

Synthese, Kristallstruktur und schwingungsspektroskopische Untersuchung von $[\text{EMIm}]_2[\text{TiBr}_6]$

Einleitung

Homoleptische Halogenidotitanate gehören zu einer interessanten Gruppe von Verbindungen in der Koordinationschemie. Zugänglich sind sie durch die Addition von geeigneten Halogeniddonoren an Titanetrahalogeniden. In der Vergangenheit wurde als Halogendonator eine Vielzahl an organischen und anorganischen Komponenten eingesetzt [1]. Da in letzter Zeit auch Ionische Flüssigkeiten immer mehr Einzug in die Koordinationschemie finden und kürzlich die Synthese von Chloridotitanaten mit $[\text{EMIm}]$ als ionisches Flüssigkeitskation publiziert wurde, liegt der Schluss nahe, weitere Halogene einzusetzen [2]. Zusätzlicher Anreiz sind die bis dato limitierten Informationen bezüglich des kristallografischen Aufbaus von Hexabromidotitanaten [3].

Experimentelles

$[\text{EMIm}]_2[\text{TiCl}_6]$ wurde durch die Addition von $[\text{EMIm}]\text{Br}$ zu TiBr_4 in Acetonitril dargestellt (Gleichung 1). Nach wenigen Minuten konnte eine Farbänderung von farblos ins Rote beobachtet werden. Die Kristallisation erfolgte nach dem Aufkonzentrieren unter Vakuum bei -15°C .

(1)

Strukturbeschreibung

$[\text{EMIm}]_2[\text{TiBr}_6]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Aba2$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Zellparametern $a = 9.805(1)$, $b = 14.755(2)$, $c = 15.546(3)$ Å und $V = 2249.1(6)$ Å³ (Tab. 1).

$[\text{EMIm}]_2[\text{TiBr}_6]$ ist entlang der c -Achse aus parallelen Schichten von Hexabromidotitanatpolyedern und Ionischen Flüssigkeiten aufgebaut (Abb. 2). Titan ist oktaedrisch von sechs Bromid-Ionen umgeben mit Ti—Br Bindungslängen zwischen 2.489 und 2.533 Å. Die *cis*-Br—Ti—Br Winkel liegen mit einer maximalen Abweichung von 0.2° bei 90° und die *trans*-Br—Ti—Br zwischen 179.7 und 180.0° (Tab. 2). Diese Werte stimmen gut mit bereits publizierten Kristalldaten von Hexabromidotitanat(IV)-Komplexen überein [3].

Schwingungsspektroskopische Untersuchung

Entsprechend der Kristallstruktur von $[\text{EMIm}]_2[\text{TiBr}_6]$ darf als relevante Einheit in diesen Strukturen das $[\text{TiBr}_6]^{2-}$ -Ion mit O_h -Symmetrie angenommen werden. Die Punktgruppenanalyse für dieses Ion ergibt:

$$\Gamma_{\text{vib}}([\text{TiBr}_6]^{2-} / O_h) = A_{1g}(\text{RE}) + E_g(\text{RE}) + 2 F_{1u}(\text{IR}) + F_{2g}(\text{RE}) + F_{2u}(\text{i.a.}) [4]$$

RE = Raman, IR = Infrarot, i.a. = inaktive, $A_{1g} + E_g + F_{1u}$ Streckschwingungen, $F_{1u} + F_{2g}$ Beugeschwingungen

Auf Grund dessen lassen sich die starken Raman-aktiven Bande bei 191 cm^{-1} zu ν_1 / A_{1g} , die bei 137 cm^{-1} zu ν_2 / E_g und die Schwingung bei 108 cm^{-1} zu ν_5 / F_{2g} zuordnen (Abb. 3). Darüber hinaus stimmen die aufgenommenen Spektren gut mit den in der Literatur zu findenden überein (Tab. 3).

