS-800 solvent purification system. Deuterated solvents were dried with standard purification methods and degassed.^[1] Chemicals from commercial suppliers were degassed through freeze-pump-thaw cycles prior to use. The precursors^[2-3] were synthesized according to the literature. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded using a Bruker AVANCE II+ 400 spectrometer, a Bruker AVANCE AVII+ 500 or a Bruker Avance III HDX 600 or a Bruker Avance III HDX 700. Chemical shifts δ (ppm) are given relative to the solvent's residual proton and carbon signal respectively: THF-*d*₆: 3.58 ppm (¹H NMR) and 67.57 ppm (¹³C NMR); CD₃CN: 1.94 ppm (¹H NMR) and 1.32 ppm (¹³C NMR); CDCl₃: 7.27 ppm (¹H NMR) and 77.0 ppm (¹³C NMR), CD₂Cl₂: 5.32 ppm (¹H NMR) and 53.84 ppm (¹³C NMR). Coupling constants (*J*) are expressed in Hz. Signals were assigned as s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), m (multiplet) and variations thereof. Assignment of the peaks was made using 2D NMR correlation spectra. The mass spectra were recorded on a Bruker amazon SL mass spectrometer. UV/VIS spectra were measured using a Jasco V-770 UV-Visible/NIR spectrophotometer. Samples were prepared under inert atmosphere and measured in quartz cuvettes (pathlength of 10 mm) with dry solvents. The elemental analysis was determined using a varioMICRO cube by the elemental analysis section of the Institut für Anorganische Chemie at the University of Tübingen and the high-resolution mass spectra were recorded using a Bruker Daltonics maXis 4G by the mass spectra section of the Institut für Organische Chemie at the University of Tübingen. EPR-spectra were measured with a Bruker EMX micro with a PremiumX microwave bridge in the x-band at 9.3 GHz by the NMR/EPR section of the Institut für Organische Chemie at the University of Tübingen. Magnetic susceptibility was measured in solution with the Evans method using *tert*-butyl methyl ether as a standard.^[4]

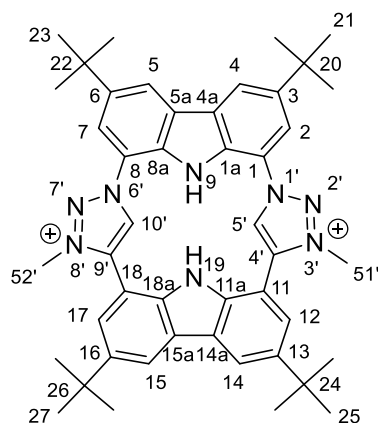
X-ray structure analysis. Crystallographic data collection was carried out on a Bruker APEX Duo CCD with an Incoatec I μ S Microsource with a Quazar MX mirror using Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) or using Cu K α radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) and a graphite monochromator. Corrections for absorption effects were applied using SADABS.^[5] All structures were solved by direct methods using SHELXS and refined using SHELXL.^[6] Or an XtaLAB Synergy, Dualflex, HyPix with a PhotonJet X-ray Source using Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) or using Cu K α radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Corrections for absorption effects were applied using an Empirical absorption correction using spherical harmonics, implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.

CCDC xxx contain the supplementary crystallographic data. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre at www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

DFT calculations. All calculations were carried out using the ORCA^[7] software package. The RI approximation was used for GGA calculations, whereas the RIJCOSX approximation was used for hybrid-DFT calculations.^[8] All structures were optimized using the BP86 functional^[9] and the def2-TZVP^[8] basis set with convergence criteria for minimum energy change of 10^{-7} Hartree for the SCF part and $5 \cdot 10^{-7}$ Hartree for the geometry optimization. TD-DFT^[10] calculations were carried out using the *in vacuo* optimized geometry with the B3LYP functional and the def2-TZVP basis set with solvent effects being applied with the conductor-like polarizable continuum model for either THF or DCM. Vibrational modes are calculated analytically with the *in vacuo* optimized structures with BP86 def2-TZVP. The cartesian coordinates of the geometry optimized structures are provided as the supplementary file DFT_coordinates.xyz.

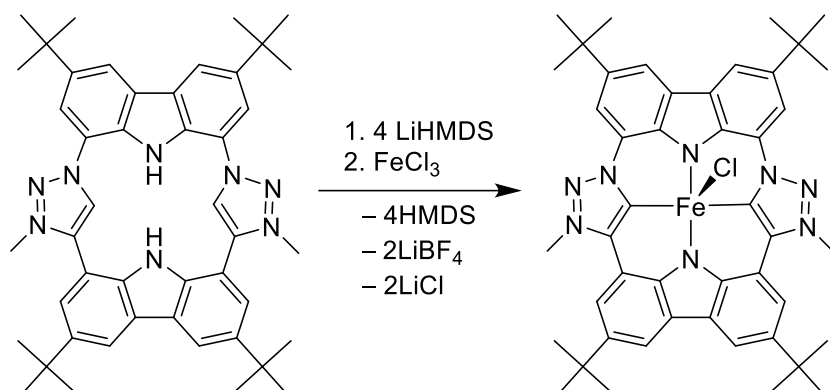
2. Numbering Scheme

For the assignment of the atoms in the X-ray molecular structure and the peaks in NMR spectra, the following numbering scheme was used:



3. Experimental Details and Characterization

Synthesis of complex **2**



LiHMDS (329.8 mg, 1971 μmol) was added to a suspension of H₂CTP•2HBF₄ (400.0 mg, 448 μmol) in 6 ml of thf. Ferric chloride (72.7 mg, 448 μmol) was added to the clear solution and stirred overnight. The precipitate was filtered off and washed with thf (2x 1 mL). The solid was extracted with 10 ml dcm, reduced to dryness and washed three times with pentane yielding 246 mg (68%) of complex **2** after drying *in vacuo* as a red solid.

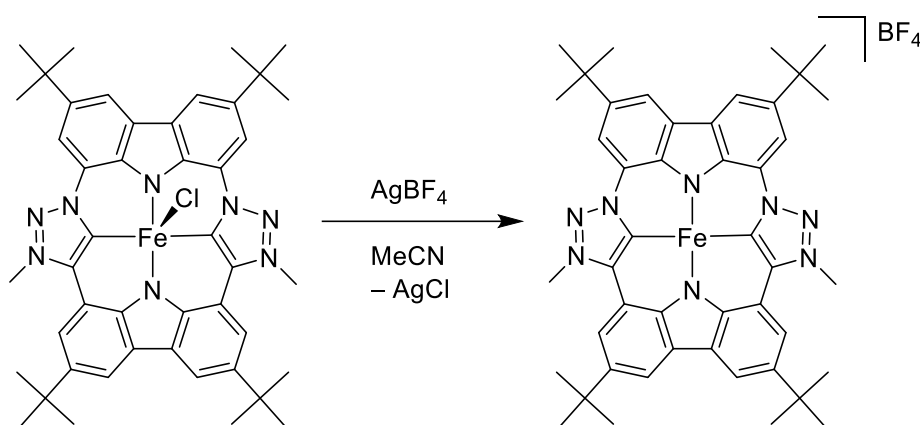
¹H NMR (dcm-d₂, 400.11 MHz): δ 14.13 (br.s), 5.23 (br.s), 4.18 (br.s), 3.41 (br.s), 3.14 (br.s), 1.33 (br.s), -5.09 (br.s).

HR-ESI⁺ (MeCN): [C₄₆H₅₀FeN₈]⁺ m/z = 770.35180 – calculated: 770.35023.

EA: Calcd for C₄₆H₅₀ClFeN₈: C, 68.53; N, 13.90; H, 6.25; found: C, 68.16; N, 13.88; H, 6.13.

Magnetic susceptibility (dcm): $\mu_{\text{eff}} = 3.90$ (Evans method).

Synthesis of complex **3**

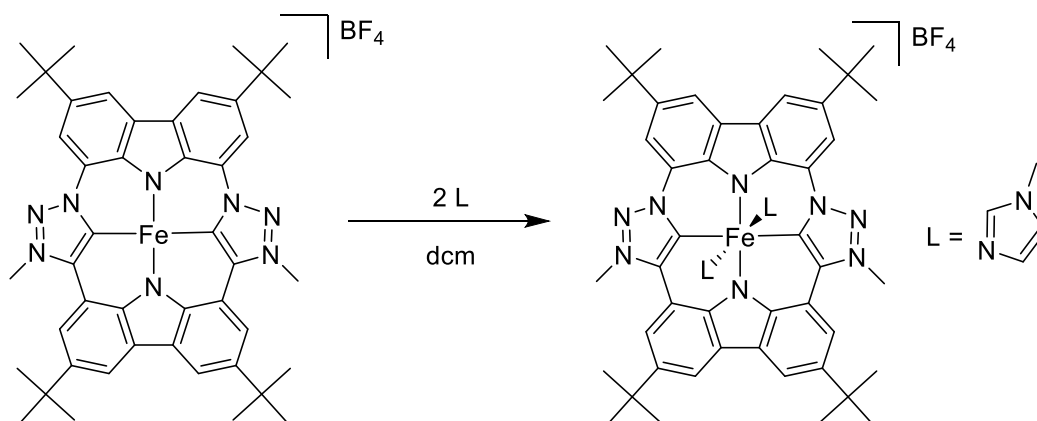


AgBF_4 (2.0 mg, 10 μmol) was added to a solution of **2** (8.1 mg, 10 μmol) in 1 ml of dcm and stirred overnight. The precipitate was filtered of yielding complex **3** as a green solution.

$^1\text{H NMR}$ (dcm- d_2 , 400.11 MHz): δ 23.54 (br.s), 16.09 (br.s), 9.17 (br.s), 4.07 (br.s), 3.68 (br.s), 0.17 (br.s), -11.05 (br.s).

Magnetic susceptibility (dcm): $\mu_{\text{eff}} = 3.78$ (Evans method).

Synthesis of complex **3•2NMiz**

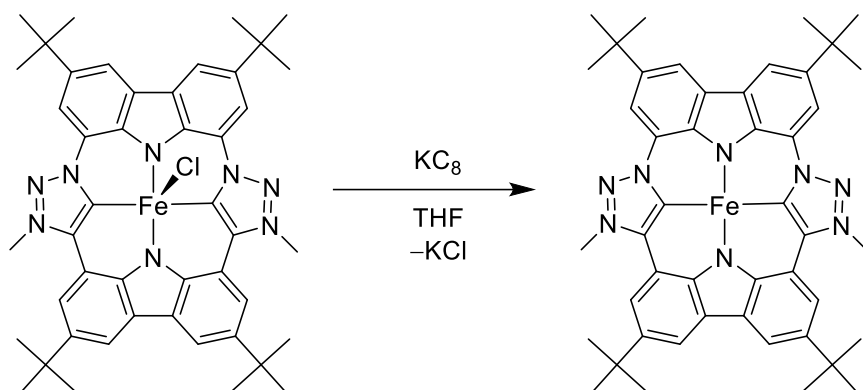


N-Methylimidazol (1.6 mg, 20 μmol) is added to an in situ prepared solution of **3** (10.2 mg, 10 μmol) in 0.5 ml of dcm- d_2 yielding complex **3•NMiz** *in situ* as a green solution.

HR-ESI⁺ (MeCN): $[\text{C}_{51}\text{H}_{56}\text{FeN}_{10}]^+$ $m/z = 852.40214$ – calculated: 852.40333.

Magnetic susceptibility (dcm): $\mu_{\text{eff}} = 1.54$ (Evans method).

Synthesis of complex **4**



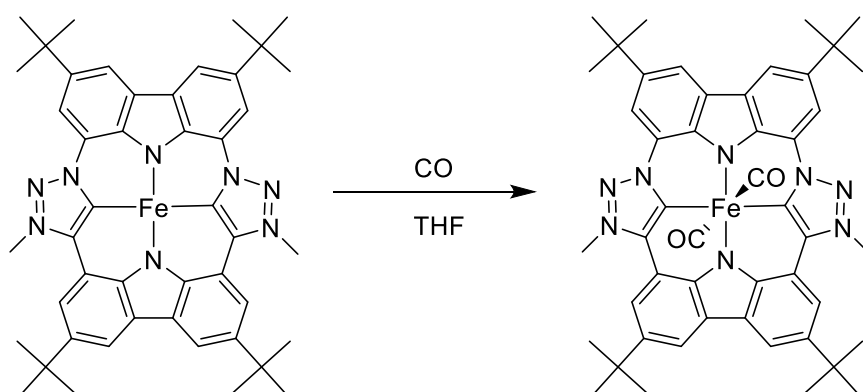
KC₈ (1.5 mg, 11 μ mol) was added to a solution of **2** (8.1 mg, 10 μ mol) in 0.5 ml of thf-d₈ and stirred for 30 min. The solution was filtered yielding complex **4** *in situ* as a brown solution.

¹H NMR (THF-d₈, 400.11 MHz): δ 29.64 (br. s., 2H), 27.06 (br. s., 2H), 14.17 (br. s., 2H), 13.21 (br. s., 2H), 6.52 (br. s., 18H), 6.40 (br. s., 18H), 5.65 (br. s., 6H).

HR-ESI⁺ (MeCN): [C₄₆H₅₀FeN₈]⁺ m/z = 770.35069 – calculated: 770.35023.

Magnetic susceptibility (THF): $\mu_{\text{eff}} = 2.98$ (Evans method).

Synthesis of complex **6b**



An *in situ* prepared solution of **4** (7.7 mg, 10 μ mol) in 0.5 ml of thf-d₈ was pressurized with 2 bar CO yielding complex **6b** *in situ* as an orange solution.

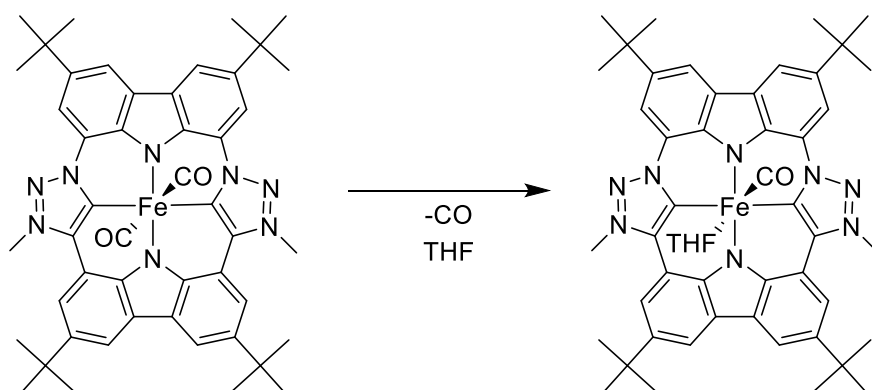
¹H NMR (THF-d₈, 600.13 MHz): δ 8.45 (d, J=1.7 Hz, 2H, H-4/5 or H-2/7), 8.22 (d, J=1.8 Hz, 2H, H-14/15), 8.19 (d, J=1.8 Hz, 2H, H-4/5 or H-2/7), 8.15 (d, J=1.7 Hz, 2H, H-12/17), 4.91 (s, 6H, Me), 1.56 (s, 18H, H-25/27), 1.54 ppm (s, 18H, H-21/23).

¹³C NMR (THF-d₈, 150.90 MHz): δ 168.3 (C5'/10'), 145.2 (C11a/18a), 143.7 (C4'/9'), 139.0, 138.9 (C1a/8a and C3/6), 137.9 (C13/16), 129.6, 128.8 (C14a/15a), 122.9 (C1/8 or C4a/5a), 118.2 (C12/17), 117.8 (C1/8 or C4a/5a), 117.7 (C2/7 or C4/5 or C14/15), 112.2 (C11/18), 111.3 (C2/7 or C4/5), 41.4 (Me), 35.4 (C20/22), 35.2 (C24/26), 32.5, 32.4 (C21/23 and C25/27) ppm.

IR (solid state): 1981 (CO) cm⁻¹.

IR (THF): 1982 (CO) cm⁻¹.

Synthesis of complex **6a**



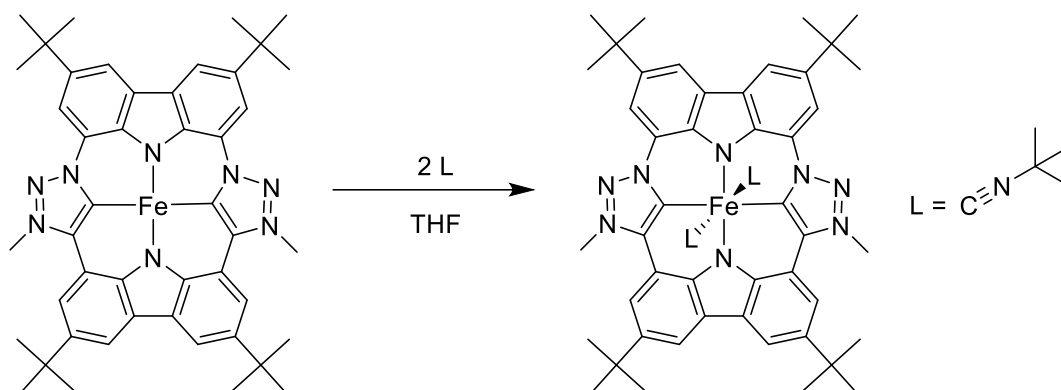
An *in situ* prepared solution of **6b** (8.3 mg, 10 μmol) in 0.5 ml of thf-d₈ was undertaken five freeze-pump-thaw cycles yielding complex **6a** *in situ* as an orange-brown solution.

¹H NMR (THF-d₈, 600.13 MHz): δ 8.57 (br. s, 2H, H-4/5 or H-2/7), 8.31 (br. s, 2H, H-14/15), 8.29 (br. s, 2H, H-12/17), 8.25 (br. s, 2H, H-4/5 or H-2/7), 4.98 (br. s, 6H, Me), 1.61 (br. s, 18H, H-25/27), 1.58 ppm (br. s, 18H, H-21/23).

¹³C NMR (THF-d₈, 150.90 MHz): δ 180.4 (C5'/10'), 146.1 (C11a/18a), 143.9 (C4'/9'), 140.0 (C1a/8a), 139.2 (C3/6), 137.9 (C13/16), 129.7 (C1a/8a or C1/8 or C4a/5a), 128.8 (C14a/15a), 123.7 (C1a/8a or C1/8 or C4a/5a), 118.2 (C12/17), 117.35, 117.29 (C2/7 or C4/5 or C14/15), 112.8 (C1a/8a or C1/8 or C4a/5a), 111.5 (C2/7 or C4/5), 41.1 (Me), 35.4 (C20/22), 35.2 (C24/26), 32.5 (C21/23 and C25/27) ppm.

IR (THF): 1927 (CO) cm⁻¹.

Synthesis of complex **7b**



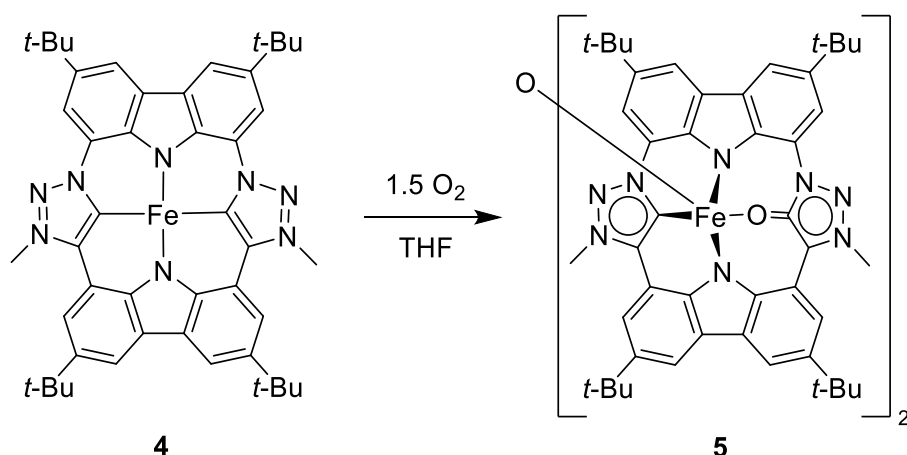
tert.-Butylisocyanide (1.7 mg, 20 μmol) is added to an in situ prepared solution of **4** (7.7 mg, 10 μmol) in 0.5 ml of thf-d_8 yielding complex **7b** *in situ* as a red solution.

^1H NMR (THF- d_8 , 400.11 MHz): δ 8.37 (d, $J=1.7$ Hz, 2H, H-4/5 or H-2/7), 8.08 (d, $J=1.7$ Hz, 2H, H-14/15), 8.04 (d, $J=1.7$ Hz, 4H, H-12/17 and H-4/5 or H-2/7), 4.82 (s, 6H, Me), 1.55 (s, 18H, ^tBu), 1.53 (s, 18H, ^tBu), 0.48 (br. s., 18H, CN^tBu) ppm.

^{13}C NMR (THF- d_8 , 100.11 MHz): δ 186.5 (C5'/10'), 178.8 (CN^tBu), 145.9, 142.6 (C4'/9'), 139.3, 136.8 (C3/6 or C13/16), 135.9 (C3/6 or C13/16), 128.9, 128.0, 123.8, 116.9 (C12/17), 116.2 (C14/15), 116.0 (C2/7 or C4/5), 113.5, 110.3 (C2/7 or C4/5), 56.4 (CN^tBu), 40.6 (Me), 35.3, 35.1 (C20/22 and C24/26), 32.6 (C21/23 and C25/27), 30.5 (CN^tBu) ppm.

HR-ESI $^+$ (MeCN): $[\text{C}_{56}\text{H}_{68}\text{FeN}_{10}]^+$ $m/z = 936.49667$ – calculated: 936.49723.

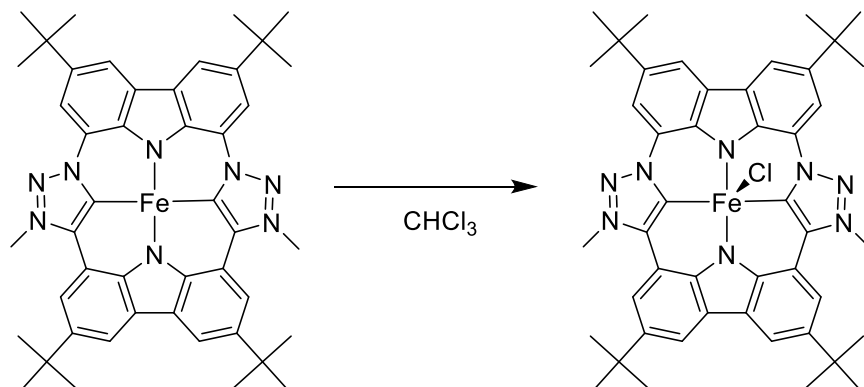
Formation of complex **5**



An *in situ* prepared solution of **4** (7.7 mg, $10 \mu\text{mol}$) in 0.5 ml of thf- d_8 was put under a dry atmosphere of O_2 giving complex **5** *in situ* as brown solution.

ESI⁺ (MeCN): $m/z = 1588.71 [\text{M}]^+$.

Reactivity of complex **4** against CHCl_3



To an *in situ* prepared solution of **4** (7.7 mg, $10 \mu\text{mol}$) in 0.5 ml of thf- d_8 was dried and after addition of 0.5 ml CHCl_3 complex **2** is formed *in situ* as red solution.

4. X-ray Crystal Structure Analysis

Table S1. Crystallographic data and structure refinement for compounds **2**, **3•2THF**, **5**, **6a** and **6b**.

Compound	2 (THF/MeCN)	2 (CHCl₃)	3•2THF	6b	5
CCDC					
Empirical formula	C196 H222 Cl4 Fe4 N34 O2	C95 H103 Cl11 Fe2 N16	C54 H66 B F4 Fe N8 O2	C56 H66 Fe N8 O4	C92 H100 Fe2 N16 O3
Formula weight	3451.26	1970.58	1001.80	971.01	1589.57
Temperature	100(2) K	100(2) K	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Radiation wavelength	CuK α (λ = 1.54184 Å)	MoK α (λ = 0.71073 Å)	CuK α (λ = 1.54184 Å)	MoK α (λ = 0.71073 Å)	MoK α (λ = 0.71073 Å)
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Tetragonal	Monoclinic	Triclinic
Space group	P-1	P2 ₁ /n	P4 ₂ nm	P2 ₁ /n	P-1
Unit cell dimensions	a = 16.88317(18) Å b = 25.08309(16) Å c = 26.01468(14) Å α = 110.1436(6)° β = 104.3324(8)° γ = 90.1640(7)°	a = 17.501(2) Å b = 18.662(2) Å c = 32.388(4) Å α = 90° β = 101.539(4)° γ = 90°	a = 12.00923(7) Å b = 12.00923(7) Å c = 23.74473(19) Å α = 90° β = 90° γ = 90°	a = 12.4928(6) Å b = 13.8147(6) Å c = 14.3268(7) Å α = 90° β = 97.2870(10)° γ = 90°	a = 16.178(19) Å b = 16.38(2) Å c = 23.70(3) Å α = 78.26(3)° β = 86.95(3)° γ = 61.52(2)°
Volume	9973.84(14) Å ³	10364(2) Å ³	3424.50(5) Å ³	2452.6(2) Å ³	5398(11) Å ³
Z	2	4	2	4	2
Density (calculated)	1.149 Mg/m ³	1.263 Mg/m ³	0.972 Mg/m ³	1.315 Mg/m ³	0.978 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.233 mm ⁻¹	0.614 mm ⁻¹	2.156 mm ⁻¹	0.364 mm ⁻¹	0.315 mm ⁻¹
F(000)	3648	4096	1058	1032	1680
Crystal size	0.380 x 0.202 x 0.076 mm ³	0.171 x 0.171 x 0.072 mm ³	0.170 x 0.160 x 0.110 mm ³	0.254 x 0.243 x 0.151 mm ³	0.221 x 0.115 x 0.104 mm ³
Theta range for data collection	3.644 to 86.615°	1.232 to 26.412°	3.681 to 79.909°	2.039 to 28.282°	1.434 to 26.900°
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, - 32 ≤ k ≤ 32, - 33 ≤ l ≤ 33	-21 ≤ h ≤ 21, - 23 ≤ k ≤ 23, - 40 ≤ l ≤ 40	-15 ≤ h ≤ 14, - 14 ≤ k ≤ 15, - 30 ≤ l ≤ 30	-16 ≤ h ≤ 16, - 18 ≤ k ≤ 18, - 19 ≤ l ≤ 19	-20 ≤ h ≤ 20, - 20 ≤ k ≤ 20, - 29 ≤ l ≤ 29
Reflections collected	42942	176748	104649	65974	94974
Independent reflections	42942 [R(int) = 0.131]	21209 [R(int) = 0.1619]	3981 [R(int) = 0.0744]	6095 [R(int) = 0.0524]	22705 [R(int) = 0.2116]
Completeness to theta = 67.684°	99.8 %	100.0 %	100.0 %	100.0 %	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical	Numerical	Semi-empirical	Numerical	Numerical
Data / restraints / parameters	42942 / 102 / 2283	21209 / 102 / 1176	3981 / 163 / 237	6095 / 96 / 378	22705 / 48 / 1096
Goodness-of-fit on F ²	1.031	1.025	1.081	1.324	0.935
Final R indices [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0870, wR2 = 0.2451	R1 = 0.0910, wR2 = 0.2294	R1 = 0.0748, wR2 = 0.2057	R1 = 0.0702, wR2 = 0.1510	R1 = 0.0849, wR2 = 0.1850
R indices (all data)	R1 = 0.0976, wR2 = 0.2536	R1 = 0.1558, wR2 = 0.2688	R1 = 0.0776, wR2 = 0.2100	R1 = 0.0733, wR2 = 0.1522	R1 = 0.2021, wR2 = 0.2393
Largest diff. peak and hole	2.033 and -1.031 e.Å ⁻³	1.975 and -1.677 e.Å ⁻³	0.655 and -0.259 e.Å ⁻³	0.503 and -0.392 e.Å ⁻³	0.854 and -0.660 e.Å ⁻³

Compound	6a
CCDC	
Empirical formula	C ₅₁ H ₅₈ Fe N ₈ O ₂
Formula weight	870.90
Temperature	100(2) K
Radiation wavelength	MoK α (λ = 0.71073 Å)
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 13.423(2) Å b = 13.459(2) Å c = 16.627(3) Å α = 78.137(3)° β = 74.882(3)° γ = 88.927(3)°
Volume	2835.8(8) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.020 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.306 mm ⁻¹
F(000)	924
Crystal size	0.232 x 0.177 x 0.130 mm ³
Theta range for data collection	1.297 to 26.372°
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -19 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	58472
Independent reflections	11588 [R(int) = 0.0886]
Completeness to theta = 67.684°	100.0 %
Absorption correction	Numerical
Data / restraints / parameters	11588 / 382 / 690
Goodness-of-fit on F ²	1.030
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0671, wR2 = 0.1631
R indices (all data)	R1 = 0.1271, wR2 = 0.1936
Largest diff. peak and hole	0.422 and -0.329 e.Å ⁻³

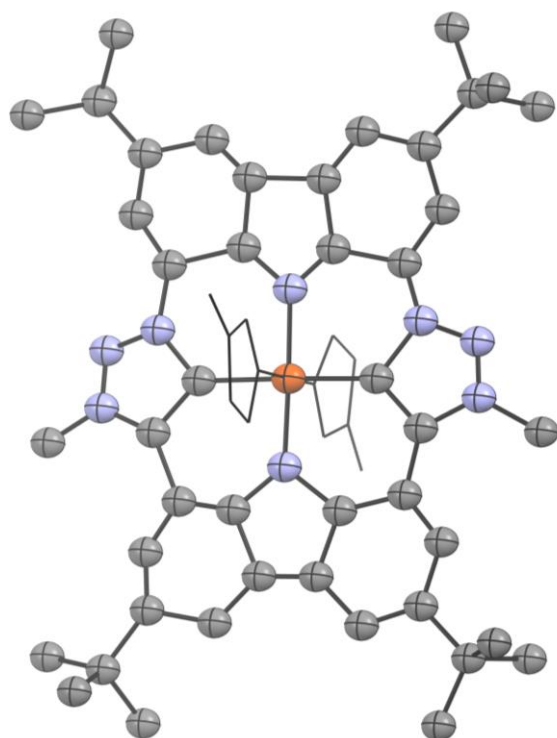


Figure S1. The solid-state molecular structure of $[\text{Fe}(\text{CTP})(\text{NMIz})_2]\text{BF}_4 \cdot 2\text{NMIz}$ (anisotropic atomic displacement parameters at 50 % probability level). Hydrogen atoms, one BF_4^- counterion and co-crystallized THF molecules are omitted for clarity. Only one molecule of the unit cell is shown. The crystals were from very poor quality, however the connectivity could be resolved. Therefore, no structural details are discussed.

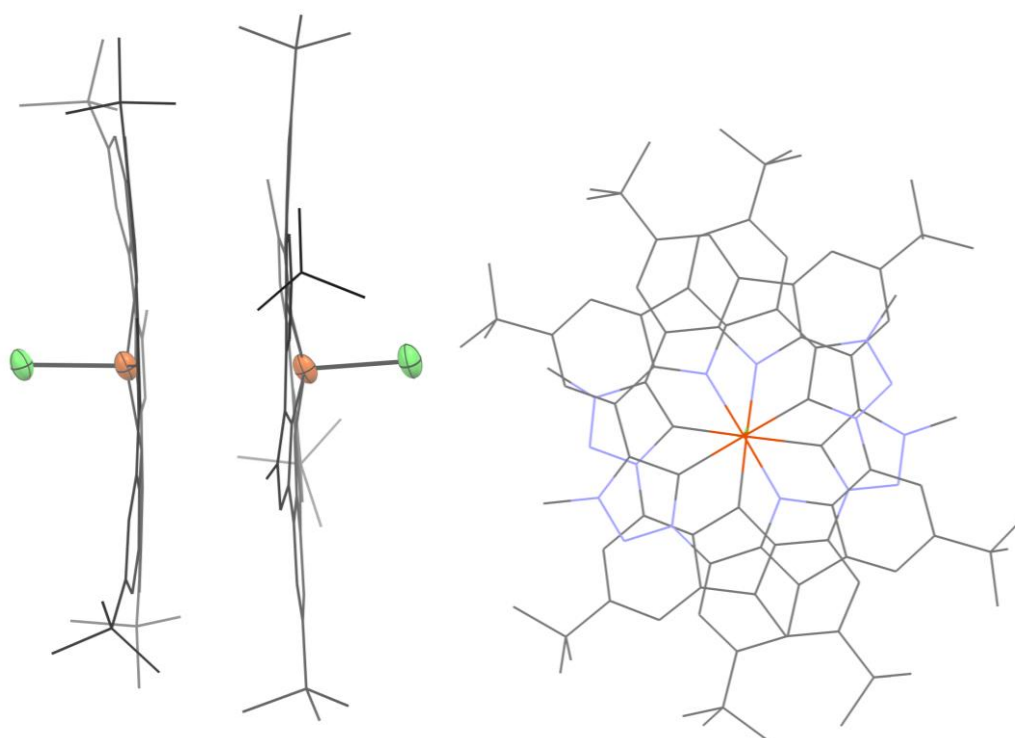


Figure S2. The solid-state molecular structure of $[\text{Fe}(\text{CTP})\text{Cl}] \mathbf{2}$, crystallized out of chloroform from the reaction of $[\text{Fe}(\text{CTP})]$ with the solvent (anisotropic atomic displacement parameters at 50 % probability level). Hydrogen atoms and co-crystallized CHCl_3 molecules are omitted for clarity. The overall structure motive is the same as in the THF crystal, but both molecules are not offset against each other, but instead twisted, interlocking the *t*-Bu moieties. The interplanar separation is a bit shorter with 3.70 Å.

5. UV/VIS Spectra

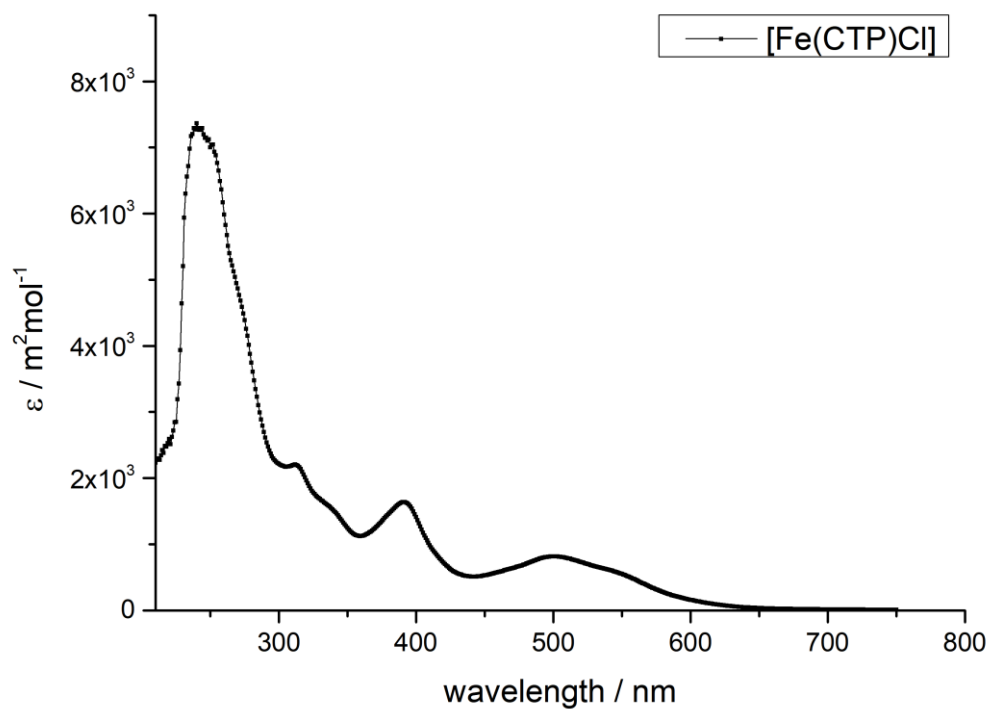


Figure S3. Absorption spectra of complex 2 (dichloromethane, $c = 5 \cdot 10^{-5}$ M).

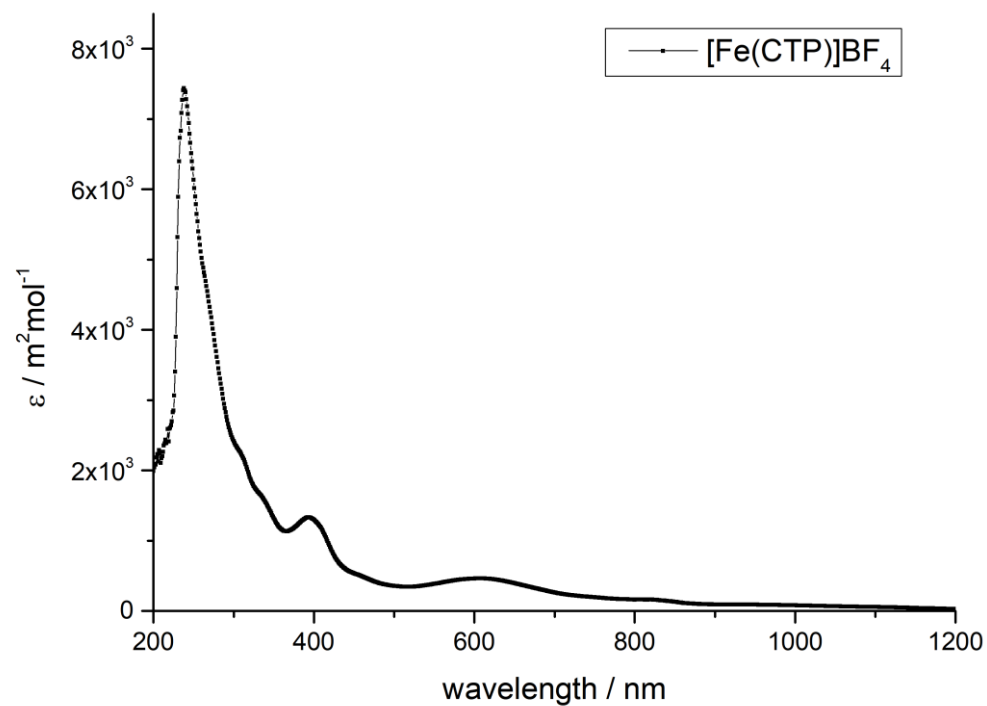


Figure S4. Absorption spectra of complex 3 (dichloromethane, $c = 5 \cdot 10^{-5}$ M).

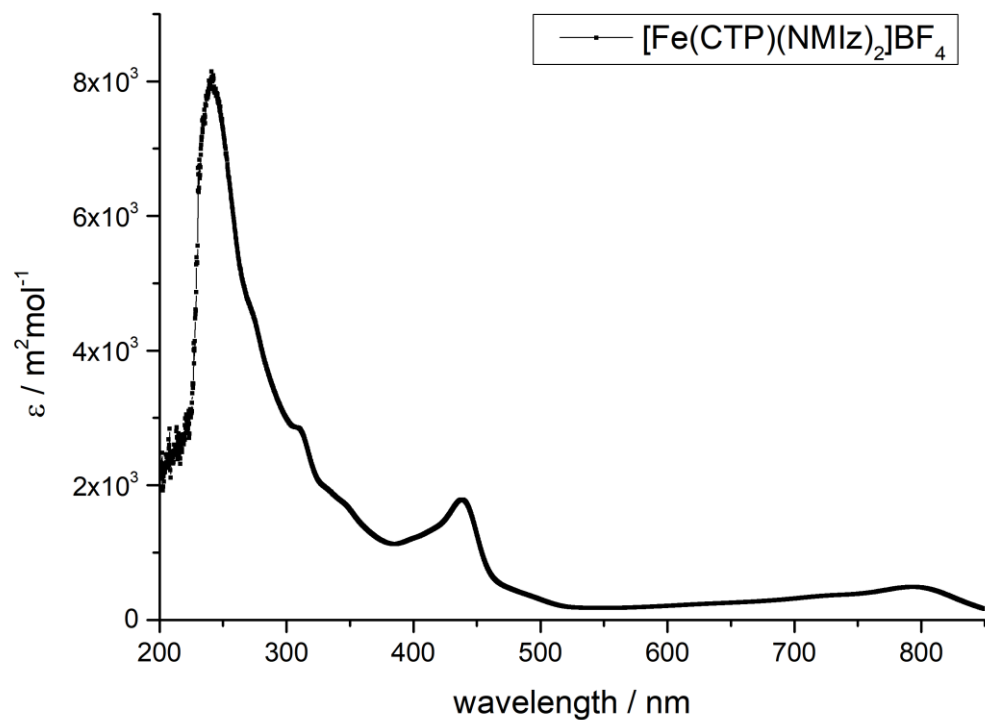


Figure S5. Absorption spectra of complex **3**•NMIz (dichloromethane, $c = 5 \cdot 10^{-5}$ M).

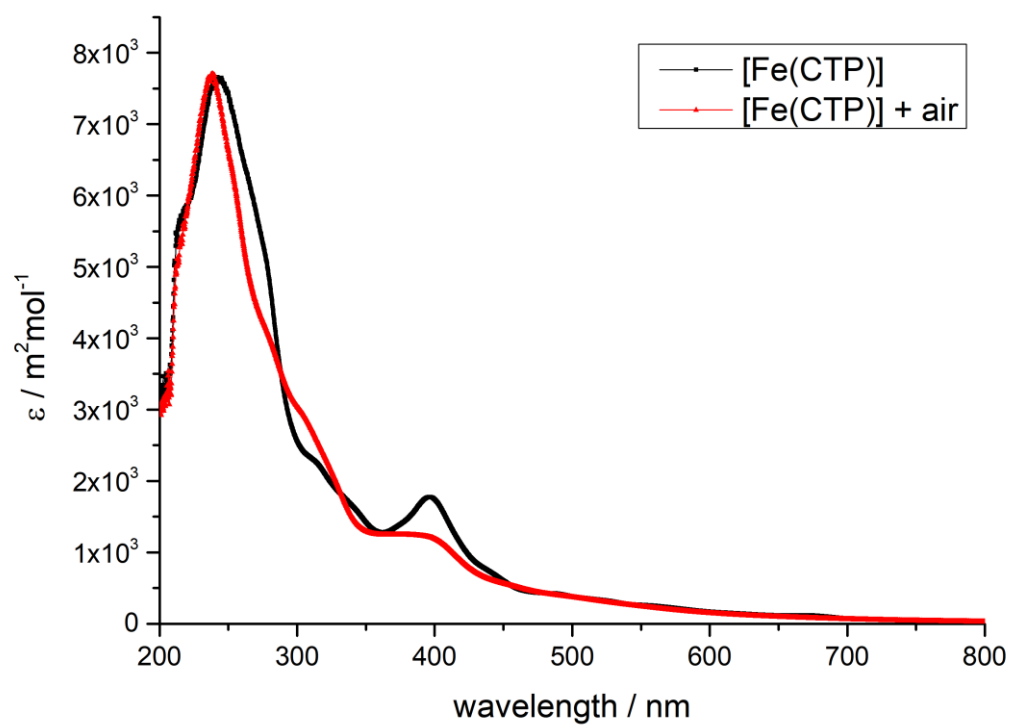


Figure S6. Absorption spectra of complex **4** black and after short exposure to air in red (tetrahydrofuran, $c = 5 \cdot 10^{-5}$ M).

