

Synthese und Kristallstruktur von $[\text{EMIm}]_2[\text{TiCl}_4\text{O}]$ und $[\text{EMIm}][\text{Ti}_2\text{Cl}_7\text{O}] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Einleitung

Tetrachloridooxidotitanate sind durch partielle Hydrolyse der entsprechenden Hexachloridotitanate zugänglich. Aufgrund des stark hygroskopischen Charakters war die vollständige strukturelle Aufklärung in der Vergangenheit erschwert [1]. Zusätzlich zu diesen gibt es eine Reihe weiterer sauerstoffhaltiger Chloridotitanate mit einer Vielzahl an zusätzlichen Liganden [2].

Experimentelles

Darstellen lassen sich beide Verbindungen durch stufenweise Oxidation einer Mischung aus Titantrichlorid (1 mmol; 0.15g) und $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ (3 mmol; 0.46 g) als ionische Flüssigkeit in Dichlormethan (20 mL) als Lösungsmittel. Höchstwahrscheinlich bildet sich zuerst das $[\text{EMIm}]_3[\text{TiCl}_6]$, welches anschließend mit Luftsauerstoff zu den beiden temporär stabilen Verbindungen oxidiert wird. Da beide Substanzen extrem empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind, konnten bisher nur Einkristallmessungen zur Charakterisierung durchgeführt werden.

Strukturbeschreibung

$[\text{EMIm}]_2[\text{TiCl}_4\text{O}]$ (I) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterparameter betragen $a = 8.579(4)$, $b = 9.877(6)$, $c = 12.082(7)$ Å, $\alpha = 78.62(5)$, $\beta = 85.38(4)$, $\gamma = 84.65(4)^\circ$ und $V = 997.4(9)$ Å³. $[\text{EMIm}][\text{Ti}_2\text{Cl}_7\text{O}] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (II) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle und den Gitterparametern $a = 18.618(2)$, $b = 11.640(1)$, $c = 19.597(9)$ Å und $V = 4247.1(9)$ Å³.

Die Struktur von (I) besteht aus diskreten $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen und $[\text{TiCl}_4\text{O}]^{2-}$ -Ionen mit C_{4v} -Symmetrie, die in Schichten alternierend angeordnet sind (Abb. 4). Diese Schichten sind durch Coulomb-Kräfte zwischen $[\text{EMIm}]^+$ -Kationen und $[\text{TiCl}_4\text{O}]^{2-}$ -Anionen mit einem Schichtabstand von 6.302 Å charakterisiert. Das Koordinationspolyeder um Titan entspricht einer verzerrten quadratischen Pyramide, wobei vier Chlorid-Ionen die Grundfläche bilden und das Sauerstoff-Atom als Spitze fungiert. Der Ti—O-Abstand beträgt 1.623 Å und die Ti—Cl-Bindungslängen liegen zwischen 2.367 und 2.402 Å. Die O—Ti—Cl-Winkel liegen zwischen 100.0 und 106.1°, die *cis*-Cl—Ti—Cl-Winkel zwischen 85.9 und 88.2° und die *trans*-Cl—Ti—Cl-Winkel bei 148.5 und 159.2° (Tab. 2).

Die Struktur des $[\text{Ti}_2\text{Cl}_7\text{O}]$ -Ions ist in Abb. 1 gezeigt. Zwei Ti-Atome sind über drei Cl-Atome (Cl5, Cl6, Cl7) mit ungleich langen Ti—Cl-Bindungslängen verbrückt und bilden mit den anderen Liganden ein flächenverknüpftes Doppeloktaeder (Tab. 1). Zwei dieser $[\text{Ti}_2\text{Cl}_7\text{O}]$ -Einheiten werden über ein O-Atom eckenverknüpft (Abb. 1). Auch in der annähernd linearen Ti1—O—Ti2-Gruppe sind die Bindungslängen mit 1.772 und 1.793 Å ungleich lang. *Trans*-ständig zu der kürzeren Ti—O-Bindung befindet sich die längere Ti—Cl-Bindung (Ti1—Cl5 2.552 Å und Ti2—Cl6 2.538 Å). Das Ion kann als 1-D-polymere Kette von $[\text{Ti}_2\text{Cl}_7\text{O}]$ -Einheiten angesehen werden (Abb. 3). Die Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung für beide Verbindungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

