

Preliminary communication

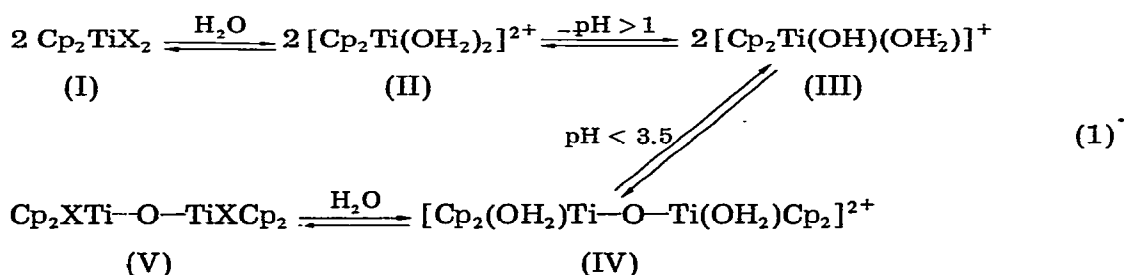
AQUO-KOMPLEXE DES TITANOCENS

KARL DÖPPERT

Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Centro de Química, Laboratorio de Polímeros, Aptdo. 1827, Caracas 101 (Venezuela)

(Eingegangen den 21. Juni 1979)

IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen, acidimetrische Messungen sowie präparative Arbeiten ergaben, dass in wässrigen Lösungen der Titanocen-derivate I die Aquo-komplekationen II–IV in von pH und Konzentration abhängigen Gleichgewichten vorliegen (1):



X = Cl, Br, I, NO₃; Cp = η⁵-C₅H₅

Die ¹H und ¹³C-NMR-Spektren zeigen eine von II nach IV zunehmende Verschiebung der η⁵-Cyclopentadienyl-Resonanz nach hohem Feld (II: δ 6.92 bzw. 124.3 ppm, III: δ 6.62 bzw. 122.7 ppm, IV: δ 6.505 bzw. 120.6 ppm).

IR-spektroskopisch unterscheiden sich IV und V von I, II und III durch die für die Ti–O–Ti-Gruppe charakteristische Absorptionsbande bei 720–750 cm⁻¹ [1,2].

Von wässrigen Lösungen des Titanocendichlorids I ausgehend lassen sich im Anionenaustauscher, über die entsprechenden Silber- oder Alkalisalze oder, bei Säuren mit pK_s < 1 durch direkte Umsetzung mit der freien Säure, Aquokomplexsalze aller Säuren mit pK_s < 3.5 darstellen. Das Diaquo-Kation II existiert als starke Säure nur bei pH < 1. III und IV sind nur bei pH < 3.5 stabil, bei pH > 3.5 erfolgt über zwei Zwischenstufen noch unbekannter Struktur hinweg irreversibel Hydrolyse unter Bildung von Titandioxid [3]. III existiert nur in verdünnten Lösungen (c < 0.02M). In konzentrierten Lösungen erfolgt Kondensation unter Bildung von IV.

Im festen Zustand nimmt die Stabilität der Aquokomplexsalze wie zu erwarten mit zunehmender Koordinierungstendenz der Anionen ab. Die Nitrate I,

II, IV und V können nebeneinander analysenrein dargestellt werden. Bei den Halogeniden nimmt die Stabilität der Komplexsalze IV vom Chlorid zum Iodid deutlich zu. II existiert im festen Zustand nur als äusserst labiles Iodid, das beim Trocknen in I übergeht. Vom Titanocendifluorid $(C_5H_5)_2TiF_2$ konnte dagegen keines der II–V analogen Fluoride nachgewiesen werden. Allerdings scheint, wie 1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, in Tetrafluorborsäure ein Fluoro-Aquo-Komplekkation $[(C_5H_5)_2Ti(OH_2)F]^+$ zu existieren (Dublett bei δ 6.74/6.77 ppm).

Diese Ergebnisse werden durch Arbeiten von Thewalt und Schleussner [4] unterstützt, die mittels Röntgen-Strukturanalyse die Existenz des Aquokomplexkations IV nachweisen konnten. Die von Wilkinson und Birmingham [3] aus wässrigen Lösungen des Titanocendibromids I isolierte Verbindung stellt folglich nicht, wie diese Autoren annahmen, das Hydrat des Hydroxy-Bromids $(C_5H_5)_2Ti(OH)Br \cdot H_2O$ und auch nicht, wie Samuel [1] vermutete, ein Hydrat des Bromderivates V dar, sondern das Bromid des Aquo-Komplekkations IV.

Literatur

- 1 E. Samuel, Bull. Soc. Chim. Fr., (1966) 3548.
- 2 S.A. Giddings, Inorg. Chem., 3 (1964) 684.
- 3 G. Wilkinson und J.M. Birmingham, J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 4281.
- 4 U. Thewalt und G. Schleussner, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 17 (1978) 531.