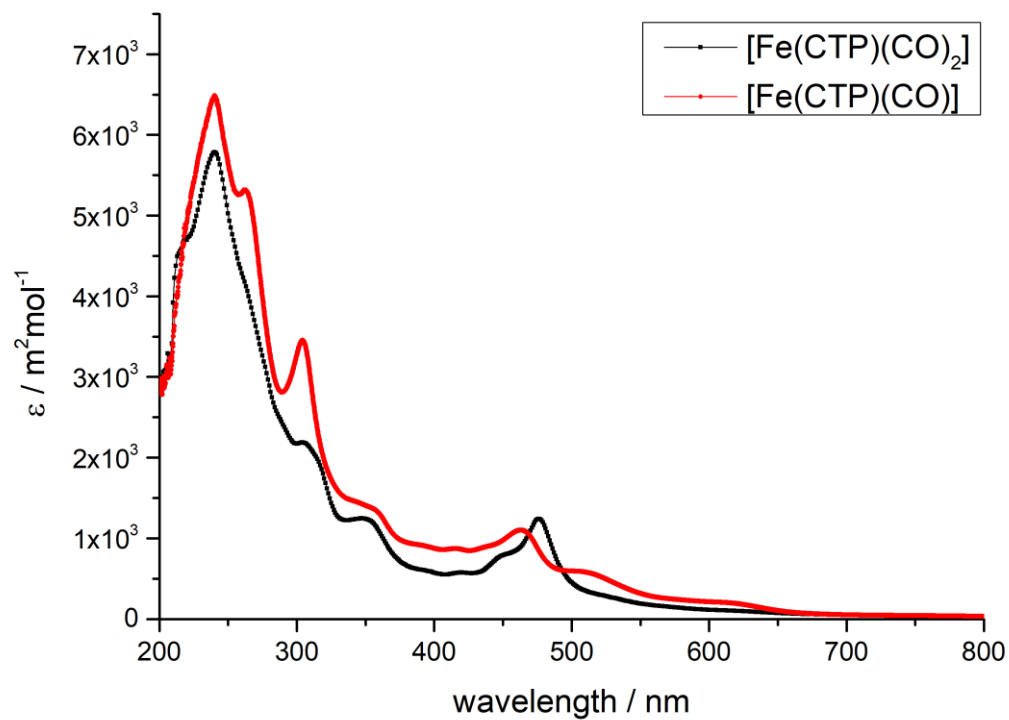


Figure S7. Absorption spectra of complex **6b** in CO saturated solution (black) and of complex **6a** (red) (tetrahydrofuran, $c = 5 \cdot 10^{-5}$ M).

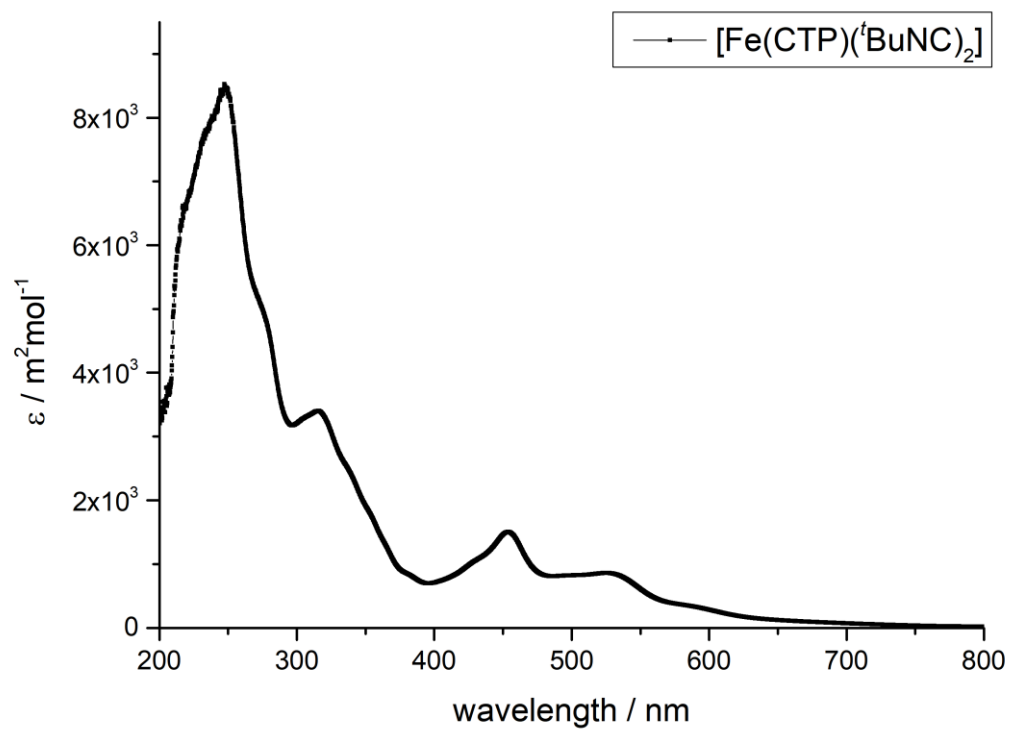


Figure S8. Absorption spectra of complex **7b** (tetrahydrofuran, $c = 5 \cdot 10^{-5}$ M).

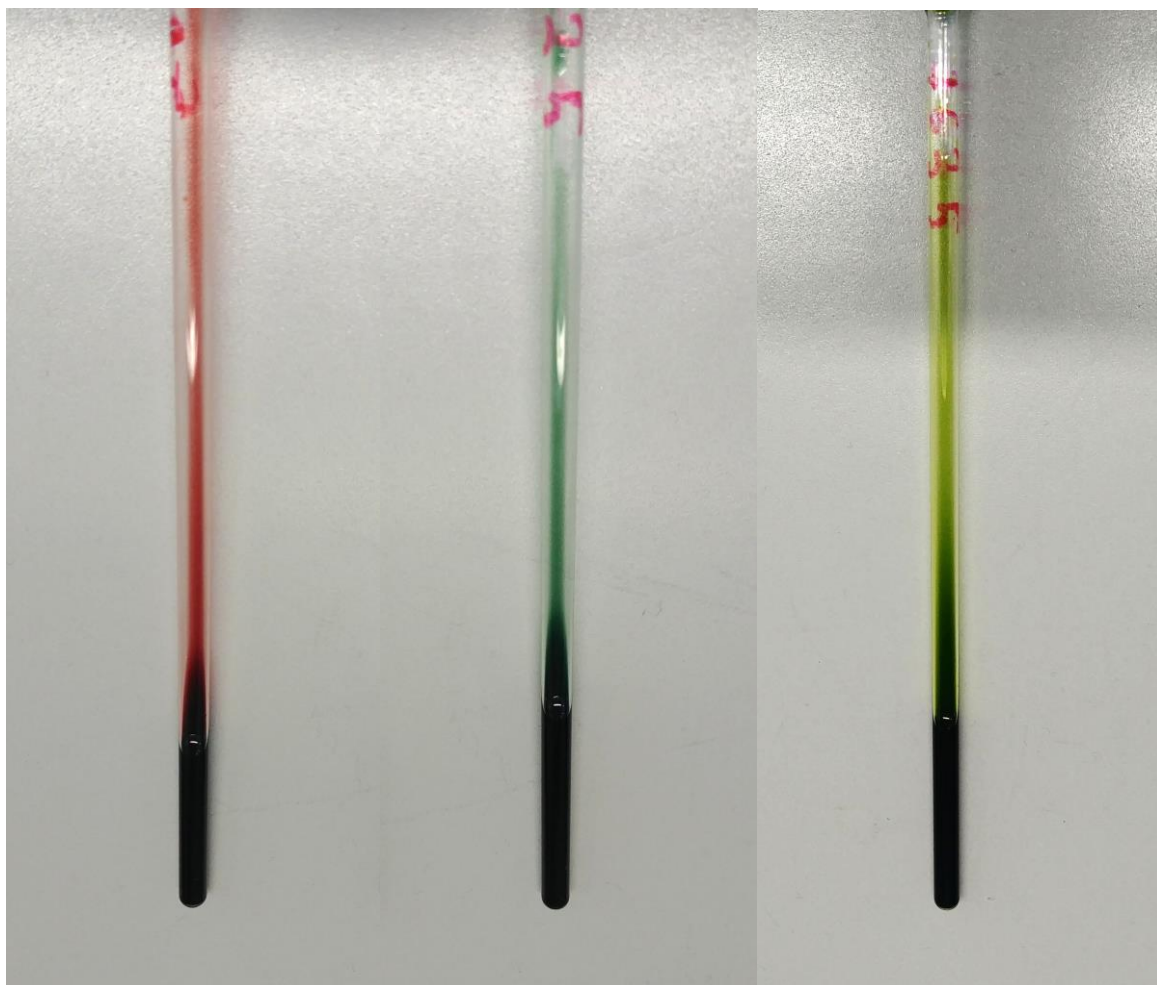


Figure S9. Picture of the complexes from left to right: **2**, **3**, **3•NMlz**.

6. Vibrational spectra

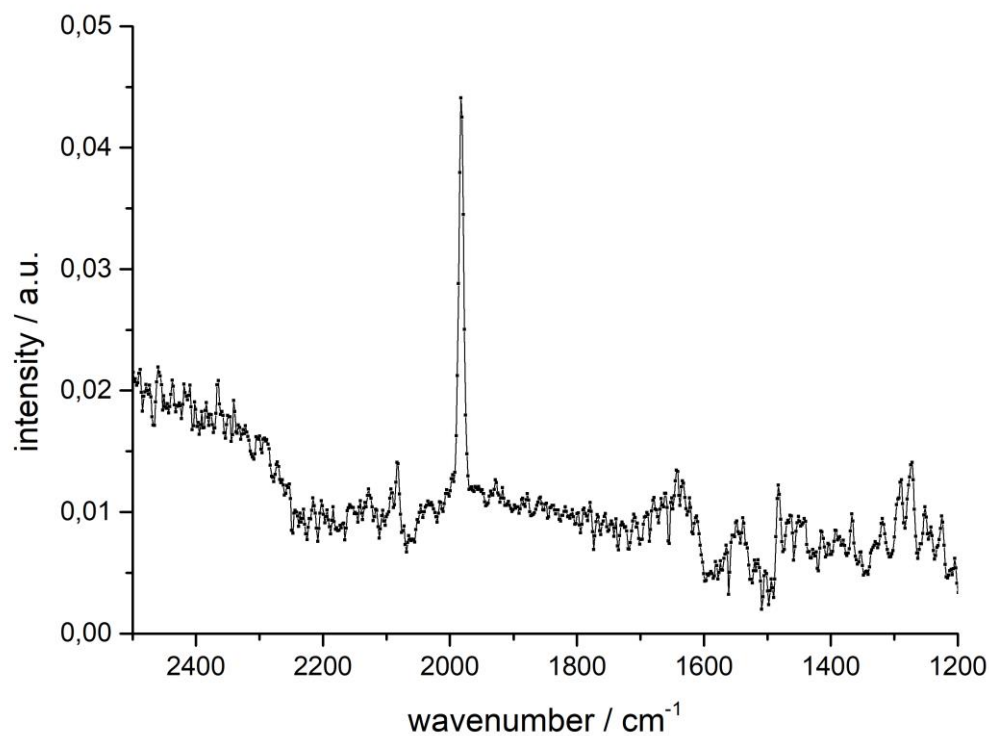


Figure S10. Vibrational spectra in CO saturated thf solution of [Fe(CTP)(CO)₂] **6b** (CO stretching band at 1982 cm⁻¹).

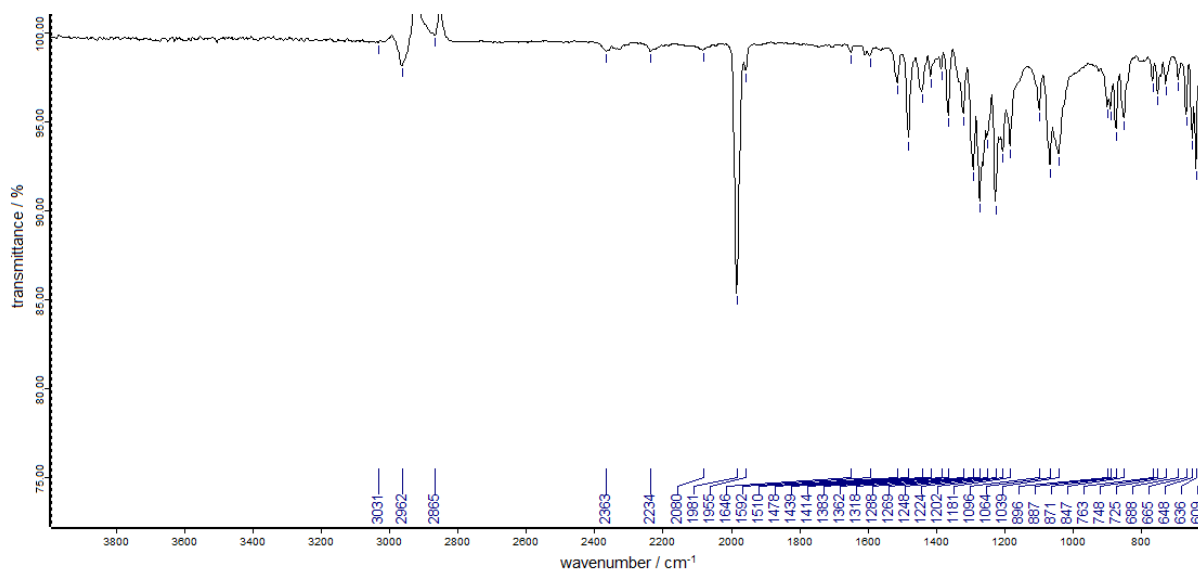


Figure S11. solid state vibrational spectra of [Fe(CTP)(CO)₂] **6b** as Nujol mull (CO stretching band at 1981 cm⁻¹).

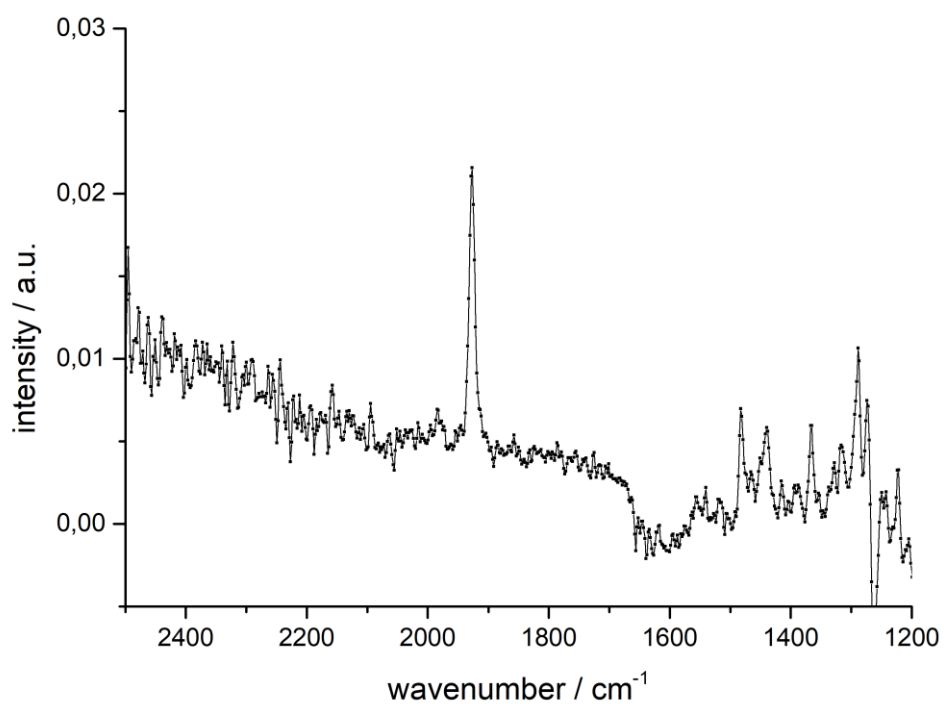


Figure S12. vibrational spectra in thf solution of [Fe(CTP)(CO)(THF)] **6a** (CO stretching band at 1927 cm^{-1}).

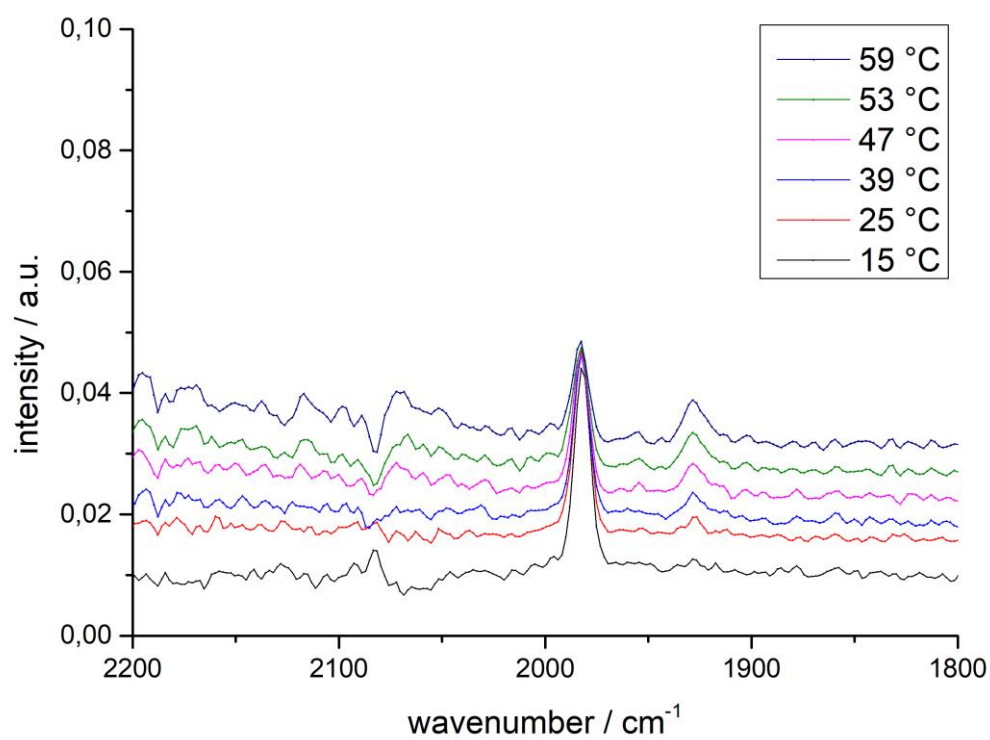


Figure S13. vibrational spectra in CO saturated thf solution of [Fe(CTP)(CO)₂] **6b** at various temperature (CO stretching band at 1982 and 1927 cm^{-1}).

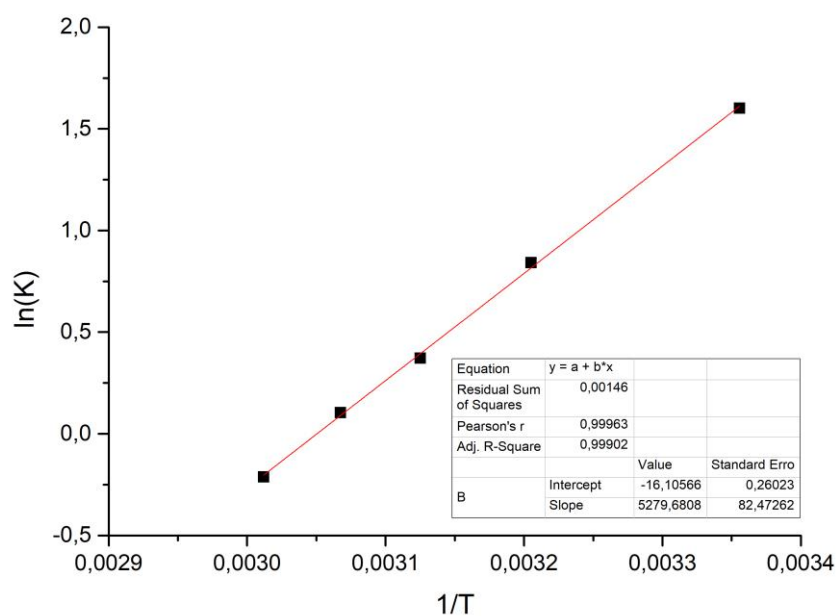


Figure S14. Van 't Hoff plot calculated from the peaks integrals (CO-stretching at 1982 and 1927 cm^{-1}) determined by the above in situ IR measurements, giving a rough estimate of the enthalpy and entropy of the reaction $[\text{Fe}(\text{CTP})(\text{CO})] + \text{CO} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CTP})(\text{CO})_2]$ with $\Delta H \approx -48 \text{ kJmol}^{-1}$ and $\Delta S \approx -134 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

7. EPR/NMR Spectra

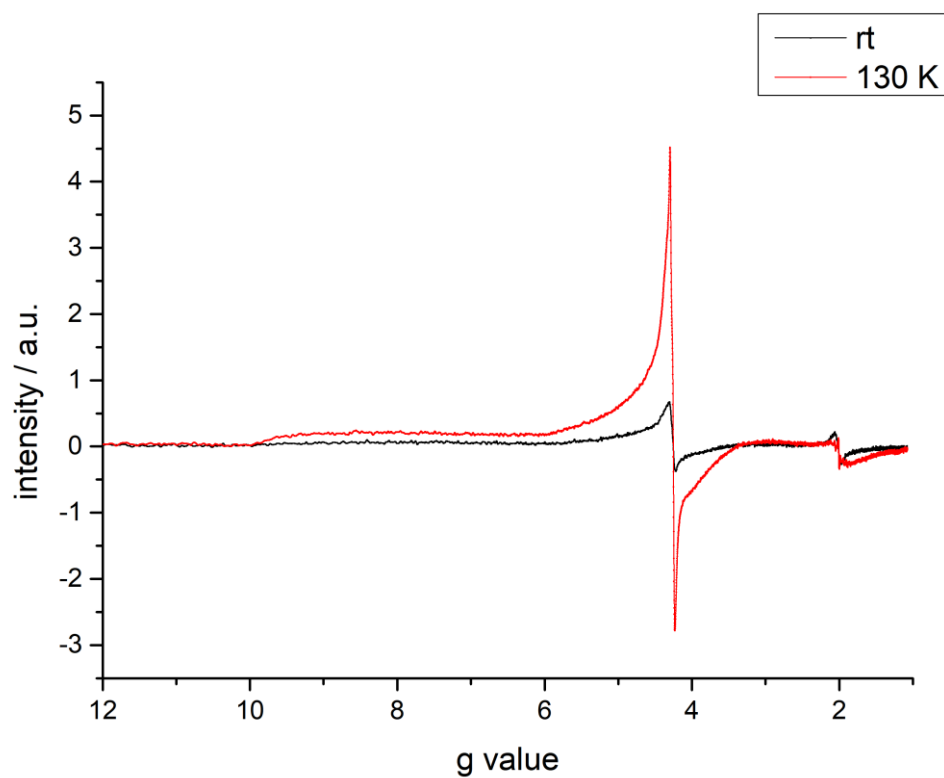


Figure S15. EPR spectra of [Fe(CTP)Cl] **2** in DCM at room temperature and 130 K.

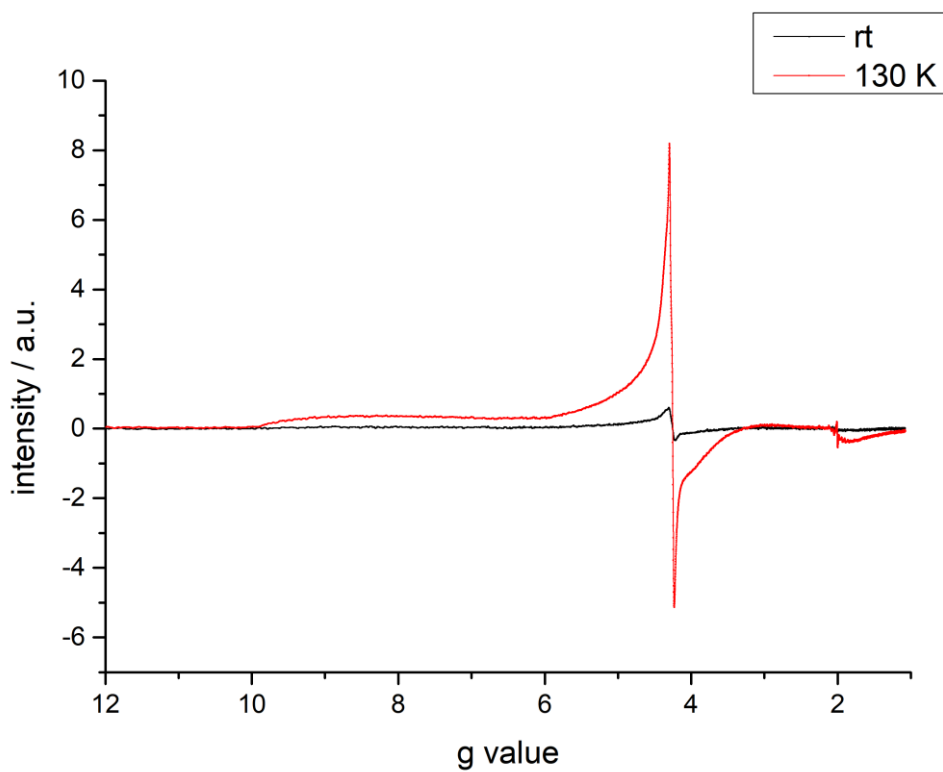


Figure S16. EPR spectra of [Fe(CTP)]BF₄ **3** in DCM at room temperature and 130 K.

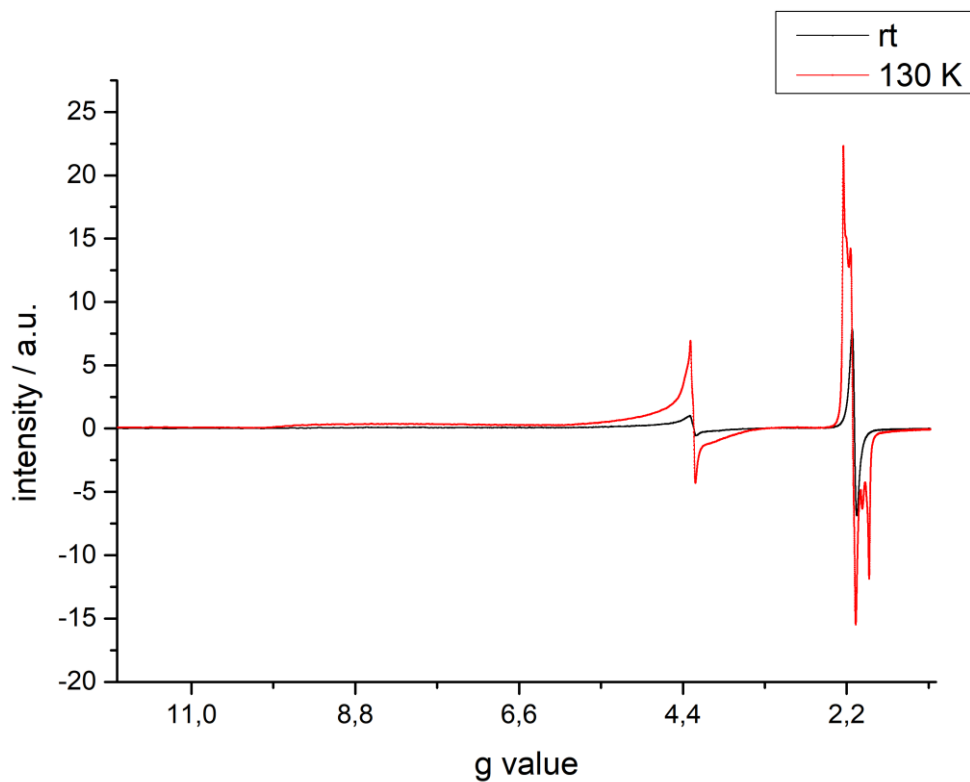


Figure S17. EPR spectra of $[\text{Fe}(\text{CTP})(\text{NMIz})_2]\text{BF}_4 \cdot 3 \cdot \text{NMIz}$ in DCM at room temperature and 130 K.

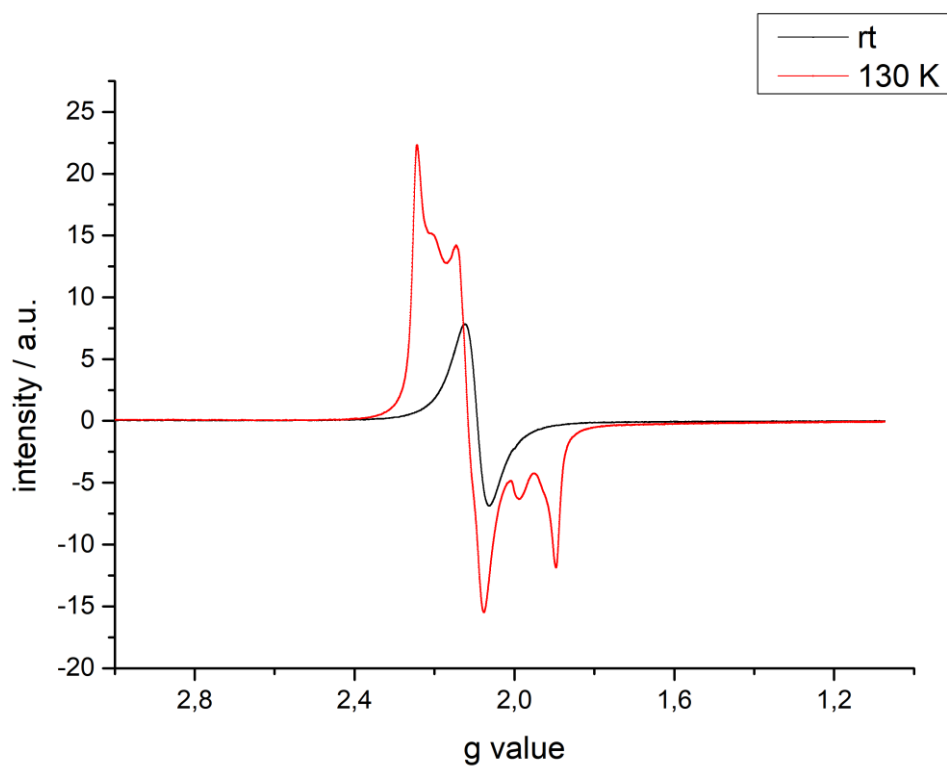


Figure S18. EPR spectra of $[\text{Fe}(\text{CTP})(\text{NMIz})_2]\text{BF}_4 \cdot 3 \cdot \text{NMIz}$ in DCM at room temperature and 130 K.

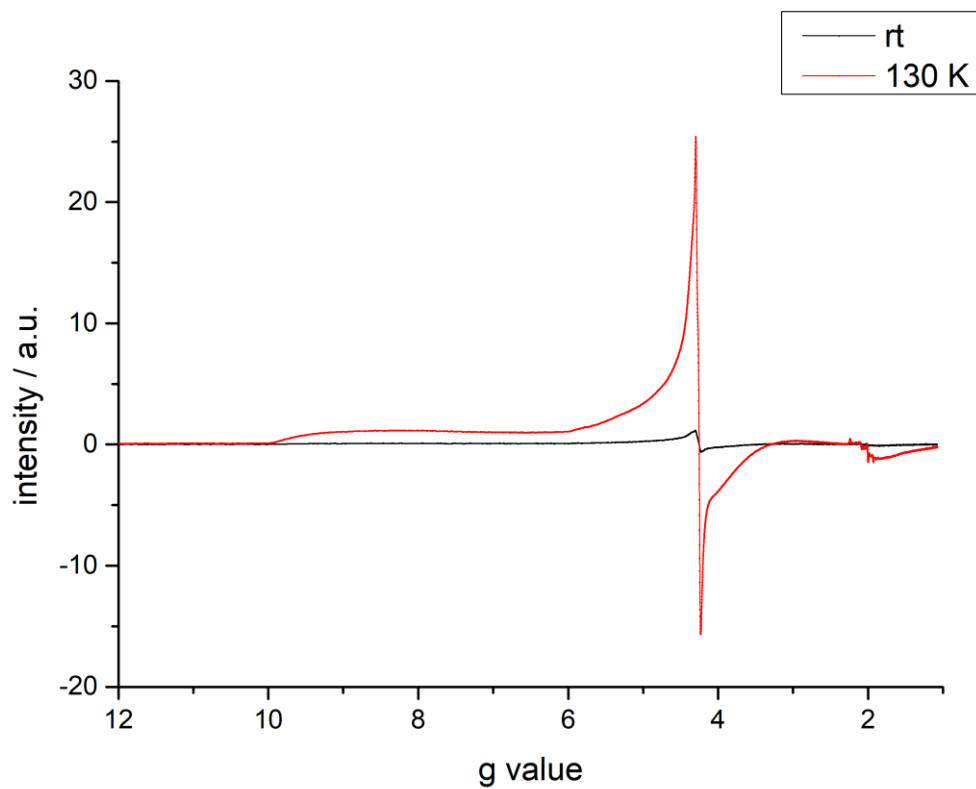


Figure S19. EPR spectra of [Fe(CTP)] **4** in THF at room temperature and 130 K.

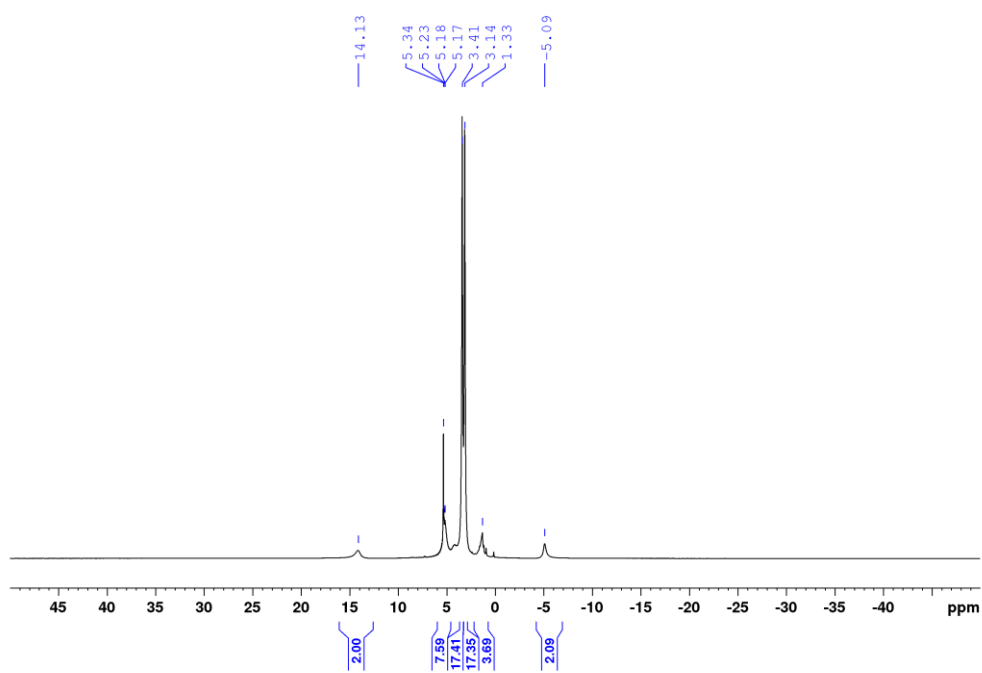


Figure S20. ^1H NMR (DCM- d_2 , 400 MHz) spectrum of **2**.

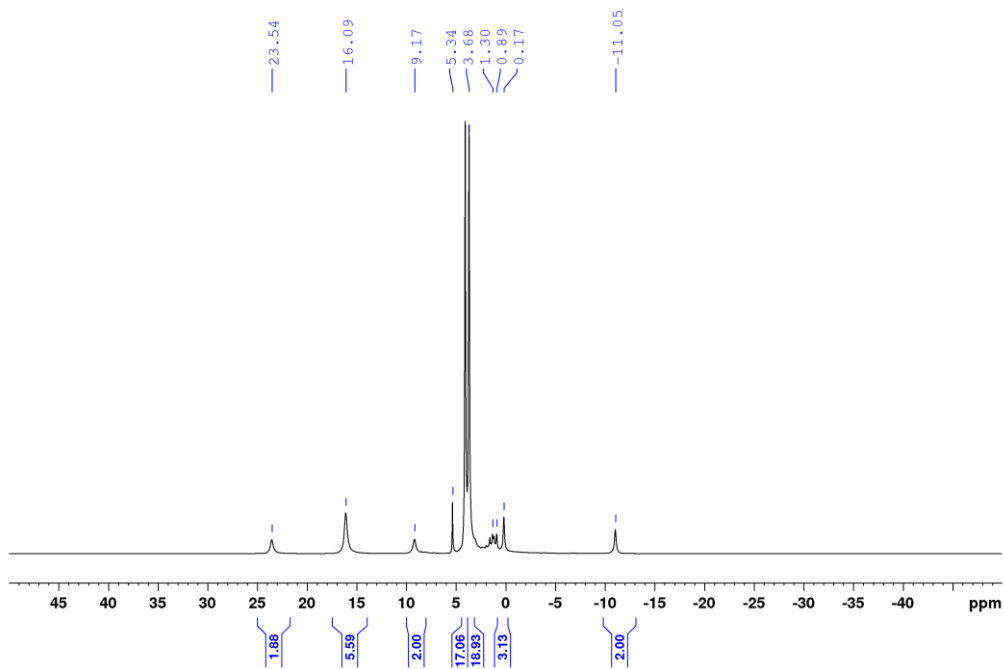


Figure S21. ^1H NMR (DCM- d_2 , 400 MHz) spectrum of **3**.

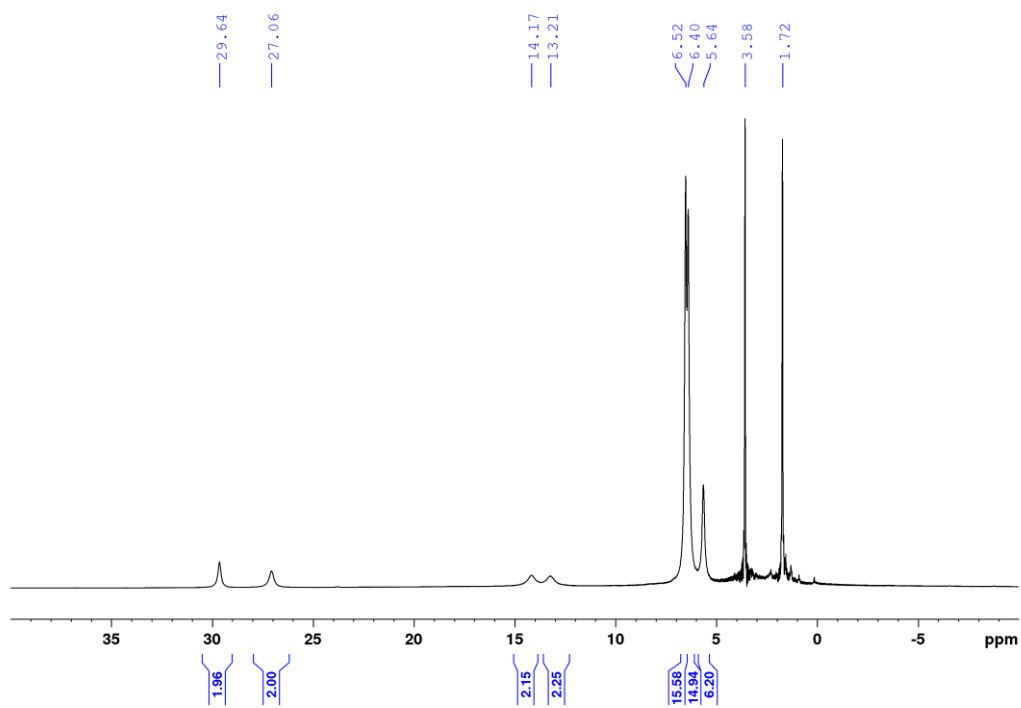


Figure S22. ^1H NMR (THF- d_8 , 400 MHz) spectrum of **4**.

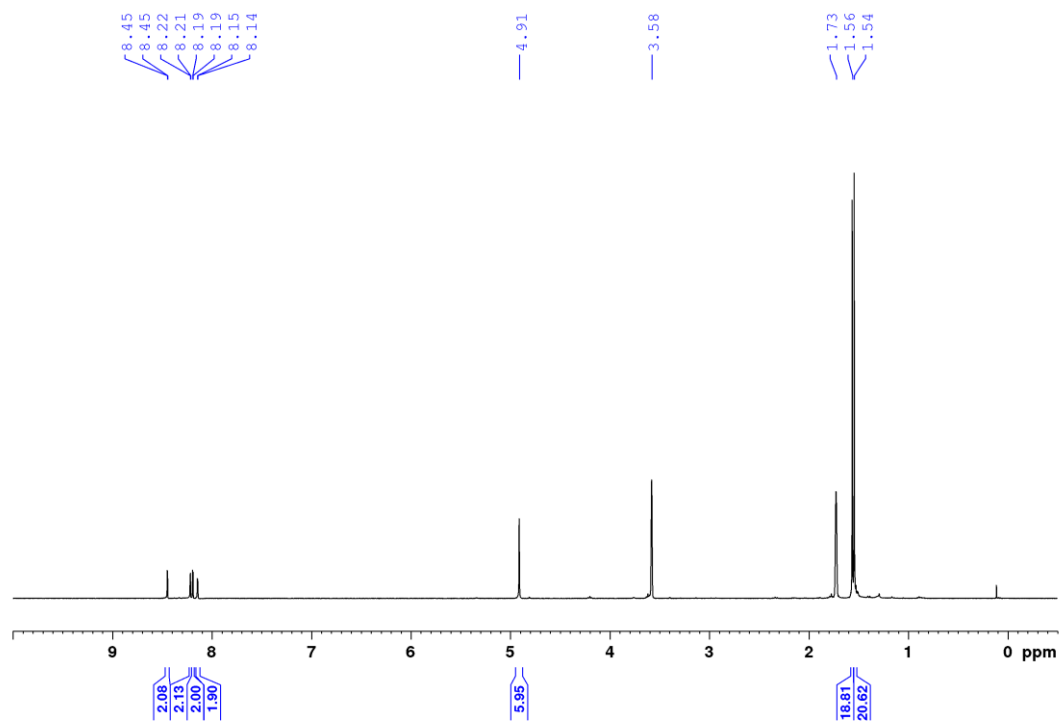


Figure S23. ^1H NMR (THF- d_8 , 600 MHz) spectrum of **6b**.

