

Metallkomplexe mit Tetrapyrrol-Liganden, XVII¹⁾**Achtfach koordinierte Zirkonium(IV)- und Hafnium(IV)-Porphine mit axialen 1,3-Diketonat-Liganden**

Johann W. Buchler*, Manfred Folz, Hein Habets,
Johannes van Kaam und Klaus Rohbock

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
D-5100 Aachen, Templergraben 55

Eingegangen am 1. September 1975

Neue (1,3-Diketonato)metalloporphyrine $Zr(O\ddot{A}P)(acac)_2$ (**3a**), $Hf(O\ddot{A}P)(acac)_2$ (**3b**), $Zr(O\ddot{A}P)(dbm)_2$ (**3c**), $Hf(O\ddot{A}P)(dbm)_2$ (**3d**) und $Zr(O\ddot{A}P)(acac)OPh$ (**5**)²⁾ werden dargestellt und spektroskopisch charakterisiert. In Analogie zu den strukturell gesicherten Acetatkomplexen, z. B. $Zr(O\ddot{A}P)(OAc)_2$ (**2a**), wird den Zentralmetall-Ionen in **3a–d** die Koordinationszahl 8 mit zwei-zählig gebundenen Axial-Liganden zugeschrieben. Dies ergibt sich aus den IR- und ¹H-NMR-Spektren. Die cis-Konfigurationen **3A** von **3a–d** und **5A** werden mit den Konfigurationen **1A**, **2A** und **4A** einer ingener verwandter Spezies verglichen.

Metal Complexes of Tetrapyrrole Ligands, XVII¹⁾**Octacoordinate Zirconium and Hafnium Porphines Containing Axial 1,3-Diketonate Ligands**

New (1,3-diketonato)metalloporphyrins $Zr(O\ddot{A}P)(acac)_2$ (**3a**), $Hf(O\ddot{A}P)(acac)_2$ (**3b**), $Zr(O\ddot{A}P)(dbm)_2$ (**3c**), $Hf(O\ddot{A}P)(dbm)_2$ (**3d**), and $Zr(O\ddot{A}P)(acac)OPh$ (**5**)²⁾ are prepared and characterized spectroscopically. By analogy to the structurally secured acetato complexes, e. g. $Zr(O\ddot{A}P)(OAc)_2$ (**2a**), the central metal ions in **3a–d** are regarded as octacoordinate with bidentate axial ligands. This follows from the i. r. and ¹H n. m. r. spectra. The cis-configurations **3A** of **3a–d** and **5A** are compared with the configurations **1A**, **2A**, and **4A** of related species.

Vor einiger Zeit gelang uns erstmals die Synthese und spektroskopische Charakterisierung von Metallkomplexen des Octaäthylporphins, deren Zentralmetall-Ionen $Sc^{III3)}$, $Zr^{IV3-7)}$ und $Hf^{IV4-7)}$ ausgesprochene Acceptoren der Klasse a⁸⁾, also wenig deformierbar sind. Normalerweise zeigen Metallporphine mit vierwertigen Metall-Ionen, z. B. die Octaäthylporphinderivate $1 [M(O\ddot{A}P)X_2]$ ⁹⁾, die für $Sn(O\ddot{A}P)Cl_2$ (**1a**) durch eine Kristall-

¹⁾ XVI. Mittel.: J. W. Buchler und P. D. Smith, Chem. Ber. 109, 1465 (1976), vorstehend.

²⁾ Verwendete Abkürzungen: $(O\ddot{A}P)^{2\ominus}$ = Octaäthylporphinat-Dianion, H(1,3-dion) = allgemeines 1,3-Diketon, $RCOCH_2COR$; H(acac) = $MeCOCH_2COMe$, H(dbm) = $PhCOCH_2COPh$, $(TPP)^{2\ominus}$ = meso-Tetraphenylporphinat-Dianion, $(TTP)^{2\ominus}$ = meso-Tetra-p-tolylporphinat-Dianion.

³⁾ J. W. Buchler, G. Eikelmann, L. Puppe, K. Rohbock, H. H. Schneehage und D. Weck, Liebigs Ann. Chem. 745, 135 (1971).

⁴⁾ J. W. Buchler und K. Rohbock, Inorg. Nucl. Chem. Letters 1972, 1073.