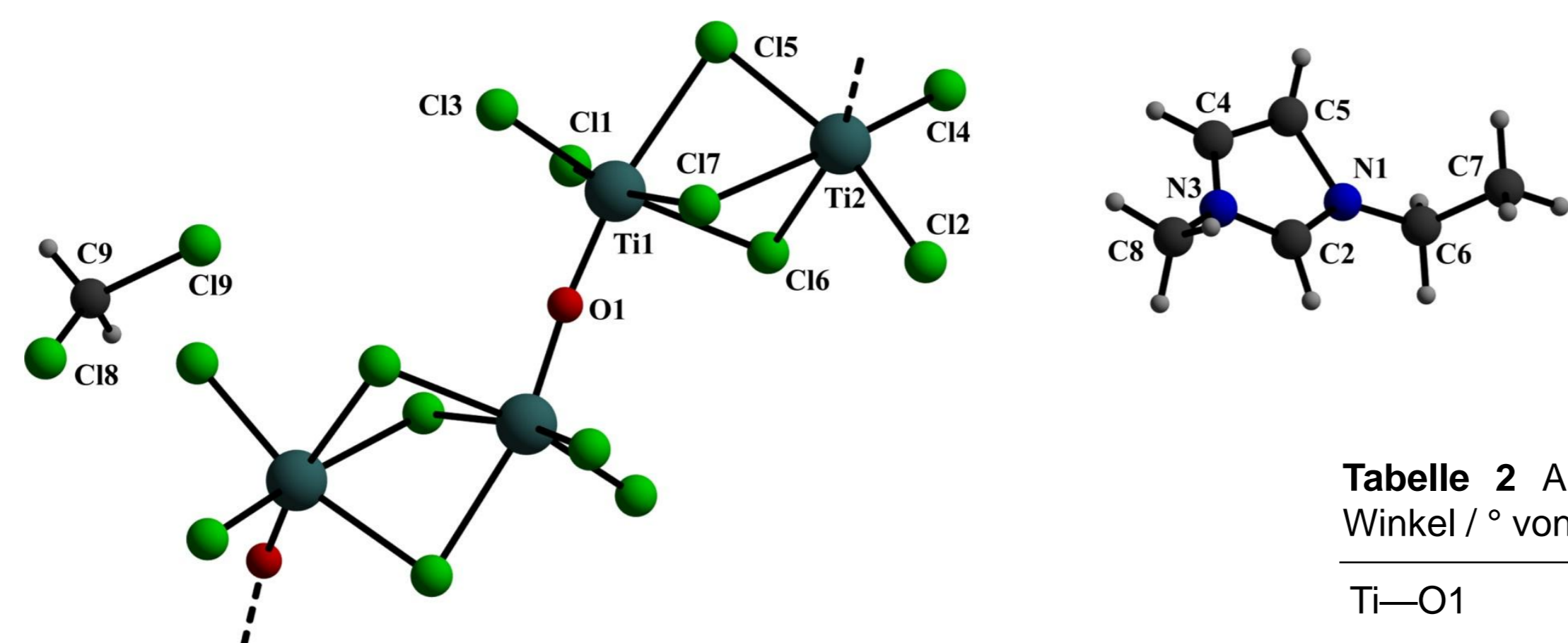


Abb. 1 Asymmetrische Einheit der Verbindungen $[\text{EMIm}][\text{Ti}_2\text{Cl}_7\text{O}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (II). Das Anion wurde zur Andeutung der polymeren Kette um eine Einheit ergänzt.

Tabelle 1 Ausgewählte interatomare Abstände / Å und Winkel / ° von (II).

Ti1—O1	1.772(13)	Ti2—O1	1.793(13)
Ti1—Cl1	2.223(6)	Ti2—Cl2	2.226(6)
Ti1—Cl3	2.257(6)	Ti2—Cl4	2.232(6)
Ti1—Cl6	2.458(6)	Ti2—Cl5	2.455(5)
Ti1—Cl7	2.493(6)	Ti2—Cl7	2.495(5)
Ti1—Cl5	2.552(5)	Ti2—Cl6	2.538(5)
O1—Ti1—Cl1	98.1(5)	O1—Ti2—Cl2	97.9(5)
O1—Ti1—Cl3	96.7(5)	O1—Ti2—Cl4	98.9(4)
O1—Ti1—Cl5	167.1(4)	O1—Ti2—Cl5	90.1(4)
O1—Ti1—Cl6	93.9(4)	O1—Ti2—Cl6	165.3(4)
O1—Ti1—Cl7	91.0(4)	O1—Ti2—Cl7	90.3(4)
Cl1—Ti1—Cl3	96.6(3)	Cl2—Ti2—Cl4	98.4(3)
Cl1—Ti1—Cl5	92.6(2)	Cl2—Ti2—Cl5	166.2(2)
Cl1—Ti1—Cl6	91.0(3)	Cl2—Ti2—Cl6	91.2(2)
Cl1—Ti1—Cl7	167.4(2)	Cl2—Ti2—Cl7	89.5(2)
Cl3—Ti1—Cl5	89.2(2)	Cl4—Ti2—Cl5	91.4(2)
Cl3—Ti1—Cl6	166.0(2)	Cl4—Ti2—Cl6	91.2(2)
Cl6—Ti1—Cl5	78.6(2)	Cl5—Ti2—Cl6	78.9(2)
Cl7—Ti1—Cl5	77.4(2)	Cl7—Ti2—Cl6	78.1(2)
Ti1—Cl7—Ti2	86.2(2)	Ti2—Cl5—Ti1	85.7(2)
Ti1—Cl6—Ti2	86.0(2)	Ti1—O1—Ti2'	174.0(8)

Symmetriecode: i) $-x+0.5, y+0.5, z$

Tabelle 2 Ausgewählte interatomare Abstände / Å und Winkel / ° von (I).