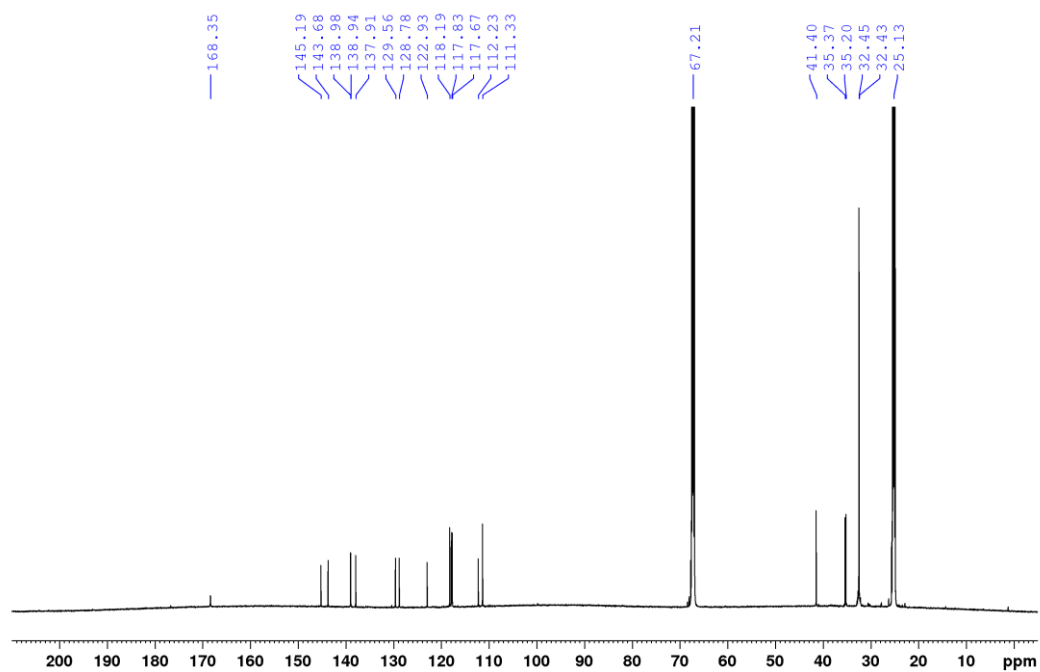


Figure S24. ^{13}C NMR (THF- d_8 , 151 MHz) spectrum of **6b**.

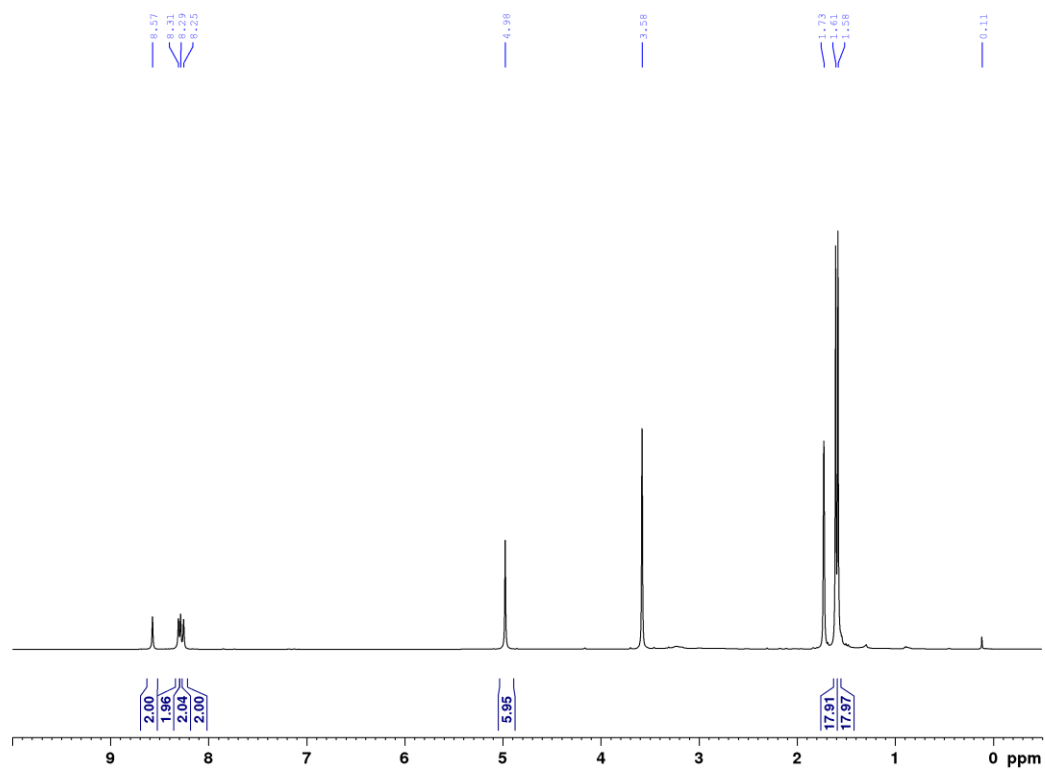


Figure S25. ^1H NMR (THF- d_8 , 600 MHz) spectrum of **6a**.

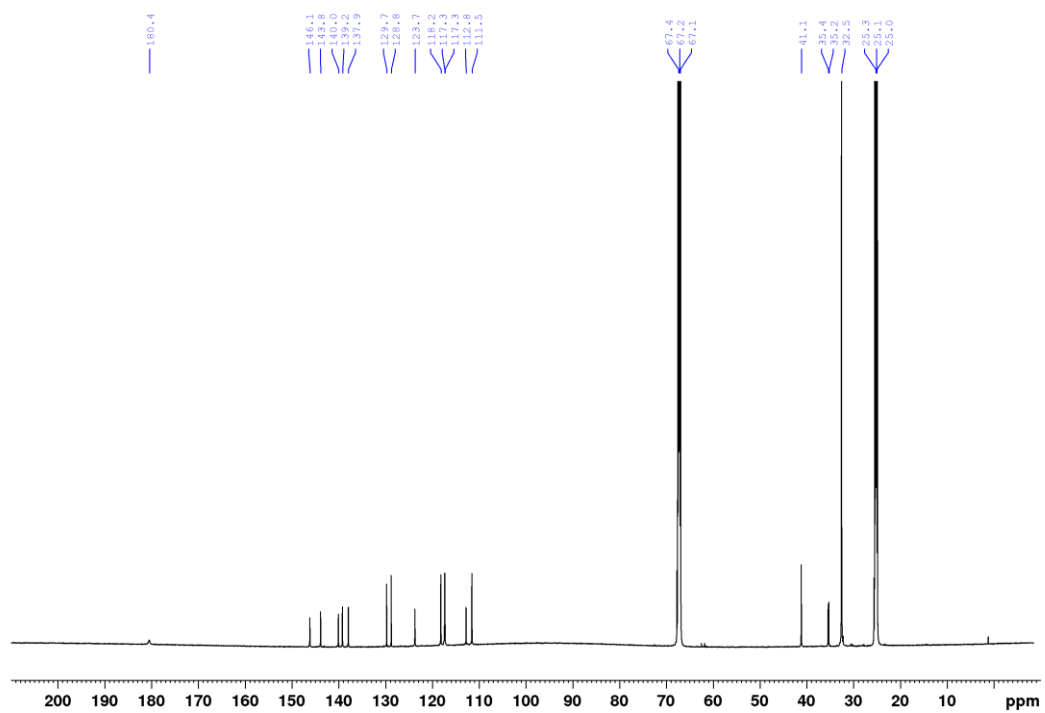


Figure S26. ^{13}C NMR (THF- d_8 , 151 MHz) spectrum of **6a**.

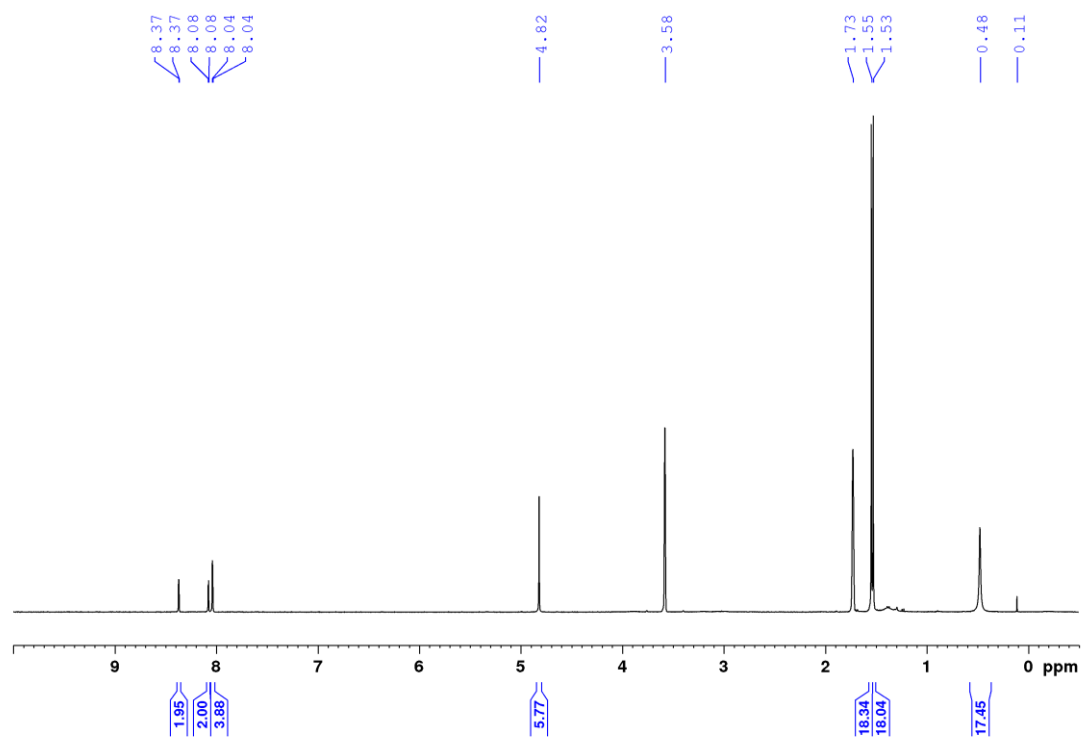


Figure S27. ^1H NMR (THF- d_8 , 400 MHz) spectrum of **7b**.

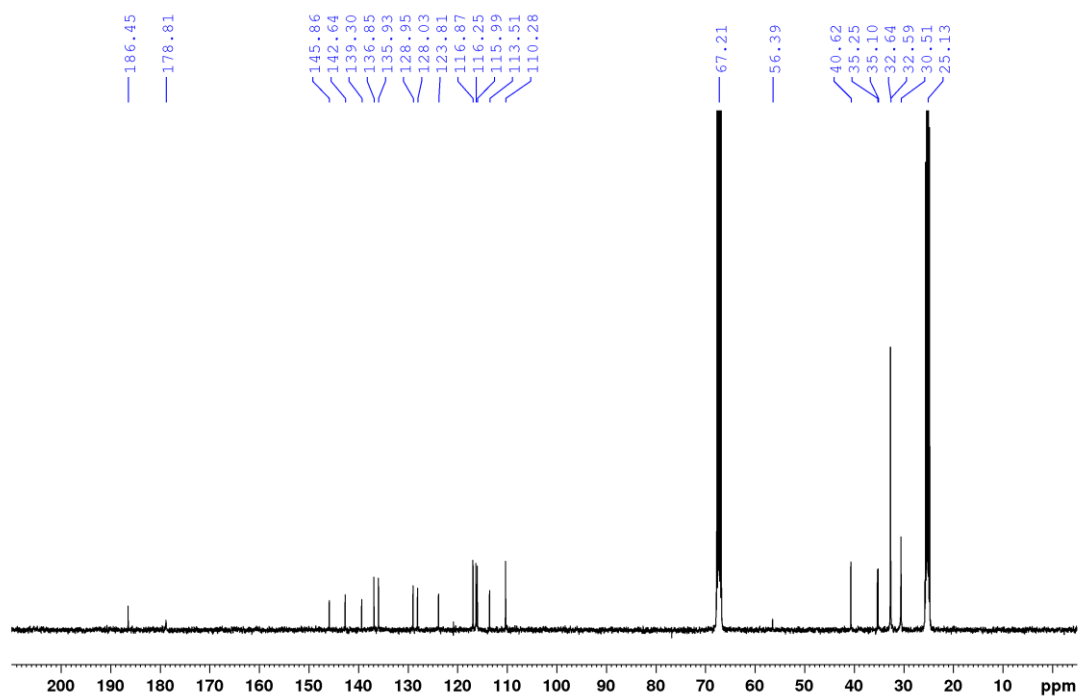


Figure S28. ^{13}C NMR (THF- d_8 , 100 MHz) spectrum of **7b**.

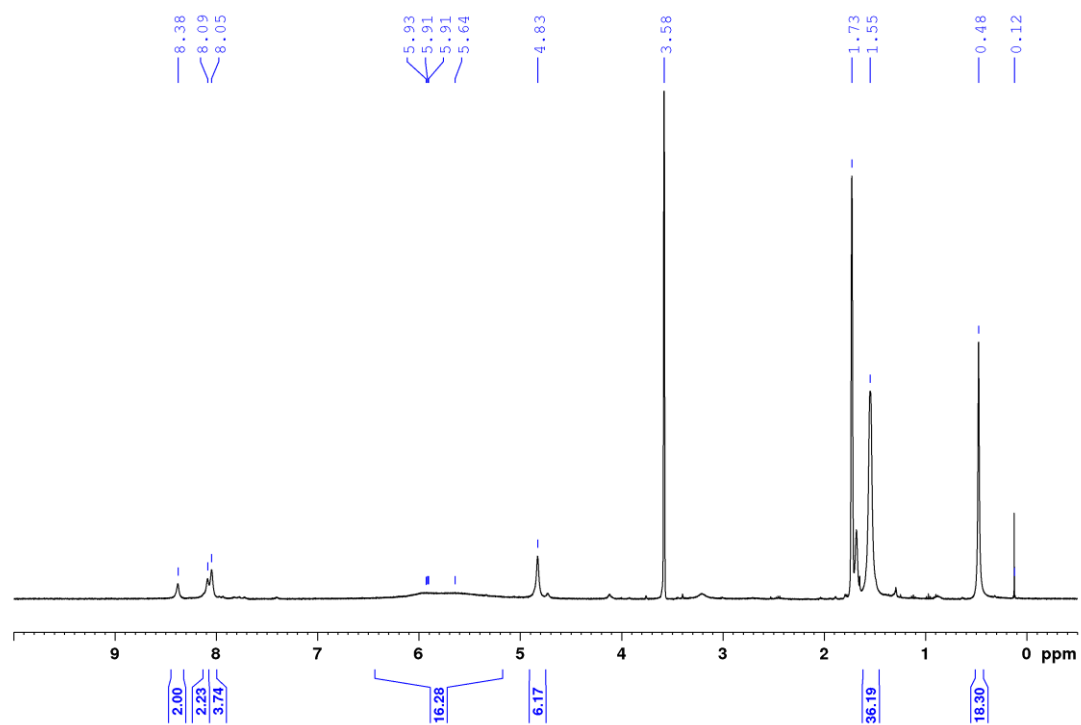


Figure S29. ^1H NMR (THF- d_8 , 400 MHz) spectrum of **4** plus one equivalent of *t*BuNC.

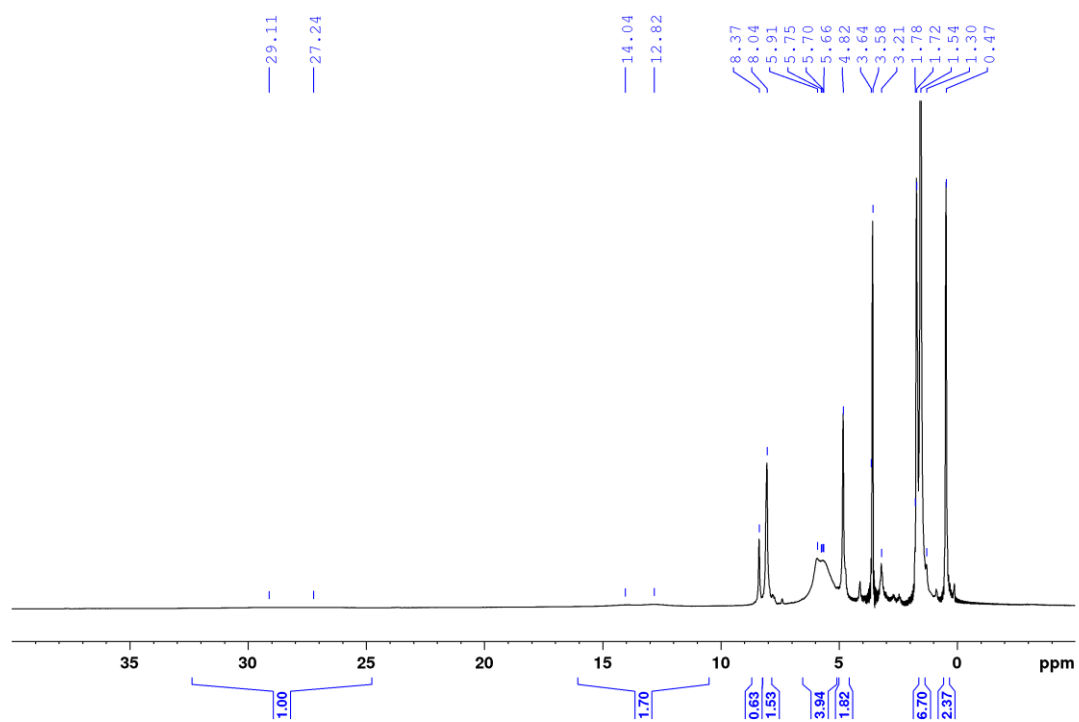


Figure S30. ^1H NMR (THF-d_8 , 400 MHz) spectrum of **4** plus one equivalent of *t*BuNC with a wider sweep width.

8. DFT calculation

Absorption spectra

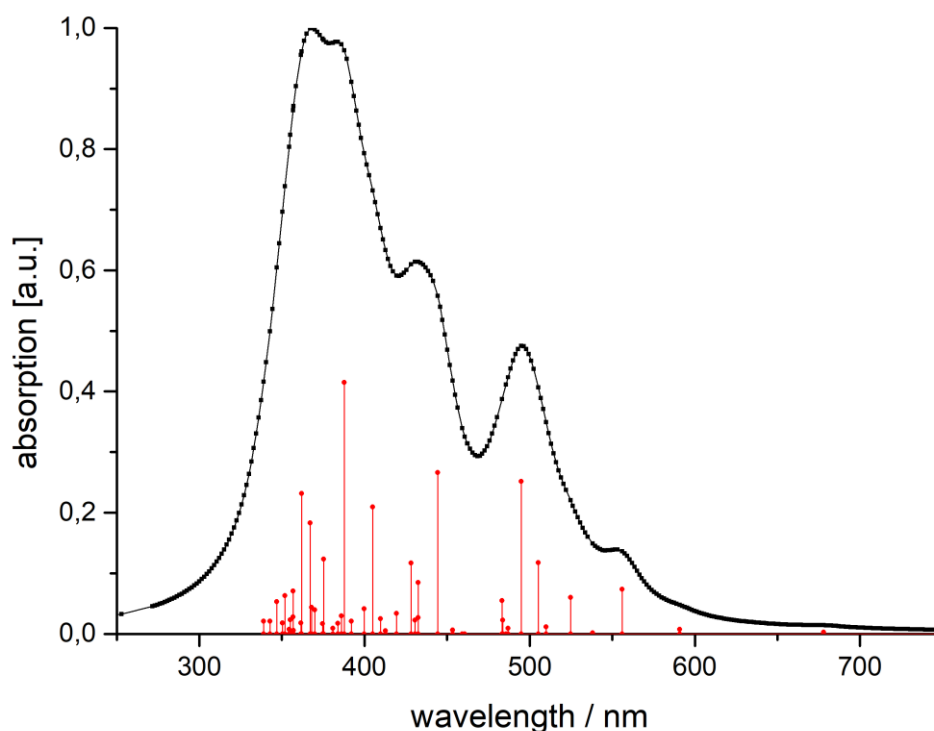


Figure S31. Calculated absorption spectrum of [Fe(CTP)Cl] **2** (calculated with TD-DFT B3LYP/def2-TZVP, CPCM (dcm)).

Table S2. Calculated states of the absorption spectrum of [Fe(CTP)Cl] **2** via transition electric dipole moments (TD-DFT: B3LYP/def2-TZVP, RIJCOSX, CPCM (dcm)).

State	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	fosc	T2 (a.u. ²)	TX (a.u.)	TY (a.u.)	TZ (a.u.)
1	5598.8	1786.1	0.000002051	0.00012	0.00741	-0.00150	-0.00797
2	8073.6	1238.6	0.000000052	0.00000	0.00009	0.00145	0.00004
3	11911.9	839.5	0.000003226	0.00009	-0.00198	-0.00842	0.00379
4	14750.9	677.9	0.000620706	0.01385	0.02715	0.11238	-0.02204
5	16928.4	590.7	0.001666273	0.03240	0.03569	0.17638	-0.00442
6	17989.1	555.9	0.016079172	0.29426	0.17669	-0.04713	-0.51070
7	18584.3	538.1	0.000329792	0.00584	0.07507	-0.01043	-0.00989
8	19060.7	524.6	0.013146846	0.22707	0.22279	-0.02003	-0.42075
9	19794.9	505.2	0.025810061	0.42925	-0.37053	0.21583	0.49535
10	19610.9	509.9	0.002545238	0.04273	0.14661	0.13572	0.05303
11	20210.0	494.8	0.055216569	0.89945	0.41566	0.02436	-0.85211
12	20595.4	485.5	0.000012920	0.00021	0.00371	0.00858	0.01092
13	20677.5	483.6	0.004970498	0.07914	-0.06078	0.01973	0.27396
14	21774.7	459.2	0.000012219	0.00018	0.00341	0.01090	-0.00738
15	20693.7	483.2	0.012025008	0.19130	0.11669	-0.02971	-0.42048
16	21703.0	460.8	0.000017414	0.00026	-0.00422	0.01507	0.00437

17	20542.7	486.8	0.001970971	0.03159	-0.08173	0.01971	0.15658
18	22508.6	444.3	0.058327450	0.85310	0.46469	-0.08845	-0.79331
19	22057.7	453.4	0.001443247	0.02154	0.07390	0.06522	-0.10875
20	23118.1	432.6	0.005876692	0.08369	-0.18159	0.00032	0.22519
21	23221.0	430.6	0.004993663	0.07080	0.09181	-0.17938	-0.17376
22	23844.4	419.4	0.007386375	0.10198	-0.07473	0.03166	0.30886
23	23349.7	428.3	0.025643708	0.36155	-0.07426	0.56982	0.17704
24	24694.5	404.9	0.045949587	0.61257	-0.52858	-0.09257	0.56974
25	23123.3	432.5	0.018533095	0.26386	0.09400	0.50478	-0.01482
26	25004.3	399.9	0.009138321	0.12032	0.00245	-0.28596	-0.19632
27	25793.5	387.7	0.090940947	1.16071	0.28661	-0.10910	-1.03280
28	24409.9	409.7	0.005521056	0.07446	-0.06752	-0.20959	0.16117
29	26043.1	384.0	0.003827351	0.04838	-0.01462	-0.05440	0.21262
30	26249.1	381.0	0.001973258	0.02475	0.08258	-0.10832	0.07872
31	24231.7	412.7	0.001132797	0.01539	0.04495	0.11502	-0.01183
32	26648.0	375.3	0.027028941	0.33392	-0.18995	-0.53084	0.12667
33	25510.4	392.0	0.004645352	0.05995	0.12762	-0.09185	-0.18768
34	26696.9	374.6	0.003720671	0.04588	-0.05493	-0.19684	0.06416
35	27630.9	361.9	0.050739405	0.60454	0.38634	-0.12585	-0.66291
36	27663.2	361.5	0.003984217	0.04742	-0.03243	0.19108	0.09926
37	27183.3	367.9	0.009553164	0.11570	0.13699	-0.03193	-0.30970
38	25908.8	386.0	0.006538015	0.08308	0.05472	0.28228	-0.02001
39	28005.2	357.1	0.001193652	0.01403	-0.07762	-0.05689	0.06907
40	27243.5	367.1	0.040151841	0.48520	-0.44957	0.10053	0.52247
41	28026.1	356.8	0.015550894	0.18267	-0.05594	-0.42204	-0.03778
42	28223.1	354.3	0.001632607	0.01904	-0.13527	0.00455	0.02691
43	27034.9	369.9	0.008662524	0.10549	-0.05418	-0.32023	0.00237
44	28544.0	350.3	0.003895464	0.04493	-0.03071	-0.20877	-0.02003
45	28160.3	355.1	0.005092853	0.05954	0.04842	0.23905	-0.00698
46	28826.4	346.9	0.011660161	0.13316	0.03876	0.35571	0.07164
47	29177.0	342.7	0.004532351	0.05114	-0.03052	-0.22227	-0.02838
48	28418.4	351.9	0.013772990	0.15955	0.20682	0.02965	-0.34044
49	28028.9	356.8	0.006151978	0.07226	-0.01270	0.24176	0.11683
50	29496.0	339.0	0.004626400	0.05164	0.10889	0.12880	-0.15228

Table S3. Orbital contribution to the first 20 excited states (singlets; MO counting starts at 0: HOMO = 213a; LUMO = 211b) in complex [Fe(CTP)Cl] **2**.

State	The weight of the individual excitations (printed if larger than 10 ⁻²)	State	The weight of the individual excitations (printed if larger than 10 ⁻²)
1	205b -> 211b : 0.775967 (c= 0.88089010)	12	212a -> 214a : 0.013703 (c= -0.11706140)
	205b -> 215b : 0.041245 (c= 0.20308916)		212a -> 216a : 0.172574 (c= -0.41542032)
	205b -> 217b : 0.081283 (c= 0.28510123)		212a -> 217a : 0.023393 (c= 0.15294822)
	206b -> 211b : 0.044929 (c= 0.21196462)		213a -> 216a : 0.225791 (c= 0.47517502)
2	205b -> 212b : 0.108411 (c= -0.32925810)	209b -> 212b : 0.283771 (c= 0.53270120)	
	205b -> 213b : 0.387773 (c= 0.62271436)	209b -> 213b : 0.115407 (c= -0.33971628)	

	205b -> 214b : 0.384464 (c= -0.62005127)		209b -> 214b : 0.096249 (c= 0.31023980)
	206b -> 213b : 0.021614 (c= 0.14701762)	13	212a -> 214a : 0.124763 (c= -0.35321779)
	206b -> 214b : 0.022000 (c= -0.14832306)		212a -> 216a : 0.236194 (c= 0.48599777)
3	205b -> 212b : 0.308876 (c= -0.55576587)		212a -> 217a : 0.050113 (c= -0.22385912)
	205b -> 213b : 0.354220 (c= -0.59516424)		213a -> 216a : 0.112873 (c= -0.33596579)
	205b -> 214b : 0.096097 (c= -0.30999488)		209b -> 212b : 0.145063 (c= 0.38087199)
	205b -> 216b : 0.109557 (c= -0.33099406)		209b -> 213b : 0.092161 (c= -0.30358099)
	206b -> 212b : 0.017600 (c= -0.13266618)		209b -> 214b : 0.070821 (c= 0.26612140)
	206b -> 213b : 0.021950 (c= -0.14815454)		210b -> 212b : 0.020037 (c= -0.14155335)
	210b -> 211b : 0.024197 (c= 0.15555438)		210b -> 214b : 0.071069 (c= -0.26658728)
4	205b -> 213b : 0.011467 (c= -0.10708309)	14	199a -> 216a : 0.085891 (c= 0.29307096)
	210b -> 211b : 0.943266 (c= -0.97121868)		199a -> 217a : 0.015951 (c= -0.12629689)
5	197b -> 211b : 0.011042 (c= -0.10507914)		200a -> 216a : 0.090703 (c= 0.30116857)
	209b -> 211b : 0.927928 (c= 0.96329033)		200a -> 217a : 0.016513 (c= -0.12850297)
6	209a -> 215a : 0.012829 (c= -0.11326508)		205b -> 218b : 0.069674 (c= -0.26395836)
	212a -> 214a : 0.090998 (c= -0.30165798)		205b -> 219b : 0.281769 (c= 0.53081958)
	213a -> 214a : 0.277926 (c= 0.52718685)		205b -> 220b : 0.098785 (c= 0.31430099)
	206b -> 215b : 0.015818 (c= -0.12576909)		205b -> 222b : 0.040461 (c= -0.20114928)
	209b -> 212b : 0.023236 (c= -0.15243317)		205b -> 223b : 0.028932 (c= -0.17009324)
	209b -> 213b : 0.011178 (c= -0.10572650)		205b -> 224b : 0.144910 (c= 0.38067002)
	210b -> 212b : 0.469262 (c= 0.68502674)		206b -> 219b : 0.015861 (c= 0.12594156)
	210b -> 213b : 0.020252 (c= -0.14230804)	15	213a -> 217a : 0.025039 (c= 0.15823586)
7	204a -> 216a : 0.018724 (c= 0.13683389)		207b -> 211b : 0.169041 (c= 0.41114589)
	207a -> 216a : 0.063067 (c= 0.25113088)		208b -> 211b : 0.730117 (c= -0.85446893)
	207a -> 217a : 0.010075 (c= -0.10037511)	16	208a -> 214a : 0.016806 (c= -0.12963958)
	212a -> 214a : 0.094887 (c= -0.30803733)		210a -> 214a : 0.049635 (c= -0.22278847)
	212a -> 216a : 0.301183 (c= -0.54880118)		211a -> 214a : 0.010991 (c= 0.10483854)
	212a -> 217a : 0.017479 (c= 0.13220881)		212a -> 215a : 0.512174 (c= 0.71566329)
	213a -> 214a : 0.012334 (c= -0.11106014)		212a -> 218a : 0.010425 (c= -0.10210422)
	213a -> 216a : 0.299627 (c= -0.54738166)		213a -> 215a : 0.150077 (c= 0.38739730)
	213a -> 217a : 0.033119 (c= 0.18198710)		207b -> 211b : 0.010992 (c= 0.10484191)
	210b -> 213b : 0.090656 (c= 0.30109062)		207b -> 212b : 0.081555 (c= 0.28557815)
8	212a -> 214a : 0.039199 (c= -0.19798861)		208b -> 212b : 0.025034 (c= -0.15822217)
	212a -> 216a : 0.033021 (c= 0.18171776)	17	207b -> 211b : 0.690061 (c= 0.83069884)
	213a -> 214a : 0.196664 (c= -0.44346856)		208b -> 211b : 0.200004 (c= 0.44721813)
	213a -> 216a : 0.097697 (c= 0.31256494)		209b -> 213b : 0.025130 (c= 0.15852406)
	213a -> 217a : 0.011133 (c= 0.10551095)		210b -> 214b : 0.015278 (c= 0.12360383)
	210b -> 212b : 0.165727 (c= 0.40709635)	18	213a -> 214a : 0.093709 (c= 0.30611848)
	210b -> 213b : 0.356874 (c= 0.59738905)		206b -> 211b : 0.013024 (c= 0.11412407)
	210b -> 214b : 0.040336 (c= 0.20083709)		209b -> 212b : 0.144543 (c= -0.38018840)
9	209a -> 214a : 0.012910 (c= 0.11362341)		209b -> 213b : 0.350101 (c= -0.59169371)
	211a -> 214a : 0.010491 (c= 0.10242735)		209b -> 216b : 0.014419 (c= -0.12007876)
	212a -> 214a : 0.111005 (c= -0.33317361)		210b -> 212b : 0.070101 (c= -0.26476674)
	213a -> 214a : 0.099522 (c= -0.31547118)		210b -> 213b : 0.071520 (c= 0.26743308)
	213a -> 215a : 0.166696 (c= -0.40828455)		210b -> 214b : 0.148456 (c= 0.38530051)

206b -> 212b : 0.013518 (c= 0.11626716)	19 210a -> 214a : 0.171137 (c= 0.41368655)
209b -> 212b : 0.075504 (c= -0.27477919)	210a -> 217a : 0.023277 (c= 0.15256738)
209b -> 213b : 0.019571 (c= -0.13989646)	211a -> 214a : 0.032129 (c= -0.17924683)
210b -> 213b : 0.243448 (c= -0.49340435)	212a -> 215a : 0.279153 (c= 0.52834950)
210b -> 214b : 0.028012 (c= 0.16736775)	207b -> 212b : 0.245688 (c= -0.49566907)
210b -> 215b : 0.079305 (c= -0.28161195)	207b -> 213b : 0.013135 (c= -0.11460963)
210b -> 216b : 0.015709 (c= -0.12533417)	207b -> 214b : 0.020048 (c= 0.14158920)
10 209a -> 214a : 0.016645 (c= 0.12901423)	207b -> 216b : 0.016000 (c= 0.12649209)
211a -> 214a : 0.013159 (c= 0.11471208)	208b -> 212b : 0.070263 (c= 0.26507254)
212a -> 215a : 0.011631 (c= 0.10784904)	210b -> 215b : 0.029239 (c= -0.17099503)
213a -> 214a : 0.138488 (c= 0.37213970)	20 211a -> 214a : 0.027032 (c= 0.16441430)
213a -> 215a : 0.203042 (c= -0.45060202)	211a -> 217a : 0.011401 (c= -0.10677571)
213a -> 216a : 0.027062 (c= 0.16450489)	212a -> 214a : 0.017950 (c= -0.13397615)
206b -> 212b : 0.016184 (c= 0.12721582)	212a -> 216a : 0.017340 (c= 0.13168102)
209b -> 213b : 0.048915 (c= 0.22116635)	213a -> 214a : 0.073953 (c= 0.27194340)
210b -> 212b : 0.042682 (c= -0.20659526)	213a -> 215a : 0.012120 (c= 0.11009234)
210b -> 213b : 0.153983 (c= 0.39240705)	213a -> 217a : 0.252503 (c= 0.50249636)
210b -> 214b : 0.106130 (c= -0.32577590)	206b -> 211b : 0.015417 (c= 0.12416391)
210b -> 215b : 0.079495 (c= -0.28194822)	207b -> 211b : 0.072912 (c= -0.27002226)
11 212a -> 214a : 0.300075 (c= 0.54779133)	208b -> 213b : 0.011851 (c= 0.10886228)
213a -> 215a : 0.081491 (c= -0.28546639)	208b -> 214b : 0.013957 (c= 0.11813978)
213a -> 216a : 0.106374 (c= -0.32614978)	209b -> 212b : 0.027081 (c= 0.16456180)
209b -> 212b : 0.121534 (c= 0.34861677)	209b -> 213b : 0.120148 (c= 0.34662338)
209b -> 213b : 0.017638 (c= -0.13280742)	209b -> 214b : 0.045532 (c= 0.21338284)
210b -> 212b : 0.128756 (c= 0.35882520)	210b -> 212b : 0.011325 (c= -0.10642047)
210b -> 214b : 0.055009 (c= 0.23454090)	210b -> 214b : 0.126013 (c= 0.35498340)
210b -> 215b : 0.038440 (c= -0.19606003)	210b -> 216b : 0.044111 (c= -0.21002664)
210b -> 216b : 0.022767 (c= 0.15088841)	

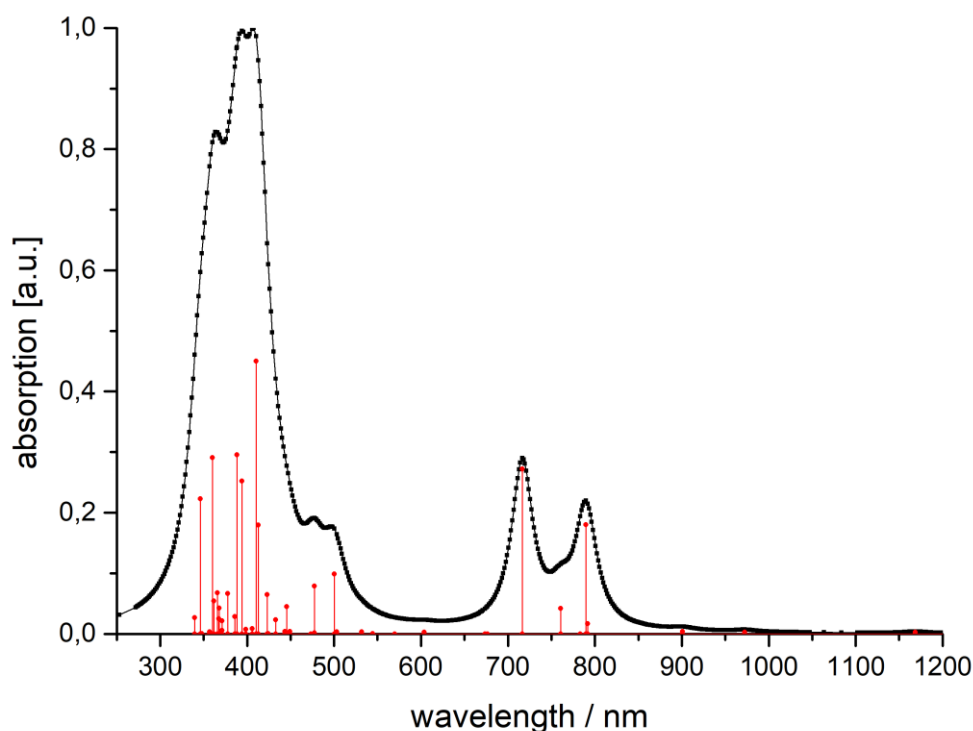


Figure S32. Calculated absorption spectrum of [Fe(CTP)]BF₄ **3** (calculated with TD-DFT B3LYP/def2-TZVP, CPCM (dcm)).

Table S4. Calculated states of the absorption spectrum of [Fe(CTP)]BF₄ **3** via transition electric dipole moments (TD-DFT: B3LYP/def2-TZVP, RIJCOSX, CPCM (dcm)).

State	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	fosc	T ² (a.u. ²)	TX (a.u.)	TY (a.u.)	TZ (a.u.)
1	1918.6	5212.1	0.000000132	0.00002	0.00365	-0.00170	0.00253
2	2722.9	3672.6	0.000031804	0.00385	0.00054	-0.02076	-0.05843
3	6701.5	1492.2	0.000000034	0.00000	0.00067	0.00065	-0.00089
4	8556.4	1168.7	0.000678678	0.02611	-0.00262	-0.04905	-0.15395
5	7845.4	1274.6	0.000049125	0.00206	0.02622	-0.03115	-0.02008
6	10286.3	972.2	0.000756693	0.02422	0.00745	0.06322	0.14201
7	11098.9	901.0	0.001089443	0.03231	-0.15756	0.08107	-0.03030
8	12665.6	789.5	0.047137283	1.22522	0.68954	0.81679	-0.28742
9	13957.8	716.4	0.071242300	1.68033	0.81011	0.95434	-0.33659
10	12630.7	791.7	0.004361107	0.11367	0.21060	0.24891	-0.08581
11	13151.0	760.4	0.010966909	0.27454	-0.32751	-0.38545	0.13674
12	14847.6	673.5	0.000004189	0.00009	0.00328	0.00130	-0.00897
13	12770.1	783.1	0.000000075	0.00000	-0.00058	-0.00038	0.00120
14	16566.8	603.6	0.000678276	0.01348	-0.00110	-0.04116	-0.10855
15	18805.9	531.7	0.000924901	0.01619	0.07956	0.09222	-0.03684
16	14781.3	676.5	0.000000542	0.00001	0.00137	0.00076	-0.00310
17	19876.8	503.1	0.000858742	0.01422	-0.00999	0.02897	0.11526
18	19987.8	500.3	0.025879704	0.42626	-0.40857	-0.47929	0.17206
19	17545.9	569.9	0.000016655	0.00031	0.01081	0.01168	-0.00771

20	20945.9	477.4	0.020579079	0.32345	0.00039	-0.19568	-0.53400
21	20948.5	477.4	0.000432618	0.00680	-0.05055	-0.05518	0.03463
22	21127.9	473.3	0.000015035	0.00023	-0.00904	0.01186	-0.00345
23	22441.5	445.6	0.011765011	0.17259	-0.25992	-0.30401	0.11229
24	22258.6	449.3	0.001106433	0.01636	-0.00083	-0.04566	-0.11949
25	18367.2	544.4	0.000077137	0.00138	0.00117	-0.01135	-0.03539
26	23103.4	432.8	0.006087175	0.08674	0.00044	0.10206	0.27627
27	23628.9	423.2	0.017045744	0.23749	0.00292	-0.16433	-0.45878
28	24216.7	412.9	0.047020787	0.63922	-0.00536	0.26881	0.75295
29	23562.6	424.4	0.000148517	0.00208	0.02845	0.03285	-0.01367
30	24637.6	405.9	0.002276097	0.03041	0.00441	-0.05435	-0.16565
31	24370.9	410.3	0.117855622	1.59204	-0.78993	-0.92979	0.32178
32	25373.2	394.1	0.066055820	0.85706	0.57988	0.68182	-0.23647
33	25769.2	388.1	0.000004398	0.00006	0.00123	0.00377	0.00636
34	22539.4	443.7	0.001054618	0.01540	-0.01088	-0.11707	0.03976
35	25755.7	388.3	0.077383868	0.98913	-0.62725	-0.72661	0.26026
36	25088.0	398.6	0.001942153	0.02549	0.00013	0.05472	0.14997
37	26481.7	377.6	0.017424358	0.21661	-0.00465	0.15474	0.43892
38	25863.5	386.6	0.000035426	0.00045	0.01124	-0.01798	0.00107
39	27195.2	367.7	0.011174454	0.13527	-0.23020	-0.26946	0.09833
40	27224.7	367.3	0.006583028	0.07960	-0.00091	-0.09783	-0.26464
41	27770.9	360.1	0.076148369	0.90271	-0.59444	-0.69905	0.24631
42	26954.5	371.0	0.001478254	0.01805	0.00200	-0.05158	-0.12406
43	25927.1	385.7	0.007464015	0.09478	0.00132	0.10065	0.29094
44	27331.7	365.9	0.017768262	0.21402	0.28373	0.34492	-0.12062
45	28032.8	356.7	0.000885380	0.01040	-0.09548	0.03537	-0.00550
46	27649.1	361.7	0.014180450	0.16884	0.00378	-0.13706	-0.38735
47	28744.3	347.9	0.000120536	0.00138	-0.00468	0.00778	0.03603
48	28885.3	346.2	0.058272580	0.66414	-0.00328	0.27676	0.76651
49	26955.8	371.0	0.005605192	0.06846	-0.00246	0.08692	0.24677
50	29440.4	339.7	0.006989731	0.07816	0.17513	0.20569	-0.07200

Table S5. Orbital contribution to the first 20 excited states (singlets; MO counting starts at 0: HOMO = 204a; LUMO = 202b) in complex [Fe(CTP)]⁺ **3**.

