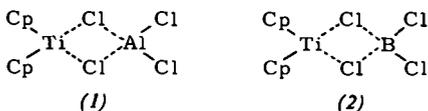


# ESR-Untersuchung eines neuen Titan-Bor-Komplexes<sup>[1]</sup>

Von G. Henrici-Olivé und S. Olivé<sup>[\*]</sup>

Der Titan(III)-Aluminium-Komplex (1)<sup>[2-4]</sup> wurde im Zusammenhang mit der Ziegler-Natta-Katalyse mehrfach untersucht; sein ESR-Signal ist in Abbildung 1 (links) dargestellt<sup>[2]</sup>. Die sechs äquivalenten Linien sind auf die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons des Ti<sup>III</sup> mit dem Kern des Aluminiums (Kernspin  $I = 5/2$ ) zurückzuführen. Man muß annehmen, daß in diesem Komplex die Ti(III)-Spezies als intramolekularer Elektronendonator gegenüber dem Acceptor AlCl<sub>3</sub> wirkt. Noch bessere Elektronenacceptorfähigkeiten haben i.a. die Bor-trihalogenide<sup>[5]</sup>. Dies veranlaßte uns, das Bor-Analoge des Komplexes (1) herzustellen.



Dicyclopentadienyl-propyl-titan-chlorid wurde dazu in Toluol in Gegenwart von überschüssigem BCl<sub>3</sub> mit Alkalimetall (Na, K) reduziert. Die Reaktionslösung zeigte nach ca. halbstündigem Rühren ein kräftiges ESR-Signal (siehe Abb. 1, rechts). Die vier äquivalenten Linien sind eindeutig einem Kern mit  $I = 3/2$  zuzuordnen. Da mit Na oder K völlig identische Spektren erhalten werden, kann die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons des Ti<sup>III</sup> mit dem Alkalimetall<sup>[1]</sup> hier als Ursache für das Quartett ausgeschlossen werden. Die Hyperfeinstruktur des Signals ist daher offensichtlich auf <sup>11</sup>B (natürliches Vorkommen 81%) zurückzuführen. Für <sup>10</sup>B (natürliches Vorkommen 19%,  $I = 3$ ) wären weitere sieben Linien zu erwarten. Da aber hier der Aufspaltungsparameter um das Verhältnis  $g(^{10}\text{B})/g(^{11}\text{B}) \approx 0,3$  kleiner ist, sind diese schwächeren Linien unter den vier Hauptlinien verborgen. Bei starker Vergrößerung des Signals können die <sup>47</sup>Ti- und <sup>49</sup>Ti-Satellitenlinien beobachtet werden. Auch diese sind in Quartetts aufgespalten (Abb. 2). Das Balkendiagramm für die beiden magnetischen Ti-Isotope ( $I = 5/2$  bzw.  $7/2$ ) (Abb. 2, unten) wurde unter Verwendung von  $a(^{47,49}\text{Ti}) = 10,8$  und  $a(^{11}\text{B}) = 5,9$  gauss konstruiert. Im gemessenen Spektrum sind die mittleren Linien durch die Linien des Hauptsignals über-

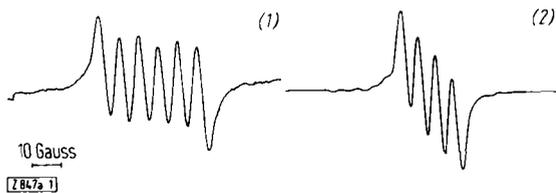


Abb. 1. ESR-Signal von Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>AlCl<sub>2</sub> (1) und Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>BCl<sub>2</sub> (2).

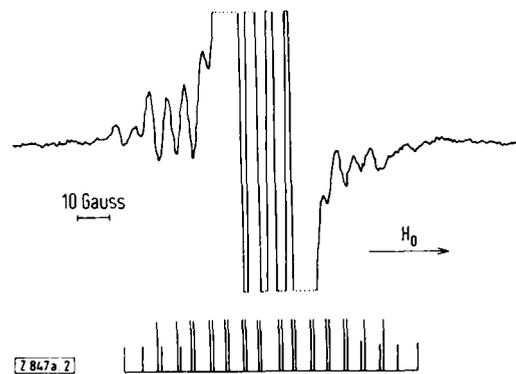


Abb. 2. <sup>47</sup>Ti- und <sup>49</sup>Ti-Satellitenlinien im ESR-Signal von Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>BCl<sub>2</sub> (2). Oben: gemessene Linien, unten: berechnetes Balkendiagramm.

deckt. Die Satellitenlinien auf der Seite des hohen Feldes sind wesentlich schlechter aufgelöst.