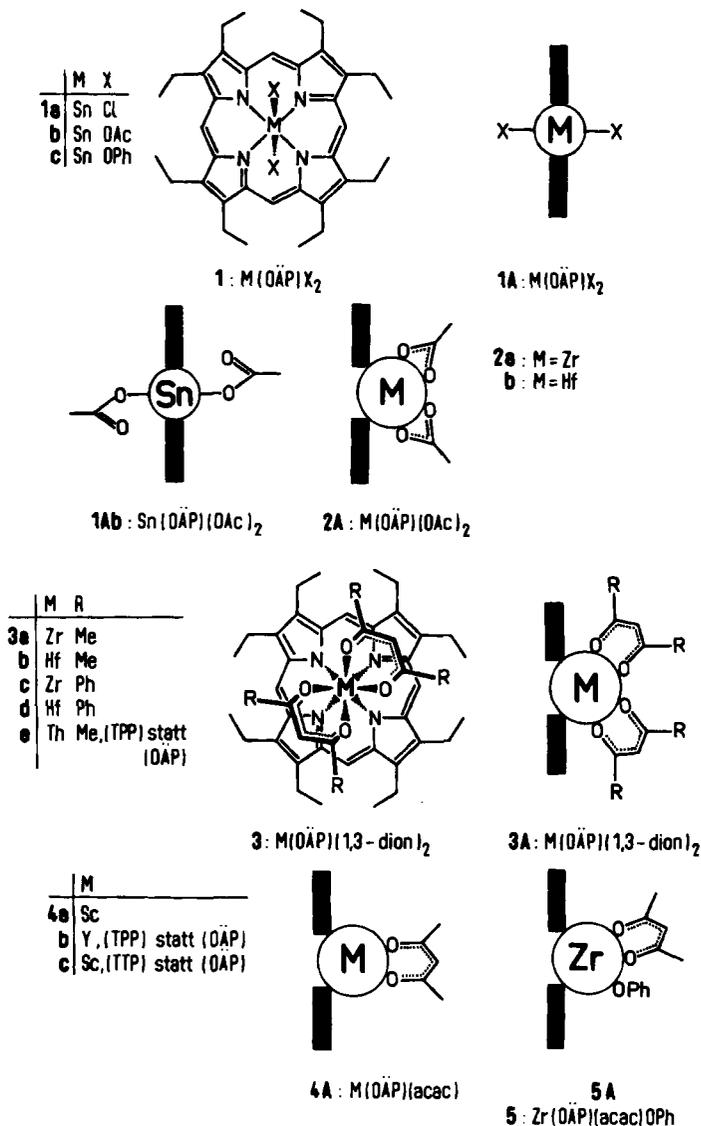
⁵⁾ K. Rohbock, Dissertat., Techn. Hochschule Aachen 1972.

⁶⁾ J. van Kaam, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Aachen 1972.

⁷⁾ H. Habets, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Aachen 1974.

⁸⁾ S. Ahrland, J. Chatt und N. R. Davies, Quart. Rev. 12, 265 (1958).

⁹⁾ J. W. Buchler, L. Puppe, K. Rohbock und H. H. Schneehage, Chem. Ber. 106, 2710 (1973).



strukturanalyse bewiesene¹⁰⁾ verzerrt-oktaedrische Konfiguration 1A, die in 1Ab¹¹⁾ für das entsprechende Diacetat $[1b; Sn(O\ddot{A}P)(OAc)_2]$ ¹²⁾ noch einmal skizziert ist. In 1b

¹⁰⁾ D. L. Cullen und E. F. Meyer jr., Acta Crystallogr., Sect. B 29, 2507 (1973).

¹¹⁾ Die zur Verdeutlichung der Konfigurationen der Komplexe 1–5 ersonnenen Graphen 1A–5A zeigen den senkrecht zur Papierebene stehenden Porphyrin-Liganden als fett gedruckten Balken in Projektion. Für die Komplexe 2, 4 und 5 sind keine eigenen Formelbilder, sondern nur die Graphen 2A, 4A und 5A wiedergegeben. 2A, 3A und 5A geben übrigens nicht die Struktur von 2, 3 und 5 wieder! Vgl. hierzu 3 und 3A.

¹²⁾ H. Parnemann, Dissertat., Techn. Hochschule Braunschweig 1964; H. H. Inhoffen, H. Parnemann und R. G. Foster, Illinois Inst. Techn. NMR Newsletters 65, 45 (1964).

sind die Acetatreste einzähnig in *trans*-Stellung gebunden. Dagegen fungieren diese in den analogen Diacetaten des Zirkoniums und Hafniums [**2a,b**; $\text{Zr}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{OAc})_2$ und $\text{Hf}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{OAc})_2$] als zweizähnige Liganden und geben den Zentralmetallen M die Koordinationszahl 8.

Die somit vorliegende Konfiguration **2A** mit *cis*-ständigen Acetat-Liganden wurde zunächst aus einem Vergleich der IR-Spektren von **1a** mit **2a**³⁾ und **2b**⁴⁾ sowie aus einer Gegenüberstellung der Ionenradien von Sn^{IV} , Zr^{IV} und Hf^{IV} bei den gegebenen Koordinationszahlen⁴⁾ erschlossen und kürzlich durch eine Kristallstrukturanalyse unserer Präparate bestätigt¹³⁾. Hier werden die den Acetaten **2** entsprechenden 1,3-Diketonate $\text{M}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(1,3\text{-dion})_2$ (**3**) beschrieben.

Darstellung der Porphinatometall-1,3-diketonate

Die erwähnten Sc-, Zr- und Hf-Porphine wurden sämtlich nach Gl. (1) aus den entsprechenden Metallacetylacetonaten $\text{M}(\text{acac})_{n+2}$ ($n = 1,2$) bereitet. Nur für $\text{M} = \text{Sc}$ ($n = 1$) war das nach dieser Gleichung erwartete $\text{Sc}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{acac})$ (**4a**) mit der noch



hypothetischen Konfiguration **4A** isoliert worden³⁾. Da für $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ($n = 2$) in der Phenolschmelze bei etwa 200°C gearbeitet wurde, war offenbar das Acetylaceton weitgehend durch Phenol verdrängt worden, so daß die nach Gl. (1) erwarteten Produkte $\text{Zr}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{acac})_2$ (**3a**) und $\text{Hf}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{acac})_2$ (**3b**) nicht aufgefunden wurden. Die nach der Chromatographie anfallenden Rohprodukte mit unbekanntem Axial-Liganden X wurden daher in Pyridin nach Gl. (2) in die Diacetate **2a,b** übergeführt.