State	The weight of the individual excitations (printed if larger than 10 ⁻²)	State	The weight of the individual excitations (printed if larger than 10 ⁻²)
1	195b -> 202b : 0.890385 (c= 0.94360229)	15	204a -> 205a : 0.472243 (c= -0.68719936)
	195b -> 206b : 0.013042 (c= 0.11420028)		194b -> 203b : 0.010926 (c= -0.10452905)
	195b -> 208b : 0.053441 (c= 0.23117234)		196b -> 202b : 0.025066 (c= 0.15832168)
2	195b -> 204b : 0.884251 (c= -0.94034596)		197b -> 202b : 0.300314 (c= -0.54800889)
	200b -> 202b : 0.070223 (c= -0.26499557)		198b -> 202b : 0.015462 (c= 0.12434689)
3	195b -> 203b : 0.939180 (c= -0.96911289)		200b -> 203b : 0.013953 (c= 0.11812160)
	195b -> 205b : 0.020417 (c= -0.14288894)		200b -> 205b : 0.072234 (c= -0.26876467)
	195b -> 213b : 0.010437 (c= 0.10216224)		16
4	195b -> 204b : 0.076716 (c= 0.27697685)	197b -> 204b : 0.022658 (c= -0.15052497)	
	200b -> 202b : 0.720447 (c= -0.84879129)	198b -> 204b : 0.955476 (c= -0.97748452)	

200b -> 204b : 0.027362 (c= -0.16541557)	17 200a -> 205a : 0.011965 (c= 0.10938237)
201b -> 202b : 0.141362 (c= -0.37598102)	201a -> 205a : 0.013966 (c= 0.11817795)
5 185b -> 204b : 0.011629 (c= -0.10783587)	202a -> 205a : 0.013816 (c= -0.11754139)
200b -> 202b : 0.023902 (c= -0.15460325)	204a -> 206a : 0.301983 (c= 0.54953014)
200b -> 204b : 0.836372 (c= 0.91453403)	197b -> 203b : 0.449270 (c= -0.67027640)
201b -> 204b : 0.090632 (c= 0.30105117)	198b -> 203b : 0.028406 (c= 0.16853951)
6 200b -> 202b : 0.150454 (c= 0.38788434)	198b -> 205b : 0.014989 (c= 0.12242877)
201b -> 202b : 0.833067 (c= -0.91272529)	199b -> 205b : 0.019684 (c= 0.14030131)
7 200b -> 204b : 0.094159 (c= 0.30685279)	200b -> 206b : 0.041706 (c= -0.20421973)
201b -> 204b : 0.890800 (c= -0.94382188)	18 203a -> 207a : 0.017186 (c= -0.13109634)
8 196b -> 202b : 0.010710 (c= 0.10348842)	204a -> 205a : 0.283809 (c= -0.53273719)
197b -> 202b : 0.045518 (c= 0.21335052)	204a -> 207a : 0.017942 (c= 0.13394770)
199b -> 202b : 0.067165 (c= 0.25916255)	196b -> 202b : 0.035582 (c= -0.18863235)
200b -> 203b : 0.081070 (c= 0.28472869)	197b -> 202b : 0.468039 (c= 0.68413357)
201b -> 203b : 0.756379 (c= 0.86970065)	199b -> 202b : 0.015953 (c= 0.12630457)
9 196b -> 202b : 0.048924 (c= -0.22118697)	200b -> 203b : 0.058556 (c= -0.24198310)
197b -> 202b : 0.045780 (c= -0.21396168)	200b -> 205b : 0.022450 (c= -0.14983205)
199b -> 202b : 0.083146 (c= -0.28835093)	201b -> 203b : 0.011727 (c= -0.10829065)
200b -> 203b : 0.586197 (c= -0.76563482)	201b -> 207b : 0.011470 (c= -0.10709987)
201b -> 203b : 0.180919 (c= 0.42534625)	19 192b -> 204b : 0.019761 (c= 0.14057511)
10 196b -> 202b : 0.013483 (c= 0.11611642)	196b -> 204b : 0.067327 (c= 0.25947471)
197b -> 202b : 0.062015 (c= 0.24902861)	197b -> 204b : 0.862914 (c= 0.92893147)
198b -> 202b : 0.176900 (c= 0.42059536)	198b -> 204b : 0.032537 (c= -0.18037906)
199b -> 202b : 0.669576 (c= -0.81827607)	199b -> 204b : 0.013503 (c= -0.11620196)
200b -> 203b : 0.054468 (c= 0.23338469)	20 201a -> 205a : 0.011025 (c= 0.10499960)
11 204a -> 205a : 0.017566 (c= 0.13253516)	202a -> 205a : 0.012206 (c= -0.11048048)
198b -> 202b : 0.788962 (c= 0.88823528)	204a -> 206a : 0.248408 (c= 0.49840507)
199b -> 202b : 0.147006 (c= 0.38341393)	194b -> 202b : 0.065168 (c= -0.25528052)
200b -> 203b : 0.019092 (c= -0.13817424)	196b -> 203b : 0.124435 (c= 0.35275327)
12 198b -> 203b : 0.015088 (c= 0.12283458)	197b -> 203b : 0.412335 (c= 0.64213324)
199b -> 203b : 0.967608 (c= -0.98367076)	197b -> 205b : 0.014405 (c= 0.12001967)
13 199b -> 204b : 0.977242 (c= -0.98855554)	198b -> 205b : 0.014206 (c= 0.11918948)
14 204a -> 206a : 0.018847 (c= -0.13728577)	200b -> 206b : 0.034167 (c= -0.18484218)
198b -> 203b : 0.935516 (c= 0.96722092)	
199b -> 203b : 0.010804 (c= 0.10393999)	

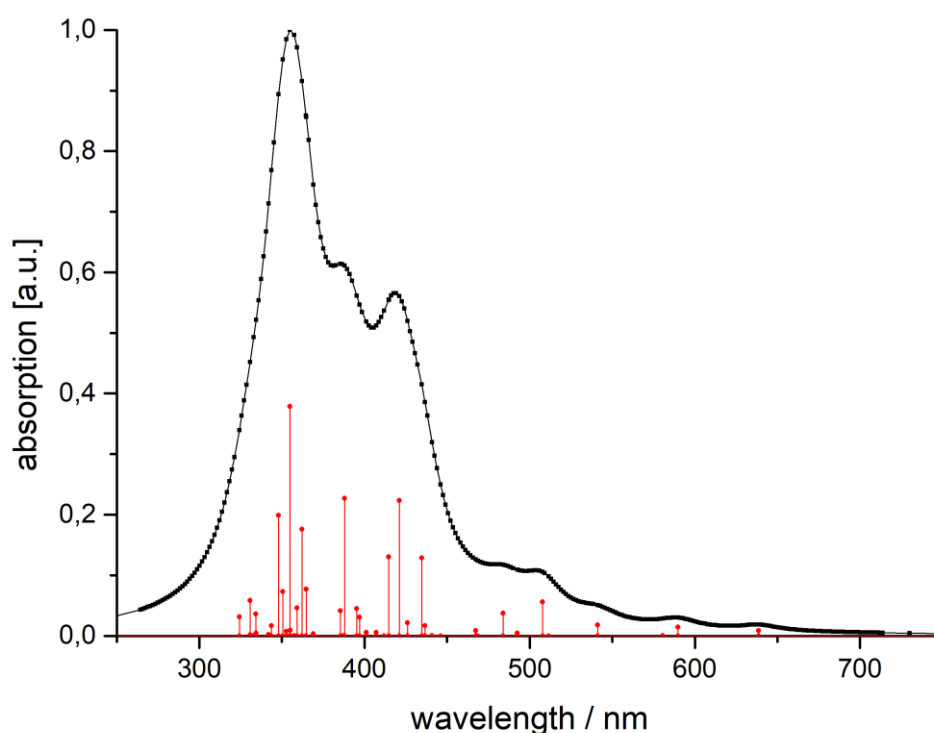


Figure S33. Calculated absorption spectrum of [Fe(CTP)] **4** (calculated with TD-DFT B3LYP/def2-TZVP, CPCM (thf)).

Table S6. Calculated states of the absorption spectrum of [Fe(CTP)] **4** via transition electric dipole moments (TD-DFT: B3LYP/def2-TZVP, RIJCOSX, CPCM (thf)).

State	Energy	Wavelength	<i>f</i> _{osc}	<i>T</i> ₂	<i>T</i> _X	<i>T</i> _Y	<i>T</i> _Z
	(cm ⁻¹)	(nm)		(a.u. ²)	(a.u.)	(a.u.)	(a.u.)
1	2743.2	3645.4	0.000003375	0.00041	-0.00016	0.00672	0.01897
2	2879.6	3472.7	0.000020101	0.00230	0.00029	-0.01616	-0.04513
3	5949.4	1680.8	0.000000008	0.00000	0.00005	0.00030	0.00059
4	9589.9	1042.8	0.000267218	0.00917	-0.00063	0.03225	0.09018
5	15659.3	638.6	0.003206577	0.06741	-0.00460	0.08458	0.24543
6	16959.2	589.6	0.005148995	0.09995	0.19779	0.23396	-0.07807
7	18482.9	541.0	0.006432869	0.11458	-0.21128	-0.25045	0.08497
8	19698.9	507.6	0.020211582	0.33778	0.00505	-0.19430	-0.54772
9	17226.8	580.5	0.000055634	0.00106	-0.00320	-0.01480	-0.02888
10	20669.4	483.8	0.013398854	0.21341	0.28900	0.33963	-0.12058
11	20310.2	492.4	0.001652833	0.02679	-0.00069	-0.05840	-0.15291
12	21399.7	467.3	0.003164499	0.04868	0.13843	0.16173	-0.05798
13	19550.6	511.5	0.000015399	0.00026	0.00423	-0.00407	0.01499
14	22414.6	446.1	0.000005921	0.00009	0.00026	-0.00306	-0.00881
15	23009.9	434.6	0.046403335	0.66391	-0.51027	-0.59878	0.21213
16	22902.1	436.6	0.006126624	0.08807	0.00226	0.10525	0.27746
17	23464.7	426.2	0.007678954	0.10774	0.00161	-0.11115	-0.30884
18	24108.7	414.8	0.000023263	0.00032	-0.01096	-0.01383	0.00250
19	23745.1	421.1	0.080773608	1.11988	0.66251	0.77819	-0.27456

20	21343.7	468.5	0.000027602	0.00043	0.01257	0.01632	-0.00119
21	24283.7	411.8	0.000028231	0.00038	0.00188	-0.00509	-0.01880
22	24565.5	407.1	0.002129958	0.02854	-0.00063	0.05893	0.15834
23	22674.2	441.0	0.000250813	0.00364	-0.04266	0.04241	0.00483
24	25186.7	397.0	0.011247811	0.14702	-0.24000	-0.27474	0.11806
25	24117.2	414.6	0.047040968	0.64213	-0.00327	-0.27661	-0.75207
26	25771.6	388.0	0.081962339	1.04701	-0.64004	-0.75210	0.26775
27	25783.0	387.9	0.000083039	0.00106	0.01381	0.01044	-0.02758
28	25291.5	395.4	0.016252908	0.21156	0.00197	0.15605	0.43267
29	27091.3	369.1	0.001238400	0.01505	0.01772	-0.04956	-0.11081
30	24935.0	401.0	0.002144238	0.02831	0.13273	-0.09316	0.04489
31	25871.2	386.5	0.000020082	0.00026	0.01573	0.00259	-0.00112
32	27608.0	362.2	0.063709045	0.75970	-0.54558	-0.64088	0.22651
33	25949.4	385.4	0.015069455	0.19118	0.00384	-0.14494	-0.41250
34	27975.6	357.5	0.000232814	0.00274	0.00687	-0.00944	-0.05102
35	28178.4	354.9	0.136710643	1.59721	-0.79007	-0.93136	0.32493
36	27421.7	364.7	0.027948471	0.33554	0.00281	-0.19553	-0.54525
37	28530.1	350.5	0.026428459	0.30496	-0.00249	0.18761	0.51938
38	27835.3	359.3	0.016619055	0.19656	-0.27724	-0.32531	0.11777
39	28168.6	355.0	0.003347691	0.03913	0.12367	0.14627	-0.04938
40	28733.8	348.0	0.071816365	0.82282	-0.56711	-0.66890	0.23190
41	29090.8	343.8	0.006139888	0.06948	-0.00884	0.07964	0.25112
42	28356.9	352.6	0.002757264	0.03201	-0.11205	-0.13155	0.04637
43	29246.3	341.9	0.000828477	0.00933	-0.00028	0.03202	0.09111
44	30229.2	330.8	0.021034806	0.22908	-0.00013	0.16032	0.45098
45	30231.0	330.8	0.000545069	0.00594	-0.00871	0.02930	0.07072
46	27428.4	364.6	0.000013076	0.00016	-0.00168	0.00220	0.01222
47	30036.0	332.9	0.000113972	0.00125	0.00435	0.01670	0.03084
48	29919.8	334.2	0.013099006	0.14413	-0.23702	-0.27947	0.09924
49	29910.1	334.3	0.001709363	0.01881	-0.08634	-0.10010	0.03660
50	30846.0	324.2	0.011344877	0.12108	0.00281	-0.11791	-0.32737

Table S7. Orbital contribution to the first 20 excited states (singlets; counting starts at 0: HOMO = 202b; LUMO = 203b) in complex [Fe(CTP)] **4**.

State	The weight of the individual excitations (printed if larger than 10 ⁻²)	State	The weight of the individual excitations (printed if larger than 10 ⁻²)
1	195b -> 206b : 0.019187 (c= -0.13851669)	12	197a -> 205a : 0.010093 (c= 0.10046285)
	196b -> 206b : 0.019809 (c= 0.14074389)		202a -> 206a : 0.034793 (c= 0.18652946)
	201b -> 206b : 0.072614 (c= -0.26946929)		203a -> 205a : 0.044582 (c= 0.21114349)
	201b -> 207b : 0.087907 (c= -0.29649092)		204a -> 205a : 0.244526 (c= 0.49449565)
	202b -> 206b : 0.627944 (c= -0.79242901)		204a -> 207a : 0.014861 (c= -0.12190470)
	202b -> 207b : 0.045599 (c= 0.21353911)		199b -> 203b : 0.043279 (c= 0.20803629)
	202b -> 213b : 0.010505 (c= -0.10249325)		200b -> 203b : 0.548793 (c= -0.74080579)
	202b -> 218b : 0.022654 (c= 0.15051198)		13
2	201b -> 206b : 0.426432 (c= 0.65301763)	201b -> 208b : 0.060669 (c= 0.24631070)	
	201b -> 207b : 0.019042 (c= -0.13799410)	14	198a -> 211a : 0.268672 (c= 0.51833621)

201b -> 218b : 0.017750 (c= -0.13322770)	198a -> 215a : 0.061500 (c= 0.24799135)
202b -> 203b : 0.029851 (c= -0.17277525)	198a -> 219a : 0.038673 (c= 0.19665487)
202b -> 206b : 0.101855 (c= -0.31914776)	201b -> 218b : 0.068306 (c= -0.26135397)
202b -> 207b : 0.270416 (c= -0.52001562)	201b -> 220b : 0.014361 (c= -0.11983612)
202b -> 209b : 0.014072 (c= -0.11862596)	201b -> 223b : 0.023506 (c= 0.15331677)
202b -> 214b : 0.010483 (c= -0.10238700)	201b -> 224b : 0.217546 (c= -0.46641872)
202b -> 217b : 0.018703 (c= -0.13675900)	201b -> 225b : 0.178076 (c= -0.42199000)
3 201b -> 203b : 0.070858 (c= -0.26619144)	201b -> 228b : 0.047463 (c= 0.21785983)
201b -> 207b : 0.637416 (c= -0.79838363)	15 203a -> 207a : 0.035813 (c= -0.18924231)
201b -> 209b : 0.033098 (c= -0.18192884)	204a -> 205a : 0.013793 (c= -0.11744315)
201b -> 214b : 0.025355 (c= -0.15923235)	204a -> 207a : 0.382318 (c= -0.61831904)
201b -> 215b : 0.011357 (c= -0.10657042)	199b -> 203b : 0.416704 (c= -0.64552587)
201b -> 217b : 0.038494 (c= -0.19619986)	199b -> 205b : 0.018897 (c= 0.13746455)
202b -> 206b : 0.120967 (c= 0.34780375)	199b -> 207b : 0.011957 (c= -0.10934789)
4 201b -> 206b : 0.415526 (c= 0.64461315)	200b -> 203b : 0.019315 (c= -0.13897861)
201b -> 218b : 0.014199 (c= -0.11915848)	200b -> 205b : 0.032646 (c= 0.18068292)
202b -> 203b : 0.074911 (c= 0.27369901)	200b -> 207b : 0.011885 (c= -0.10901991)
202b -> 207b : 0.382017 (c= 0.61807530)	16 202a -> 205a : 0.460071 (c= -0.67828560)
202b -> 209b : 0.015910 (c= 0.12613565)	203a -> 206a : 0.065151 (c= 0.25524666)
202b -> 214b : 0.010747 (c= 0.10366985)	204a -> 206a : 0.084325 (c= -0.29038768)
202b -> 217b : 0.016651 (c= 0.12903972)	204a -> 208a : 0.031165 (c= -0.17653509)
5 202a -> 205a : 0.042629 (c= -0.20646792)	195b -> 203b : 0.014320 (c= -0.11966659)
204a -> 206a : 0.070187 (c= 0.26492850)	198b -> 203b : 0.010510 (c= -0.10252068)
202b -> 203b : 0.736391 (c= 0.85813208)	198b -> 205b : 0.024311 (c= -0.15592072)
202b -> 207b : 0.071499 (c= -0.26739227)	199b -> 204b : 0.026018 (c= -0.16130095)
202b -> 209b : 0.012726 (c= -0.11280967)	200b -> 204b : 0.081948 (c= -0.28626494)
6 202a -> 206a : 0.025744 (c= -0.16044906)	202b -> 203b : 0.024220 (c= -0.15562885)
204a -> 205a : 0.606225 (c= 0.77860476)	202b -> 205b : 0.075056 (c= -0.27396367)
196b -> 204b : 0.012335 (c= -0.11106443)	17 200a -> 205a : 0.320942 (c= -0.56651776)
199b -> 203b : 0.018263 (c= -0.13514023)	200a -> 207a : 0.046831 (c= -0.21640547)
199b -> 205b : 0.010145 (c= 0.10072211)	200a -> 209a : 0.012581 (c= -0.11216542)
200b -> 203b : 0.145966 (c= 0.38205491)	203a -> 206a : 0.014176 (c= 0.11906319)
202b -> 204b : 0.118201 (c= -0.34380426)	204a -> 206a : 0.075201 (c= 0.27422816)
7 202a -> 206a : 0.050979 (c= 0.22578560)	204a -> 208a : 0.012437 (c= -0.11152352)
203a -> 205a : 0.030357 (c= -0.17423263)	195b -> 203b : 0.010330 (c= -0.10163633)
204a -> 205a : 0.092324 (c= 0.30384926)	197b -> 203b : 0.269716 (c= 0.51934148)
204a -> 207a : 0.012775 (c= 0.11302864)	197b -> 205b : 0.056426 (c= -0.23754118)
199b -> 203b : 0.027926 (c= -0.16711014)	197b -> 207b : 0.010349 (c= -0.10173240)
200b -> 203b : 0.027956 (c= 0.16720043)	198b -> 203b : 0.046897 (c= 0.21655628)
202b -> 204b : 0.695464 (c= 0.83394506)	202b -> 205b : 0.014686 (c= 0.12118535)
8 199a -> 205a : 0.016094 (c= 0.12686332)	18 191a -> 211a : 0.017656 (c= -0.13287762)
200a -> 205a : 0.023116 (c= 0.15203974)	196a -> 211a : 0.091397 (c= 0.30231915)
202a -> 205a : 0.017262 (c= -0.13138336)	196a -> 215a : 0.021279 (c= 0.14587449)
204a -> 206a : 0.469037 (c= 0.68486276)	196a -> 219a : 0.013535 (c= 0.11633814)
196b -> 203b : 0.040912 (c= 0.20226726)	199a -> 211a : 0.021450 (c= -0.14645819)
197b -> 203b : 0.020498 (c= -0.14317046)	201a -> 211a : 0.022521 (c= 0.15006839)

200b -> 204b : 0.163636 (c= -0.40451997)	202a -> 211a : 0.239981 (c= -0.48987857)
202b -> 203b : 0.087343 (c= -0.29553920)	202a -> 215a : 0.051669 (c= -0.22730799)
202b -> 205b : 0.062713 (c= 0.25042550)	202a -> 219a : 0.030421 (c= -0.17441705)
9 201b -> 203b : 0.896153 (c= 0.94665374)	202b -> 218b : 0.050944 (c= -0.22570745)
201b -> 205b : 0.021679 (c= -0.14723772)	202b -> 220b : 0.010088 (c= -0.10044020)
201b -> 207b : 0.059338 (c= -0.24359336)	202b -> 223b : 0.015240 (c= 0.12344965)
201b -> 209b : 0.013201 (c= -0.11489726)	202b -> 224b : 0.138843 (c= -0.37261632)
10 203a -> 205a : 0.162695 (c= -0.40335493)	202b -> 225b : 0.112696 (c= -0.33570208)
204a -> 207a : 0.273106 (c= 0.52259520)	202b -> 228b : 0.029581 (c= 0.17199085)
199b -> 203b : 0.250504 (c= -0.50050367)	19 203a -> 205a : 0.650046 (c= -0.80625402)
200b -> 203b : 0.109754 (c= -0.33129102)	204a -> 207a : 0.060660 (c= -0.24629311)
200b -> 205b : 0.110004 (c= -0.33166813)	199b -> 203b : 0.183292 (c= 0.42812576)
202b -> 204b : 0.041428 (c= -0.20353921)	199b -> 205b : 0.021747 (c= 0.14746887)
11 201a -> 207a : 0.010703 (c= 0.10345752)	199b -> 207b : 0.018294 (c= 0.13525533)
202a -> 205a : 0.023240 (c= -0.15244633)	200b -> 207b : 0.010228 (c= -0.10113480)
202a -> 207a : 0.020255 (c= 0.14232179)	20 201b -> 203b : 0.014862 (c= 0.12191014)
204a -> 206a : 0.113058 (c= -0.33624101)	201b -> 205b : 0.939513 (c= 0.96928485)
202b -> 205b : 0.757658 (c= 0.87043567)	201b -> 207b : 0.022013 (c= -0.14836785)
202b -> 207b : 0.017178 (c= -0.13106571)	

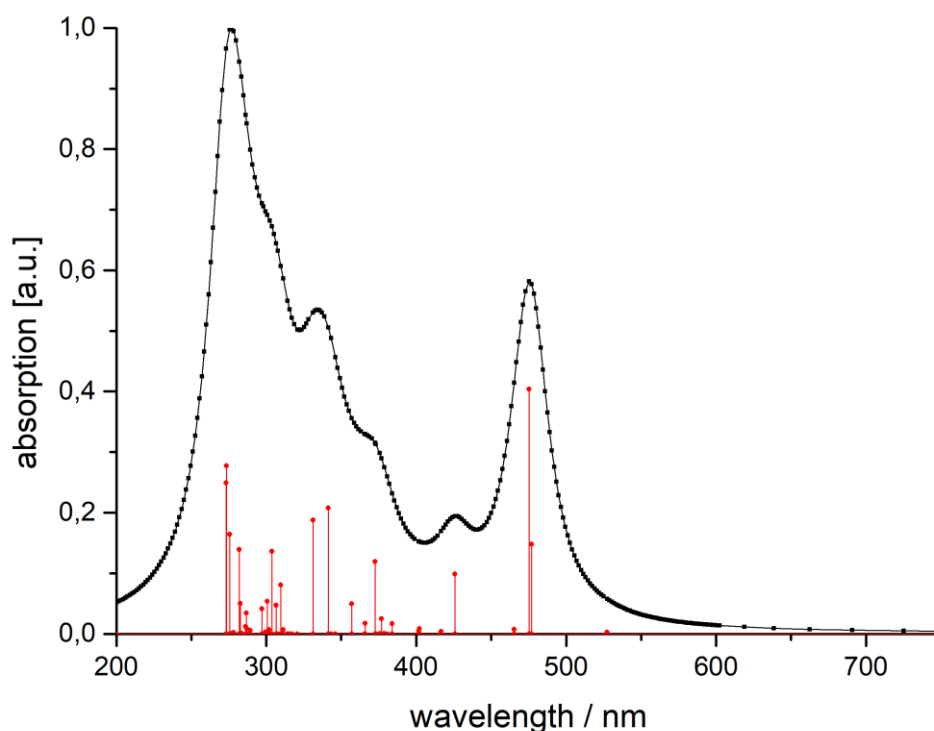


Figure S34. Calculated absorption spectrum of $[\text{Fe}(\text{CTP})(\text{CO})_2]$ **6b** (calculated with TD-DFT B3LYP/def2-TZVP, CPCM (thf)).

Table S8. Calculated states of the absorption spectrum of $[\text{Fe}(\text{CTP})(\text{CO})_2]$ **6b** via transition electric dipole moments (TD-DFT: B3LYP/def2-TZVP, RIJCOSX, CPCM (thf)).

State	Energy (cm^{-1})	Wavelength (nm)	fosc	T2 (a.u.^2)	TX (a.u.)	TY (a.u.)	TZ (a.u.)
1	18962,7	527,4	0,00145726	0,02530	-0,09957	-0,11815	0,03776
2	21043,4	475,2	0,23137072	3,61967	1,19075	1,40576	-0,47497
3	20965,8	477,0	0,08489767	1,33309	-0,02550	0,36854	1,09390
4	21492,3	465,3	0,00425376	0,06516	-0,00488	-0,09372	-0,23738
5	23474,4	426,0	0,05654990	0,79307	0,55697	0,65544	-0,23077
6	24861,5	402,2	0,00486657	0,06444	0,01760	-0,09386	-0,23521
7	24887,7	401,8	0,00219924	0,02909	0,02130	0,03982	0,16447
8	23998,0	416,7	0,00241319	0,03310	-0,14696	0,10115	-0,03573
9	26042,0	384,0	0,00951329	0,12026	-0,00370	0,11524	0,32706
10	26400,4	378,8	0,00013239	0,00165	0,02571	0,02968	-0,01046
11	26805,7	373,1	0,00008034	0,00099	0,00295	0,01241	0,02871
12	26275,8	380,6	0,00000035	0,00000	0,00195	0,00032	-0,00068
13	26533,5	376,9	0,01428076	0,17719	-0,00271	0,14123	0,39653
14	26621,5	375,6	0,00027249	0,00337	-0,04523	0,03440	-0,01186
15	28002,2	357,1	0,02855051	0,33566	-0,00603	0,19285	0,54629
16	27352,7	365,6	0,00002293	0,00028	-0,00053	-0,00624	-0,01539
17	28894,2	346,1	0,00002249	0,00026	-0,01488	0,00224	-0,00545
18	26842,1	372,5	0,06827978	0,83744	0,57198	0,67652	-0,22935
19	29286,8	341,5	0,11897730	1,33742	0,01686	-0,37963	-1,09225

20	27327,5	365,9	0,00986196	0,11881	-0,21500	-0,25607	0,08374
21	30192,8	331,2	0,10738886	1,17093	0,67742	0,79748	-0,27580
22	29128,3	343,3	0,00000212	0,00002	-0,00168	-0,00136	0,00439
23	31697,7	315,5	0,00000083	0,00001	0,00034	-0,00012	-0,00290
24	32286,5	309,7	0,04615920	0,47067	-0,43244	-0,50602	0,16616
25	32125,8	311,3	0,00404733	0,04148	-0,11791	-0,15744	0,05280
26	32610,2	306,7	0,02707389	0,27332	0,01534	-0,16200	-0,49683
27	31826,8	314,2	0,00001847	0,00019	-0,00274	0,00375	0,01302
28	32933,7	303,6	0,07810512	0,78076	-0,00478	0,29894	0,83148
29	33083,7	302,3	0,00000995	0,00010	-0,00050	0,00096	0,00989
30	33121,8	301,9	0,00380851	0,03785	-0,00200	0,06390	0,18376
31	33255,4	300,7	0,03066089	0,30353	-0,00393	0,18402	0,51928
32	33665,6	297,0	0,02369653	0,23173	0,30273	0,35282	-0,12487
33	33558,2	298,0	0,00007062	0,00069	-0,01670	-0,01913	0,00694
34	33253,3	300,7	0,00057409	0,00568	-0,04887	0,05649	-0,01018
35	32496,4	307,7	0,00003328	0,00034	-0,00213	-0,00833	-0,01622
36	33385,4	299,5	0,00146082	0,01441	0,00075	-0,03951	-0,11333
37	34571,1	289,3	0,00328673	0,03130	0,10976	0,13017	-0,04804
38	34878,9	286,7	0,01961026	0,18510	0,00097	-0,13494	-0,40852
39	34925,5	286,3	0,00705747	0,06652	0,00957	-0,09907	-0,23795
40	35301,7	283,3	0,00049606	0,00463	-0,04522	-0,04829	0,01579
41	31178,8	320,7	0,00000126	0,00001	-0,00302	0,00016	0,00205
42	35460,3	282,0	0,07980822	0,74094	-0,54166	-0,63202	0,21930
43	34841,7	287,0	0,00537216	0,05076	-0,16708	0,13852	-0,06048
44	36069,0	277,2	0,00046412	0,00424	0,00224	0,02089	0,06160
45	35386,3	282,6	0,02875363	0,26751	-0,00919	0,17713	0,48585
46	31539,3	317,1	0,00001064	0,00011	0,00333	0,00078	-0,00996
47	35933,6	278,3	0,00120962	0,01108	-0,06715	-0,07510	0,03054
48	36281,2	275,6	0,09407241	0,85360	-0,01209	0,30452	0,87219
49	36614,7	273,1	0,14288626	1,28473	-0,70791	-0,83492	0,29411
50	36559,4	273,5	0,15868177	1,42891	0,00423	-0,40741	-1,12379

Table S9. Orbital contribution to the first 20 excited states (singlets; counting starts at 0: HOMO = -; LUMO = -) in complex [Fe(CTP)(CO)₂] **6b**.

State	The weight of the individual excitations (printed if larger than 10 ⁻²)	State	The weight of the individual excitations (printed if larger than 10 ⁻²)
1	217a -> 218a : 0.958941 (c= -0.97925536)	10	215a -> 221a : 0.010158 (c= 0.10078757)
2	216a -> 218a : 0.971760 (c= -0.98577903)		216a -> 220a : 0.952234 (c= 0.97582497)
3	210a -> 219a : 0.013746 (c= 0.11724236)	11	211a -> 218a : 0.039626 (c= 0.19906170)
	213a -> 218a : 0.012890 (c= -0.11353629)		214a -> 218a : 0.083541 (c= -0.28903374)
	216a -> 219a : 0.036162 (c= -0.19016432)		215a -> 218a : 0.795581 (c= -0.89195363)
	217a -> 219a : 0.860142 (c= 0.92743830)		215a -> 220a : 0.016691 (c= -0.12919192)
	217a -> 221a : 0.032895 (c= -0.18137116)		216a -> 221a : 0.014168 (c= -0.11903093)
4	216a -> 219a : 0.909366 (c= -0.95360688)	12	210a -> 223a : 0.013334 (c= 0.11547107)
	217a -> 219a : 0.052071 (c= -0.22819140)		217a -> 223a : 0.977718 (c= 0.98879633)
	217a -> 221a : 0.027339 (c= -0.16534659)	13	213a -> 218a : 0.214666 (c= 0.46332030)

5 217a -> 220a : 0.963979 (c= 0.98182450)	214a -> 218a : 0.636686 (c= 0.79792575)
6 208a -> 225a : 0.018340 (c= -0.13542380)	215a -> 218a : 0.079740 (c= -0.28238354)
210a -> 225a : 0.049501 (c= -0.22248908)	14 216a -> 222a : 0.986803 (c= -0.99337953)
210a -> 229a : 0.013496 (c= 0.11617027)	15 213a -> 218a : 0.518210 (c= 0.71986774)
212a -> 225a : 0.195804 (c= -0.44249734)	214a -> 218a : 0.175541 (c= -0.41897664)
212a -> 229a : 0.198969 (c= 0.44605908)	215a -> 218a : 0.019413 (c= 0.13932983)
212a -> 232a : 0.035552 (c= 0.18855129)	216a -> 221a : 0.219874 (c= -0.46890751)
216a -> 219a : 0.013940 (c= 0.11806974)	217a -> 226a : 0.013790 (c= 0.11743016)
217a -> 219a : 0.013341 (c= -0.11550235)	16 212a -> 218a : 0.960486 (c= 0.98004390)
217a -> 221a : 0.178088 (c= -0.42200450)	212a -> 224a : 0.011825 (c= 0.10874199)
217a -> 225a : 0.162347 (c= -0.40292353)	17 212a -> 219a : 0.585361 (c= 0.76508874)
217a -> 229a : 0.026125 (c= 0.16163142)	212a -> 221a : 0.232374 (c= -0.48205216)
7 208a -> 225a : 0.039898 (c= -0.19974371)	212a -> 228a : 0.049133 (c= -0.22165960)
208a -> 229a : 0.011050 (c= 0.10512115)	217a -> 225a : 0.020874 (c= 0.14447709)
210a -> 225a : 0.108026 (c= -0.32867320)	217a -> 229a : 0.025617 (c= 0.16005374)
210a -> 229a : 0.029418 (c= 0.17151785)	217a -> 232a : 0.020750 (c= 0.14404960)
210a -> 237a : 0.011156 (c= 0.10562310)	18 213a -> 219a : 0.029478 (c= 0.17169184)
212a -> 225a : 0.088115 (c= 0.29684194)	214a -> 219a : 0.112561 (c= 0.33550048)
212a -> 229a : 0.090869 (c= -0.30144567)	215a -> 219a : 0.815261 (c= -0.90291799)
212a -> 232a : 0.016484 (c= -0.12839051)	19 213a -> 218a : 0.180330 (c= -0.42465246)
217a -> 221a : 0.081859 (c= 0.28611046)	214a -> 218a : 0.030124 (c= 0.17356296)
217a -> 222a : 0.016582 (c= -0.12877096)	214a -> 220a : 0.021762 (c= -0.14752064)
217a -> 225a : 0.354401 (c= -0.59531552)	216a -> 221a : 0.679045 (c= -0.82404215)
217a -> 229a : 0.056227 (c= 0.23712328)	216a -> 226a : 0.011882 (c= 0.10900497)
217a -> 237a : 0.014900 (c= 0.12206471)	216a -> 228a : 0.011449 (c= -0.10699920)
8 217a -> 222a : 0.960056 (c= 0.97982444)	20 213a -> 219a : 0.377760 (c= 0.61462151)
217a -> 225a : 0.015352 (c= -0.12390387)	214a -> 219a : 0.554115 (c= -0.74438885)
9 212a -> 225a : 0.083155 (c= -0.28836587)	215a -> 219a : 0.025705 (c= -0.16032843)
212a -> 229a : 0.180261 (c= 0.42457156)	
212a -> 232a : 0.055228 (c= 0.23500613)	
212a -> 235a : 0.011495 (c= -0.10721586)	
215a -> 218a : 0.013789 (c= 0.11742674)	
216a -> 219a : 0.021081 (c= -0.14519326)	
217a -> 221a : 0.585770 (c= 0.76535641)	

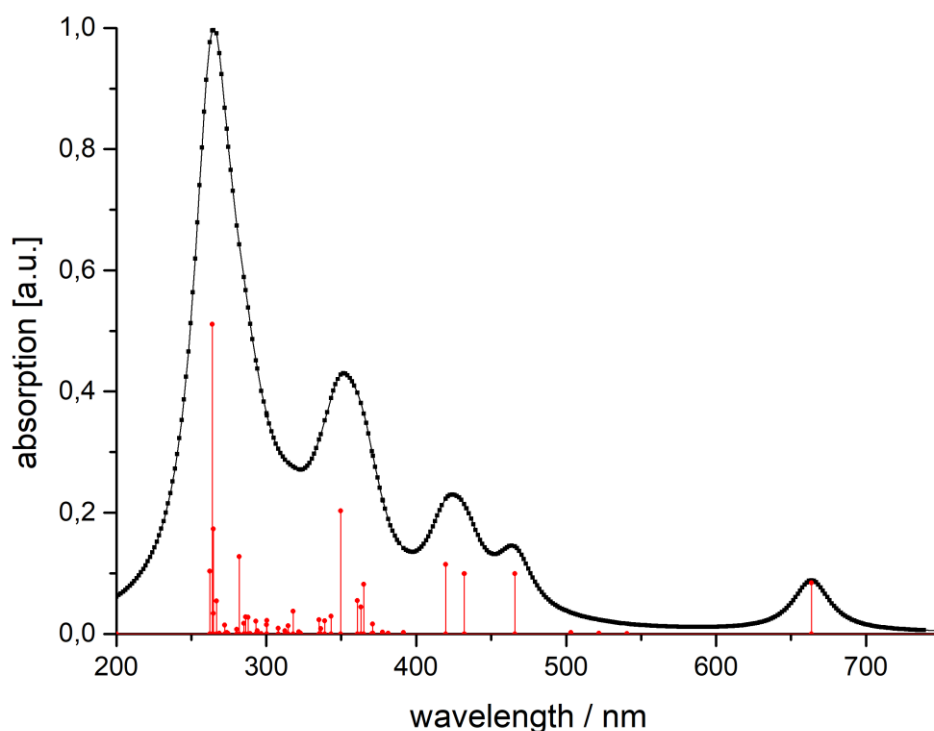


Figure S35. Calculated absorption spectrum of [Fe(CTP)(CO)] (calculated with TD-DFT B3LYP/def2-TZVP, CPCM (thf)).

Table S10. Calculated states of the absorption spectrum of [Fe(CTP)(CO)] via transition electric dipole moments (TD-DFT: B3LYP/def2-TZVP, RIJCOSX, CPCM (thf)).

State	Energy	Wavelength	<i>f</i> _{osc}	<i>T</i> ₂	<i>T</i> _X	<i>T</i> _Y	<i>T</i> _Z
	(cm ⁻¹)	(nm)		(a.u. ²)	(a.u.)	(a.u.)	(a.u.)
1	15066.0	663.7	0.09149	1.99926	-0.90969	-1.02213	0.35633
2	18498.2	540.6	0.00017	0.00310	-0.01121	0.00675	0.05411
3	19164.6	521.8	0.00125	0.02154	0.12947	0.06604	-0.02047
4	19871.8	503.2	0.00255	0.04230	0.00296	-0.06885	-0.19379
5	21475.1	465.7	0.10847	1.66277	0.00964	-0.43372	-1.21431
6	23145.9	432.0	0.10819	1.53883	0.78468	0.90724	-0.31627
7	23830.6	419.6	0.12467	1.72231	-0.81920	-0.96715	0.34034
8	25536.4	391.6	0.00209	0.02699	0.00381	-0.05185	-0.15585
9	26225.3	381.3	0.00086	0.01074	-0.00141	0.03376	0.09798
10	26473.9	377.7	0.00009	0.00110	0.00148	-0.01114	-0.03122
11	26941.3	371.2	0.00103	0.01256	-0.00009	0.03837	0.10529
12	27385.2	365.2	0.08887	1.06831	-0.67721	-0.73371	0.26717
13	26956.1	371.0	0.01739	0.21234	0.01437	0.17451	0.42624
14	26482.8	377.6	0.00297	0.03688	0.00701	-0.05769	-0.18303
15	27532.3	363.2	0.04800	0.57393	-0.48308	-0.55181	0.18992
16	27710.8	360.9	0.05950	0.70692	-0.00419	0.28566	0.79076
17	26984.3	370.6	0.00068	0.00834	0.06909	0.05886	-0.01013
18	28590.3	349.8	0.22069	2.54118	0.92767	1.22242	-0.43161
19	29722.4	336.4	0.00936	0.10371	-0.00015	-0.11109	-0.30227

20	29824.6	335.3	0.02547	0.28117	0.31446	0.40334	-0.14000
21	29490.8	339.1	0.02324	0.25940	0.28552	0.39850	-0.13812
22	29137.2	343.2	0.03184	0.35979	-0.00713	0.19692	0.56653
23	31084.4	321.7	0.00385	0.04073	-0.15019	-0.12408	0.05266
24	31459.3	317.9	0.04089	0.42791	0.00245	-0.22141	-0.61554
25	31793.1	314.5	0.01425	0.14760	0.17895	0.32006	-0.11463
26	31991.8	312.6	0.00566	0.05822	0.00181	-0.08094	-0.22729
27	31970.2	312.8	0.00004	0.00045	0.01891	0.00784	-0.00516
28	30967.2	322.9	0.00090	0.00953	0.00113	0.03436	0.09135
29	33289.0	300.4	0.02419	0.23918	-0.32915	-0.34323	0.11417
30	32471.8	308.0	0.01011	0.10253	-0.30390	-0.09679	0.02844
31	33323.8	300.1	0.01617	0.15971	-0.01779	0.12417	0.37944
32	33698.8	296.7	0.00037	0.00359	0.00358	-0.01754	-0.05716
33	34123.7	293.1	0.02263	0.21831	0.00354	-0.15626	-0.44032
34	34016.8	294.0	0.00534	0.05168	-0.00124	-0.07846	-0.21337
35	34563.4	289.3	0.00044	0.00418	0.00849	-0.05117	0.03860
36	34750.5	287.8	0.02948	0.27924	-0.00602	0.17901	0.49715
37	34945.2	286.2	0.03063	0.28853	0.00512	-0.17820	-0.50670
38	35092.7	285.0	0.01900	0.17820	0.00751	-0.13756	-0.39902
39	35456.9	282.0	0.13847	1.28563	0.72759	0.82149	-0.28529
40	35660.7	280.4	0.00786	0.07255	0.00636	-0.08492	-0.25554
41	36402.9	274.7	0.00054	0.00492	0.03359	0.05936	-0.01647
42	36550.5	273.6	0.00229	0.02061	-0.13087	-0.05761	0.01298
43	36431.3	274.5	0.00133	0.01205	-0.00184	-0.04028	-0.10209
44	37213.4	268.7	0.00088	0.00776	0.03776	0.07138	-0.03519
45	37492.8	266.7	0.05891	0.51728	-0.41748	-0.55479	0.18763
46	36721.3	272.3	0.01578	0.14150	-0.01578	0.10954	0.35952
47	37786.7	264.6	0.18854	1.64265	0.78116	1.01414	-0.06302
48	37897.8	263.9	0.55612	4.83096	0.08211	-0.64943	-2.09820
49	37789.6	264.6	0.03669	0.31964	0.43377	0.27085	-0.24109
50	38108.3	262.4	0.11252	0.97203	-0.60628	-0.72810	0.27265

Table S11. Orbital contribution to the first 20 excited states (singlets; counting starts at 0: HOMO = -; LUMO = -) in complex [Fe(CTP)(CO)] .