Aus der Signal-Intensität läßt sich abschätzen, daß alles eingesetzte Titan, oder zumindest der überwiegende Teil, in der signalgebenden Form vorlag.

Die spektroskopischen Konstanten des Komplexes (2) sind denen des Komplexes (1) sehr ähnlich (siehe Tabelle 1), was auf gleiche Struktur schließen läßt. Unter Verwendung der isotropen Kopplungskonstanten für das freie Atom<sup>[6]</sup> läßt sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons am Ort des Kernes B bzw. Al abschätzen (Spindichte  $\rho_M$ ). Die größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am B in (2) verglichen mit jener am Al in (1) bestätigt die größere Acceptorfähigkeit des BCl<sub>3</sub>, auch gegenüber dem Donator Cp<sub>2</sub>TiCl. In Übereinstimmung damit ist die Spindichte am Ti-Kern in Komplex (2) kleiner als in Komplex (1) (siehe Spalte 3 der Tabelle).

Tabelle 1. Vergleich der ESR-spektroskopischen Daten von Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>AlCl<sub>2</sub> (1) und Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>BCl<sub>2</sub> (2).

Verb.	g-Wert	$a(^{47,49}\text{Ti})$ (gauss)	$a(M)$ [a] (gauss)	Isotrope Kopplung (MHz) [b]	$\rho_M$ (%)
(1)	1,975	11,5	6,9	2746	0,70
(2)	1,975	10,8	5,9	2020	0,81

[a] a Hyperfeinaufspaltungsparameter; M - Metall: <sup>27</sup>Al in (1), <sup>11</sup>B in (2).

[b] Isotrope Kopplungskonstante für das freie Atom M [6].

Eingegangen am 22. Juli 1968 [Z. 847a]

[\*] Dr. G. Henrici-Olivé und Dr. S. Olivé  
Monsanto Research S.A.  
CH-8050 Zürich, Eggbühlstraße 36 (Schweiz)

[1] 3. Mitteilung über ESR-Untersuchungen an Übergangsmetallen. 2. Mitteilung: G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, *Angew. Chem.* 80, 398 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 386 (1968).

[2] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, *Angew. Chem.* 79, 764 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 790 (1967).

[3] H. J. M. Bartelink, H. Bos, J. Smid, C. H. Vrinssen u. E. H. Adema, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 81, 225 (1962), sowie dort zitierte Arbeiten.

[4] G. Natta, P. Corradini u. I. W. Bassi, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 755 (1958); G. Natta u. G. Mazzanti, *Tetrahedron* 8, 86 (1960).

[5] F. A. Cotton u. G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. u. Interscience, New York-London 1967.

[6] P. W. Atkins u. M. C. R. Symons: *The Structure of Inorganic Radicals*. Elsevier, Amsterdam 1967.

## ESR-Untersuchung über die Stabilität der Titan-Kohlenstoff-Bindung in löslichen Ziegler-Natta-Katalysatoren<sup>[1]</sup>

Von G. Henrici-Olivé und S. Olivé<sup>[\*]</sup>

Die Stabilität von Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindungen spielt häufig eine Rolle bei der homogenen Katalyse an diesen Metallen<sup>[2]</sup>. An den löslichen Ziegler-Natta-Katalysatoren vom Typ (1)<sup>[3-5]</sup> lassen sich die Stabilität der Ti-C-Bindung sowie deren Beeinflussung besonders gut untersuchen. Die magnetisch meßbare Reduktionsgeschwindigkeit (Ti<sup>IV</sup> → Ti<sup>III</sup>, durch Eliminierung von R<sup>[3,4]</sup>) ist hier ein Maß für die Stabilität der interessierenden Bindung.

Abbildung 1 zeigt die bei Reduktion von (1a)-(1d) auftretenden ESR-Signale. Die Hyperfeinstruktur (sechs unvollständig aufgelöste, äquivalente Linien, vgl. [3]) beruht auf der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons des Ti<sup>III</sup> mit dem Al-Kern. Die beiden unteren Signale unterscheiden sich von den beiden oberen durch größeren Abstand der Linien. Der Aufspaltungsparameter  $a_{Al}$  ist aber nach Messungen an