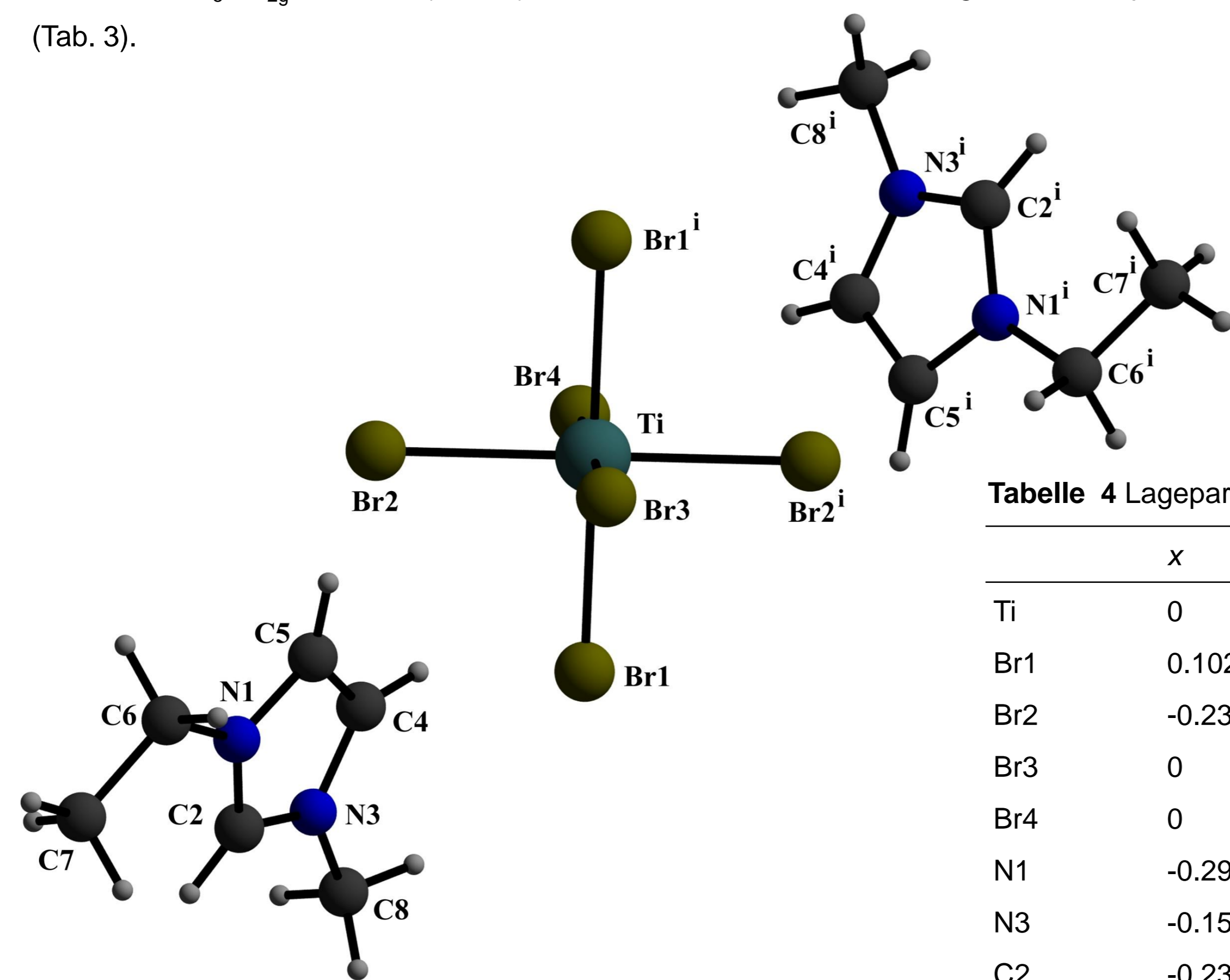


Abb. 1 Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{EMIm}]_2[\text{TiBr}_6]$.

Literatur

- [1] T. J. Kistenmacher, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 122-132.
- [2] J.-C. Leye, M. Gjikaj, A. Adam, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4837-4843.
- [3] J. Beck, U. Neisel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1620-1626.
- [4] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Thieme Stuttgart, New York, **1982**, p. 139 f.
- [5] B. J. Brisdon, G. A. Ozin, R. A. Walton, *J. Chem. Soc.* **1969**, 342-344.
- [6] R. J. H. Clark, L. Maresca, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1603-1606.
- [7] W. Bronsnyk, J. H. Clark, L. Maresca, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1395-1401.