State	The weight of the individual excitations (printed if larger than 10 ⁻²)	State	The weight of the individual excitations (printed if larger than 10 ⁻²)
1	204a -> 211a : 0.053030 (c= 0.23028314)	11	205a -> 219a : 0.023361 (c= -0.15284167)
	204a -> 213a : 0.102589 (c= 0.32029547)		205a -> 224a : 0.022808 (c= 0.15102267)
	204a -> 214a : 0.077934 (c= -0.27916680)		205a -> 228a : 0.030017 (c= 0.17325406)
	210a -> 211a : 0.270090 (c= -0.51970174)		206a -> 211a : 0.042987 (c= 0.20733186)
	210a -> 213a : 0.262345 (c= -0.51219597)		207a -> 211a : 0.251153 (c= -0.50115145)
	210a -> 214a : 0.140692 (c= 0.37508924)		207a -> 213a : 0.011786 (c= 0.10856558)
2	205a -> 211a : 0.187856 (c= 0.43342324)	208a -> 211a : 0.030252 (c= -0.17393011)	
	205a -> 213a : 0.289013 (c= 0.53759940)	209a -> 212a : 0.157597 (c= -0.39698445)	
	205a -> 214a : 0.199474 (c= -0.44662500)	210a -> 215a : 0.354199 (c= 0.59514620)	
	205a -> 216a : 0.010872 (c= -0.10426776)	12	204a -> 211a : 0.035031 (c= -0.18716641)

	206a -> 211a : 0.024553 (c= -0.15669258)		208a -> 215a : 0.047643 (c= 0.21827334)
	206a -> 213a : 0.038563 (c= -0.19637351)		209a -> 213a : 0.772943 (c= 0.87917202)
	206a -> 214a : 0.024763 (c= 0.15736231)		209a -> 214a : 0.016112 (c= -0.12693141)
	207a -> 211a : 0.034243 (c= -0.18504835)		210a -> 214a : 0.060861 (c= 0.24670092)
	207a -> 213a : 0.056841 (c= -0.23841424)	13	205a -> 211a : 0.113482 (c= -0.33687097)
	207a -> 214a : 0.035535 (c= 0.18850602)		205a -> 213a : 0.134163 (c= 0.36628299)
	210a -> 212a : 0.010173 (c= -0.10086242)		205a -> 219a : 0.035321 (c= 0.18793909)
3	204a -> 213a : 0.023182 (c= 0.15225514)		205a -> 224a : 0.032623 (c= -0.18061918)
	204a -> 214a : 0.012686 (c= -0.11263286)		205a -> 228a : 0.044845 (c= -0.21176587)
	210a -> 211a : 0.669763 (c= 0.81839054)		206a -> 211a : 0.079450 (c= 0.28186959)
	210a -> 213a : 0.203539 (c= -0.45115326)		206a -> 213a : 0.019501 (c= -0.13964776)
	210a -> 214a : 0.047174 (c= 0.21719595)		207a -> 211a : 0.155682 (c= 0.39456608)
4	202a -> 211a : 0.026638 (c= -0.16321232)		207a -> 213a : 0.029752 (c= -0.17248735)
	202a -> 213a : 0.050500 (c= -0.22472113)		208a -> 213a : 0.022112 (c= 0.14870119)
	202a -> 214a : 0.041076 (c= 0.20267287)		209a -> 212a : 0.090602 (c= -0.30100138)
	203a -> 211a : 0.010301 (c= -0.10149417)		210a -> 215a : 0.128067 (c= 0.35786451)
	203a -> 213a : 0.010972 (c= -0.10474799)	14	203a -> 211a : 0.011044 (c= -0.10509042)
	205a -> 213a : 0.022359 (c= -0.14952994)		205a -> 211a : 0.144632 (c= -0.38030539)
	205a -> 214a : 0.012259 (c= 0.11072104)		205a -> 213a : 0.016285 (c= 0.12761286)
	207a -> 211a : 0.015113 (c= -0.12293651)		206a -> 211a : 0.238598 (c= 0.48846536)
	207a -> 213a : 0.027770 (c= -0.16664235)		207a -> 211a : 0.320495 (c= -0.56612291)
	207a -> 214a : 0.011106 (c= 0.10538677)		207a -> 213a : 0.025719 (c= -0.16037091)
	208a -> 211a : 0.204586 (c= 0.45231185)		208a -> 211a : 0.010100 (c= -0.10050097)
	208a -> 213a : 0.234833 (c= 0.48459545)		208a -> 213a : 0.017623 (c= -0.13275241)
	208a -> 214a : 0.124582 (c= -0.35296228)		209a -> 212a : 0.086508 (c= 0.29412174)
	210a -> 212a : 0.119728 (c= -0.34601723)		210a -> 215a : 0.071766 (c= -0.26789228)
5	202a -> 213a : 0.010010 (c= -0.10004777)	15	204a -> 211a : 0.160802 (c= -0.40100144)
	202a -> 214a : 0.014974 (c= 0.12237033)		204a -> 213a : 0.184416 (c= -0.42943734)
	203a -> 211a : 0.012476 (c= -0.11169543)		204a -> 214a : 0.070198 (c= 0.26494975)
	204a -> 212a : 0.013211 (c= -0.11493830)		208a -> 212a : 0.041317 (c= -0.20326648)
	207a -> 213a : 0.023138 (c= -0.15211130)		209a -> 211a : 0.013518 (c= -0.11626605)
	208a -> 213a : 0.052078 (c= 0.22820684)		209a -> 213a : 0.083252 (c= -0.28853342)
	208a -> 214a : 0.017663 (c= -0.13290319)		210a -> 211a : 0.010298 (c= -0.10147968)
	210a -> 212a : 0.797495 (c= 0.89302552)		210a -> 213a : 0.023776 (c= -0.15419495)
6	204a -> 211a : 0.027035 (c= 0.16442433)		210a -> 214a : 0.320007 (c= 0.56569180)
	204a -> 213a : 0.024381 (c= 0.15614467)	16	203a -> 211a : 0.022416 (c= -0.14972004)
	204a -> 214a : 0.047732 (c= -0.21847581)		205a -> 211a : 0.273078 (c= 0.52256881)
	210a -> 211a : 0.018598 (c= 0.13637520)		205a -> 213a : 0.024072 (c= -0.15515182)
	210a -> 213a : 0.454801 (c= 0.67438957)		206a -> 211a : 0.411473 (c= 0.64146162)
	210a -> 214a : 0.364626 (c= 0.60384263)		206a -> 213a : 0.021471 (c= 0.14653120)
7	209a -> 211a : 0.933647 (c= -0.96625436)		206a -> 214a : 0.012994 (c= -0.11399085)
	210a -> 214a : 0.014261 (c= -0.11941829)		207a -> 211a : 0.065586 (c= 0.25609849)
8	205a -> 211a : 0.010069 (c= -0.10034418)		208a -> 211a : 0.023036 (c= -0.15177714)
	208a -> 211a : 0.091831 (c= 0.30303705)		208a -> 213a : 0.037692 (c= 0.19414484)
	208a -> 213a : 0.025470 (c= -0.15959355)		210a -> 215a : 0.029980 (c= -0.17314833)
	209a -> 212a : 0.577644 (c= -0.76002914)		210a -> 217a : 0.014314 (c= 0.11964244)

	210a -> 215a : 0.240303 (c= -0.49020731)		17 205a -> 212a : 0.584466 (c= 0.76450366)
9	205a -> 211a : 0.179362 (c= -0.42351165)		205a -> 215a : 0.042755 (c= 0.20677348)
	205a -> 214a : 0.028104 (c= -0.16764209)		205a -> 220a : 0.016563 (c= -0.12869631)
	205a -> 216a : 0.020885 (c= -0.14451662)		206a -> 212a : 0.087804 (c= -0.29631715)
	205a -> 219a : 0.126143 (c= -0.35516652)		207a -> 212a : 0.174135 (c= -0.41729449)
	205a -> 224a : 0.125596 (c= 0.35439502)		208a -> 212a : 0.023136 (c= -0.15210361)
	205a -> 226a : 0.033732 (c= -0.18366305)	18	204a -> 211a : 0.032923 (c= 0.18144828)
	205a -> 228a : 0.155257 (c= 0.39402642)		205a -> 212a : 0.019699 (c= -0.14035183)
	206a -> 211a : 0.031178 (c= 0.17657173)		206a -> 212a : 0.039547 (c= 0.19886533)
	206a -> 219a : 0.014562 (c= 0.12067417)		207a -> 212a : 0.016471 (c= -0.12833800)
	206a -> 224a : 0.013988 (c= -0.11826996)		208a -> 212a : 0.778911 (c= -0.88255940)
	206a -> 228a : 0.017297 (c= -0.13151749)		209a -> 213a : 0.020162 (c= 0.14199425)
	207a -> 211a : 0.098897 (c= 0.31447883)		209a -> 214a : 0.012184 (c= 0.11038189)
	207a -> 219a : 0.018789 (c= 0.13707134)		210a -> 213a : 0.011407 (c= 0.10680529)
	207a -> 224a : 0.017987 (c= -0.13411468)	19	202a -> 213a : 0.018105 (c= -0.13455659)
	207a -> 228a : 0.022273 (c= -0.14924297)		202a -> 214a : 0.013904 (c= 0.11791403)
	209a -> 212a : 0.026968 (c= 0.16421866)		203a -> 211a : 0.027901 (c= -0.16703514)
10	203a -> 211a : 0.015188 (c= -0.12323860)		203a -> 213a : 0.030671 (c= -0.17513267)
	205a -> 211a : 0.026096 (c= 0.16154189)		205a -> 213a : 0.016628 (c= 0.12894898)
	205a -> 213a : 0.022329 (c= 0.14942979)		206a -> 213a : 0.148994 (c= -0.38599740)
	206a -> 211a : 0.059641 (c= 0.24421520)		207a -> 213a : 0.574449 (c= 0.75792387)
	207a -> 213a : 0.030032 (c= 0.17329677)		208a -> 211a : 0.012784 (c= -0.11306837)
	208a -> 211a : 0.560021 (c= 0.74834559)		208a -> 214a : 0.075874 (c= -0.27545302)
	208a -> 213a : 0.050802 (c= -0.22539386)	20	204a -> 211a : 0.068319 (c= -0.26137947)
	208a -> 214a : 0.033896 (c= 0.18410773)		204a -> 213a : 0.011254 (c= 0.10608688)
	209a -> 212a : 0.043670 (c= 0.20897314)		205a -> 212a : 0.123987 (c= 0.35211755)
	210a -> 215a : 0.095942 (c= 0.30974436)		205a -> 215a : 0.018008 (c= 0.13419303)
			206a -> 212a : 0.375626 (c= 0.61288350)
			207a -> 212a : 0.203860 (c= 0.45150874)
			210a -> 216a : 0.068139 (c= 0.26103362)
			210a -> 219a : 0.018324 (c= 0.13536508)
			210a -> 224a : 0.011952 (c= -0.10932627)
			210a -> 228a : 0.010258 (c= -0.10128050)

Vibrational spectra

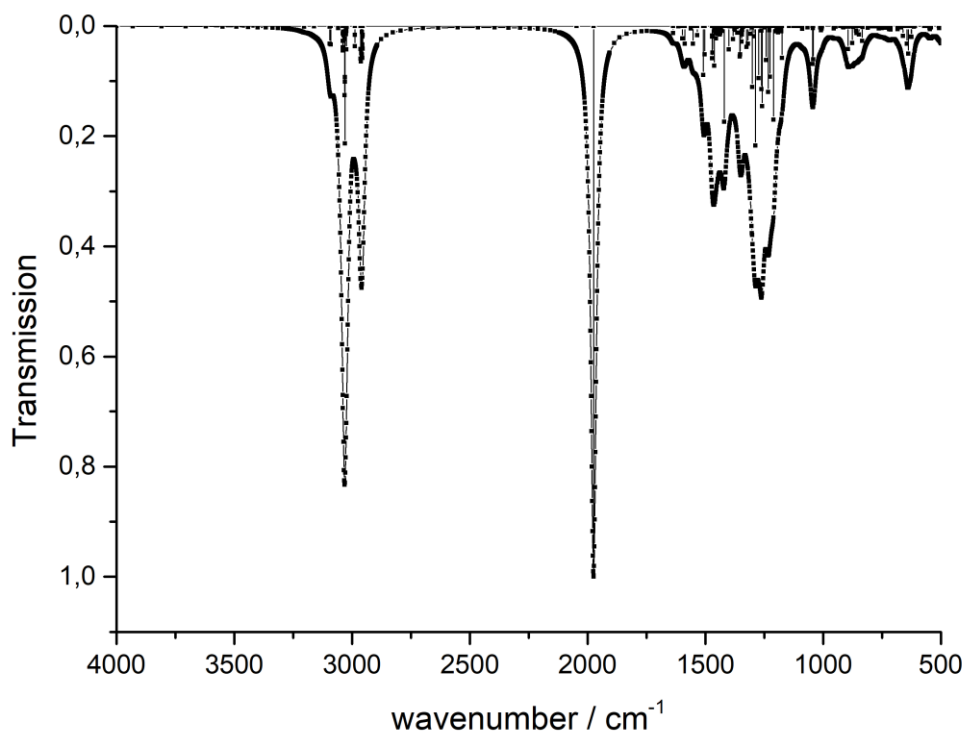


Figure S36. Calculated vibrational spectrum of $[\text{Fe}(\text{CTP})(\text{CO})_2]$ **6b** (BP86/def2-TZVP).

Mode	Energy (cm^{-1})	T^2 (a.u. ²)	Mode	Energy (cm^{-1})	T^2 (a.u. ²)
6	6.7	0.0000	167	1012.2	0.0322
7	11.6	0.0145	168	1041.4	62.8956
8	15.8	0.0222	169	1043.3	3.9725
9	19.5	0.4072	170	1044.4	71.4607
10	23.5	0.0104	171	1065.5	2.7555
11	26.6	0.1736	172	1088.7	3.1931
12	29.0	0.1192	173	1088.9	5.5351
13	30.1	0.2378	174	1099.7	0.0391
14	39.1	2.6553	175	1104.9	0.0002
15	48.0	0.0506	176	1104.9	0.0024
16	51.6	0.0059	177	1109.0	0.0102
17	52.2	0.0003	178	1124.3	0.1001
18	56.2	0.0003	179	1144.9	0.0097
19	60.9	0.1596	180	1174.0	60.0154
20	74.6	0.0004	181	1176.9	10.0756
21	75.1	0.0292	182	1177.9	8.2823
22	75.5	0.0231	183	1186.4	0.5377
23	79.0	0.2239	184	1186.5	0.1722
24	79.3	0.5003	185	1186.6	0.0657
25	82.9	0.0001	186	1186.7	5.8045

26	124.4	0.8060	187	1186.8	7.0066
27	130.9	0.0375	188	1190.9	12.2021
28	133.7	0.0001	189	1195.2	5.8751
29	145.6	0.1415	190	1196.4	5.0928
30	150.5	0.0078	191	1201.2	10.0057
31	157.7	0.0847	192	1210.0	176.6246
32	167.9	0.0001	193	1225.0	95.7282
33	176.6	0.5883	194	1229.2	8.2213
34	194.1	1.0246	195	1232.8	124.7830
35	205.0	0.0640	196	1241.6	64.0478
36	205.2	0.3395	197	1248.5	2.5335
37	213.7	0.4724	198	1258.6	151.2676
38	215.5	0.0005	199	1261.8	119.2923
39	218.2	0.0614	200	1262.3	9.0642
40	221.1	0.0489	201	1273.6	98.6002
41	224.3	0.0559	202	1287.6	225.6147
42	226.5	0.0439	203	1293.7	19.5490
43	227.3	0.0004	204	1301.7	115.2579
44	235.2	0.0145	205	1302.1	2.8409
45	243.3	0.5917	206	1309.5	14.6568
46	246.4	0.0164	207	1319.5	33.5190
47	247.8	0.9102	208	1325.8	39.8315
48	253.6	0.0656	209	1338.8	1.6572
49	257.3	0.0725	210	1341.3	0.8642
50	262.1	0.6686	211	1343.6	7.2864
51	264.4	0.3961	212	1343.9	1.1084
52	267.3	0.2399	213	1344.0	15.7283
53	267.7	0.0100	214	1344.3	9.8760
54	271.5	0.0007	215	1345.1	15.9443
55	278.5	0.0089	216	1345.6	29.2850
56	280.8	0.0002	217	1352.2	53.4885
57	292.8	0.0419	218	1353.5	57.5402
58	296.7	0.0036	219	1364.5	12.8730
59	298.0	0.0945	220	1367.1	1.8870
60	299.4	0.8189	221	1375.3	7.4323
61	308.0	0.0013	222	1375.9	3.5729
62	313.8	0.0038	223	1376.2	1.0846
63	316.6	0.0022	224	1376.4	5.5073
64	322.5	0.0108	225	1382.1	24.6481
65	326.8	0.2022	226	1392.9	0.7087
66	327.7	4.2440	227	1395.5	0.6928
67	329.4	1.0179	228	1400.7	43.9951
68	332.0	0.0858	229	1415.9	0.1789
69	337.3	0.0009	230	1419.7	180.5603
70	341.3	0.0060	231	1425.9	0.0003
71	348.8	0.0402	232	1426.7	0.0355
72	354.7	0.0001	233	1427.4	0.0021

73	363.1	0.0054	234	1429.2	0.0148
74	364.1	2.4503	235	1429.2	0.0197
75	365.3	0.0777	236	1430.8	9.2077
76	370.1	0.1548	237	1434.3	5.1742
77	371.0	0.8646	238	1434.5	7.4523
78	377.9	2.7342	239	1434.5	1.4165
79	395.5	1.9462	240	1434.8	0.5070
80	411.5	0.0002	241	1434.8	0.0046
81	415.4	0.0011	242	1435.1	0.0261
82	425.5	13.9445	243	1437.1	12.7186
83	433.1	0.0153	244	1437.9	7.3808
84	440.4	0.0121	245	1437.9	13.5806
85	442.8	0.1319	246	1438.5	16.0364
86	449.1	3.9362	247	1447.3	1.9301
87	461.2	12.3684	248	1447.7	8.2076
88	464.9	0.9011	249	1449.3	15.0249
89	465.8	2.9683	250	1451.1	8.4210
90	471.6	76.5508	251	1451.5	10.9337
91	478.1	5.4348	252	1452.9	0.3521
92	490.9	1.4304	253	1454.0	23.7701
93	498.2	0.0002	254	1454.3	1.6252
94	507.0	1.5189	255	1455.7	0.9509
95	507.2	4.1801	256	1455.8	13.5392
96	508.1	0.3498	257	1458.0	9.1011
97	541.1	0.5007	258	1459.9	1.1592
98	541.1	3.0919	259	1462.1	8.1201
99	545.8	5.9951	260	1462.4	74.9581
100	547.8	3.5697	261	1470.2	50.0193
101	561.1	0.0007	262	1471.4	20.2227
102	569.9	0.0000	263	1471.5	18.5379
103	609.9	0.0974	264	1471.6	61.3403
104	614.3	1.2846	265	1502.5	53.3468
105	625.3	20.8832	266	1509.5	92.4878
106	626.7	20.0772	267	1534.9	17.6647
107	631.9	0.0059	268	1551.9	33.4772
108	638.8	52.0151	269	1562.1	4.8395
109	639.2	0.0353	270	1587.3	33.7503
110	644.9	33.5443	271	1589.9	0.0034
111	656.7	0.0005	272	1597.9	23.3263
112	658.7	0.1087	273	1614.8	0.8152
113	660.8	18.8397	274	1636.6	13.5641
114	668.6	2.8277	275	1974.5	1036.5206
115	681.8	0.7093	276	2047.1	0.0465
116	683.2	6.3471	277	2954.0	16.8652
117	712.8	6.7103	278	2954.1	42.7770
118	718.6	0.0001	279	2955.3	20.0377
119	720.2	6.0293	280	2955.5	34.7426

120	731.4	2.4060	281	2955.6	0.4016
121	736.1	3.4513	282	2955.7	60.0556
122	750.7	4.1766	283	2956.6	11.6669
123	762.0	0.0588	284	2956.7	53.8745
124	763.8	4.7415	285	2961.0	51.9482
125	767.6	0.0000	286	2961.2	67.1098
126	775.2	0.8131	287	2962.7	61.9003
127	778.8	0.0000	288	2962.8	43.8118
128	792.0	0.7655	289	2987.5	38.1448
129	809.9	3.4494	290	2987.6	16.6060
130	809.9	2.1496	291	3021.8	1.1018
131	833.2	2.4978	292	3021.9	1.7995
132	833.4	28.5152	293	3022.9	0.1594
133	848.0	0.0432	294	3023.0	7.5680
134	848.3	16.3284	295	3023.5	9.0276
135	855.9	0.0817	296	3023.6	4.2268
136	857.7	13.3849	297	3023.6	9.3390
137	860.3	8.5595	298	3023.7	44.2967
138	865.8	0.0006	299	3024.3	15.4161
139	870.0	0.0001	300	3024.4	8.5000
140	873.0	2.2321	301	3029.1	96.3966
141	876.1	32.1327	302	3029.3	25.1410
142	893.3	1.3635	303	3029.3	221.6467
143	895.0	43.9642	304	3029.4	24.5412
144	902.1	0.0376	305	3030.2	105.1612
145	902.2	1.2703	306	3030.4	130.6017
146	903.1	0.0361	307	3035.9	10.6697
147	903.2	1.3327	308	3036.0	14.5395
148	904.4	0.0009	309	3036.0	17.5597
149	912.4	1.0306	310	3036.5	10.9736
150	913.8	3.0735	311	3038.1	45.9722
151	914.2	0.4917	312	3038.3	14.0519
152	914.9	1.5149	313	3038.5	39.9564
153	924.6	0.1205	314	3038.9	28.4874
154	925.4	0.1206	315	3058.3	4.3534
155	926.7	0.0930	316	3058.4	4.4843
156	926.8	0.1341	317	3089.2	0.2236
157	946.8	1.6616	318	3090.4	35.0869
158	953.8	5.0826	319	3093.5	0.3955
159	1004.3	0.6250	320	3094.2	1.7257
160	1005.7	4.8570	321	3094.3	1.4847
161	1006.5	0.0420	322	3094.6	33.6009
162	1008.1	8.1735	323	3160.4	0.9753
163	1010.1	0.0150	324	3160.5	0.2895
164	1011.1	2.9486	325	3202.2	1.7356
165	1012.0	0.0170	326	3202.3	0.0090
166	1012.1	0.0023			

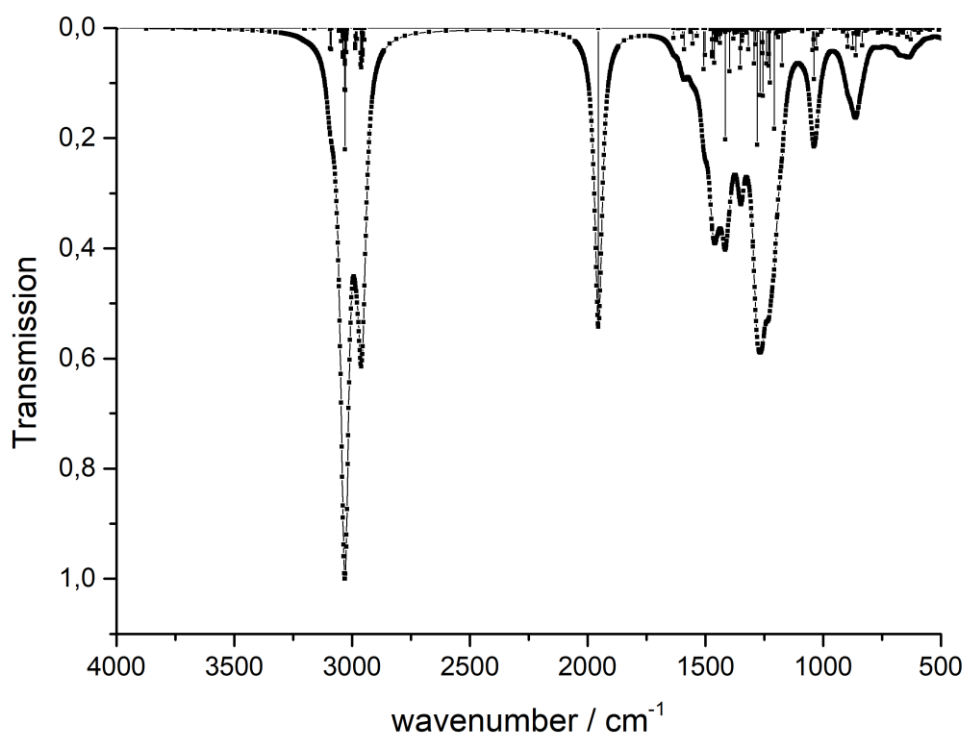


Figure S37. Calculated vibrational spectrum of [Fe(CTP)(CO)(THF)] **6a** (BP86/def2-TZVP).

Mode	Energy (cm ⁻¹)	T ² (a.u. ²)	Mode	Energy (cm ⁻¹)	T ² (a.u. ²)
7	9,04	0,037058	184	1062,68	1,822637
8	15,83	0,181091	185	1088,03	3,125173
9	17,43	0,019489	186	1088,33	5,570494
10	18,07	0,494525	187	1099,72	0,233672
11	25,74	0,017298	188	1104,36	0,030569
12	26,67	0,225104	189	1104,42	0,176535
13	28,51	0,282999	190	1106,95	0,039850
14	29,55	0,298962	191	1123,49	0,822094
15	30,2	0,197548	192	1125,32	0,718123
16	37,12	2,066878	193	1143,05	0,195647
17	54,76	0,162298	194	1148,05	3,304349
18	59,28	0,170506	195	1162,53	4,257915
19	63,58	0,008002	196	1166,19	6,096812
20	68,14	0,012982	197	1175,04	66,517712
21	74,78	0,085459	198	1176,17	5,811987
22	76,26	0,028078	199	1182,64	0,770483
23	80,92	0,015738	200	1186,47	0,211688
24	83,94	0,126341	201	1186,57	0,115184
25	85,83	0,721494	202	1186,64	6,051628
26	88,31	0,363089	203	1186,73	6,693796
27	89,9	0,022578	204	1190,43	16,767130
28	121,39	1,248418	205	1194,43	5,087313

29	128,8	0,656868	206	1195,19	1,117603
30	131,21	0,174780	207	1199,18	9,753512
31	143,39	0,336373	208	1207,85	179,396166
32	149,19	0,621184	209	1214,75	0,653646
33	151,11	0,005970	210	1225,52	97,198977
34	158,81	0,114912	211	1229,04	5,711992
35	162,78	0,030242	212	1230,93	46,205248
36	166	0,246983	213	1231,44	66,843890
37	170,07	0,017771	214	1240,17	62,908509
38	186,25	2,370586	215	1247,75	0,852494
39	202,11	0,261991	216	1255,57	120,614070
40	215,03	0,200610	217	1257,04	44,999459
41	216,37	0,486404	218	1257,45	25,374803
42	219,72	0,147954	219	1268,44	119,492983
43	223,53	0,686446	220	1278,05	3,361738
44	223,96	0,007866	221	1280,65	207,594590
45	224,42	0,025897	222	1286,82	29,433901
46	227,58	0,003877	223	1293,47	62,961472
47	234,54	0,954621	224	1297,59	2,504507
48	237,34	0,011504	225	1298,5	0,030989
49	242,79	0,223513	226	1301,67	0,796125
50	247,98	0,134363	227	1317,92	37,836535
51	248,61	0,098860	228	1321,17	1,065340
52	251,27	0,713249	229	1326,4	8,112082
53	255,77	0,467489	230	1338,3	1,771802
54	257,02	0,536702	231	1341,61	0,629323
55	259,8	0,038448	232	1343,55	2,568796
56	264,54	1,297262	233	1343,64	14,035605
57	266,52	0,133977	234	1343,79	3,881996
58	270,42	0,142834	235	1343,99	13,282321
59	275,76	0,208354	236	1345,05	12,998116
60	279,45	0,013924	237	1345,26	23,022446
61	283,93	0,006389	238	1345,89	3,027312
62	295,64	1,008256	239	1350,91	35,972577
63	299,74	0,881153	240	1352,42	70,636147
64	308,6	0,040170	241	1362,46	2,011073
65	309,92	0,400415	242	1364,39	6,815919
66	312,6	0,005659	243	1375,33	8,092259
67	313,53	0,015895	244	1375,73	4,806019
68	315,96	0,004159	245	1375,85	3,820630
69	318,96	0,043189	246	1376,01	7,260556
70	325,04	0,017413	247	1380,52	19,091924
71	331,47	0,237444	248	1394,1	1,800618
72	331,86	0,243409	249	1397,83	76,913791
73	334,03	0,501607	250	1398,79	3,988073
74	336,47	0,138286	251	1415,32	198,314982
75	339,54	2,632617	252	1415,47	7,321232

76	351,52	0,069170	253	1424,73	3,266647
77	355,45	1,320264	254	1428,37	0,030615
78	359,12	0,072631	255	1428,47	0,044352
79	362,93	0,029749	256	1429,13	0,002783
80	364,63	3,653532	257	1429,19	0,005696
81	370,76	0,212806	258	1429,84	1,154080
82	377,03	1,544233	259	1434,7	0,901081
83	379,05	1,887913	260	1434,83	0,013897
84	381,14	3,878242	261	1434,9	4,480336
85	395,78	2,484981	262	1435,04	2,093490
86	412,74	0,020953	263	1435,08	5,080558
87	417,08	0,201292	264	1435,11	0,719657
88	425,13	16,707281	265	1436,91	8,939792
89	445,56	0,367196	266	1437,59	26,737399
90	448,6	0,663064	267	1437,84	8,808159
91	450,81	4,477450	268	1438,15	10,898031
92	462,16	11,330653	269	1439,04	5,194266
93	465,98	0,572650	270	1447,46	1,941677
94	467,65	3,794598	271	1447,88	7,235195
95	478,78	4,139126	272	1448,49	7,704601
96	506,32	0,826701	273	1449,49	12,371811
97	507,94	3,274166	274	1452,64	0,822772
98	508,47	0,227939	275	1453,5	21,774956
99	535,44	0,162870	276	1453,86	14,963723
100	543,62	0,442117	277	1454,01	9,819331
101	546,21	3,191919	278	1454,17	1,183443
102	547,32	1,312062	279	1455,47	4,798499
103	559,05	1,305107	280	1455,53	9,800793
104	562,4	0,071021	281	1457,6	8,682334
105	564,94	0,298424	282	1459,72	0,724079
106	584,35	3,621463	283	1461,81	7,050474
107	593,81	8,209940	284	1462,29	61,709239
108	609,06	0,353648	285	1466,74	0,426239
109	611,3	3,391523	286	1470,62	43,026431
110	618,44	1,448521	287	1471,34	20,400062
111	628,04	20,088803	288	1471,39	50,333495
112	633,46	0,266071	289	1471,9	20,199516
113	640,76	0,470534	290	1477,62	1,920473
114	642,96	15,801100	291	1500,96	47,955892
115	655,89	0,097057	292	1507,1	73,103815
116	658,26	1,002443	293	1535,52	13,916283
117	660,51	8,214742	294	1553,84	27,838160
118	669,14	4,510533	295	1563,39	7,320828
119	672,42	6,665777	296	1589,68	0,132602
120	681,97	1,598346	297	1590,4	37,871330
121	682,44	12,289956	298	1597,79	15,037818
122	711,61	9,485273	299	1615,58	0,488231

123	715,85	0,056007	300	1634,83	17,550809
124	723,42	2,069770	301	1954,02	526,871912
125	731,89	3,711891	302	2946,61	21,116341
126	735,56	1,696252	303	2953,87	13,579239
127	753,74	6,268147	304	2953,94	47,176506
128	762,38	0,277579	305	2954,79	17,239342
129	766,85	8,466915	306	2954,92	39,292701
130	768,92	0,012941	307	2955,15	14,922756
131	775,09	0,053395	308	2955,26	46,406288
132	779,3	0,067472	309	2956,65	8,370416
133	792,33	0,846722	310	2956,74	58,298105
134	811,25	1,990527	311	2960,69	54,128908
135	813,04	2,703193	312	2960,88	69,900930
136	820,44	5,094099	313	2962,59	64,381794
137	833,83	31,071617	314	2962,73	44,066198
138	834,47	0,307018	315	2977,83	19,412868
139	849,73	3,944318	316	2982,03	19,752589
140	850,48	11,308426	317	2983,7	14,650824
141	854,02	11,616808	318	2985,52	35,786881
142	855,42	2,338227	319	2985,96	28,832913
143	855,72	11,088433	320	3021,15	1,194434
144	858,57	6,568182	321	3021,21	1,392735
145	861,41	48,932721	322	3022,23	4,969277
146	864,71	0,014134	323	3022,33	8,899764
147	869,45	0,023293	324	3023	4,826230
148	869,92	9,621916	325	3023,15	7,595291
149	875,26	35,792239	326	3023,63	19,412838
150	892,31	1,196657	327	3023,74	43,034472
151	895,4	33,798157	328	3024,19	14,984406
152	896,62	14,127475	329	3024,23	8,650390
153	902,32	0,021494	330	3027,73	13,845261
154	902,4	1,223666	331	3028,52	110,262026
155	903,16	0,210670	332	3028,82	215,840690
156	903,24	1,145387	333	3029,33	41,287960
157	903,43	0,081051	334	3029,49	57,931186
158	913,47	0,741542	335	3030,24	63,895782
159	914,37	3,507745	336	3030,41	109,427198
160	914,51	1,065120	337	3034,88	14,221484
161	914,83	6,459695	338	3035,61	18,342709
162	915,34	1,579475	339	3035,71	19,921196
163	925,63	0,017558	340	3035,94	13,703541
164	925,67	0,213574	341	3036,08	14,581691
165	926,7	0,037627	342	3038,33	43,739999
166	926,73	0,182588	343	3038,43	12,349668
167	946,72	0,354577	344	3038,72	50,944811
168	950,28	1,723392	345	3038,84	14,241186
169	953,39	1,578018	346	3039,24	7,410637

170	1001,95	0,050554	347	3046,12	23,585478
171	1006,58	4,190062	348	3055,11	5,096007
172	1007,09	0,056970	349	3055,71	5,129567
173	1008,38	6,848466	350	3087,49	0,135267
174	1010,14	0,530584	351	3088,67	38,258909
175	1012,01	0,004124	352	3092,11	0,368034
176	1012,09	0,002407	353	3092,51	1,979859
177	1012,15	0,033261	354	3092,65	1,948427
178	1012,17	0,061582	355	3093,19	36,220419
179	1023,62	12,285960	356	3159,87	0,816236
180	1028,33	36,604927	357	3159,98	0,090125
181	1038,3	91,089928	358	3199,09	1,212942
182	1039,71	20,092869	359	3202,56	1,079022
183	1044,22	39,431492			

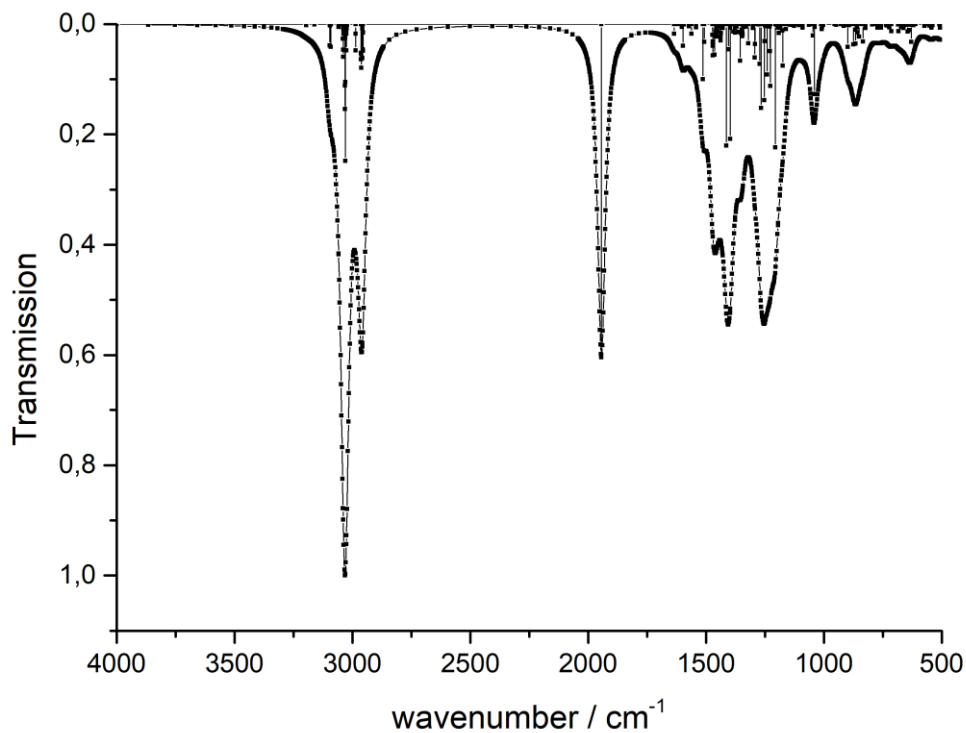


Figure S38. Calculated vibrational spectrum of [Fe(CTP)(CO)] (BP86/def2-TZVP).

Mode	Energy	T^2	Mode	Energy	T^2
	(cm^{-1})	(a.u. ²)		(cm^{-1})	(a.u. ²)
6	9.4	0.0035	164	1040.7	115.5349
7	15.1	0.0046	165	1047.1	19.1175
8	22.5	0.0305	166	1062.4	1.5127
9	27.7	0.0084	167	1090.1	1.8591
10	28.7	0.0446	168	1090.5	5.9801
11	30.6	0.0052	169	1100.9	0.4131

12	32.3	0.0548	170	1104.9	1.7668
13	33.3	1.7130	171	1105.1	0.0314
14	40.5	2.0627	172	1108.1	0.0127
15	56.7	0.2024	173	1126.6	3.2868
16	64.0	0.3340	174	1142.8	1.2143
17	71.4	0.4073	175	1161.4	8.5708
18	78.1	0.0577	176	1174.3	68.4682
19	83.0	0.0352	177	1175.5	10.5954
20	84.2	0.1303	178	1184.7	1.7416
21	87.1	0.4527	179	1186.6	0.1431
22	87.7	0.2098	180	1186.8	4.7933
23	106.2	0.0198	181	1186.8	1.4094
24	124.6	0.5401	182	1186.9	6.4605
25	135.7	0.1589	183	1190.9	14.6150
26	136.2	0.1596	184	1194.3	6.0482
27	152.3	0.0462	185	1194.8	2.6604
28	157.4	0.0114	186	1200.6	1.3145
29	167.7	0.0549	187	1206.8	203.0215
30	168.8	0.0249	188	1226.8	102.0122
31	183.6	0.7796	189	1229.2	44.3961
32	207.1	0.2538	190	1230.0	4.0540
33	215.3	0.3213	191	1241.0	82.9799
34	217.2	0.4082	192	1246.5	3.4860
35	219.8	0.6611	193	1249.8	1.6316
36	223.9	0.1602	194	1250.6	28.2491
37	224.6	0.0094	195	1253.4	125.0633
38	225.8	0.3859	196	1265.6	138.1091
39	227.7	0.1611	197	1272.8	65.5417
40	228.7	0.2642	198	1276.4	0.6183
41	239.8	0.4719	199	1291.9	33.1046
42	244.5	0.7180	200	1293.2	55.2943
43	244.8	1.7483	201	1301.7	6.8371
44	250.3	0.0795	202	1319.9	31.5635
45	252.5	0.3305	203	1328.9	4.3870
46	253.1	0.2473	204	1339.4	4.6698
47	261.0	0.3162	205	1342.6	1.6879
48	264.8	1.3115	206	1344.4	0.2368
49	267.5	0.0879	207	1344.5	16.0933
50	271.9	0.1125	208	1344.6	0.1069
51	275.3	0.0022	209	1344.7	17.2753
52	279.0	0.0226	210	1345.6	9.6279
53	283.7	0.0458	211	1345.7	20.0631
54	290.8	1.1584	212	1352.0	15.0444
55	301.4	0.1742	213	1354.8	60.2963
56	302.3	0.6446	214	1363.1	12.8714
57	309.3	0.0939	215	1369.9	3.7927
58	311.5	0.0197	216	1376.0	6.4918

59	314.8	0.0066	217	1376.4	14.3243
60	315.0	0.0058	218	1376.7	5.6646
61	318.6	0.0265	219	1376.8	4.3059
62	326.8	0.0064	220	1383.3	12.6696
63	331.4	0.9932	221	1396.7	188.8658
64	332.3	0.3306	222	1398.0	5.7373
65	335.2	0.2321	223	1404.5	41.4276
66	338.6	8.3514	224	1413.2	199.8842
67	339.5	0.0245	225	1418.4	0.3611
68	347.4	1.5198	226	1428.6	6.5211
69	354.9	0.0028	227	1429.2	0.0268
70	357.7	0.0261	228	1429.3	0.5873
71	362.1	0.0407	229	1429.4	0.0360
72	365.4	7.8451	230	1429.5	0.0091
73	370.4	0.2537	231	1429.8	1.3503
74	377.4	2.2270	232	1435.0	0.0198
75	377.8	1.2244	233	1435.0	0.1679
76	381.6	9.0902	234	1435.3	0.1057
77	397.9	2.8236	235	1435.3	0.8024
78	412.1	0.0154	236	1435.5	2.0912
79	417.7	0.0521	237	1435.6	5.2948
80	426.0	39.9839	238	1437.2	14.4823
81	445.6	0.2209	239	1437.4	26.7533
82	449.2	0.3295	240	1438.2	0.0300
83	451.8	4.2504	241	1438.7	21.7809
84	462.7	11.1367	242	1448.3	0.1657
85	467.4	0.6730	243	1448.8	3.6375
86	468.8	3.3005	244	1450.7	11.4726
87	479.6	3.9900	245	1453.1	0.0890
88	506.5	5.7399	246	1454.5	20.6623
89	507.4	3.8443	247	1454.7	11.6062
90	507.9	0.6659	248	1455.5	4.0246
91	509.7	0.1081	249	1455.6	4.3035
92	538.8	1.8276	250	1455.8	8.0541
93	543.2	5.7339	251	1455.9	14.5505
94	544.9	3.1237	252	1457.9	11.5632
95	545.8	0.2354	253	1460.9	0.1987
96	553.1	2.5772	254	1462.0	20.0570
97	567.0	0.3597	255	1463.5	50.4632
98	572.7	3.0033	256	1471.2	36.0590
99	610.9	0.0398	257	1471.6	28.6666
100	620.1	2.0934	258	1471.7	51.8238
101	629.1	29.1435	259	1472.5	17.6925
102	637.1	1.2089	260	1507.5	29.1717
103	637.7	10.1507	261	1512.8	90.8287
104	642.3	1.0623	262	1542.6	5.6361
105	644.7	12.2107	263	1561.8	15.9240

106	658.1	0.1595	264	1572.2	3.7799
107	661.3	2.2809	265	1593.9	0.5982
108	661.8	6.5770	266	1597.2	35.8603
109	670.7	4.7089	267	1601.9	5.0175
110	683.5	11.7278	268	1618.2	0.1626
111	684.3	0.5429	269	1636.2	15.8142
112	713.0	12.0343	270	1943.6	545.0029
113	714.9	0.2873	271	2954.7	13.7067
114	722.9	5.6332	272	2954.7	44.2368
115	733.6	2.7532	273	2955.9	14.1171
116	736.5	0.5238	274	2956.0	41.8883
117	757.0	6.2436	275	2956.5	2.2249
118	763.6	0.6464	276	2956.5	55.9205
119	766.3	0.0209	277	2957.4	7.5333
120	771.8	6.2507	278	2957.4	56.4036
121	776.5	0.0946	279	2961.6	49.7737
122	778.0	0.2136	280	2961.8	72.3202
123	794.5	0.8741	281	2963.3	58.0763
124	823.3	3.0290	282	2963.4	47.6042
125	823.6	6.6888	283	2986.5	43.1294
126	834.4	28.7123	284	2986.6	16.1963
127	836.5	0.1116	285	3022.5	0.9147
128	851.1	0.1487	286	3022.5	1.3046
129	851.2	20.8107	287	3023.9	0.3827
130	855.8	0.2251	288	3024.0	6.9846
131	857.6	13.6059	289	3024.2	5.0970
132	859.4	5.5893	290	3024.3	4.8645
133	866.1	32.3579	291	3024.5	15.6741
134	866.3	9.2787	292	3024.6	43.5891
135	868.9	0.0217	293	3025.3	15.7575
136	874.3	33.5599	294	3025.4	8.8901
137	893.1	1.7591	295	3029.7	95.6202
138	898.7	37.5027	296	3029.9	225.1854
139	903.5	0.2150	297	3030.1	14.1047
140	903.6	1.1427	298	3030.2	22.2728
141	904.1	0.2029	299	3031.1	101.0032
142	904.2	1.3019	300	3031.3	140.1156
143	905.5	0.0459	301	3036.4	14.4490
144	914.1	1.1513	302	3036.5	16.1071
145	915.0	3.2305	303	3036.7	10.7274
146	915.2	2.0509	304	3036.7	15.2866
147	916.2	1.5999	305	3038.5	53.7369
148	926.4	0.0810	306	3038.6	6.5944
149	926.5	0.1728	307	3039.1	42.4306
150	927.2	0.0881	308	3039.4	24.3170
151	927.2	0.1387	309	3057.9	4.7107
152	947.3	1.0387	310	3058.0	4.8151

153	954.4	0.0090	311	3090.0	0.3221
154	1002.1	1.2177	312	3091.1	37.4875
155	1007.2	4.3174	313	3093.7	2.4315
156	1007.6	0.0541	314	3093.7	1.0172
157	1008.7	8.0876	315	3095.1	0.2352
158	1010.1	0.0511	316	3096.1	35.4360
159	1012.2	0.0004	317	3160.3	0.8607
160	1012.3	0.0256	318	3160.5	0.1162
161	1012.3	0.0007	319	3194.9	2.0414
162	1012.4	0.0338	320	3195.0	0.4354
163	1038.8	5.1005			

Structure optimization and orbitals

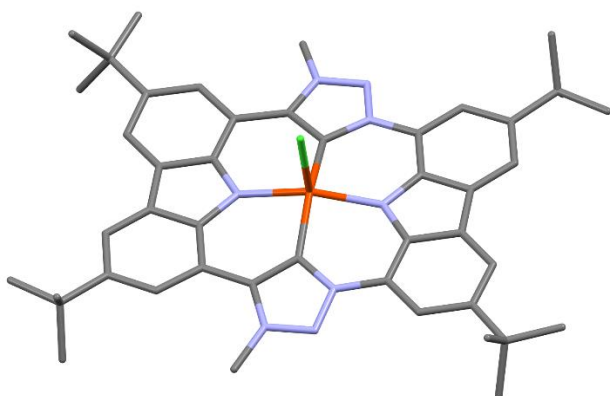


Figure S39. Geometry optimized structure of [Fe(CTP)Cl] **2** (DFT-D3BJ, BP86/def2-TZV).