Bei schonender Aufarbeitung konnte allerdings nur für $\text{M} = \text{Zr}$ direkt aus der Phenolschmelze ein gemischtes Acetat-Phenoxid $\text{Zr}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{acac})\text{OPh}$ (**5**) isoliert werden⁵⁾. Diese Beobachtung ermunterte uns dann, gemäß Gl. (3) 1,3-Diketonat-Liganden nachträglich in die Rohprodukte $\text{M}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{X}_2$, die Diacetate $\text{M}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{OAc})_2$ oder $\text{Zr}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{acac})\text{OPh}$ in Abwandlung oder Umkehrung von Gl. (2) einzuführen. Dies gelang in sehr guten Ausbeuten durch Erhitzen einer Lösung von $\text{M}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{X}_2$ und überschüssigem $\text{H}(1,3\text{-dion})$ in Pyridin und anschließender Zugabe von heißem Wasser bis zur beginnenden Kristallisation. Die Bis(acetylacetonate) $\text{Zr}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{acac})_2$ (**3a**)⁶⁾ und $\text{Hf}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{acac})_2$ (**3b**)⁷⁾ sowie die Bis(dibenzoylmethanate) $\text{Zr}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{dbm})_2$ (**3c**)⁶⁾ und $\text{Hf}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{dbm})_2$ (**3d**)⁷⁾ fielen so in guten Ausbeuten als dunkelrotviolette Kristalle an. Sie sind in organischen Lösungsmitteln gut und unzersetzt löslich. In Chloroform sind **3a,b** monomer.

Die Verbindungen sind aus folgenden Gründen interessant: *Horrocks*^{14,15)} hat inzwischen mit der von uns ausgebauten, von ihm weiter modifizierten Acetylacetonat-

¹³⁾ N. Kim, J. L. Hoard, J. W. Buchler und K. Rohbock, Manuskript in Vorbereitung.

¹⁴⁾ W. DeW. Horrocks jr., C.-P. Wong und R. Venteicher, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 7149 (1974).

¹⁵⁾ W. DeW. Horrocks jr., persönliche Mitteilung; C.-P. Wong und W. DeW. Horrocks jr., Tetrahedron Lett. **1975**, 2637.

methode Tetraphenylporphinkomplexe des Yttriums, Lanthans und der Seltenerdmetalle, z. B. Y(TPP)(acac) (**4b**), mit axialen Acetylacetonatliganden hergestellt, die möglicherweise die gleiche Konfiguration **4A** wie Sc(OÄP)(acac) (**4a**) haben; weiterhin hat er ein Bis-(acetylacetonato)thoriumporphyrin Th(TPP)(acac)₂ (**3e**) erhalten¹⁵⁾, das unseren schon älteren Zirkonium- und Hafniumporphyrinen **3a, b** entspricht. Die spektroskopischen Befunde aller dieser Verbindungen werden im folgenden verglichen.

Konstitution der (1,3-Diketonato)metallporphine **3** und **5**

Die Konstitutionen M(OÄP)(1,3-dion)₂ (**3**) und Zr(OÄP)(acac)OPh (**5**) stehen mit den Massenspektren (Tab. 1), den Elektronenanregungsspektren (Tab. 2) und den Elementaranalysen in Einklang.

Tab. 1. Massenspektrometrische Daten der (1,3-Diketonato)metallporphine **3a–d** und **5** (Massenzahlen für das häufigste enthaltene Metallisotop; in Klammern: relative Intensität in %; Verdampfungstemperatur 200–240°C; Direkteinlaß; Varian MAT CH5-B)

| 1. Acetylacetonat-Komplexe | | | |
|--|----------------------------------|-----------------------------------|--|
| Ion | Massenzahl (rel. Int.) | | |
| | 3a (M = ⁹⁰ Zr) | 3b (M = ¹⁸⁰ Hf) | |
| M(OÄP)(acac) ₂ [⊕] | 820 (5) ^{a)} | 910 (0) | |
| M(OÄP)(acac)OAc [⊕] | 780 (5) | 870 (4) | |
| M(OÄP)(acac) [⊕] | 721 (100) ^{a)} | 811 (100) ^{a)} | |
| M(OÄP)(OAc) [⊕] | 681 (21) | 771 (36) | |
| M(OÄP)(OH) [⊕] | 639 (5) | 729 (16) | |
| M(OÄP) [⊕] | 622 (≈ 0) | 712 (≈ 0) | |

| 2. Dibenzoylmethanat-Komplexe | | | |
|--|----------------------------------|-----------------------------------|--|
| Ion | Massenzahl (rel. Int.) | | |
| | 3c (M = ⁹⁰ Zr) | 3d (M = ¹⁸⁰ Hf) | |
| M(OÄP)(dbm) ₂ [⊕] | 1068 (8) | 1158 (7) ^{b)} | |
| M(OÄP)(dbm)(CO ₂ Ph) [⊕] | 966 (3) | 1056 (0) | |
| M(OÄP)(dbm) [⊕] | 845 (100) ^{a)} | 935 (100) | |
| M(OÄP)(CO ₂ Ph) [⊕] | 743 (10) | 833 (16) | |
| M(OÄP) [⊕] | 622 (0) | 712 (0) | |
| (dbm) [⊕] | 223 (> 100) | 223 (60) | |
| PhCO [⊕] | 105 (> 100) | 105 (> 100) | |

| 3. Zr(OÄP)(acac)OPh 5 | | | |
|-------------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|
| Ion | Massenzahl (rel. Int.) | Ion | Massenzahl (rel. Int.) |
| Zr(OÄP)(acac)OPh [⊕] | 814 (8) | Zr(OÄP)(OH) [⊕] | 639 (4) |
| Zr(OÄP)(acac) [⊕] | 721 (100) ^{a)} | PhOH [⊕] | 94 (3) |
| Zr(OÄP)OPh [⊕] | 715 (2) | | |

^{a)} Zu diesen Peaks wurde auch das doppelt geladene Ion beobachtet.