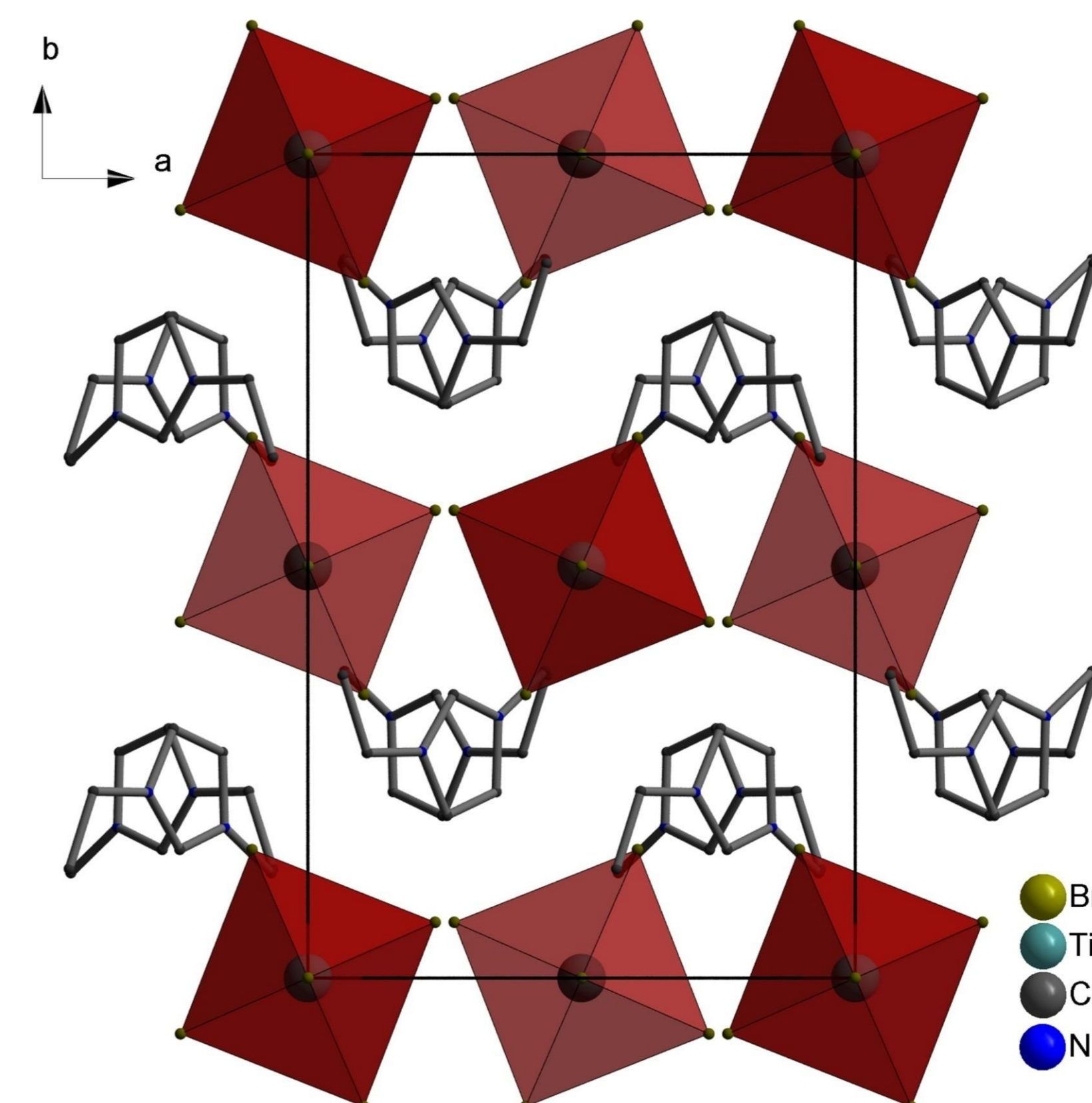


Abb. 2 Projektion der Kristallstruktur von $[\text{EMIm}]_2[\text{TiBr}_6]$ entlang der c -Achse.