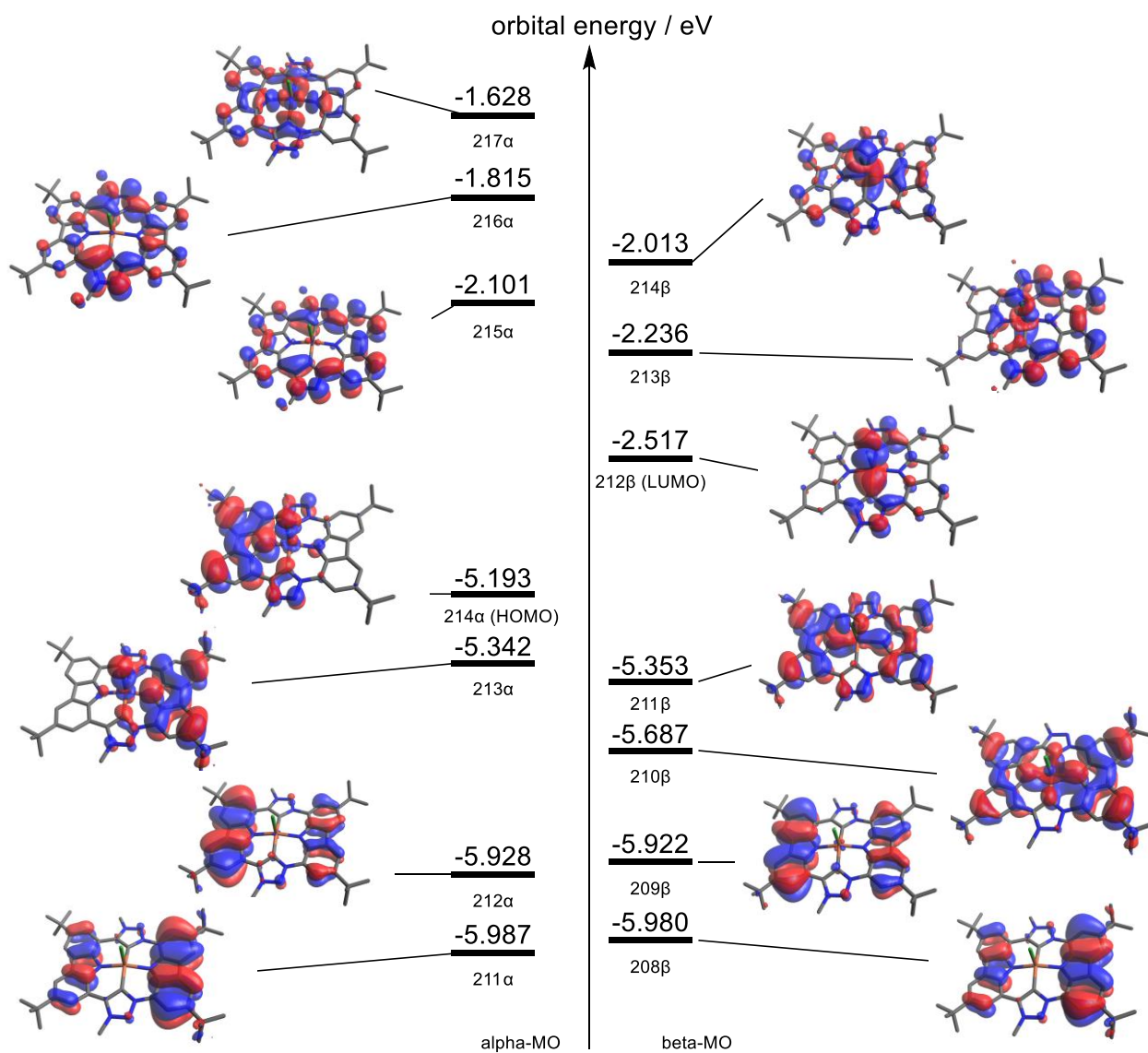


Figure S40. Schematic representation (not to scale) of the orbital energies of [Fe(CTP)Cl] **2** at an iso value of 0.02 (DFT-D3BJ, BP86/def2-TZVP).

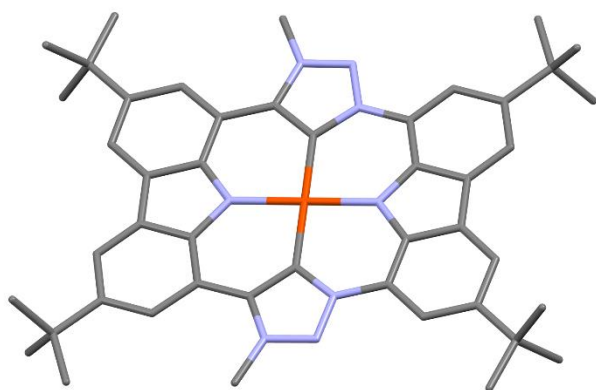


Figure S41. Geometry optimized structure of $[\text{Fe}(\text{CTP})]^+ \mathbf{3}$ (DFT-D3BJ, BP86/def2-TZV).

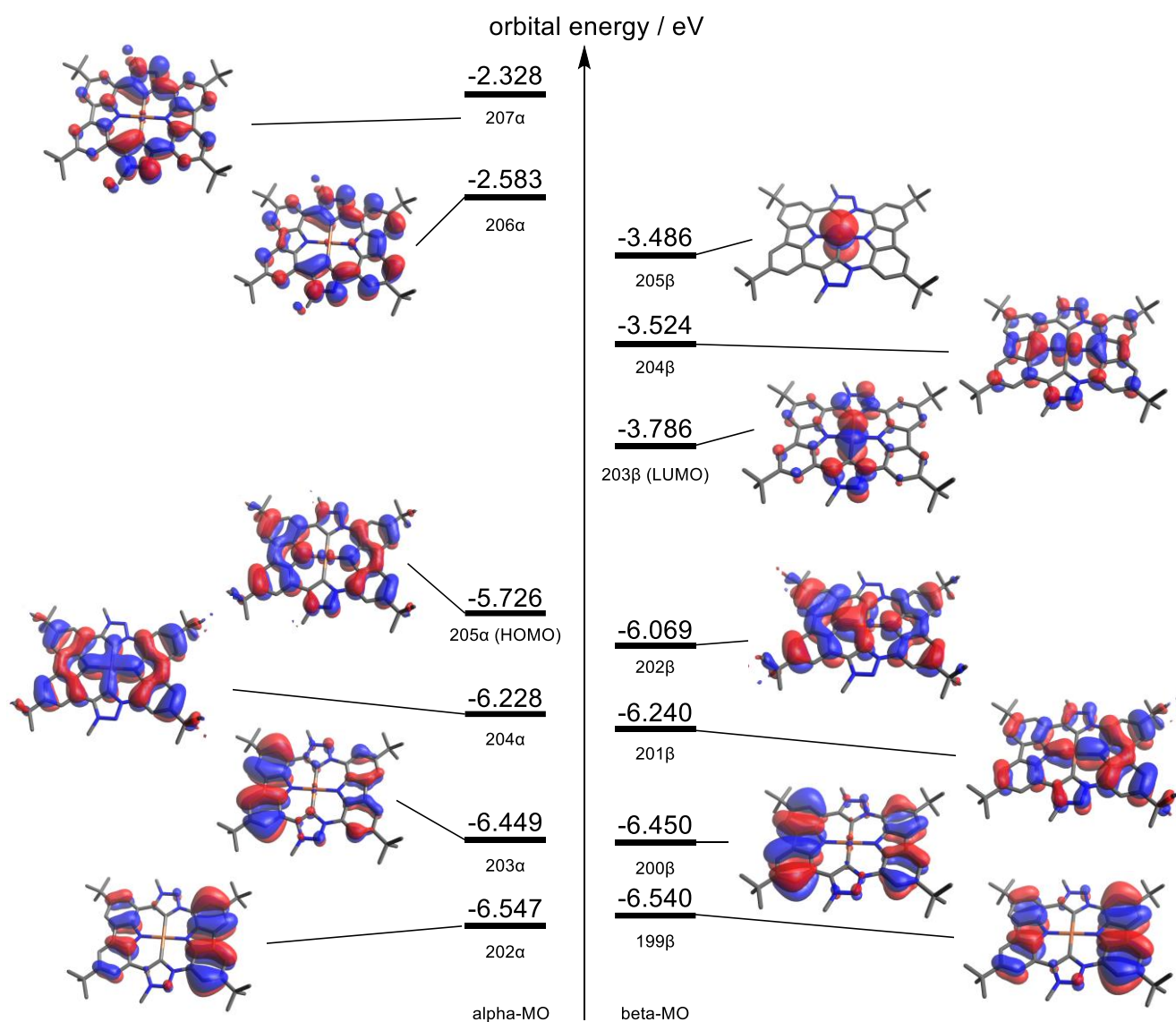


Figure S42. Schematic representation (not to scale) of the orbital energies of $[\text{Fe}(\text{CTP})]^+ \mathbf{3}$ at an iso value of 0.02 (DFT-D3BJ, BP86/def2-TZVP).

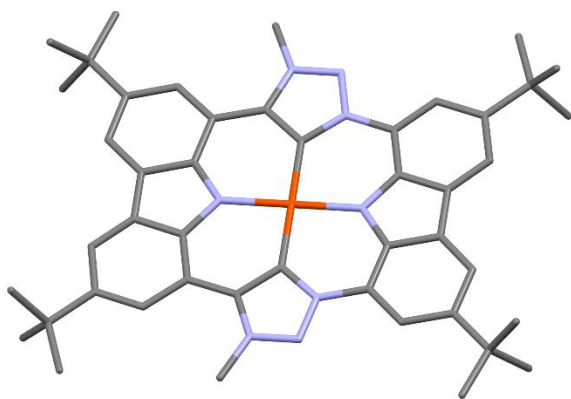


Figure S43. Geometry optimized structure of [Fe(CTP)] **4** (DFT-D3BJ, BP86/def2-TZV).

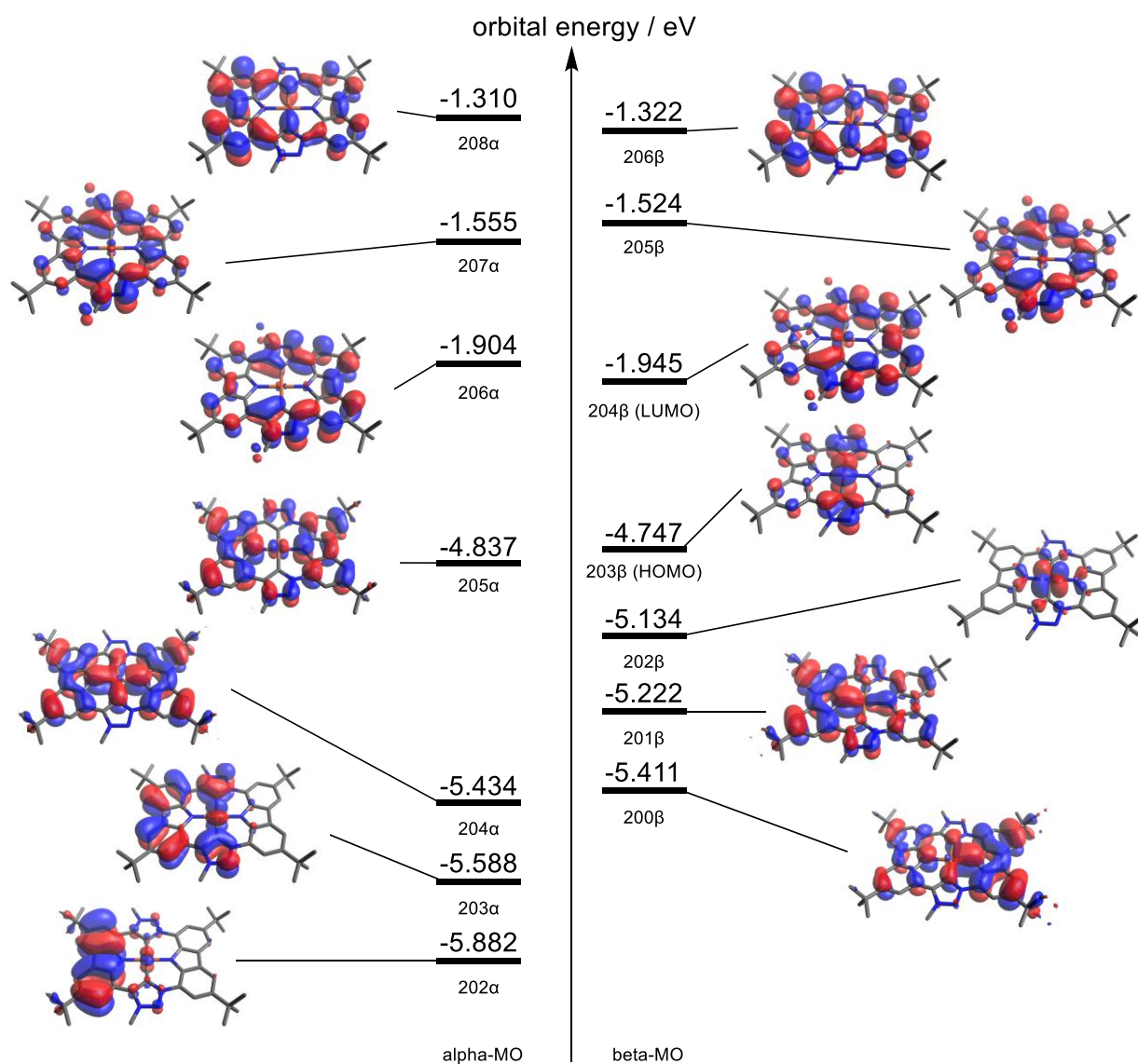


Figure S44. Schematic representation (not to scale) of the orbital energies of [Fe(CTP)] **4** at an iso value of 0.02 (DFT-D3BJ, BP86/def2-TZVP).

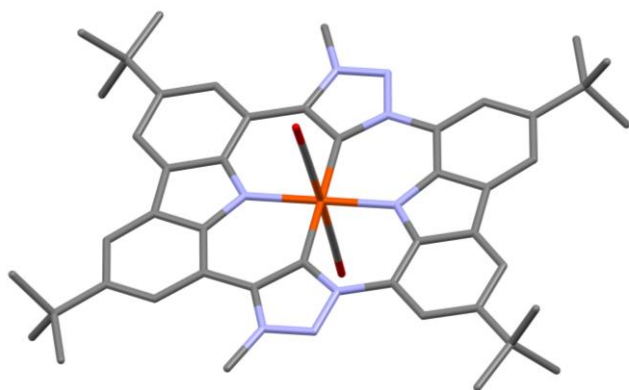


Figure S45. Geometry optimized structure of $[\text{Fe}(\text{CTP})(\text{CO})_2]$ **6b** (DFT-D3BJ, BP86/def2-TZV).

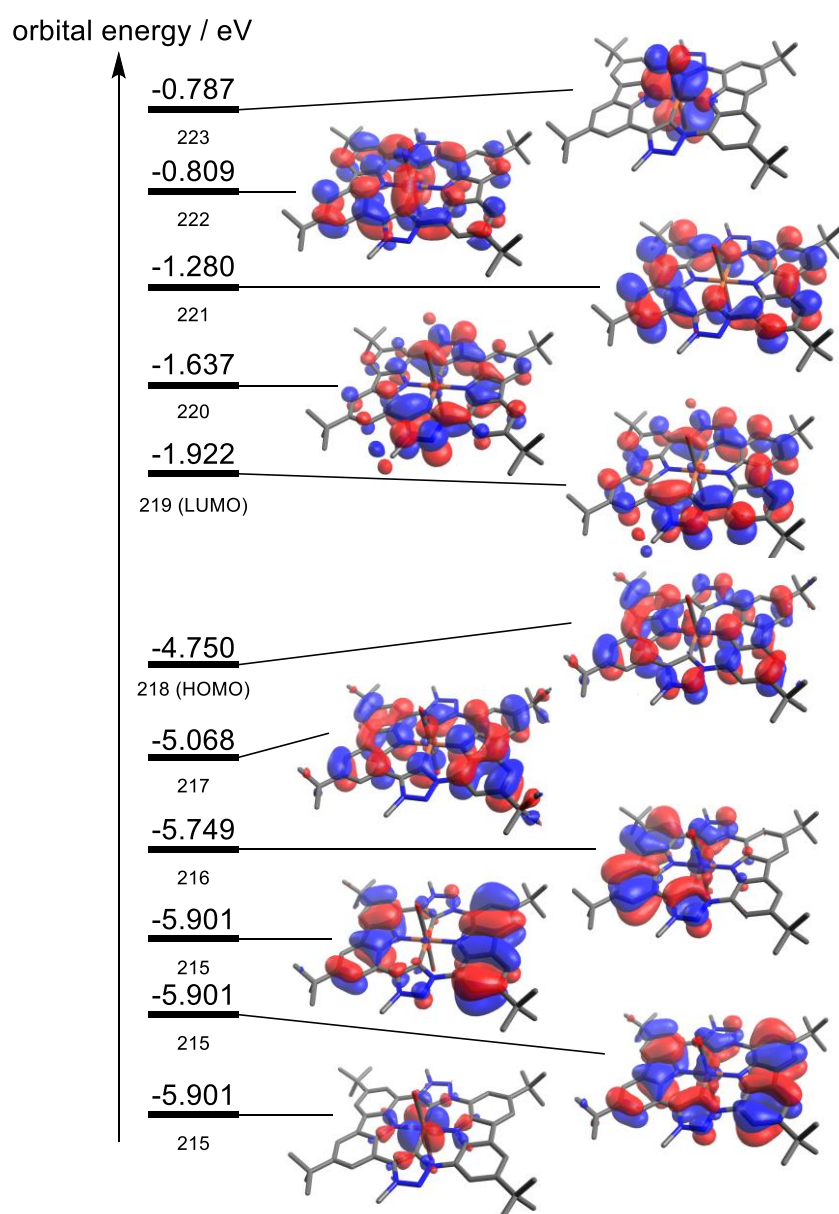


Figure S46. Schematic representation (not to scale) of the orbital energies of $[\text{Fe}(\text{CTP})(\text{CO})_2]$ **6b** at an iso value of 0.02 (DFT-D3BJ, BP86/def2-TZVP).

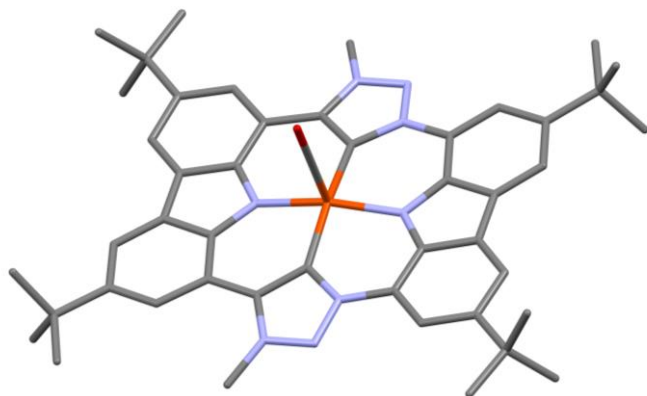


Figure S47. Geometry optimized structure of [Fe(CTP)(CO)] (DFT-D3BJ, BP86/def2-TZV).

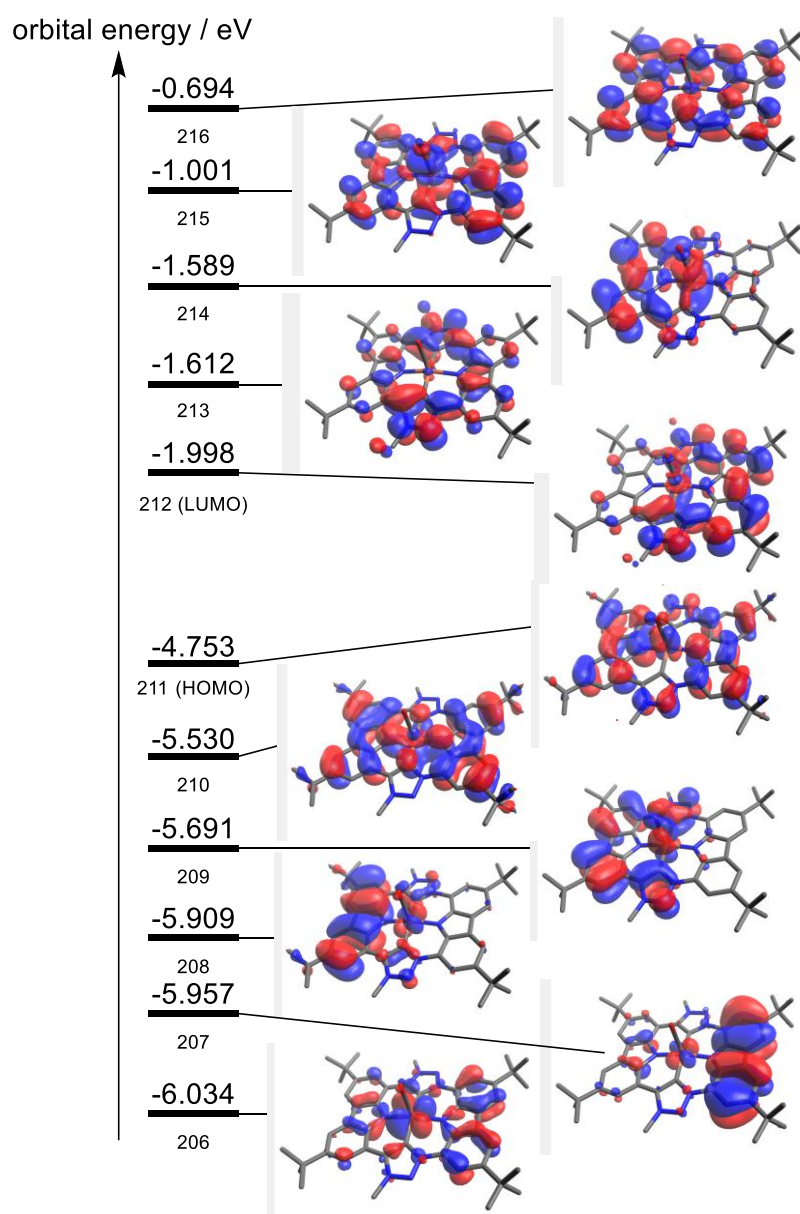


Figure S48. Schematic representation (not to scale) of the orbital energies of [Fe(CTP)(CO)] at an iso value of 0.02 (DFT-D3BJ, BP86/def2-TZVP).

9. References

- [1] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, Purification of laboratory chemicals, 6th ed.; Elsevier/BH: Oxford, 2009.
- [2] Y. Liu, M. Nishiura, Y. Wang, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5592–5593
- [3] M. S. Bennington, H. L. C. Feltham, Z. J. Buxton, N. G. White, S. Brooker, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4696–4710.
- [4] a) S. K. Sur, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1989**, *82*, 169; b) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- [5] G. M. Sheldrick, SADABS 2012/1; University of Göttingen, Göttingen, Germany, **2012**.
- [6] a) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122; b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3–8; c) C. B. Hübschle; G. M. Sheldrick; B. Dittrich, *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [7] a) F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*:e 1327. b) F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 224108-1.
- [8] a) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4285–4291 b) F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 98–109. b) S. Kossmann, F. Neese, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *481*, 240–243.
- [9] a) A. D. Becke, *Physical Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824; c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789. d) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465; e) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104-1–154104-19; f) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [10] F. Neese, G. Olbrich, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 170, 034107-1–034107-13.
- [11] D. Zornik, R. M. Meudtner, T. El Malah, C. M. Thiele, S. Hecht, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1473–1484.
- [12] T. Maulbetsch, D. Kunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2007.

A4. Manuskript 2: Saddle-shaped expanded porphyrinoid fitting C60

Saddle-shaped expanded porphyrinoid fitting C₆₀ T. Maulbetsch, P. Frech, M. Scheele, K. W.
Törnroos, D. Kunz,
in Bearbeitung.

Saddle-shaped expanded porphyrinoid fitting C₆₀

Theo Maulbetsch,^[a] Philipp Frech,^[b] Marcus Scheele,^[b] Karl W. Törnroos^[c] and Doris Kunz*^[a]

[a] MSc. T. Maulbetsch, Prof. Dr. D. Kunz
Institut für Anorganische Chemie
Eberhard Karls Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen
E-mail: Doris.Kunz@uni-tuebingen.de

[b] MSc. P. Frech, Prof. Dr. M. Scheele
Institut für Physikalische Chemie
Eberhard Karls Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen

[c] Prof. Dr. K. W. Törnroos
Department of Chemistry
University of Bergen
5007 Bergen, Norway

Supporting information for this article is given via a link at the end of the document.

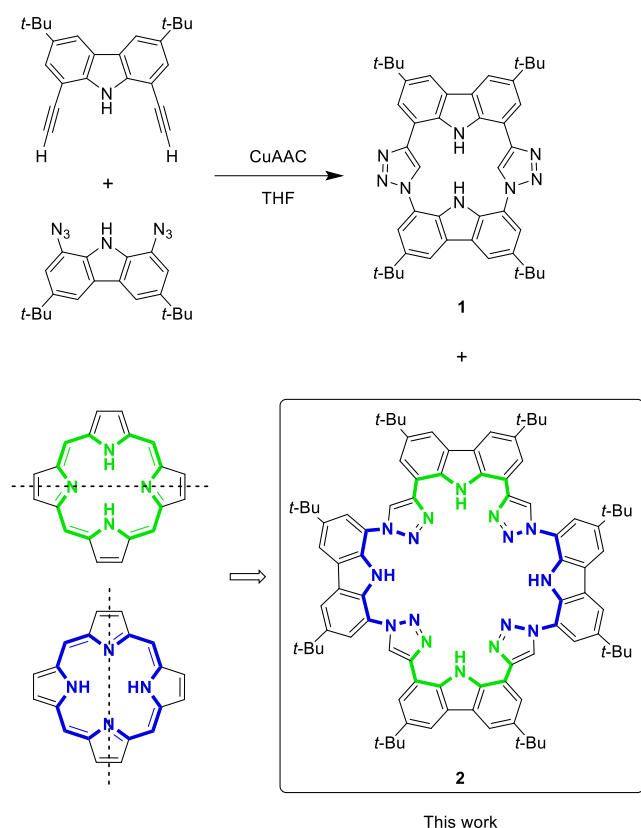
Abstract: Synthesis of a new type of expanded porphyrinoid macrocycle with a saddle-shaped morphology and its complexation of C₆₀ guest molecules is presented. The new macrocycle contains four carbazole and four triazole moieties and can be readily synthesized via a copper-catalyzed click reaction. It shows particular photophysical properties including fluorescence with high quantum yields of 60 %. The combination of the saddle-shaped geometry with the expanded π -system allows for host-guest interactions with C₆₀ in a stacked polymer fashion. The host-guest complex is detected both in solution by NMR spectroscopy and in the solid state by X-ray structure analysis.

Expanded, π -extended porphyrins and similar macrocyclic π -systems have attractive properties not only in coordination chemistry^[1] but also in electrochemistry,^[2,3] molecular recognition^[4] and host-guest interaction.^[5] Large conjugated π -systems with defined structures are often hard to synthesize, with the annulation of the monomeric aromatic moieties being the obstacle most of the time.^[6] Additionally, macrocyclization often yields products of different ring sizes that can be hard to separate. Nonetheless, expanded porphyrins receive great attention in the state-of-the-art research, due to their potential in supramolecular photo electronics.^[7]

For host-guest interactions a concave structure is preferred, especially for the binding of fullerene.

Porphyrins and their expanded derivatives often have a flat, twisted or band like morphology, which is not suitable for molecular interactions of ball-shaped molecules like fullerene,^[8] which would require a host molecule of a concave design.^[5] To realize a suitable binding site for fullerenes nonetheless, aromatic substituents and additional concave structures have been added.^[9] Polycyclic hydrocarbon cores are used in the design of a "buckycatcher" by Sygula with two and by Torroba with four attached corannulene moieties- in a tweezer-like conformation fitting perfectly one and two fullerenes respectively.^[10] Another novel approach is to modify the molecule in such a way that it obtains a concave shape. This can be achieved by introducing strain like in corannulene derivatives^[11] or even in bigger rings gaining a bowl- or saddle shaped structure.^[6,12]

Previously, we reported the synthesis of a carbenaporphyrin ligand.^[13] In the key step of the synthesis, the formation of the macrocycle via a copper catalyzed azide alkyne cycloaddition (CuAAC click reaction), we could observe a side product. Like the main product, the ¹H NMR spectrum of the isolated side product shows seven characteristic signals in the aromatic region, but shifted over a broader range. Mass spectrometry reveals the main signal at $m/z = 1378.8$, which corresponds to twice the mass of the main macrocycle **1** plus one hydrogen $[M+H]^+$. Therefore, we identified it as the tetrameric macrocycle **2**, formed from two moieties of each the carbazolyl dialkyne and the carbazolyl diazide substrate. We could improve the formation of the colorless tetrameric macrocycle **2** to up to 23 % isolated yield by increasing the substrate concentration in the click reaction. However, due to our continuous interest in **1** and thus, the concomitant accumulation of **2** no further optimization of the selectivity of the reaction towards **2** was necessary so far.



Scheme 1. Synthesis of **1** and **2** via a CuAAC click reaction and illustration of the construction of the expanded porphyrin **2** by annulation of two bisected porphyrins as building blocks.

The ^1H NMR spectrum is in agreement with a C_{2v} symmetric macrocycle. At 11.87 and 10.75 ppm two signals for the chemically different carbazole NH-protons can be observed. The triazole has a distinct signal at 8.80 ppm leaving four aromatic signals corresponding to the carbazole protons as doublets between 8.5 and 7.7 ppm. Additionally, two signals at 1.54 and 1.46 ppm are detected with an integral of each 36H for the two inequivalent *t*-Bu moieties.

The macrocyclic framework consists only of sp^2 hybridized carbon and nitrogen atoms. The nitrogen atoms in the inner ring are arranged in four NNN-pincer pockets (Scheme 1). Each of these pockets can be seen as half a porphyrin, which joined together, gives a so-called expanded porphyrin with 36 atoms along the internal ring pathway.

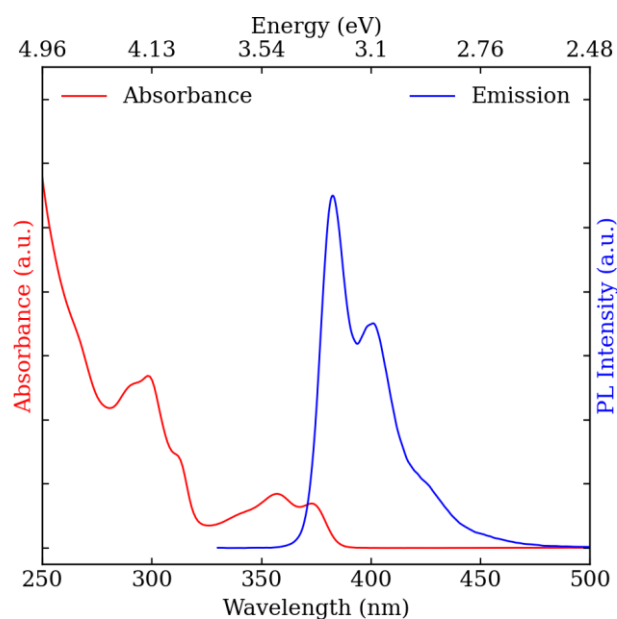


Figure 1. Normalized absorption (red) and fluorescence (blue) spectra of **2** in THF.

In the UV/VIS spectrum (THF) a first absorption maximum at 373 and 357 nm is detected along with a second big one at 298 nm. Excitation at 305 nm gives a violet blue fluorescence with a sharp maximum at 383 nm and at 400 nm with a tailing shoulder at 425 nm. Compared to the dimeric macrocycle **1** both the absorption and the emission exhibit a slight bathochromic shift (first absorption of **1** at 360 nm and fluorescence maximum at 378 nm). The bright fluorescence results in a good quantum yield of 60 %, which is double the reported quantum yield of **1**.^[14]

DFT and TD-DFT calculations show similar molecular orbitals and electronic transitions of **1** and **2**, with the molecular orbitals being mostly localized on one aromatic moiety and in case of **2** sometimes on opposite moieties. Macrocycle **2** has twice the amount of aromatic moieties, and therefore twice the amount of Mos, which mostly are pairs of spatially and energetically alike orbitals originating from the symmetric nature of the macrocycle. Consequently, they show energetically closer electronic transition, which can be recognized in the UV/VIS spectrum by a smaller distance of the bands (see Supporting Information for more details).

Single crystals suitable for X-ray diffraction could be obtained from a supersaturated solution of **2** in acetonitrile. The solid-state molecular structure confirms the tetrameric nature consisting of four carbazole moieties connected by four triazole moieties (Figure 2.) The pairwise different carbazole moieties (either bound to N or C of the triazole) are not resolved in the crystal structure due to a disorder in the triazole nitrogen / carbon position. In the crystal one carbazole moiety is π -stacked antiparallel to the carbazole moiety of a second molecule with an interplanar distance of 3.79 Å.

Within the four NNN-pincer-like pockets, the carbazole nitrogen is 2.9 Å away from the respective triazole nitrogen atoms and, 4.3 Å away from each other, which resembles porphyrin derivatives with 2.889 and 4.112 Å respectively for porphyrin (mean values).

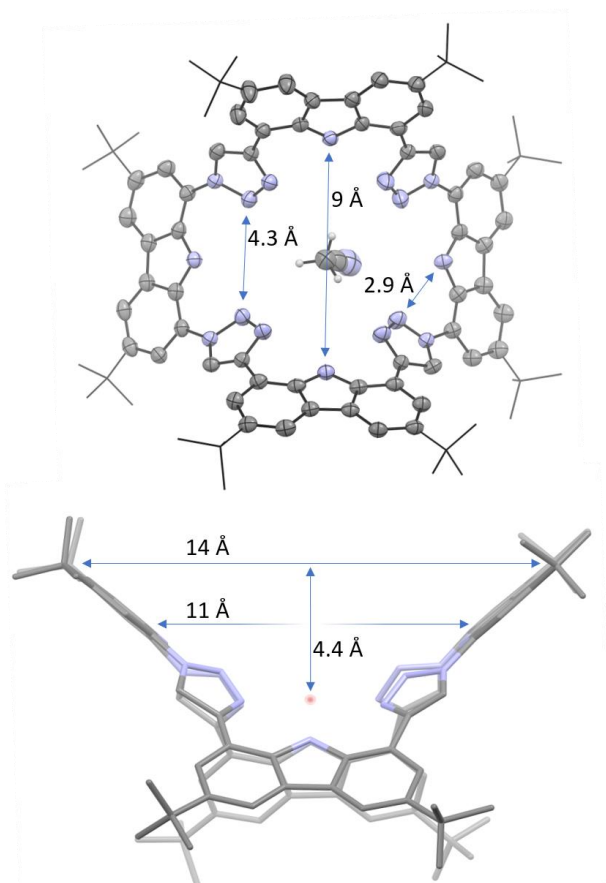


Figure 2. Solid-state molecular structure of macrocycle **2** (anisotropic atomic displacement parameters at 50 % probability level). For clarity, some *tert*-Bu moieties are shown as wireframe as well as hydrogen atoms and co-crystallized acetonitrile molecules are omitted. All distances are displayed as mean values.

The linking of the carbazole and triazole moieties leads to a strain in the macrocycle that is reduced by taking in a saddle-shaped conformation. The carbazole moieties on opposite sides are pairwise tilted by 80° and 95° against each other. The difference can be attributed to packing effects and the mentioned intermolecular π -interaction of one carbazole moiety in the solid state. DFT calculation in the gas phase show smaller differences in this tilting with 93° for the N-bonded and 90° for the C-bonded carbazole planes. The saddle shape of **2** results in two concave cavities, with a mean distance between the two facing carbazole moieties in the solid-state structure of 11 Å (measured from the carbazole centers). The height of each cavity, determined from the center of the molecule to the plane spanned by the tertiary carbons of the corresponding *t*-Bu groups measures 4.4 Å. Such large voids spanned by an extended π -system can be very useful in host-guest complexations. With its large aromatic system and the perfect size with a diameter of about 10 Å, C₆₀ Fullerene is a promising candidate to form a host-guest complex with potentially interesting properties.^[15]

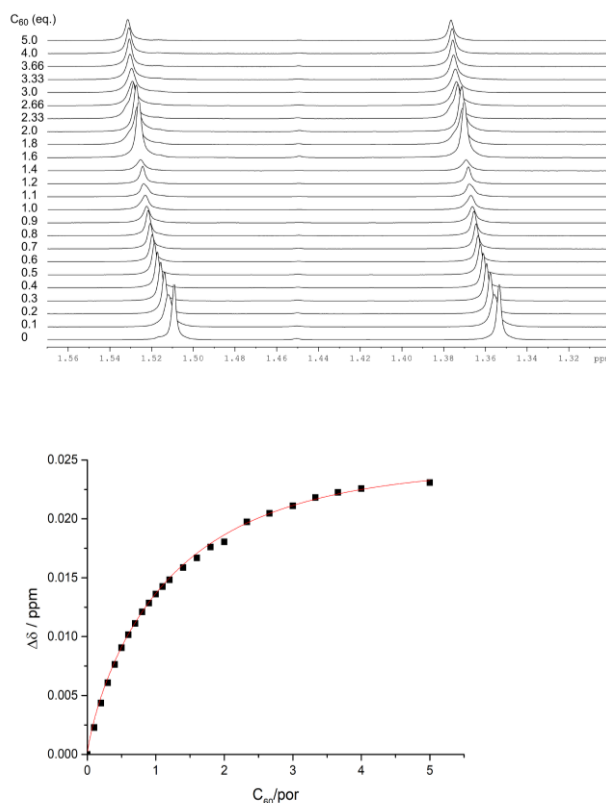


Figure 3. Titration of **2** with C₆₀ followed by ¹H NMR spectroscopy: shift of the *t*-Bu signals (top) and correlation between the shift difference of the *t*-Bu signal at 1.35 ppm and the amount of added fullerene.

Addition of C₆₀ to the macrocycle **2** in toluene-d₈ shows clear sign of a host-guest interaction between the two molecules by distinct shifts of ¹H NMR signals: The signals of *t*-Bu groups shift from 1.354 to 1.377 ppm and 1.509 to 1.531 ppm upon titration with 5 equiv. of C₆₀ (Figure 3). The aromatic signals show a similar down field shift of about 0.02 ppm each. Dilution of a solution of pure **2** in toluene-d₈ shows no change in the NMR spectrum. Therefore, a mere concentration effect on the chemical shift due to the titration can be excluded.

Despite the good detectability in the NMR spectrum, the host-guest complexation could be detected neither in the UV/VIS nor in the fluorescence spectra. Despite the intrinsic reason, the very low concentrations might prevent a host-guest complexation. In the IR (ATR) spectrum the host-guest complexation shows no significant difference compared to the overlaid spectrum of the starting materials **2** and C₆₀.

Nonetheless, from a saturated solution in toluene it was possible to grow single crystals suitable for X-ray diffraction by diffusion of methanol. Despite their weak diffraction, we could obtain the molecular structure (Figures 4 and 5) of the host-guest complex between macrocycle **2** and C₆₀.

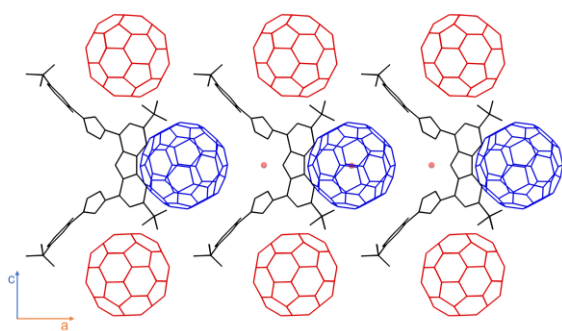


Figure 4. The solid-state molecular structure of the host-guest complex of **2** (black) and C_{60} (view along the b -axis; blue: C_{60} along the ligand chain; red: lateral C_{60}). For clarity, all molecules are shown as wireframe, hydrogen atoms and a third type of C_{60} (see Figure 5) are omitted.