^{b)} Nur als doppelt geladenes Ion bei halber Massenzahl beobachtet.

Tab. 2. Elektronenanregungsspektren (CH_2Cl_2 ; Unicam SP 800 B) und charakteristische IR-Banden (KBr, Perkin-Elmer 621) der (1,3-Diketonato)metallporphine **3a–d** und **5**

| Komplex | λ_{max} [nm]; in Klammern: lg ϵ | $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] 1,3-dion |
|---|---|---|
| Zr(O $\ddot{\text{A}}\text{P}$)(acac) ₂ (3a) | 570(4.38), 534(4.09), 401(5.46) | 1600(sch), 1580(st), 1515(m) |
| Hf(O $\ddot{\text{A}}\text{P}$)(acac) ₂ (3b) | 569(4.33), 532(4.04), 400(5.47) | 1605(sch), 1585(st), 1520(st) |
| Zr(O $\ddot{\text{A}}\text{P}$)(dbm) ₂ (3c) | 572(4.41), 534(4.03), 401(5.45) | 1600(m), 1585(st), 1535(st), 1510(st) |
| Hf(O $\ddot{\text{A}}\text{P}$)(dbm) ₂ (3d) | 571(4.42), 534(4.15), 401(5.43) | 1600(m), 1590(st), 1540(st), 1510(st) |
| Zr(O $\ddot{\text{A}}\text{P}$)(acac)OPh (5) | 571(4.48), 534(4.13), 405(5.40) | 1585(st), 1573(st), 1510(m); 1280(st) ^{a)} |

^{a)} $\nu(\text{C}-\text{O})$ des Phenoxid-Liganden⁹⁾.

Das Molekül-Ion trat in den Massenspektren jeweils nur mit geringer Intensität auf, bei Hf(O $\ddot{\text{A}}\text{P}$)(acac)₂ fehlte es ganz, bei Hf(O $\ddot{\text{A}}\text{P}$)(dbm)₂ wurde es nur als doppelt geladenes Ion beobachtet. Stets lieferte das Fragment-Ion $[\text{M}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(1,3\text{-dion})]^\oplus$ die höchste Ionenstrom-Intensität bei den porphyrinhaltigen Ionen; nur der Dibenzoylmethanat-Ligand kann die positive Ladung soweit übernehmen, daß unter Verlust eines $\text{M}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{dbm})$ -Radikals noch das Ion $(\text{dbm})^\oplus$ und dessen Tochter-Ion PhCO^\oplus mit bedeutender Intensität in den Spektren der Dibenzoylmethanate **3c** und **d** erscheinen. Die Acetat oder Benzooat enthaltenden Ionen lassen sich durch den früher³⁾ bereits beobachteten Abbau eines 1,3-Diketonat-Liganden zum entsprechenden Carboxylat-Liganden deuten. Auffällig ist die geringe Intensität der sonst^{3,9)} ausgeprägt häufigen Ionen $\text{M}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})^\oplus$. Offensichtlich halten die Fragmente Zr(O $\ddot{\text{A}}\text{P}$)[⊕] oder Hf(O $\ddot{\text{A}}\text{P}$)[⊕] die Sauerstoffatome der Liganden sehr fest. In den acetylacetonhaltigen Verbindungen entstehen durch Abbau des Liganden noch die Ionen Zr(O $\ddot{\text{A}}\text{P}$)OH[⊕] und Hf(O $\ddot{\text{A}}\text{P}$)OH[⊕]. Der Phenoxid-Ligand in **5** wird bevorzugt abgespalten, das Ion Zr(O $\ddot{\text{A}}\text{P}$)OPh[⊕] erscheint nur mit geringer Intensität. Insgesamt stehen alle Ionen mit den gegebenen Konstitutionen in Einklang.

Die Elektronenspektren (Tab. 2) zeigen, daß Metallporphyrine normalen Spektrentyps vorliegen; wie bei allen Zentralmetall-Ionen mit abgeschlossenen d- und leeren p-Schalen sind keine erheblichen Axial-Ligand-Einflüsse zu beobachten. Die Spektren entsprechen denen der andernorts behandelten Acetate **2a, b**¹⁶⁾.

Konfiguration der (1,3-Diketonato)metallporphine **3** und **5** sowie verwandter Verbindungen

Die *cis*-Konfiguration der (1,3-Diketonato)metallporphine **3a–d** ist in **3** skizziert und in **3A** als Projektion verdeutlicht. Sie wird durch die IR-Spektren (s. Tab. 2) und die ¹H-NMR-Spektren (s. Tab. 3) bewiesen.