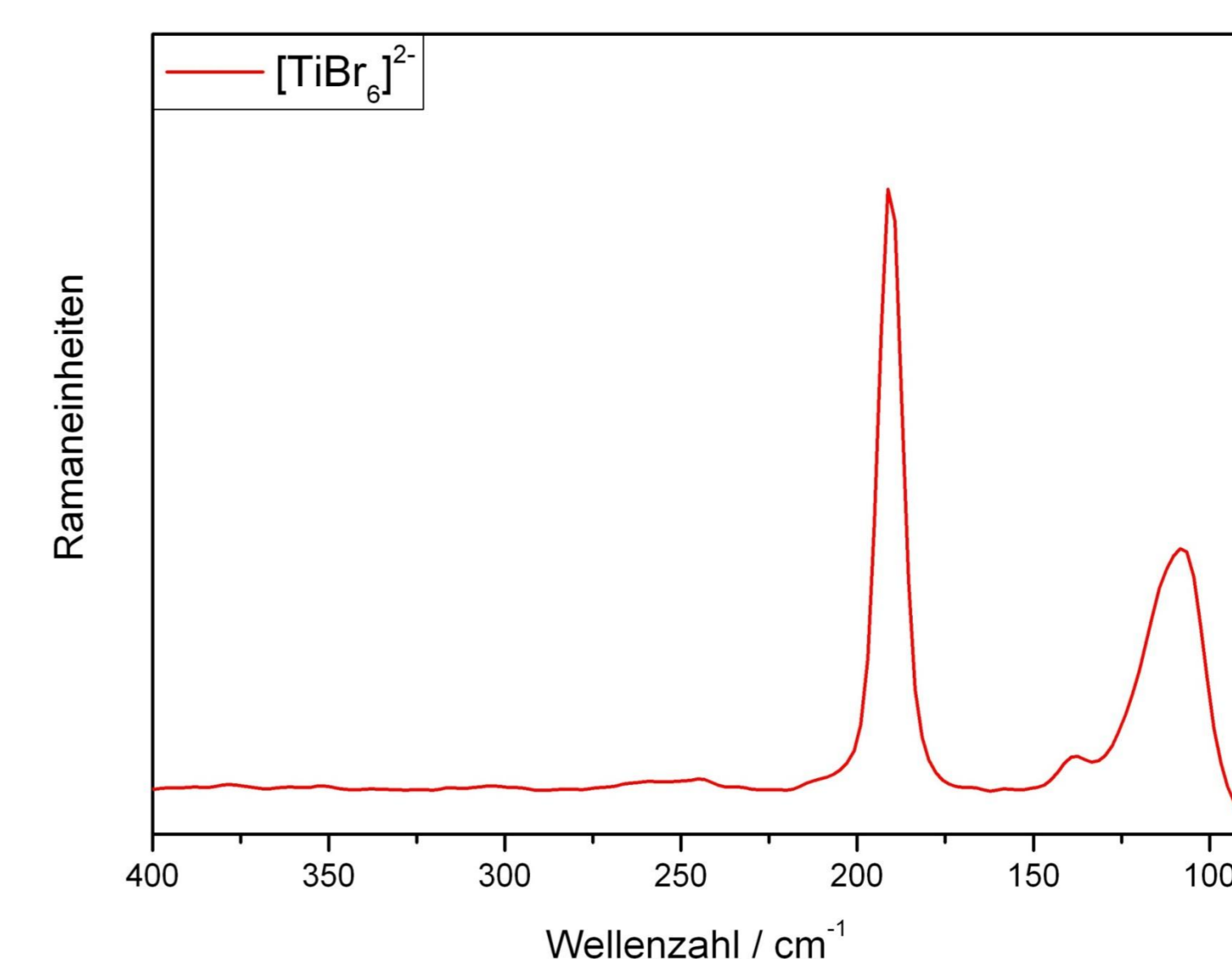


Abb. 3 FT-Raman-Spektrum ($\lambda_{\text{ext.}} = 1064\text{ nm}$) von $[\text{EMIm}]_2[\text{TiBr}_6]$.