The fullerene interacts with the aromatic carbazole π -system in the concave confinement on both sides of each carbazole moiety resulting in a 4 : 1 ratio of the fullerene to **2**. The core of the structure consists of a polymeric chain, where one type of fullerenes (Figure 4, blue) is encapsulated by the concave shell of two macrocycles. Thus, this C_{60} is coordinated by four carbazole moieties from two different macrocycles in a tetrahedral manner. Only a handful of similar host guest structures are known^[3,6,16] with even fewer forming alternating host guest columns.^[5,17] The remaining concave shells of the two macrocycles can be occupied by fullerenes in the same manner under formation of a one-dimensional coordination polymer. The polymer strand is flanked by additional fullerenes coordinated to the exterior π -system of the carbazole moieties. Thus, one type of fullerene is coordinated along the c -axis of the unit cell (marked in red). The other type of fullerene (Figure 5, green) coordinates the other flanks and interconnects the polymer strands. The host macrocycle shows an inclination of the carbazole planes of 71° and 95° which shows that hardly any conformational change of the free macrocycle **2** (80° and 95°) is necessary for the complexation of the fullerene. This results in slightly different separations between **2** and the coordinated C_{60} below **2** with 6.9 and 6.7 Å above **2** in the a -

Acknowledgements

T.M. thanks the MWK-BW for a fellowship (Landesgraduiertenförderung). We acknowledge Dilan Ehrlich, Ruslan Jaufmann, Cornelia Helena Warmutz, for help with synthesis.

Keywords: fullerene • porphyrin • carbazole • expanded porphyrin • host-guest

- [1] a) A. Srinivasan, T. Ishizuka, A. Osuka, H. Furuta, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 878; b) A. Alka, V. S. Shetti, M. Ravikanth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *401*, 213063.
 [2] A. Jana, M. Ishida, H. Furuta, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 4466.
 [3] N. J. Tremblay, A. A. Gorodetsky, M. P. Cox, T. Schiros, B. Kim, R. Steiner, Z. Bullard, A. Sattler, W.-Y. So, Y. Itoh et al., *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2010**, *11*, 799.

direction measured from their centroids. Therefore giving a C_{60} - C_{60} distance of 13.6 Å through the macrocycle, a bit longer than in the alternating complex with an extended phthalocyanine with 12.7 Å.^[5] In the geometrically related thiacalix[4]DTT macrocycle complex the fullerene are only slightly further apart than in pure C_{60} crystals, showcasing the deeper pockets of our saddle.^[6,15]

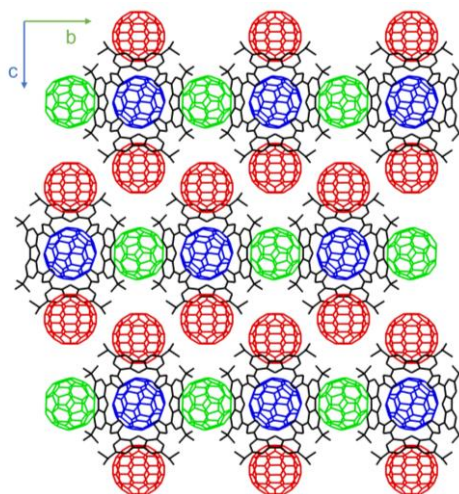


Figure 5. The solid-state molecular structure of **2** (black) and C_{60} (view along the a -axis; inside the ligand chains in blue and outside in red and green). All molecules are shown as wireframe, hydrogen atoms are omitted for clarity.

In conclusion, we were able to synthesize an expanded, π -extended porphyrinoid that exhibits a violet blue fluorescence in good quantum yields upon excitation in the near UV region. Its unique saddle-shaped geometry results in two bowl shaped confinements of 11 Å which is suitable for accommodating C_{60} and its complexation via π - π interactions. This results in a one-dimensional coordination polymer which is further connected by lateral coordinated fullerene. This compound might exhibit interesting electronic properties as organic semiconductor and is currently under investigation.

- [4] A. Srinivasan, V. M. Reddy, S. J. Narayanan, B. Sridevi, S. K. Pushpan, M. Ravikumar, T. K. Chandrashekar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2598.
 [5] S. Shimizu, A. Miura, N. Kobayashi, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 3759.
 [6] R. Inoue, M. Hasegawa, T. Nishinaga, K. Yoza, Y. Mazaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2734.
 [7] a) A. D. Bromby, D. T. Hogan, T. C. Sutherland, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 4802; b) D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 22.
 [8] a) R. Misra, T. K. Chandrashekar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 265; b) S. Saito, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4342.
 [9] a) S. Ferrero, H. Barbero, D. Miguel, R. García-Rodríguez, C. M. Álvarez, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 4918; b) S. Ferrero, H. Barbero, D. Miguel, R. García-Rodríguez, C. M. Álvarez, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 36164.
 [10] a) A. Sygula, F. R. Fronczek, R. Sygula, P. W. Rabideau, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3842; b) V. García-Calvo, J. V. Cuevas, H. Barbero, S. Ferrero, C. M. Álvarez, J. A. González, B. Díaz de Greñu, J. García-Calvo, T. Torroba, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 5803.
 [11] a) Y. Sasaki, M. Takase, N. Kobayashi, S. Mori, K. Ohara, T. Okujima, H. Uno, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 4290; b) D. Sepúlveda, Y. Guan, U. Rangel, S. E. Wheeler, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 6042.
 [12] X.-S. Ke, T. Kim, J. T. Brewster, V. M. Lynch, D. Kim, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4627.
 [13] T. Maulbetsch, D. Kunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2007.

- [14] L. Arnold, *PhD thesis*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, **2012**.
- [15] O. A. Dyachenko, A. Graja, *Fullerene Sci. Technol.* **1999**, *7*, 317.
- [16] D. P. Sumy, N. J. Dodge, C. M. Harrison, A. D. Finke, A. C. Whalley, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4709.
- [17] a) Z. Wang, F. Dötz, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 1273; b) Y. Yang, K. Cheng, Y. Lu, D. Ma, D. Shi, Y. Sun, M. Yang, J. Li, J. Wei, *Organic letters* **2018**, *20*, 2138.

COMMUNICATION

Entry for the Table of Contents

C60 polymer: sd

Institute and/or researcher Twitter usernames: @D_Kunz1,
@uni_tue

Supporting Information

Saddle-shaped expanded porphyrinoid fitting C₆₀

Theo Maulbetsch,^[a] Philipp Frech,^[b] Marcus Scheele,^[b] Karl W. Törnroos^[c] and Doris Kunz*^[a]

^[a] Institut für Anorganische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen;

^[b] Institut für Physikalische Chemie, Eberhard Karls Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen;

^[c] Department of Chemistry, University of Bergen, 5007 Bergen, Norway;

e-mail: Doris.Kunz@uni-tuebingen.de

Table of Contents

1. General Information.....	2
2. NMR spectra.....	7
3. X-ray Crystal Structure Analysis.....	10
4. IR spectra.....	12
5. DFT	14
Structure optimization and orbitals.....	21
6. References.....	23

1. General Information

Unless otherwise stated, all reactions were carried out under an argon atmosphere in dried and degassed solvents using Schlenk technique. Toluene, tetrahydrofuran, dichloromethane and diethyl ether were purchased from Sigma Aldrich and dried using an MBraun SPS-800 solvent purification system. Deuterated solvents were dried with standard purification methods and degassed.^[1] Chemicals from commercial suppliers were degassed through freeze-pump-thaw cycles prior to use. The precursors 3,6-di-tert-butyl-carbazole^[2] and 1,8-diethynyl-3,6-di-tert-butyl-carbazole^[3] were synthesized according to the literature. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded using a Bruker AVANCE II+ 400 spectrometer. Chemical shifts δ (ppm) are given relative to the solvent's residual proton and carbon signal respectively: THF-d₈: 3.58 ppm (¹H NMR) and 67.57 ppm (¹³C NMR); CD₃CN: 1.94 ppm (¹H NMR) and 1.32 ppm (¹³C NMR); DMSO-d₆: 2.50 ppm (¹H NMR) and 39.51 ppm (¹³C NMR), CDCl₃: 7.27 ppm (¹H NMR) and 77.0 ppm (¹³C NMR), CD₂Cl₂: 5.32 ppm (¹H NMR) and 53.84 ppm (¹³C NMR). Coupling constants (J) are expressed in Hz. Signals were assigned as s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), m (multiplet) and variations thereof. Assignment of the peaks was made using 2D NMR correlation spectra. The mass spectra were recorded on a Bruker amazon SL mass spectrometer.

UV-Vis Spectroscopy

UV-Vis spectroscopy from 200 to 800 nm was performed on a Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrophotometer of the company Agilent Technologies. The samples were measured with standard 10 mm quartz glass cuvettes at room temperature and the absorption of the empty cell was subtracted as background.

Fluorescence Spectroscopy, Excitation Spectroscopy and Quantum Yield

The fluorescence and excitation of the samples were measured with the fluorescence spectrometer FL 8500 from PerkinElmer. The absolute quantum yield was measured with an integration sphere for the FL 8500 from PerkinElmer. The samples were all measured with standard 10 mm quartz glass cuvettes at room temperature.

For QY measurements, the sample was diluted below 0.1 absorbance. The absolute QY was obtained by calculating the ratio of the integrated signals of the sample emission (E_d) and sample scattering (S_d) against the blank sample emission and scattering signals (E_b and S_b):

$$QY = \frac{E_d - E_b}{S_b - S_d}$$

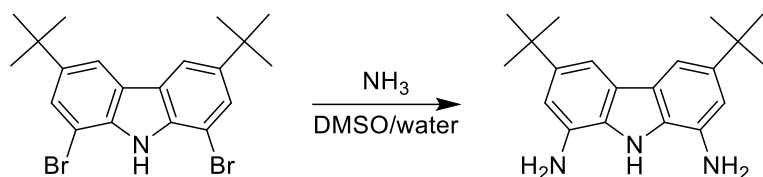
X-ray structure analysis

Crystallographic data collection was carried out on a Bruker APEX Duo CCD with an Incoatec μ S Microsource with a Quazar MX mirror using Mo K_{α} radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) and a graphite monochromator. Corrections for absorption effects were applied using SADABS.^[4] All structures were solved by direct methods using SHELXS and refined using SHELXL.^[5] CDCC contain the supplementary crystallographic data. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre at www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

DFT calculations

All calculations were carried out using the ORCA^[6] software package. The RI approximation was used for GGA calculations, whereas the RIJCOSX approximation was used for hybrid-DFT calculations.^[7] All structures were optimized using the BP86 functional^[8] and the def2-TZVP^[7] basis set with convergence criteria for minimum energy change of 10^{-8} Hartree for the SCF part and 10^{-6} Hartree for the geometry optimization. TD-DFT^[9] calculations were carried out using the in vacuo optimized geometry with the B3LYP functional and the def2-TZVP basis set with solvent effects being applied with the conductor-like polarizable continuum model for THF. The cartesian coordinates of the geometry optimized structures are provided as the supplementary file DFT_coordinates.xyz.

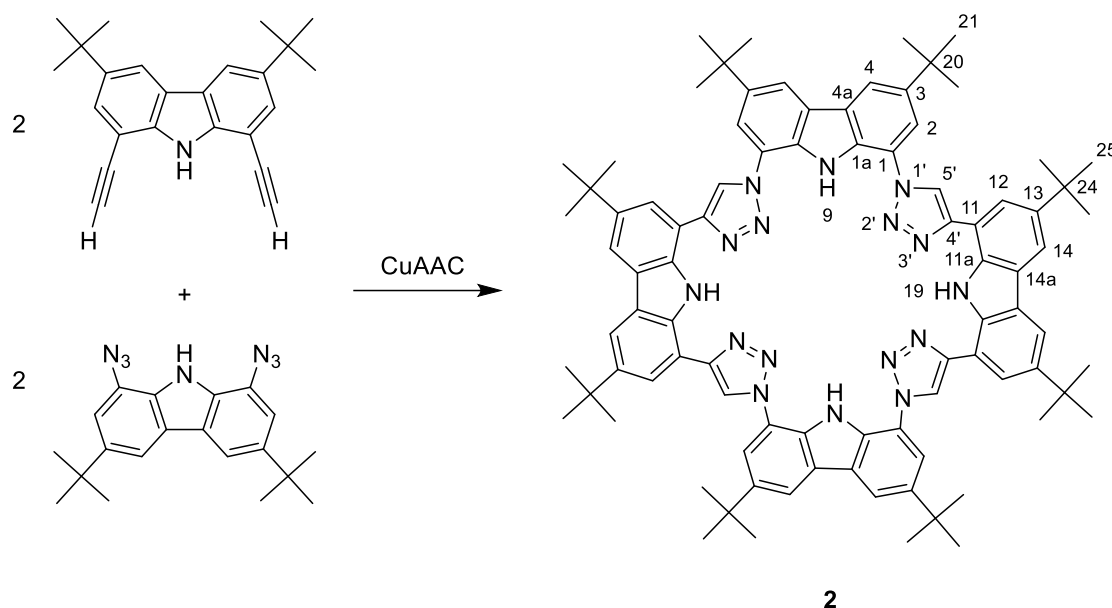
Synthesis of 1,8 -diamino-3,6-di-tert-butyl-carbazole



In a slightly modified procedure described by Leito,^[10] a thick-walled schlenk tube (120 ml, able to withstand pressure up to 10 bar at 130 °C) with 1,8 -dibromido-3,6-di-tert-butyl-carbazole (3.0 g, 6.9 mmol, 1 eq) and copper(I)-iodide (0.39 g, 2.1 mmol, 0.3 eq) were put under argon. DMEDA (0.35 ml, 3.3 mmol, 0.5 eq) and 30 mL of degassed DMSO were added. After stirring for 5 min, stirring was paused and 20 ml NH_3 solution (25 %) was added. The flask was then closed off and heated to 130 °C under stirring for 20 h. After cooling to room temperature 50 ml ethyl acetate is added and filtered. The aqueous phase was extracted three times with 50 ml of ethyl acetate. The brown organic phase was evaporated to dryness, suspended in 175 ml of a 10 : 1 Hexan to DCM solvent mixture. The mixture was placed in the fridge (2 °C) to precipitate the raw product out of solution, which was filtered of and washed with 10 : 1 Hexan to DCM to yield the product (1.82 g, 86 %) as an off-white solid.

The analytical data match the reported data.

Synthesis of macrocycle **2**



In a modified procedure described earlier,^[11] a round bottom flask with 1,8 -diazido-3,6-di-tert-butyl-carbazole (1000 mg, 2.77 mmol, 1 eq), 1,8 -diethynyl-3,6-di-tert-butyl-carbazole (906 mg, 2.77 mmol, 1 eq) copper sulfate pentahydrate (69.0 mg, 277 μ mol, 0.1 eq), TBTA (155 mg, 277 μ mol, 0.1 eq) and sodium ascorbate (274 mg, 1.38 mmol, 0.3 eq) were put under argon. 500 mL of degassed tetrahydrofuran and 2.88 mL of triethyl amine were added. The flask was closed off and heated to 60 °C under stirring for 3 d. After filtration and concentration of the suspension in vacuo to 18 g, 40 mL of methanol were added and the precipitate was filtered off and washed with two times 4 mL of methanol to yield 440.0 mg (23 %) of the small macrocycle **1** as a white solid. The solution was then concentrated to half the volume to precipitate the raw product out of solution overnight, which was filtered of and eluted over silica gel with diethyl ether and washed with pentane to yield 430 mg (23%) **2** as an off-white solid.

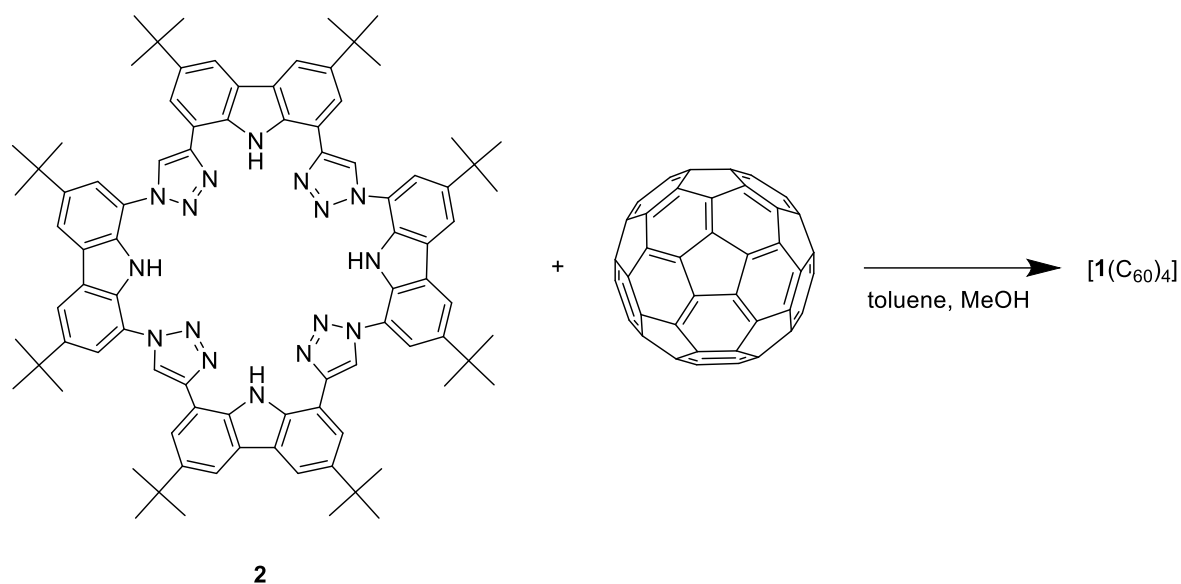
¹H NMR (THF-*d*₈, 500.11 MHz): δ 11.87 (s, 2H, H-19), 10.75 (s, 2H, H-9), 8.80 (s, 4H, H-5'), 8.46 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 4H, H-4), 8.15 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 4H, H-14), 7.82 (d, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 4H, H-12), 7.78 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 4H, H-2), 1.54 (s, 36H; H-21), 1.46 (s, 36H; H-25).

¹H NMR (Toluene-*d*₈, 400.11 MHz): δ 12.25 (s, 2H), 10.75 (s, 2H), 8.40 (d, J=1.5 Hz, 4H), 8.26 (d, J=1.5 Hz, 4H), 7.83 (s, 4H), 7.69 (d, J=1.8 Hz, 4H), 7.31 (d, J=1.8 Hz, 4H), 1.51 (s, 36H), 1.36 (s, 36H).

¹³C NMR (THF-*d*₈, 125.11 MHz): δ 148.7 (C4'), 144.2 (C3), 142.5 (C13), 136.9 (C14a), 134.5 (C4a), 126.9 (C1), 125.2 (C11), 123.2 (C1a), 122.3 (C5'), 121.6 (C12), 120.7 (C2), 118.8 (C4), 117.0 (C14), 114.3 (C11a), 35.8 (C20), 35.5 (C24), 32.6 (C25), 32.4 (C21).

ESI⁺ (MeCN): m/z = 1378.81 [M+H]⁺, 689.93 [M+2H]²⁺.

Synthesis of **2** + C₆₀



A solution of **2** (4.0 mg, 2.9 μmol , 1 eq) in 0.2 ml toluene is added to a solution of C₆₀ (4.2 mg, 5.8 μmol , 2 eq) in 2.0 ml toluene. After diffusion of methanol into the solution large crystals of the host-guest complex could be obtained.

2. NMR spectra

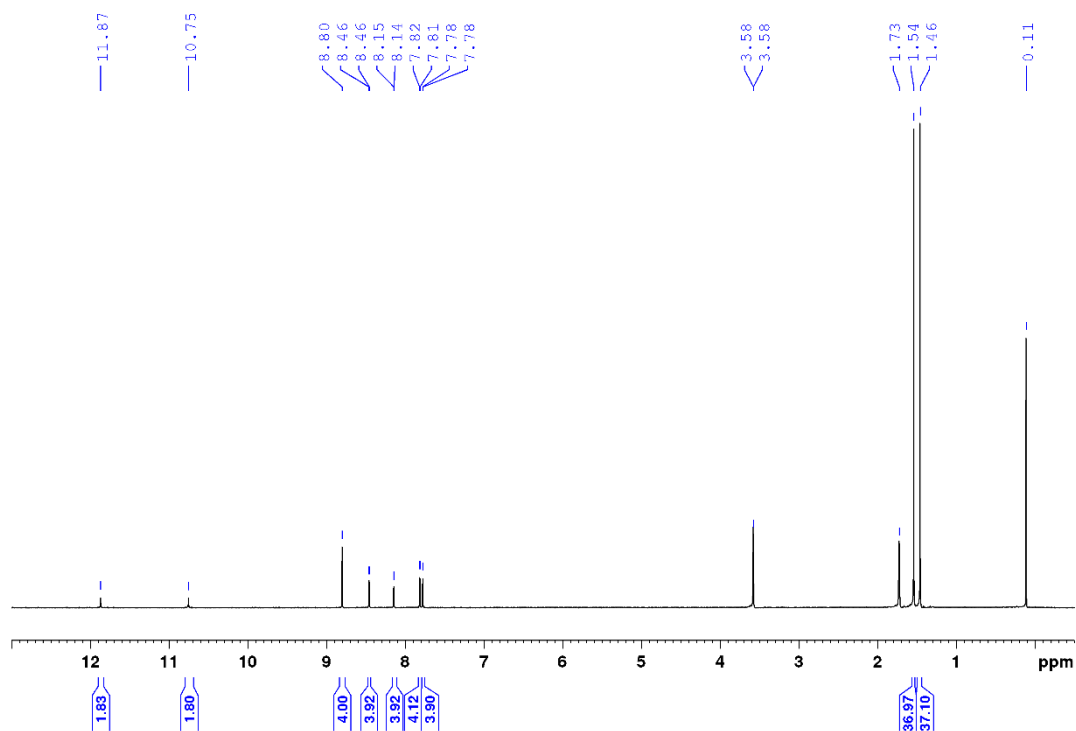


Figure S1. ^1H NMR (THF- d_8 , 500 MHz) spectrum of **2**.

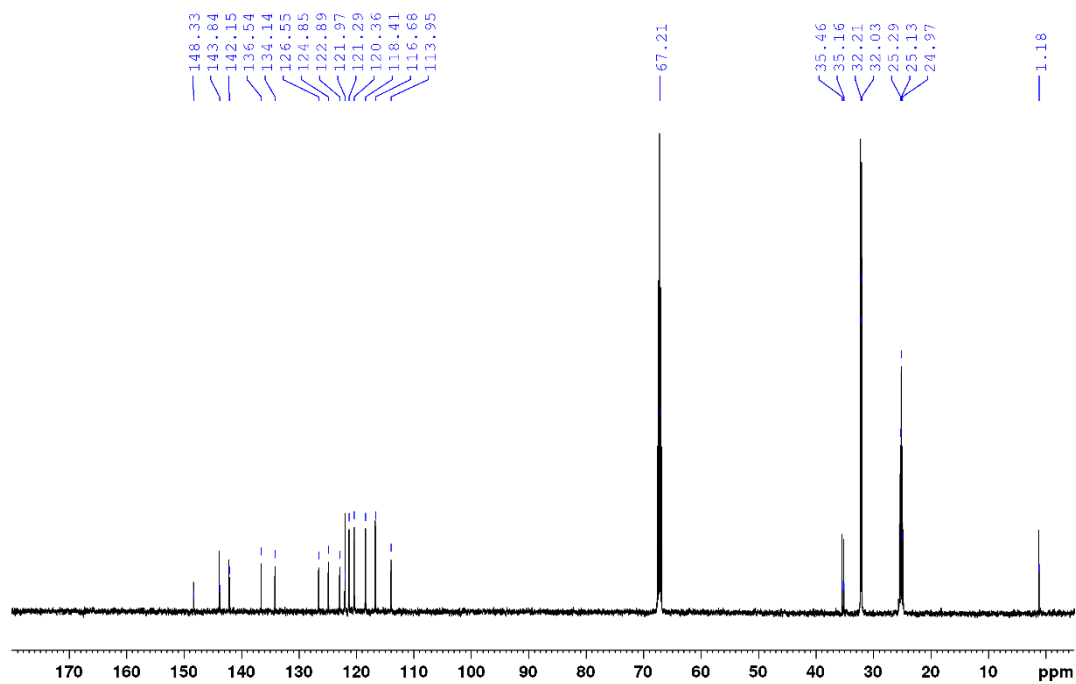


Figure S2. ^{13}C NMR (THF- d_8 , 125 MHz) spectrum of **2**.

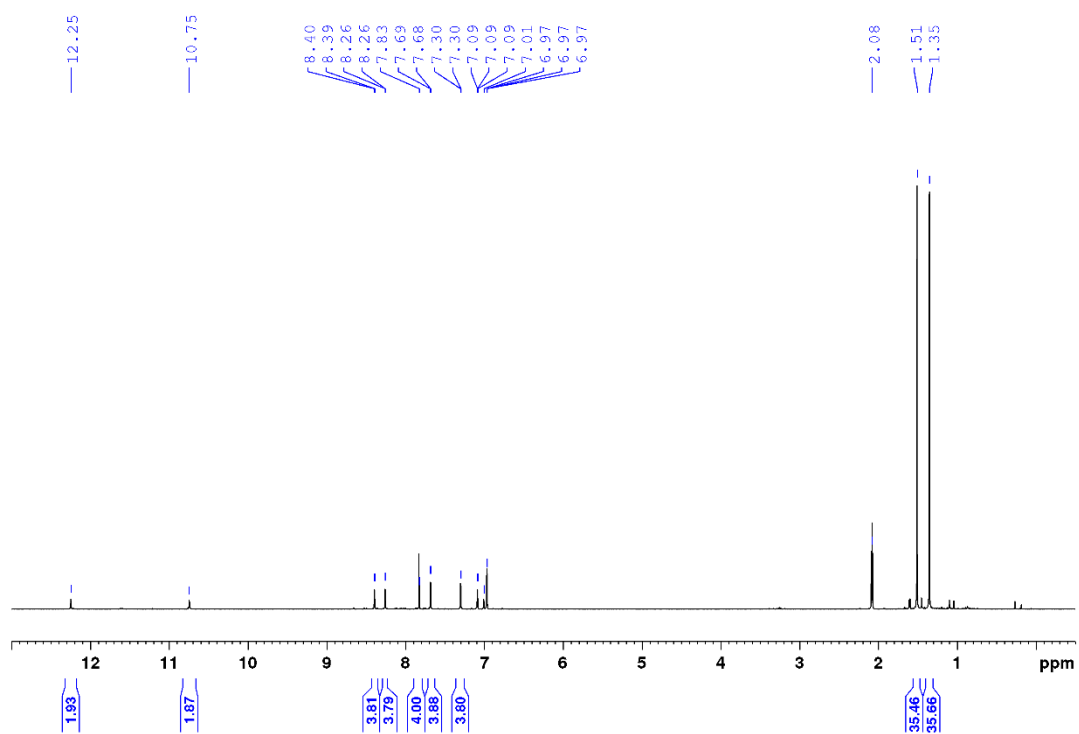


Figure S3. ^1H NMR (Toluene- d_8 , 400 MHz) spectrum of **2**.

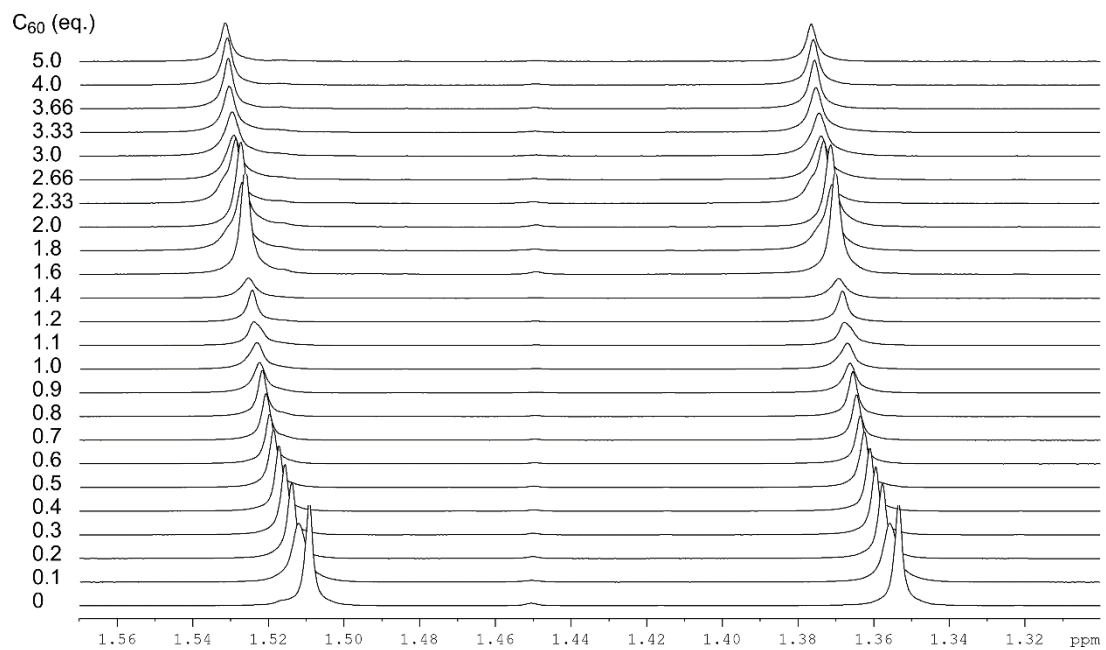


Figure S4. ^1H NMR (Toluene- d_8 , 400 MHz) spectrum of **2** + C_{60} from 0 to 5 eq.

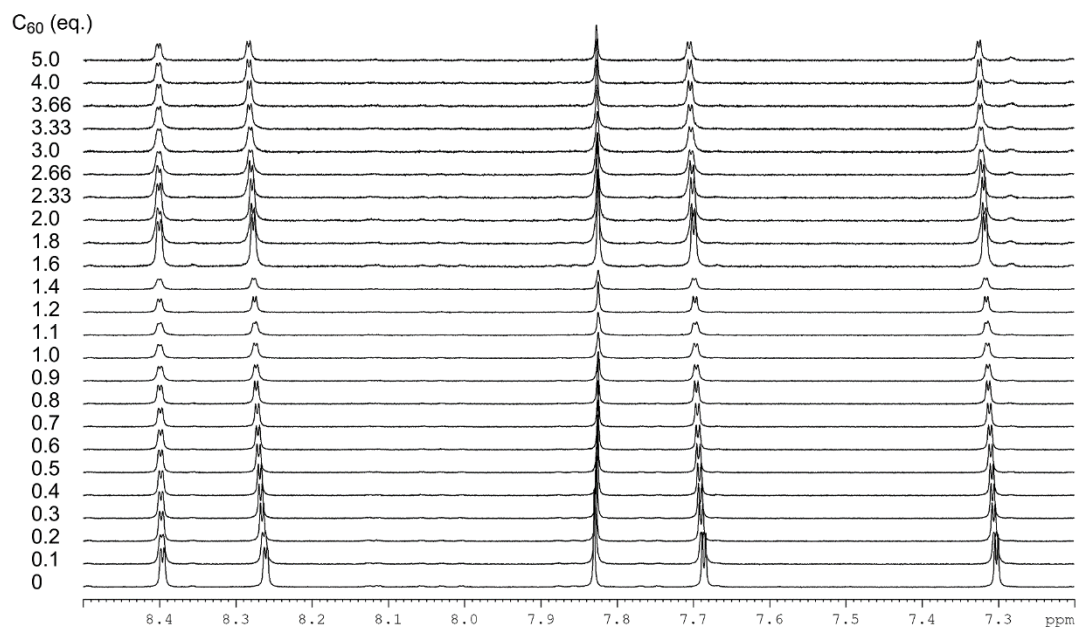


Figure S5. ^1H NMR (Toluene- d_8 , 400 MHz) spectrum of **2** + C_{60} from 0 to 5 eq.

Table S1. Chemical shift difference of all signals of **2** in toluene- d_8 .

shift of 2 [ppm]	shift of 2 + 5C_{60} [ppm]	shift difference [ppm]	assignment
1.3534	1.3766	0.02320	t-Bu
1.5093	1.5313	0.02200	t-Bu
7.3022	7.3254	0.02320	H-2/7 or H-12/17
7.6862	7.7052	0.01900	H-2/7 or H-12/17
7.8297	7.8272	-0.00250	triazole
8.2607	8.2836	0.02290	H-4/5 or H-14/15
8.3966	8.4013	0.00470	H-4/5 or H-14/15
10.7466	10.7891	0.04250	NH
12.2497	12.226	-0.02370	NH

3. X-ray Crystal Structure Analysis

Table S2. Crystallographic data and structure refinement for compounds **2** and **2•C₆₀**.

Compound	2	2•C₆₀
CCDC		
Empirical formula	C ₉₀ H ₉₉ N ₁₇	
Formula weight	1418.86	
Temperature	100(2) K	
Radiation wavelength	MoK _α (λ = 0.71073 Å)	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 17.108(10) Å b = 17.420(10) Å c = 17.861(10) Å a = 88.459(5)° b = 87.266(5)° g = 74.564(6)°	
Volume	5125(5) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	0.919 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.056 mm ⁻¹	
F(000)	1516	
Crystal size	0.260 x 0.238 x 0.088 mm ³	
Theta range for data collection	2.241 to 25.287°	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -20 ≤ k ≤ 20, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	109738	
Independent reflections	18616 [R(int) = 0.1299]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Numerical	
Data / restraints / parameters	18616 / 282 / 1080	
Goodness-of-fit on F ²	1.027	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0655, wR2 = 0.1640	
R indices (all data)	R1 = 0.1392, wR2 = 0.2021	
Largest diff. peak and hole	0.594 and -0.294 e.Å ⁻³	

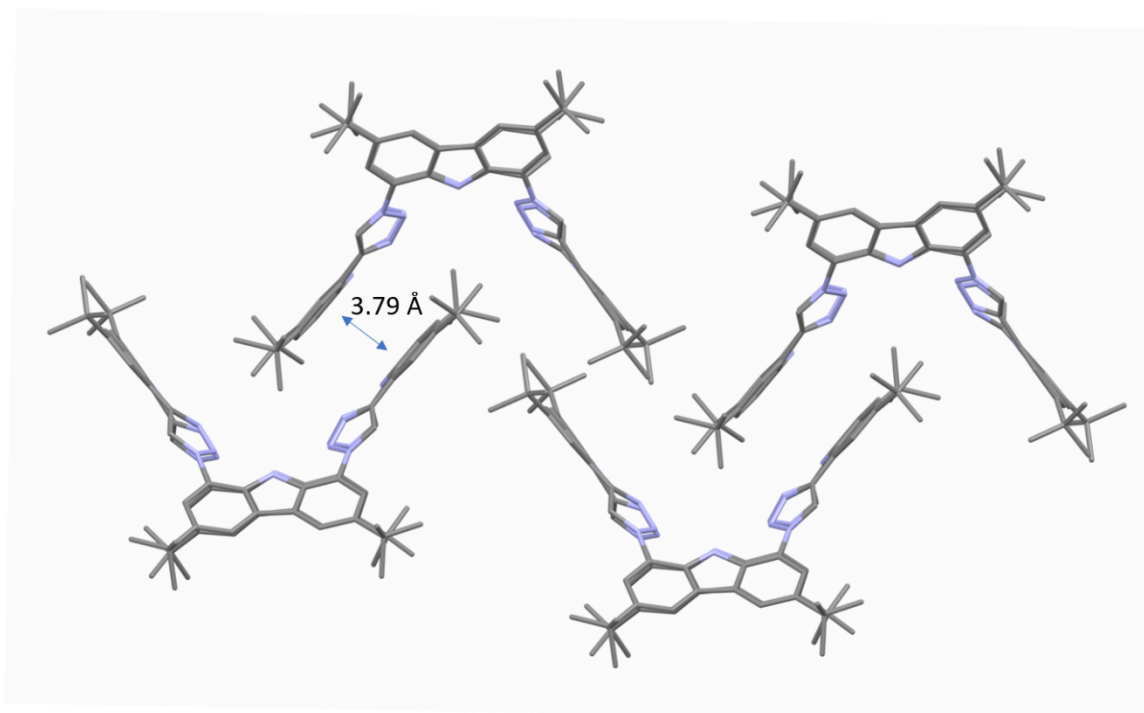


Figure S6. Solid-state molecular structure of macrocycle **2** showing the π interaction between two molecules. For clarity hydrogen atoms and co-crystallized acetonitrile molecules are omitted.

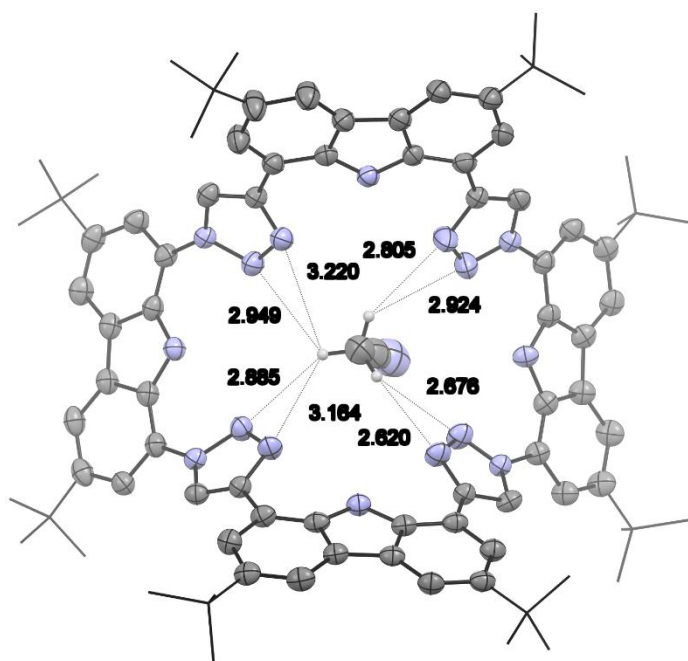


Figure S7. Solid-state molecular structure of macrocycle **2** with the hydrogen bonds from one acetonitrile. For clarity hydrogen atoms except on the acetonitrile and some co-crystallized acetonitrile molecules are omitted.

4. IR spectra

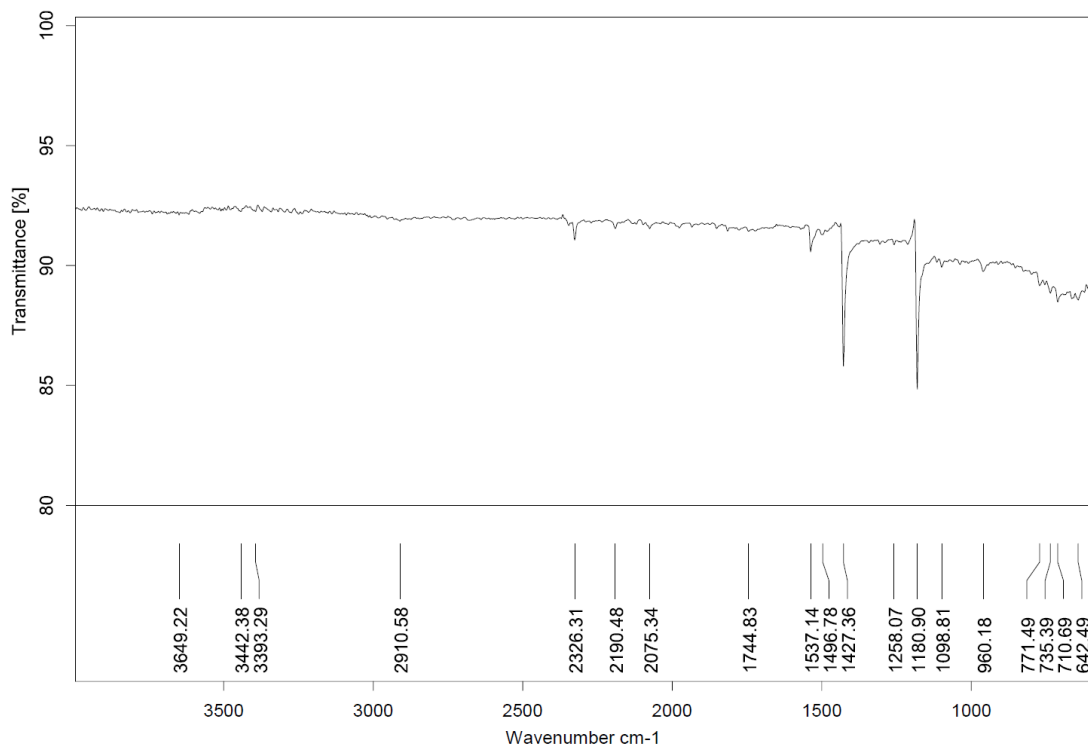


Figure S8. IR spectrum of fullerene C₆₀.

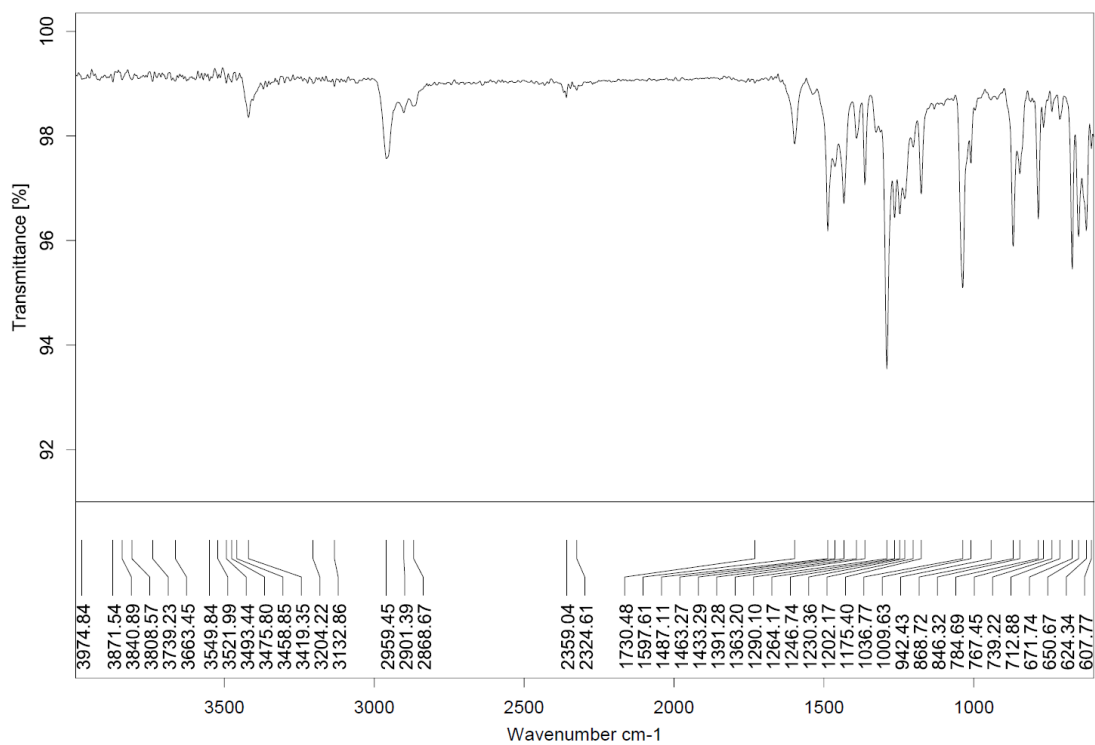


Figure S9. IR spectrum of macrocycle 2.