Die IR-Spektren des Octaäthylporphin-Gerüsts zeigen oberhalb 1500 cm^{-1} nur schwache IR-Absorption¹⁷⁾. Alle (1,3-Diketonato)metallporphine enthielten zwischen 1500 und 1600 cm^{-1} mindestens zwei neue Banden. Nach *Junge* und *Musso*¹⁸⁾ erscheinen in Metallacetylacetonaten mit zweizählig gebundenem Liganden, z. B. Cu(acac)₂ oder

¹⁶⁾ *J. W. Buchler* in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Herausgeber *K. M. Smith*), 2. Aufl., Kap. 5, Elsevier, Amsterdam 1975; *M. Gouterman, L. K. Hanson, G.-E. Khalil, J. W. Buchler, K. Rohbock* und *D. Dolphin*, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 3142 (1975).

¹⁷⁾ *H. Bürger, K. Burczyk, J. W. Buchler, F. Höfler* und *B. Schrader*, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **6**, 171 (1970).

¹⁸⁾ *H. Junge* und *H. Musso*, *Spectrochim. Acta* **24**, 1233 (1968).

Al(acac)₃, zwischen 1500 und 1600 cm⁻¹ mindestens zwei Banden, nämlich ν_s(CO) um 1585 cm⁻¹ und ν_{as}(C=C=C) mit Beitrag von δ(C=C-H) um 1530 cm⁻¹. **3a-d** sowie **5** liefern die starken Banden der zweizählig gebundenen 1,3-Diketonat-Systeme entsprechend zwischen 1580 und 1590 bzw. zwischen 1510 und 1520 cm⁻¹. Eine zusätzliche schwache Absorption um 1600 cm⁻¹ in **3a-d** könnte auf die im Vergleich zu Al(acac)₃ niedrigere Symmetrie zurückzuführen sein. In diesem Bereich sollten außerdem die Phenylgruppen in **3c,d** und **5** eine zusätzliche Schwingung hervorrufen; dies ist auch tatsächlich der Fall. Dadurch werden allerdings die Zuordnungen unsicher.

Sehr auffällig ist eine starke Bande bei 1280 cm⁻¹ in Zr(OÄP)(acac)OPh, die auf Grund eines Vergleichs mit den übrigen Spektren dem Phenoxid-Liganden zuzuschreiben ist. Diese Bande hat größtenteils ν(C-O)-Charakter und wurde bereits in zahlreichen Phenoxometallporphyrinen aufgefunden⁹⁾. Liegt das Metall koplanar mit der Porphin-Ebene, wie z. B. in Sn(OÄP)(OPh)₂ (**1c**), so erscheint sie unterhalb von 1260 cm⁻¹. Ist das Metall aber aus der Porphin-Ebene herausgehoben, wie in In(OÄP)OPh⁹⁾, so erscheint sie deutlich oberhalb von 1260 cm⁻¹. Im Spektrum von **5** liegt sie bei 1280 cm⁻¹ und bestätigt damit das Herausragen des Zr^{IV}-Ions.

Die ¹H-NMR-Spektren (Tab. 3) lassen sich ebenfalls im Sinne der angegebenen *cis*-Konfigurationen **3A** und **5A** interpretieren. Die Porphyrinprotonen-Signale erscheinen im üblichen Bereich. Allerdings sind die Äthylprotonen-Signale in den Dibenzoylmethanaten **3c,d** bei 20°C zu zwei breiten Signalen verwischt.

Zr(acac)₄ und verwandte Verbindungen sind in Lösung nicht konfigurationsstabil¹⁹⁾. Dies ist auch für **3a-d** und **5** naheliegend. In der Konfiguration **3A** hat der Porphin-Ligand die in den üblichen Komplexen der *trans*-Konfiguration **1A** vorhandene vierzählige Achse verloren. Die im Idealfall in **3A** noch gegebene C_{2v}-Symmetrie bedingt die Aufspaltung des für **1A** charakteristischen einzigen Satzes äquivalenter und enantiotoper Äthylgruppen in zwei derartige Sätze. Da bei **3a** und **5** bei 20°C (s. Tab. 3) nur ein normales, scharfes Äthylprotonen-Signal auftrat, ist in diesen Substanzen ein rascher Platzwechsel der Acetylacetonat-Liganden anzunehmen. Aufgrund der Linienverbreiterung in **3c** und **d** erschien der Versuch aussichtsreich, eine stabile Konfiguration der weniger beweglichen Dibenzoylmethanat-Liganden bei tieferer Temperatur zu erfassen.

Eine Abkühlung der CD₂Cl₂-Lösungen von Zr(OÄP)(dbm)₂ (**3c**) auf 0°C und von Hf(OÄP)(dbm)₂ (**3d**) auf -40°C bewirkte in der Tat eine deutliche Aufspaltung des Äthylprotonen-Signals in zwei Triplets und zwei Quadruplets (s. Tab. 3). Somit stellte sich in **3c,d** bei den genannten Temperaturen die erwartete C_{2v}-Konfiguration **3A** ein; sie ist bei **3d** offenbar labiler als bei **3c**.