Tabelle 3 Ramanfrequenzen (cm^{-1})

	TiBr_6^{2-}	$[\text{Et}_2\text{NH}_2]_2[\text{TiBr}_6]$	$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{TiBr}_6]$	
		[5]	[6]	[7]
ν_1	191vs	192s	192vs	190s
ν_2	137w	141w		138w, sh
ν_5	108m	110s	115vw	103m

v=very, s=strong, m=medium, w=weak, sh=shoulder

Tabelle 1 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung von den Verbindungen $[\text{EMIm}]_2[\text{TiBr}_6]$

	$[\text{EMIm}]_2[\text{TiBr}_6]$
Formel	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{TiBr}_6$
Molmasse / g mol^{-1}	749.70
Kristallfarbe	rot
Temperatur / K	223
Wellenlänge / Å	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Aba2$ (Nr. 41)
a / Å	9.805(1)
b / Å	14.755(2)
c / Å	15.546(3)
Volumen / Å ³	2249.1(6)
Z	4
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2.214
$F(000)$	1416
$\theta_{\text{min, max}} / ^\circ$	1.90, 25.02
Index Bereich	$-10 \leq h \leq 11$ $-17 \leq k \leq 16$ $-18 \leq l \leq 18$
Daten / Restraints / Parameter	1985 / 1 / 112
Goof on F^2	1.139
R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0562$ $wR2 = 0.1302$
R indices (alle Daten)	$R1 = 0.0722$ $wR2 = 0.1398$
Restelektronendichte / $\text{e} \text{ \AA}^{-3}$	2.048 / -0.841

Tabelle 4 Lageparameter und U_{eq} von $[\text{EMIm}]_2[\text{TiBr}_6]$

	x	y	z	U_{eq}
Ti	0	1	0.9209(5)	0.0347(5)
Br1	0.1021(1)	0.8441(1)	0.9212(3)	0.0465(3)
Br2	-0.2326(1)	0.9323(1)	0.9213(3)	0.0525(4)
Br3	0	1	1.0838(1)	0.0605(12)
Br4	0	1	0.7591(1)	0.0580(11)
N1	-0.2925(12)	0.7254(8)	1.2081(7)	0.040(2)
N3	-0.1524(14)	0.6832(9)	1.1063(8)	0.048(3)
C2	-0.2340(13)	0.6560(7)	1.1604(7)	0.024(2)
C4	-0.1550(19)	0.7739(13)	1.1054(13)	0.071(5)
C5	-0.2461(19)	0.8027(9)	1.1690(18)	0.065(4)
C6	-0.3919(16)	0.7266(11)	1.2788(9)	0.050(3)
C7	-0.4362(19)	0.6327(19)	1.2970(14)	0.067(8)
C8	-0.0670(19)	0.6277(16)	1.0497(14)	0.062(7)

Tabelle 2 Ausgewählte interatomare Abstände / Å und Winkel / ° für $[\text{EMIm}]_2[\text{TiBr}_6]$

Ti—Br1	2.509(1)	Ti—Br1 ⁱ	2.509(1)
Ti—Br2	2.489(1)	Ti—Br2 ⁱ	2.489(1)
Ti—Br3	2.533(8)	Ti—Br4	2.515(8)
Br2 ⁱ —Ti—Br2	179.7(4)	Br1 ⁱ —Ti—Br1	179.8(4)
Br2 ⁱ —Ti—Br1 ⁱ	89.9(1)	Br2 ⁱ —Ti—Br4	90.2(2)
Br2—Ti—Br1 ⁱ	90.1(1)	Br2—Ti—Br4	90.2(2)
Br2 ⁱ —Ti—Br1	90.2(1)	Br1 ⁱ —Ti—Br4	90.1(2)
Br2—Ti—Br1	89.9(1)	Br1—Ti—Cl4	90.1(2)
Br2 ⁱ —Ti—Br3	89.8(2)	Br1 ⁱ —Ti—Br3	89.9(2)
Br2—Ti—Br3	89.8(2)	Br1—Ti—Br3	89.9(2)
Br4—Ti—Br3	180.0(1)		

Symmetriecode: i) $-x, -y+2, z$