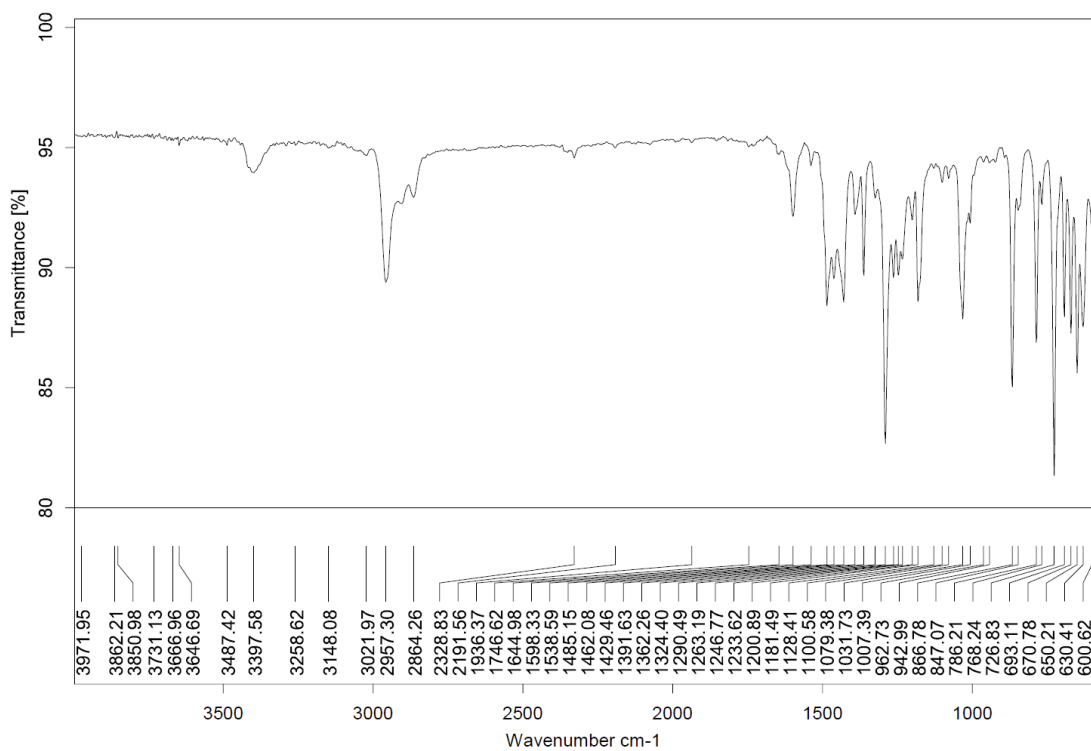


Figure S10. IR spectrum of 2·C₆₀.

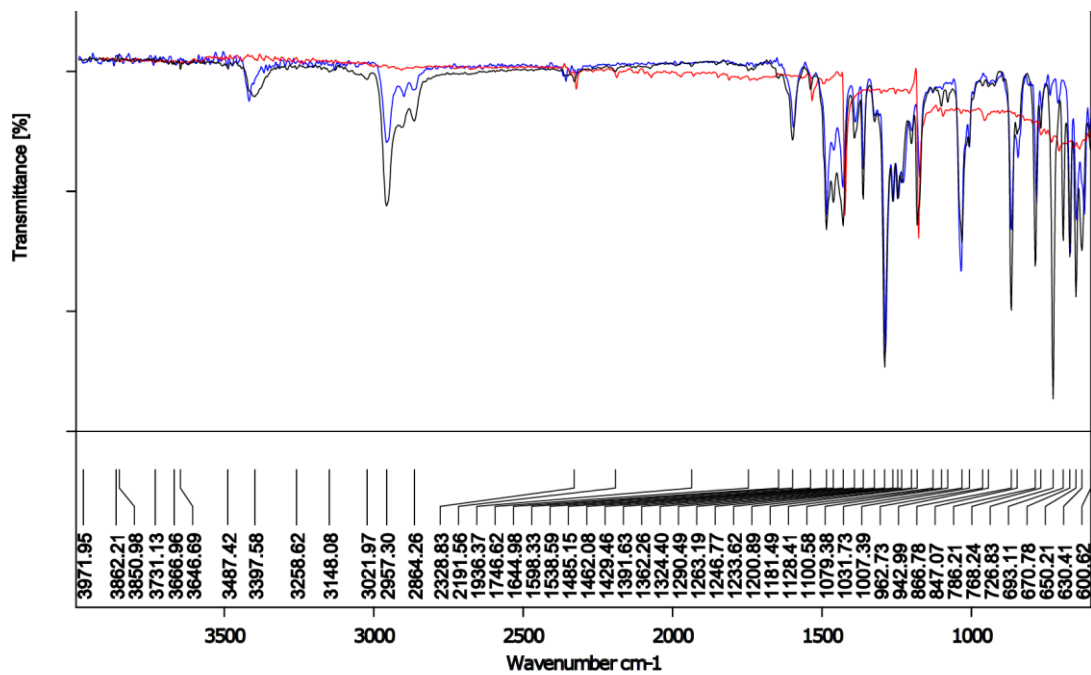


Figure S11. IR spectra of C₆₀ in red, macrocycle 2 in blue and 2·C₆₀ in black stacked.

5. DFT

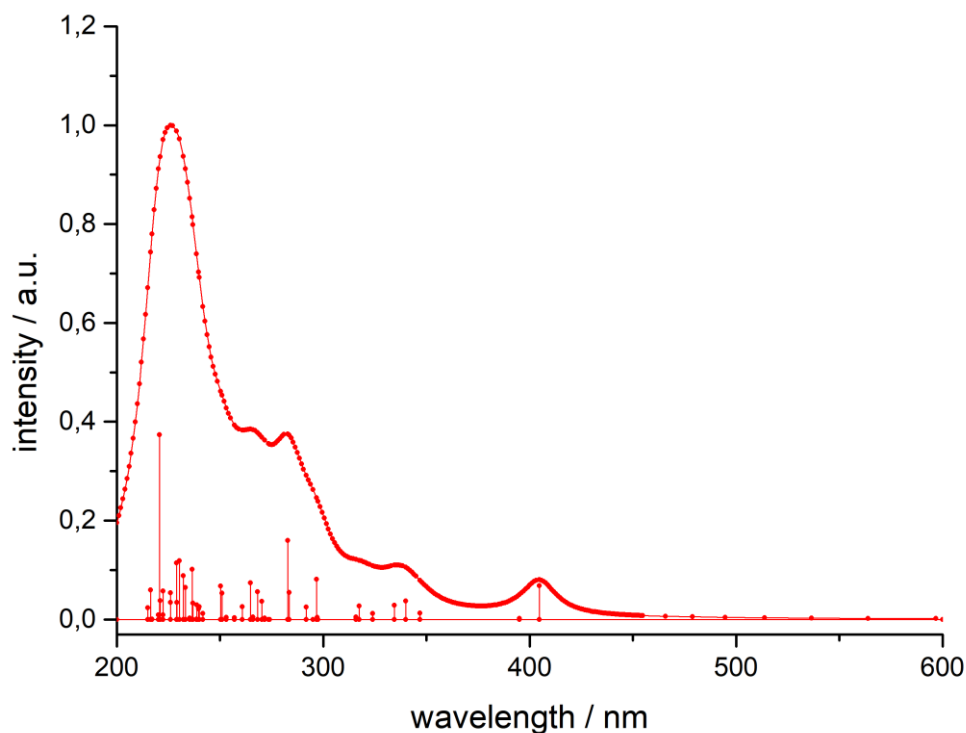


Figure S12. Calculated absorption spectrum of **1** (calculated with TD-DFT B3LYP/def2-TZVP, CPCM (THF)).

Table S3. Calculated states of the absorption spectrum of **1** via transition electric dipole moments (TD-DFT: B3LYP/def2-TZVP, RIJCOSX, CPCM (THF)).

State	Energy (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	fosc	T2 (a.u. ²)	TX (a.u.)	TY (a.u.)	TZ (a.u.)
1	24708.2	404.7	0.13950	1.85869	-0.00595	0.06046	-1.36198
2	29407.8	340.0	0.07567	0.84713	0.09790	0.02018	-0.91495
3	28820.7	347.0	0.02597	0.29663	-0.12779	0.07982	-0.52338
4	29895.2	334.5	0.05802	0.63889	-0.05561	-0.19129	0.77408
5	25312.4	395.1	0.00480	0.06241	-0.23163	0.09341	-0.00575
6	31647.6	316.0	0.01082	0.11251	-0.29057	0.11519	-0.12171
7	30865.4	324.0	0.02528	0.26961	0.06972	0.01010	-0.51443
8	31497.2	317.5	0.05551	0.58024	0.03592	-0.06295	0.75828
9	33610.0	297.5	0.00015	0.00151	-0.03677	0.01202	0.00301
10	33689.1	296.8	0.16551	1.61733	-1.18414	0.46379	0.00702
11	33885.2	295.1	0.00037	0.00359	-0.03888	0.01577	-0.04273
12	34268.8	291.8	0.05092	0.48918	0.05787	-0.00339	0.69701
13	35351.5	282.9	0.32464	3.02320	-1.60235	0.63000	-0.24243
14	35272.9	283.5	0.11104	1.03634	0.41838	-0.14291	-0.91700
15	33644.8	297.2	0.00946	0.09261	0.28376	-0.10780	0.02161
16	36989.8	270.3	0.07513	0.66871	0.06654	-0.04609	-0.81373
17	36563.7	273.5	0.00076	0.00688	0.05351	-0.01964	0.06023
18	37586.9	266.0	0.01081	0.09469	-0.06709	-0.03799	-0.29791

19	37771.7	264.7	0.15067	1.31321	0.00317	0.16064	-1.13464
20	36817.2	271.6	0.00599	0.05359	0.21345	-0.07519	-0.04874
21	36491.2	274.0	0.00013	0.00114	0.02675	-0.00837	-0.01883
22	38909.6	257.0	0.00698	0.05908	0.22769	-0.08374	0.01500
23	37277.0	268.3	0.11456	1.01172	-0.04832	-0.03982	-1.00389
24	39504.2	253.1	0.00936	0.07799	-0.25812	0.10389	0.02381
25	38352.2	260.7	0.05260	0.45150	0.16304	-0.01735	-0.65162
26	39949.4	250.3	0.13781	1.13569	-0.99112	0.38982	-0.03759
27	41366.1	241.7	0.02513	0.20001	-0.06583	-0.02424	0.44168
28	41671.3	240.0	0.05297	0.41848	0.39349	-0.23008	0.45903
29	39848.9	250.9	0.10900	0.90053	-0.19993	-0.09014	0.92327
30	41727.1	239.7	0.04462	0.35205	0.16162	-0.00832	-0.57084
31	41871.1	238.8	0.06037	0.47469	-0.01451	0.08132	-0.68401
32	41909.3	238.6	0.00087	0.00682	-0.00045	-0.01861	0.08044
33	43065.9	232.2	0.17965	1.37328	-0.02761	0.05578	-1.17022
34	42876.4	233.2	0.13175	1.01157	0.05052	0.29092	-0.96145
35	42498.4	235.3	0.00540	0.04185	0.19217	-0.05776	-0.03982
36	43648.6	229.1	0.07083	0.53423	-0.33710	0.20716	-0.61455
37	43680.9	228.9	0.23276	1.75426	1.14722	-0.38099	-0.54128
38	43419.3	230.3	0.24086	1.82627	1.25639	-0.48583	-0.10821
39	42291.5	236.5	0.20589	1.60269	-0.99300	0.46895	-0.62986
40	44240.4	226.0	0.11021	0.82009	0.71054	-0.13080	-0.54601
41	44248.1	226.0	0.07070	0.52599	-0.25696	0.29656	-0.60993
42	42210.4	236.9	0.06779	0.52874	-0.66823	0.27195	-0.09081
43	44945.1	222.5	0.11702	0.85717	0.17642	-0.17295	0.89226
44	44944.4	222.5	0.01883	0.13796	0.22527	-0.05701	0.28977
45	45316.8	220.7	0.75823	5.50831	2.18460	-0.83172	-0.20995
46	45414.3	220.2	0.01882	0.13645	-0.26013	0.22367	-0.13695
47	45252.1	221.0	0.07792	0.56686	-0.69225	0.24750	0.16246
48	46207.0	216.4	0.12188	0.86838	-0.07004	0.09364	-0.92450
49	46504.0	215.0	0.04787	0.33887	-0.09286	0.00594	0.57464
50	46050.6	217.2	0.00184	0.01313	-0.04716	-0.10413	0.00803

Table S4. Orbital contribution to the first 20 excited states (singlets; MO counting starts at 0: HOMO = 183; LUMO = 184) in 1.

State	The weight of the individual excitations (printed if larger than 10 ⁻²)	State	The weight of the individual excitations (printed if larger than 10 ⁻²)
1	183a -> 184a : 0.973134 (c= -0.98647552)	13	179a -> 184a : 0.102149 (c= 0.31960750)
2	180a -> 186a : 0.017099 (c= 0.13076151)		180a -> 185a : 0.012862 (c= -0.11340966)
	180a -> 189a : 0.012046 (c= 0.10975472)		180a -> 186a : 0.028978 (c= -0.17022875)
	181a -> 184a : 0.016774 (c= 0.12951632)		180a -> 187a : 0.014191 (c= -0.11912679)
	182a -> 184a : 0.640916 (c= -0.80057244)		181a -> 185a : 0.167029 (c= -0.40869161)
	183a -> 185a : 0.038467 (c= -0.19612934)		181a -> 191a : 0.022553 (c= -0.15017586)
	183a -> 186a : 0.232159 (c= -0.48182868)		182a -> 186a : 0.025884 (c= 0.16088375)
3	182a -> 184a : 0.226529 (c= -0.47595112)		183a -> 187a : 0.022508 (c= 0.15002541)
	183a -> 186a : 0.718336 (c= 0.84754705)		183a -> 188a : 0.473246 (c= 0.68792854)
4	181a -> 186a : 0.023039 (c= 0.15178687)		183a -> 189a : 0.012646 (c= -0.11245416)

	181a -> 188a : 0.033205 (c= -0.18222281)		183a -> 192a : 0.032093 (c= 0.17914655)
	181a -> 192a : 0.017327 (c= 0.13163255)	14	179a -> 186a : 0.022524 (c= 0.15007914)
	182a -> 184a : 0.025690 (c= -0.16028172)		180a -> 186a : 0.463676 (c= -0.68093778)
	182a -> 185a : 0.010139 (c= -0.10069296)		181a -> 185a : 0.014919 (c= 0.12214520)
	183a -> 185a : 0.835846 (c= 0.91424594)		182a -> 187a : 0.136216 (c= -0.36907507)
5	181a -> 184a : 0.942996 (c= -0.97107975)		183a -> 187a : 0.245363 (c= 0.49534179)
	182a -> 184a : 0.023843 (c= -0.15441139)		183a -> 188a : 0.031940 (c= -0.17871634)
6	179a -> 185a : 0.016051 (c= 0.12669423)	15	179a -> 184a : 0.014738 (c= 0.12140117)
	180a -> 184a : 0.023153 (c= 0.15215997)		179a -> 185a : 0.010131 (c= -0.10065245)
	181a -> 185a : 0.015809 (c= 0.12573261)		180a -> 185a : 0.815527 (c= -0.90306520)
	181a -> 186a : 0.022278 (c= -0.14925927)		180a -> 186a : 0.013375 (c= 0.11565142)
	182a -> 186a : 0.864269 (c= 0.92966054)		181a -> 185a : 0.100906 (c= 0.31765654)
	183a -> 186a : 0.018388 (c= -0.13560170)	16	177a -> 184a : 0.012934 (c= -0.11372887)
7	181a -> 185a : 0.033088 (c= 0.18190149)		179a -> 186a : 0.202979 (c= -0.45053203)
	181a -> 186a : 0.176675 (c= 0.42032777)		180a -> 186a : 0.201633 (c= -0.44903528)
	182a -> 185a : 0.710982 (c= -0.84319752)		180a -> 189a : 0.031552 (c= 0.17762784)
	183a -> 185a : 0.034119 (c= -0.18471269)		181a -> 187a : 0.010259 (c= -0.10128853)
8	180a -> 186a : 0.012700 (c= -0.11269265)		182a -> 187a : 0.483309 (c= 0.69520420)
	181a -> 186a : 0.743687 (c= -0.86237310)	17	179a -> 185a : 0.779477 (c= -0.88287969)
	182a -> 185a : 0.186727 (c= -0.43211946)		179a -> 186a : 0.013631 (c= 0.11675274)
	182a -> 186a : 0.014084 (c= -0.11867495)		180a -> 185a : 0.054444 (c= 0.23333285)
9	178a -> 184a : 0.022929 (c= -0.15142273)		181a -> 185a : 0.062001 (c= 0.24899915)
	179a -> 184a : 0.543163 (c= -0.73699583)		181a -> 191a : 0.011980 (c= -0.10945424)
	179a -> 185a : 0.043645 (c= -0.20891430)	18	179a -> 186a : 0.525852 (c= -0.72515659)
	180a -> 184a : 0.039813 (c= 0.19953244)		181a -> 188a : 0.106263 (c= 0.32597971)
	180a -> 185a : 0.050276 (c= -0.22422418)		182a -> 187a : 0.201582 (c= -0.44897899)
	181a -> 185a : 0.209687 (c= -0.45791599)		182a -> 190a : 0.012864 (c= -0.11341828)
	182a -> 189a : 0.011875 (c= 0.10897289)		182a -> 191a : 0.013027 (c= -0.11413534)
	183a -> 192a : 0.017199 (c= 0.13114646)		183a -> 190a : 0.040385 (c= -0.20095949)
10	178a -> 184a : 0.031952 (c= 0.17875059)		183a -> 191a : 0.017325 (c= 0.13162491)
	179a -> 185a : 0.015909 (c= -0.12613242)	19	177a -> 184a : 0.011383 (c= -0.10669195)
	180a -> 184a : 0.616321 (c= -0.78506112)		179a -> 186a : 0.104857 (c= -0.32381623)
	180a -> 185a : 0.020899 (c= -0.14456458)		179a -> 188a : 0.014016 (c= -0.11839123)
	180a -> 187a : 0.023280 (c= -0.15257778)		180a -> 188a : 0.010531 (c= -0.10262263)
	181a -> 185a : 0.087233 (c= -0.29535160)		181a -> 188a : 0.562839 (c= -0.75022581)
	182a -> 185a : 0.011198 (c= -0.10581855)		182a -> 187a : 0.034788 (c= -0.18651576)
	182a -> 186a : 0.030505 (c= 0.17465646)		182a -> 188a : 0.045235 (c= -0.21268430)
	182a -> 189a : 0.026899 (c= -0.16400973)		182a -> 190a : 0.011638 (c= -0.10787908)
	183a -> 188a : 0.068409 (c= -0.26155092)		183a -> 185a : 0.018903 (c= -0.13748714)
	183a -> 189a : 0.017305 (c= -0.13154779)		183a -> 190a : 0.040164 (c= 0.20040955)
11	179a -> 184a : 0.271018 (c= 0.52059391)		183a -> 191a : 0.089720 (c= -0.29953334)
	179a -> 185a : 0.025921 (c= -0.16100061)	20	177a -> 186a : 0.013207 (c= 0.11492255)
	180a -> 184a : 0.163178 (c= 0.40395286)		181a -> 187a : 0.154966 (c= 0.39365687)
	181a -> 185a : 0.158619 (c= -0.39827059)		181a -> 188a : 0.045997 (c= -0.21446898)
	183a -> 188a : 0.314996 (c= -0.56124501)		182a -> 188a : 0.716686 (c= 0.84657296)
12	179a -> 186a : 0.034017 (c= -0.18443622)		183a -> 188a : 0.015447 (c= 0.12428646)
	180a -> 186a : 0.182728 (c= 0.42746693)		

182a -> 185a : 0.022896 (c= -0.15131320)

182a -> 187a : 0.032547 (c= 0.18040746)

183a -> 187a : 0.679038 (c= 0.82403791)

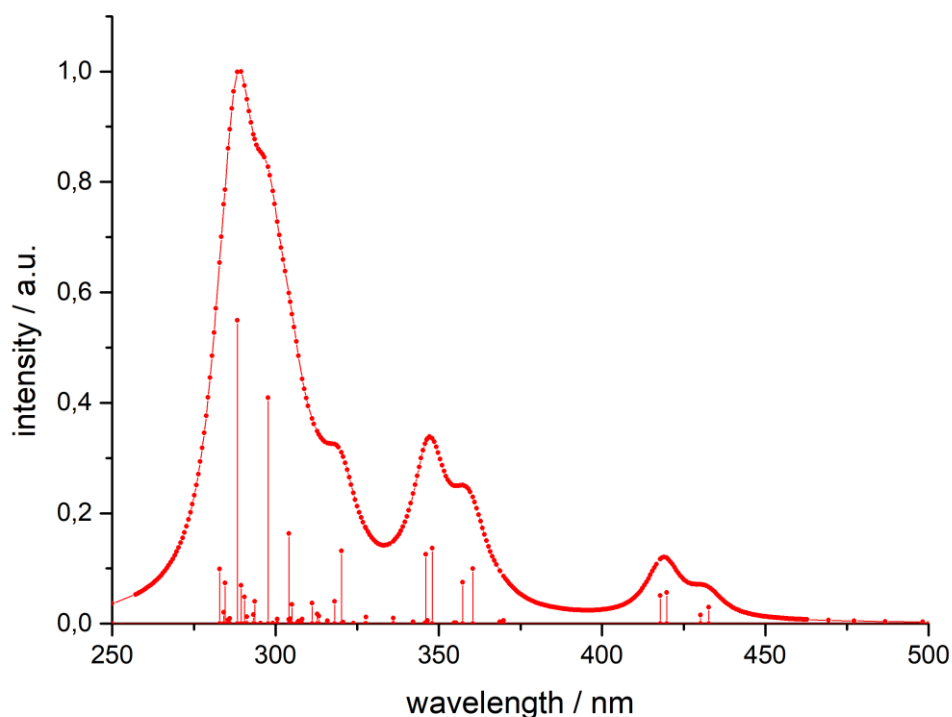


Figure S13. Calculated absorption spectrum of **2** (calculated with TD-DFT B3LYP/def2-TZVP, CPCM (THF)).

Table S5. Calculated states of the absorption spectrum of **2** via transition electric dipole moments (TD-DFT: B3LYP/def2-TZVP, RIJCOSX, CPCM (THF)).

State	Energy	Wavelength	fosc	T2	TX	TY	TZ
	(cm ⁻¹)	(nm)		(a.u. ²)	(a.u.)	(a.u.)	(a.u.)
1	23820.8	419.8	0.07565	1.04555	0.01721	0.50396	-0.88954
2	23934.7	417.8	0.06819	0.93798	-0.00180	0.68269	0.68696
3	23109.4	432.7	0.04024	0.57324	-0.75655	0.01060	0.02754
4	23246.6	430.2	0.02103	0.29783	0.54243	-0.04865	-0.03517
5	27748.2	360.4	0.13399	1.58969	-0.04686	-1.14885	0.51735
6	27992.6	357.2	0.10098	1.18760	0.05277	0.67987	0.85006
7	28734.5	348.0	0.18406	2.10879	-1.43940	0.07572	-0.17662
8	28899.7	346.0	0.16910	1.92630	-0.18819	0.05279	1.37408
9	27038.6	369.8	0.00745	0.09068	-0.01526	-0.29471	0.05997
10	27122.5	368.7	0.00424	0.05151	0.00131	0.19228	0.12058
11	28877.5	346.3	0.00191	0.02179	0.14757	-0.00351	0.00165
12	29759.5	336.0	0.01344	0.14868	-0.38393	0.03550	0.00362
13	30533.4	327.5	0.00054	0.00587	0.02539	-0.01325	-0.07104
14	30515.3	327.7	0.01578	0.17026	0.41242	-0.01319	-0.00132
15	30881.3	323.8	0.00095	0.01016	0.07840	-0.06267	-0.00900
16	28198.8	354.6	0.00151	0.01763	-0.04914	-0.12038	-0.02683
17	28918.7	345.8	0.00206	0.02348	0.15026	-0.02801	-0.01077
18	28144.0	355.3	0.00228	0.02665	-0.03280	0.15961	-0.01020
19	29225.5	342.2	0.00453	0.05101	-0.10575	0.19893	0.01577

20	28858.1	346.5	0.00810	0.09238	-0.13053	-0.27297	-0.02876
21	31229.1	320.2	0.17746	1.87080	-0.05509	-1.36533	-0.06025
22	27117.8	368.8	0.00172	0.02082	0.00123	-0.12342	0.07477
23	32446.1	308.2	0.01062	0.10780	0.32773	0.00914	0.01747
24	32571.8	307.0	0.00563	0.05688	0.22868	-0.06512	-0.01856
25	31651.6	315.9	0.00648	0.06741	-0.24677	0.07641	-0.02598
26	31974.8	312.7	0.02317	0.23856	0.48791	-0.02237	-0.00114
27	32840.5	304.5	0.01160	0.11633	-0.33258	0.07233	0.02217
28	31177.0	320.7	0.00313	0.03304	-0.01973	0.02276	0.17926
29	33427.7	299.2	0.00065	0.00636	0.06532	0.04359	-0.01396
30	33591.2	297.7	0.55102	5.40026	-0.09477	-2.32189	-0.00914
31	31437.6	318.1	0.05398	0.56526	0.75106	-0.00442	-0.03383
32	34104.6	293.2	0.02177	0.21014	-0.45664	-0.02716	-0.02961
33	31916.3	313.3	0.01885	0.19447	-0.43629	0.06168	-0.01786
34	34334.1	291.3	0.01703	0.16330	-0.09040	0.39368	-0.01224
35	33850.9	295.4	0.00063	0.00615	-0.07429	-0.02491	-0.00364
36	34058.5	293.6	0.05410	0.52296	0.02993	-0.72221	-0.02167
37	32887.9	304.1	0.21962	2.19845	1.44703	0.32274	0.02001
38	34684.8	288.3	0.74019	7.02551	-2.62187	0.38856	-0.01785
39	32777.8	305.1	0.04718	0.47388	-0.64243	-0.24686	-0.01526
40	33272.7	300.5	0.01129	0.11173	0.20602	0.26322	0.00189
41	34545.3	289.5	0.09330	0.88911	0.94226	-0.03561	0.00092
42	34963.0	286.0	0.01259	0.11858	0.34401	-0.01120	-0.01059
43	35023.8	285.5	0.00927	0.08711	0.29034	0.01887	0.04955
44	32642.2	306.4	0.00061	0.00619	-0.05793	-0.05180	-0.01215
45	35187.4	284.2	0.02727	0.25513	-0.12585	-0.00825	-0.48911
46	34419.4	290.5	0.06492	0.62093	0.78263	-0.01702	-0.09017
47	35145.1	284.5	0.09933	0.93046	0.06696	0.03936	-0.96147
48	35354.7	282.8	0.13372	1.24520	-1.11440	0.04556	-0.03536
49	32135.7	311.2	0.04996	0.51185	-0.70946	0.05075	-0.07710
50	32879.5	304.1	0.00992	0.09932	-0.05056	0.00238	0.31106

Table S6. Orbital contribution to the first 20 excited states (singlets; MO counting starts at 0: HOMO = 183; LUMO = 184) in 1.

State	The weight of the individual excitations (printed if larger than 10 ⁻²)	State	The weight of the individual excitations (printed if larger than 10 ⁻²)
1	366a -> 368a : 0.016243 (c= 0.12744751)	13	364a -> 368a : 0.503031 (c= 0.70924659)
	367a -> 368a : 0.909235 (c= 0.95353797)		365a -> 369a : 0.472049 (c= 0.68705856)
	367a -> 370a : 0.045779 (c= -0.21395923)	14	362a -> 368a : 0.014459 (c= -0.12024449)
2	366a -> 368a : 0.904534 (c= 0.95107016)		363a -> 368a : 0.030710 (c= 0.17524361)
	366a -> 370a : 0.039921 (c= 0.19980185)		364a -> 369a : 0.455090 (c= 0.67460352)
	367a -> 368a : 0.018356 (c= -0.13548482)		365a -> 368a : 0.202307 (c= 0.44978585)
367a -> 370a : 0.011121 (c= -0.10545847)	366a -> 372a : 0.225390 (c= -0.47475232)		

3	367a -> 369a : 0.961653 (c= 0.98063901) 367a -> 372a : 0.014016 (c= 0.11839033)	367a -> 372a : 0.036641 (c= -0.19141767)
4	366a -> 369a : 0.961323 (c= 0.98047096) 366a -> 372a : 0.012435 (c= -0.11151445)	15 363a -> 368a : 0.173150 (c= 0.41611273) 364a -> 372a : 0.121512 (c= 0.34858579) 365a -> 370a : 0.413957 (c= 0.64339484) 365a -> 373a : 0.056021 (c= -0.23668800) 366a -> 372a : 0.054340 (c= -0.23310901) 366a -> 375a : 0.033048 (c= -0.18179048) 367a -> 372a : 0.067184 (c= 0.25919821) 367a -> 374a : 0.026780 (c= 0.16364610)
5	362a -> 374a : 0.022633 (c= 0.15044158) 366a -> 368a : 0.019636 (c= 0.14012827) 366a -> 371a : 0.045272 (c= 0.21277150) 367a -> 368a : 0.041693 (c= 0.20418882) 367a -> 370a : 0.712346 (c= 0.84400587) 367a -> 371a : 0.111802 (c= 0.33436842)	16 363a -> 368a : 0.040292 (c= -0.20072890) 363a -> 369a : 0.018686 (c= -0.13669705) 365a -> 370a : 0.011900 (c= 0.10908797) 366a -> 371a : 0.028305 (c= 0.16824079) 367a -> 370a : 0.010707 (c= -0.10347576) 367a -> 371a : 0.106796 (c= 0.32679731) 367a -> 373a : 0.716018 (c= -0.84617869)
6	363a -> 375a : 0.023440 (c= 0.15310176) 366a -> 368a : 0.039450 (c= -0.19862117) 366a -> 370a : 0.657641 (c= 0.81095059) 366a -> 371a : 0.163047 (c= -0.40379119) 367a -> 368a : 0.010228 (c= 0.10113521) 367a -> 371a : 0.051233 (c= 0.22634600)	17 363a -> 368a : 0.646775 (c= 0.80422332) 363a -> 370a : 0.017576 (c= 0.13257424) 364a -> 369a : 0.018049 (c= -0.13434601) 364a -> 372a : 0.020599 (c= -0.14352248) 365a -> 370a : 0.070172 (c= -0.26490054) 366a -> 372a : 0.063664 (c= 0.25231656) 367a -> 371a : 0.011962 (c= 0.10937191) 367a -> 372a : 0.016000 (c= -0.12649121) 367a -> 373a : 0.058323 (c= -0.24150133)
7	364a -> 369a : 0.288955 (c= -0.53754580) 365a -> 368a : 0.592975 (c= 0.77004858) 366a -> 372a : 0.011385 (c= -0.10670142)	18 363a -> 368a : 0.013553 (c= -0.11641751) 363a -> 369a : 0.122887 (c= 0.35055280) 364a -> 370a : 0.010839 (c= 0.10411265) 366a -> 370a : 0.010259 (c= -0.10128616) 366a -> 371a : 0.073520 (c= -0.27114571) 366a -> 373a : 0.692919 (c= -0.83241763) 367a -> 371a : 0.022954 (c= 0.15150621)
8	361a -> 372a : 0.011695 (c= -0.10814234) 364a -> 368a : 0.411944 (c= 0.64182880) 364a -> 369a : 0.014545 (c= -0.12060187) 365a -> 369a : 0.443919 (c= -0.66627277) 366a -> 373a : 0.016140 (c= 0.12704289) 367a -> 371a : 0.010150 (c= 0.10074781)	19 362a -> 368a : 0.609341 (c= 0.78060323) 362a -> 370a : 0.015000 (c= -0.12247572) 363a -> 369a : 0.220679 (c= -0.46976529) 366a -> 373a : 0.033625 (c= -0.18337058) 367a -> 374a : 0.028034 (c= 0.16743256)
9	366a -> 371a : 0.152841 (c= 0.39094909) 367a -> 370a : 0.178821 (c= -0.42287226) 367a -> 371a : 0.486933 (c= 0.69780604) 367a -> 373a : 0.135744 (c= 0.36843407)	20 362a -> 368a : 0.245184 (c= 0.49516016) 363a -> 369a : 0.578031 (c= 0.76028318) 363a -> 372a : 0.010910 (c= -0.10445110) 366a -> 371a : 0.010095 (c= 0.10047447) 366a -> 373a : 0.067309 (c= 0.25944046) 367a -> 374a : 0.012037 (c= 0.10971435)
10	365a -> 369a : 0.014832 (c= 0.12178830) 366a -> 370a : 0.250345 (c= -0.50034489) 366a -> 371a : 0.446808 (c= -0.66843664) 366a -> 373a : 0.091851 (c= 0.30307009) 367a -> 371a : 0.151314 (c= 0.38899062)	
11	364a -> 372a : 0.023468 (c= 0.15319190) 365a -> 370a : 0.083935 (c= 0.28971571) 365a -> 373a : 0.016158 (c= -0.12711485) 366a -> 372a : 0.027319 (c= 0.16528398) 367a -> 369a : 0.010972 (c= 0.10474960) 367a -> 372a : 0.790115 (c= -0.88888387)	
12	364a -> 368a : 0.013027 (c= 0.11413574) 364a -> 369a : 0.144666 (c= 0.38034920) 365a -> 368a : 0.156856 (c= 0.39605044) 365a -> 370a : 0.023505 (c= 0.15331204) 366a -> 372a : 0.568079 (c= 0.75370999) 367a -> 372a : 0.036204 (c= 0.19027434)	

Structure optimization and orbitals

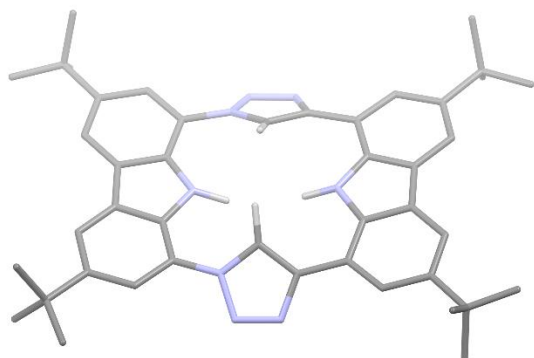


Figure S14. Geometry optimized structure of **1** (DFT-D3BJ, BP86/def2-TZV).

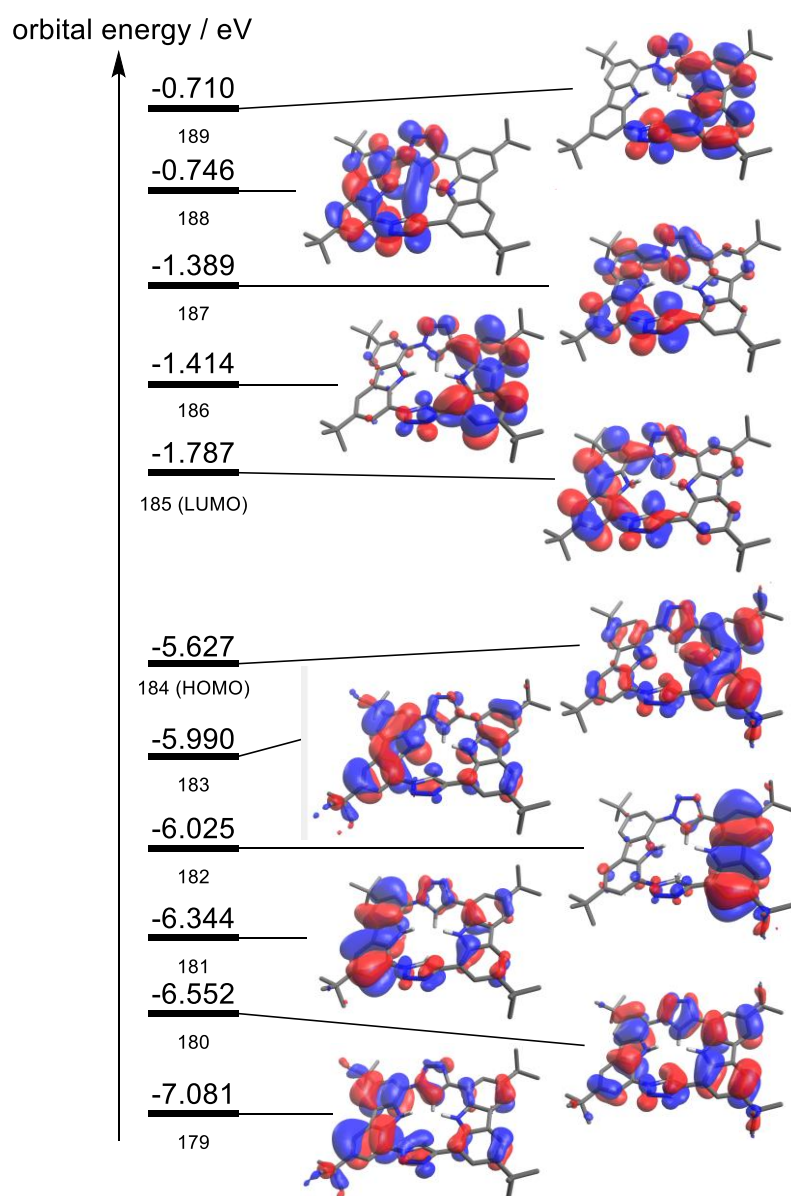


Figure S15. Schematic representation (not to scale, counting started at 1) of the orbital energies of **1** at an iso value of 0.02 (DFT-D3BJ, BP86/def2-TZVP).

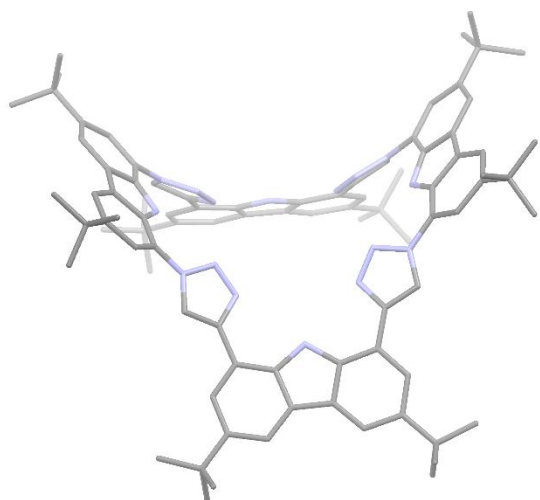


Figure S16. Geometry optimized structure of **2** (DFT-D3BJ, BP86/def2-TZV).

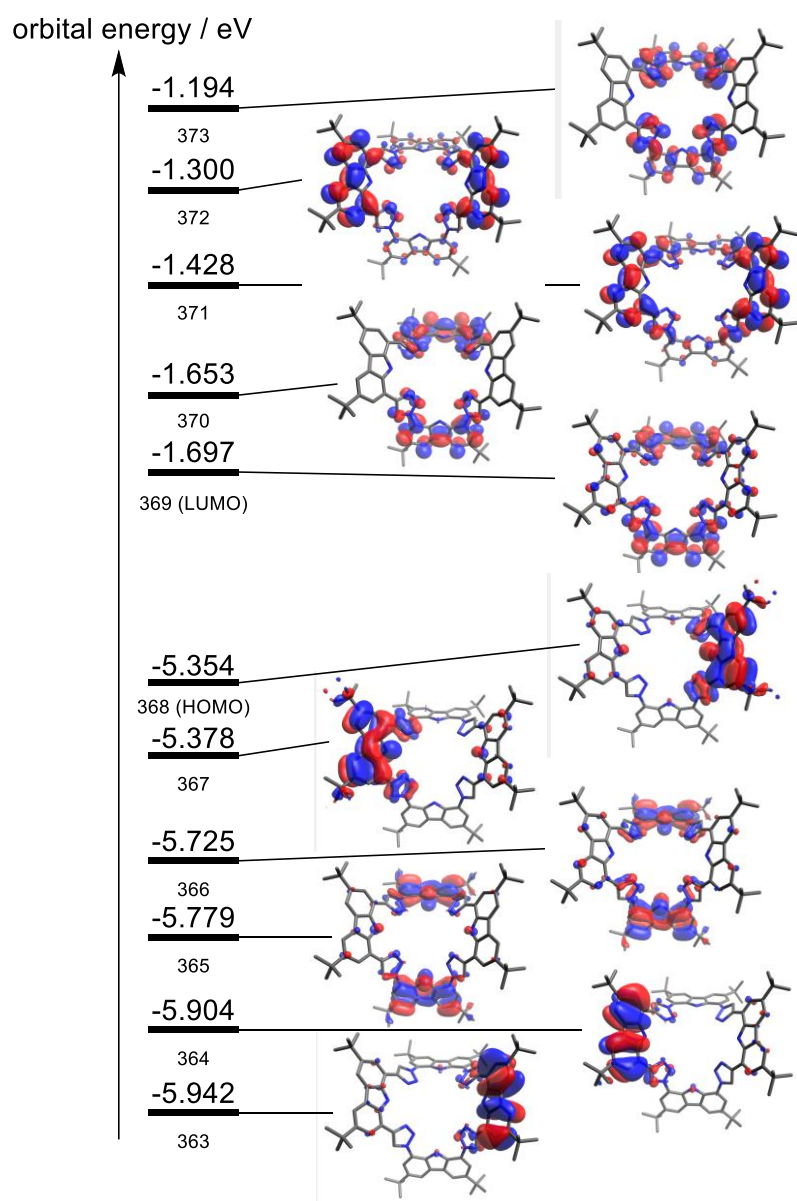


Figure S17. Schematic representation (not to scale, counting started at 1) of the orbital energies of **2** at an iso value of 0.02 (DFT-D3BJ, BP86/def2-TZVP).

6. References

- [1] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, Purification of laboratory chemicals, 6th ed.; Elsevier/BH: Oxford, 2009.
- [2] Y. Liu, M. Nishiura, Y. Wang, Z. Hou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5592–5593
- [3] M. S. Bennington, H. L. C. Feltham, Z. J. Buxton, N. G. White, S. Brooker, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 4696–4710.
- [4] G. M. Sheldrick, SADABS 2012/1; University of Göttingen, Göttingen, Germany, **2012**.
- [5] a) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112–122; b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 3–8; c) C. B. Hübschle; G. M. Sheldrick; B. Dittrich, *J. Appl. Cryst.* **2011**, 44, 1281–1284.
- [6] a) F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, 8:e 1327. b) F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *J. Chem. Phys.* **2020**, 152, 224108-1.
- [7] a) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 4285–4291 b) F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, 356, 98–109. b) S. Kossmann, F. Neese, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 481, 240–243.
- [8] a) A. D. Becke, *Physical Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824; c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789. d) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456–1465; e) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104-1–154104-19; f) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305.
- [9] F. Neese, G. Olbrich, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 362, 170, 034107-1–034107-13.
- [10] A. Rützel, V. Yrjänä, S. A. Kadam, I. Saar, M. Ilisson, A. Darnell, K. Haav, T. Haljasorg, L. Toom, J. Bobacka, I. Leito, *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, 16, 1901–1914.
- [11] T. Maulbetsch, D. Kunz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 2007.