Generell erscheinen die Hf-Derivate weniger stabil als die Zr-Komplexe. So konnte das Hf-Analogon von **5** überhaupt nicht isoliert werden. Hf(OÄP)(acac)₂ (**3b**) ist in Lösung unbeständig, so daß sein ¹H-NMR-Spektrum im Vergleich zu **3a** noch zusätzliche Signale zeigte. Möglicherweise führte hier spurenweise vorhandenes Wasser partiell zu einer Hydrolyse oder einer asymmetrischen Aufweitung der Koordinations-Sphäre des Hf^{IV}-Ions (s. auch Tab. 3).

Interessant ist die bei einer Variation der Konfiguration eintretende Änderung der für die Acetylacetonat-Methylgruppen registrierten Resonanzfrequenz. Von Sc(OÄP)(acac) (**4a**; δCH₃ = 0.04 ppm³⁾) und dem von uns ebenfalls gewonnenen Tetra-*p*-tolylporphin-Derivat Sc(TTP)(acac)

¹⁹⁾ E. M. Larsen, Zirconium and Hafnium Chemistry, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 13, 1 (1970).

(4c; $\delta\text{CH}_3 = 0.31$ ppm²⁰⁾) fallen die Werte zu $\text{Zr}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{acac})_2$ und $\text{Hf}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{acac})_2$ (**3a, b**; $\delta\text{CH}_3 \approx 1.00$ ppm) sowie $\text{Th}(\text{TPP})(\text{acac})_2$ (**3e**; $\delta\text{CH}_3 = 1.10$ ppm¹⁵⁾) hin ab. In **4a** und **c** (Konfiguration **4A**) ist der einzige vorhandene Acetylacetonat-Ligand senkrecht zur Ebene der vier N-Atome des Porphin-Liganden ausgerichtet, und seine Ebene enthält die vierzählige Achse des Porphin-Liganden. Seine Methylprotonen können daher in stärkerem Maße vom Abschirmeffekt des Porphin-Ringstromes²¹⁾ erfaßt werden als in **3a, b, e**; in diesen Verbindungen ragen die Methylprotonen infolge der in **3** dargestellten Neigung der Acetylacetonat-Liganden relativ zur vierzähligen Porphin-Achse weiter aus dem Abschirmkegel des Porphin-Liganden heraus.

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten (δ in ppm; int. TMS) der (1,3-Diketonato)metallporphine **3a–d** und **5**

| Komplex (Lösungsmittel, Temp.) | C ₂ H ₅ | | $\overset{\text{>}}{\text{C}}\text{H}$ OÄP 1,3-dion | | CH ₃ acac | C ₆ H ₅ m |
|--|-------------------------------|--------------|--|------|-------------------------|--|
| | t | q | | | | |
| Zr(OÄP)(acac) ₂ (3a) (CD ₂ Cl ₂ ^{a)} , 20°C) | 1.94 | 4.11 | 10.40 | 3.96 | 1.01 | – |
| Hf(OÄP)(acac) ₂ (3b) (CD ₂ Cl ₂ ^{a)} , 20°C) | 1.96 | 4.13 | 10.40 | 3.90 | 0.99 ^{d)} | – |
| Zr(OÄP)(dbm) ₂ (3c) (CD ₂ Cl ₂ ^{b)} , 0°C) | 1.63 1.87 | 3.85 4.15 | 10.03 | 5.50 | – | 7.12 7.50 |
| Hf(OÄP)(dbm) ₂ (3d) (CD ₂ Cl ₂ ^{a)} , –40°C) | 1.71 1.96 | 3.90 4.15 | 9.89 | 5.44 | – | 7.00 7.40 |
| Zr(OÄP)(acac)OPh (5) (CDCl ₃ ^{b)} , 20°C) | 1.87 | 4.09 | 10.31 | 3.84 | 0.49 | 3.52 A ^{e)} 5.97 B ^{e)} |

^{a)} 100 MHz (Jeol JNM-PS 100).

^{b)} 60 MHz (Jeol JNM-C60-HL).

^{c)} Multipletts A und B entsprechend der früheren Publikation⁹⁾ bezeichnet.

^{d)} Weitere Signale bei 0.73, 1.03 und 1.31 ppm (s; Me/acac), 1.96(t) und 4.22 ppm (q; Ät) sowie 10.58 ppm (s; Methin/OÄP). Die ersten drei Signale und das Signal bei 0.99 ppm zusammengekommen ergeben im Integral das richtige Protonenverhältnis zu allen Protonensignalen des OÄP-Systems. Da das aufgeführte OÄP-Methin-Signal in größerer Intensität als das hier genannte erscheint, kann die Vermehrung der Signale in **3b** relativ zu **3a** nicht im Sinne des Vorliegens einer bestimmten Konfiguration, sondern nur als Zersetzung von **3b** in Lösung gedeutet werden.

In **5** liegt die Methylresonanz bei $\delta = 0.49$ ppm. Hier ist offensichtlich der Abschirmeffekt wieder größer als in **3a**. Dafür könnte der geringere Raumbedarf des Phenoxid-Liganden oder die in Vergleich zu **3a** geringere Größe des Zr^{IV}-Ions bei der Koordinationszahl 7 verantwortlich sein, die ein tieferes Eintauchen des Acetylacetonat-Liganden in den Abschirmkegel ermöglichen; weiterhin wäre ein Ringstromeffekt der Phenylgruppe in Erwägung zu ziehen.

Y(TPP)(acac) (**4b**) zeigt seine Methylresonanz bei $\delta = 1.93$ ppm¹⁵⁾. Diesen auffallend großen Wert möchten wir mit der Annahme einer Aufweitung der Koordinations-Sphäre erklären. So kristallisiert Y(acac)₃ · H₂O mit der Koordinationszahl 7. In Y(TPP)(acac) · H₂O oder Y(TPP)(acac) · 2H₂O wären die effektive Vergrößerung des Y^{III}-Ions mit der erhöhten Koordinationszahl und die größere Neigung des Acetylacetonat-Liganden zur vierzähligen Porphin-Achse als Ursachen einer Verringerung des Ringstromeffekts gegenüber **4a** und **c** durchaus denkbar. Die zu niedrigen C-Analysenwerte von **4b**¹⁵⁾ deuten ebenfalls in diese Richtung.

Nicht nur im IR-, sondern auch im ¹H-NMR-Spektrum spricht der Phenoxid-Ligand auf Lageänderungen relativ zum Metallporphin-System an. Die 2,6-Protonen des Phenyl-

²⁰⁾ J. W. Buchler und H. Stoppa, unveröffentlichte Versuche.

²¹⁾ J. J. Katz und H. Scheer in Porphyrins and Metalloporphyrins¹⁶⁾, Kap. 10.

restes verursachen das sog. „Multipllett A“, die 3,4,5-Protonen das sog. „Multipllett B“ (s. Tab. 3). In oktaedrischen Phenoxiden erscheint A zwischen 1.33 und 1.45 ppm, B zwischen 5.40 und 5.49 ppm [z. B. $\text{Sn}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{OPh})_2$ (**1c**): A bei 1.45, B bei 5.40 ppm⁹⁾]. Weicht dagegen das Zentralmetall-Ion nennenswert von der koplanaren Lage mit dem Porphin-System ab, so erniedrigt sich am Phenoxid-Liganden der Porphin-Ringstromeffekt. In $\text{In}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})\text{OPh}$ findet sich demgemäß A bei 2.59, B bei 5.80 ppm⁹⁾. Der geringste Ringstromeffekt äußert sich schließlich in $\text{Zr}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{acac})\text{OPh}$ (**5**): A liegt bei 3.52, B bei 5.97 ppm (Tab. 3). Damit wird klar, daß in **5** der Phenoxid-Ligand am weitesten aus dem Abschirmkegel des Porphin-Systems herausragt. In der Tat liegt das Zr^{IV} -Ion in **2a** 100 pm oberhalb der Porphin-Fläche¹³⁾, während z. B. Fe^{III} oder V^{IV} nur etwa um 50 pm von ihr abweichen²²⁾.

Der hier getroffene Vergleich so ähnlicher Verbindungen wie $\text{Zr}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{OAc})_2$, $\text{Zr}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{acac})_2$ und $\text{Zr}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{acac})\text{OPh}$ einerseits sowie $\text{Zr}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{acac})_2$, $\text{Hf}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{acac})_2$ und $\text{Th}(\text{TPP})(\text{acac})_2$ andererseits vervollständigt das 1972 erstmals entworfene Bild⁴⁾ von Metallporphinen, in denen das Metall-Ion weit aus der Porphin-Scheibe herausragt, eine Koordinationszahl von 7 oder 8 hat und alle weiteren, noch zum Metallporphyrinsystem hinzutretenden Liganden in *cis*-Stellung trägt. **2A**¹³⁾ und **3A** sind als verzerrte Varianten der quadratisch-antiprismatischen Geometrie anzusehen, wie sie z. B. in Bis(phthalocyaninato)uran(IV) vorliegt²³⁾. Die Seltenerdmetall-Ionen verhalten sich im Porphin-System entsprechend¹⁴⁾. Die zunächst für Metallporphine ungewöhnlichen Koordinationstypen **2A**–**5A** scheinen daher für alle Acceptoren der Klasse a typisch zu sein, wenn diese große Ionenradien besitzen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung. Herrn Professor Dr. H. H. Inhoffen und Herrn Professor Dr. H. Pommer (BASF AG, Ludwigshafen) sind wir für das kostbare Octaäthylporphin sehr verbunden. Der Dynamit Nobel AG (Troisdorf) danken wir für Zirkoniumphenoxid. Herrn Professor Dr. W. DeW. Horrocks jr. danken wir für die Übermittlung von Resultaten vor der Publikation.

Experimenteller Teil

Mol.-Massen: Dampfdruckosmometer der Firma Knauer in absol. CHCl_3 . – Schmelzpunkte: Kofler-Block (unkorr.). – Die verwendeten Chemikalien (Phenol, Pyridin, Acetylaceton, Dibenzoylmethan, Zirkoniumacetylacetonat und Zirkoniumphenoxid) waren Handelspräparate jeweils bester Qualität der Firmen Merck, Schuchardt, Fluka und Dynamit-Nobel.

$\text{Hf}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{OAc})_2$ wurde nach Literaturmethoden^{4, 13)} bereitet. Octaäthylporphin [$\text{H}_2(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})$] stammte von der BASF. Zur Darstellung von **3a, c** kann man auch von $\text{Zr}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{OAc})_2$ ausgehen. Dieses läßt sich aus $\text{H}_2(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})$ durch Einwirkung von $\text{Zr}(\text{acac})_4$ ³⁾ oder besser von $\text{Zr}(\text{OPh})_4$ gewinnen. Bei der Verwendung des letzteren ist die Reaktion bereits nach 15 min Erhitzen auf 220°C vollständig; $\text{Zr}(\text{acac})_4$ erfordert längere Reaktionszeiten (s. u.). Jedoch läßt sich das erwartete Produkt, $\text{Zr}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{OPh})_2$, aus der Umsetzung mit $\text{Zr}(\text{OPh})_4$ nicht isolieren.

(Octaäthylporphinato)(2,4-pentandionato)phenoxizirkonium(IV) [$\text{Zr}(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})(\text{acac})\text{OPh}$, **5**]: 200 mg (0.37 mmol) $\text{H}_2(\text{O}\ddot{\text{A}}\text{P})$, 0.91 g (1.9 mmol) $\text{Zr}(\text{acac})_4$ und 1 g PhOH wurden unter Rühren in einem starkwandigen Reagensglas 20 min auf 200°C und nach Zufügen weiterer 0.3 g (0.6 mmol) $\text{Zr}(\text{acac})_4$ noch 30 min auf 220°C erhitzt, wobei der Hauptteil des Phenols entwich. Die erkaltete Schmelze wurde in CH_2Cl_2 über eine Säule (10 × 3 cm) aus Aluminiumoxid (Woelm: Akt-

²²⁾ J. L. Hourd in Porphyrins and Metalloporphyrins¹⁶⁾, Kap. 8.

²³⁾ A. Gieren und W. Hoppe, Chem. Commun. 1971, 413.

Stufe V) filtriert. Das i. Vak. eingedampfte Filtrat befreite man i. Hochvak. bei 140°C vom restlichen Phenol. Die Kristallisation des Rückstandes aus Benzol lieferte 250 mg rotviolette Prismen vom Schmp. 232°C.

$ZrC_{47}H_{56}N_4O_3$ (816.2) Ber. C 69.16 H 6.92 N 6.86 Zr 11.18
Gef. C 69.04 H 6.89 N 6.74 Zr 10.87

(*Octaäthylporphinato*)bis(2,4-pentandionato)zirkonium(IV) [$Zr(O\ddot{A}P)(acac)_2$, **3a**]: Zu einer Lösung von 96 mg (0.12 mmol) **5** und 300 mg H(acac) in 4 ml siedendem Pyridin wurde heißes Wasser getropft, bis sich die gebildeten Kristalle beim Umschwenken nicht mehr lösten. Nach dem Abkühlen wurden die rotvioletten Kristalle (81 mg; 84%) abgesaugt, mit wenig Pyridin und Petroläther (40–60°C) gewaschen und bei 60°C i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 175–180°C (Zers.).

$ZrC_{46}H_{58}N_4O_4$ (822.2) Ber. C 67.20 H 7.11 N 6.81 Zr 11.09
Gef. C 67.34 H 7.18 N 7.00 Zr 10.37 Mol.-Masse 695

(*Octaäthylporphinato*)bis(2,4-pentandionato)hafnium(IV) [$Hf(O\ddot{A}P)(acac)_2$, **3b**]: 94 mg (0.11 mmol) $Hf(O\ddot{A}P)(OAc)_2$ und 300 mg (1.5 mmol) H(acac) wurden wie vorstehend umgesetzt. Analoge Aufarbeitung lieferte 67 mg (67%) rotviolette Kristalle, die laut Elementaranalyse noch Pyridin enthielten. Sie wurden daher aus Benzol umkristallisiert und i. Hochvak. bei 60°C getrocknet. Schmp. 175–178°C (Zers.).

$HfC_{46}H_{58}N_4O_4$ (909.5) Ber. C 60.75 H 6.43 N 6.16 O 7.04 Hf 19.62
Gef. C 60.77 H 6.38 N 6.31 O 7.24 Hf 19.53 Mol.-Masse 1070

Bis(1,3-diphenyl-1,3-propandionato)(*octaäthylporphinato*)zirkonium(IV) [$Zr(O\ddot{A}P)(dbm)_2$, **3c**]: 94 mg (0.12 mmol) $Zr(O\ddot{A}P)(acac)OPh$ und 210 mg (0.94 mmol) H(dbm) wurden entsprechend der Darstellung von **3a** umgesetzt. Ausb. 95 mg (77%) rotviolette Kristalle vom Schmp. 248 bis 253°C (Zers.).

$ZrC_{66}H_{66}N_4O_4$ (1070.5) Ber. C 74.05 H 6.21 N 5.23 Zr 8.52
Gef. C 74.10 H 6.36 N 5.21 Zr 8.81

Bis(1,3-diphenyl-1,3-propandionato)(*octaäthylporphinato*)hafnium(IV) [$Hf(O\ddot{A}P)(dbm)_2$, **3d**]: Eine Lösung von 90 mg (0.11 mmol) $Hf(O\ddot{A}P)(OAc)_2$ und 100 mg (0.47 mmol) H(dbm) in 10 ml siedendem Pyridin wurde tropfenweise mit heißem Wasser versetzt und abkühlen gelassen. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt und mit Pyridin/Wasser (1 : 4) gewaschen. Trocknen i. Hochvak. bei 60°C ergab 97 mg (76%) rotviolette Kristalle vom Schmp. 240–245°C (Zers.).

$HfC_{66}H_{66}N_4O_4$ (1157.8) Ber. C 68.47 H 5.75 N 4.84 Hf 15.42
Gef. C 68.32 H 5.84 N 4.98 Hf 13.24

[396/75]