Ti—O1	1.623(3)	Ti—Cl4	2.402(3)
Ti—Cl2	2.393(3)	Ti—Cl5	2.367(3)
Ti—Cl3	2.400(3)		
O1—Ti—Cl2	106.1(2)	Cl5—Ti—Cl2	148.5(1)
O1—Ti—Cl3	100.0(3)	Cl5—Ti—Cl3	88.2(1)
O1—Ti—Cl4	100.7(3)	Cl5—Ti—Cl4	88.0(1)
O1—Ti—Cl5	105.4(2)	Cl2—Ti—Cl3	86.7(1)
Cl3—Ti—Cl4	159.2(1)	Cl2—Ti—Cl4	85.9(1)

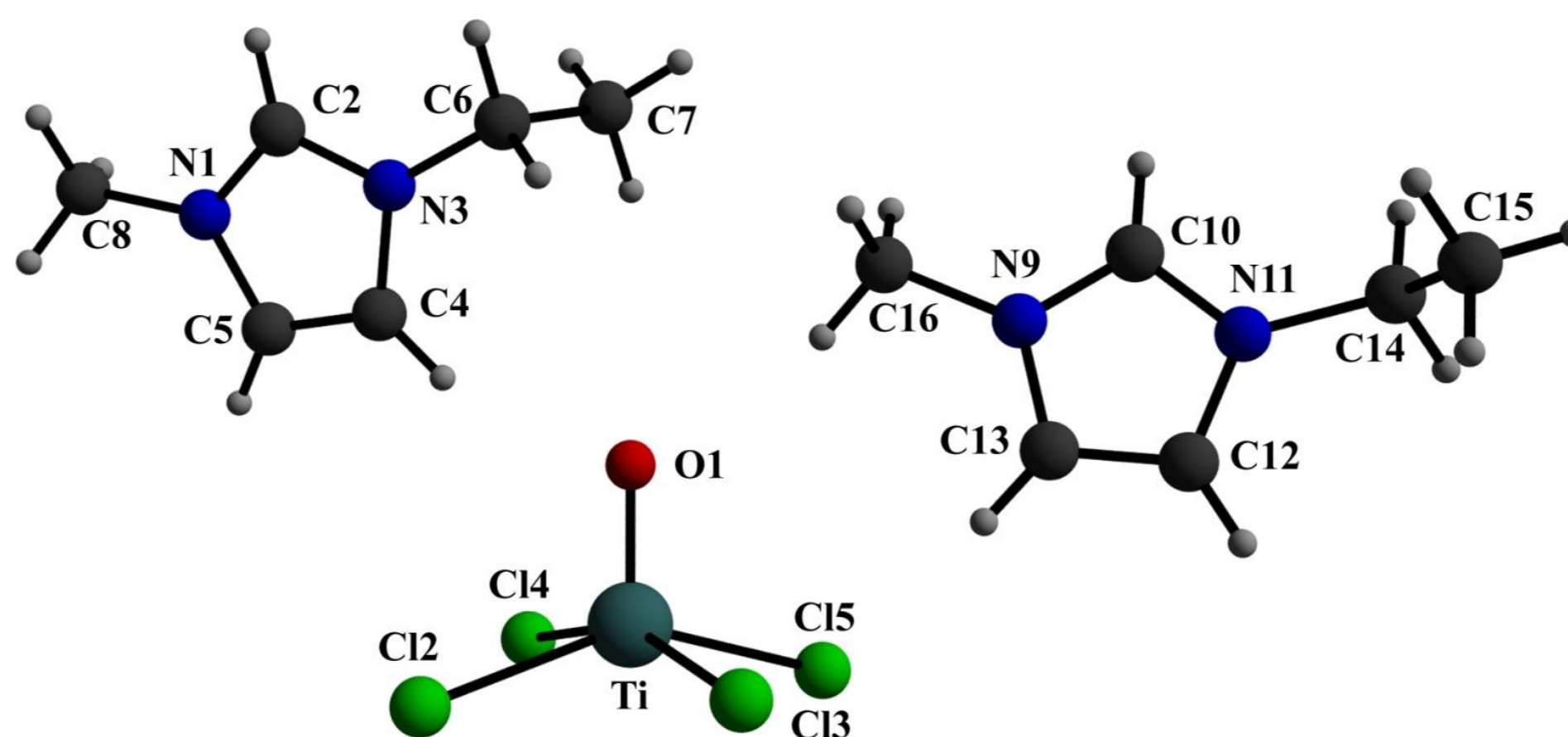


Abb. 2 Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{EMIm}]_2[\text{TiCl}_4\text{O}]$ (I).

Literatur

- [1] A. Feltz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 323, 35-43.
- [2] G. W. A. Fowles, D. F. Lewis, R. A. Walton, *J. Chem. Soc.* **1968**, 1468-1473.

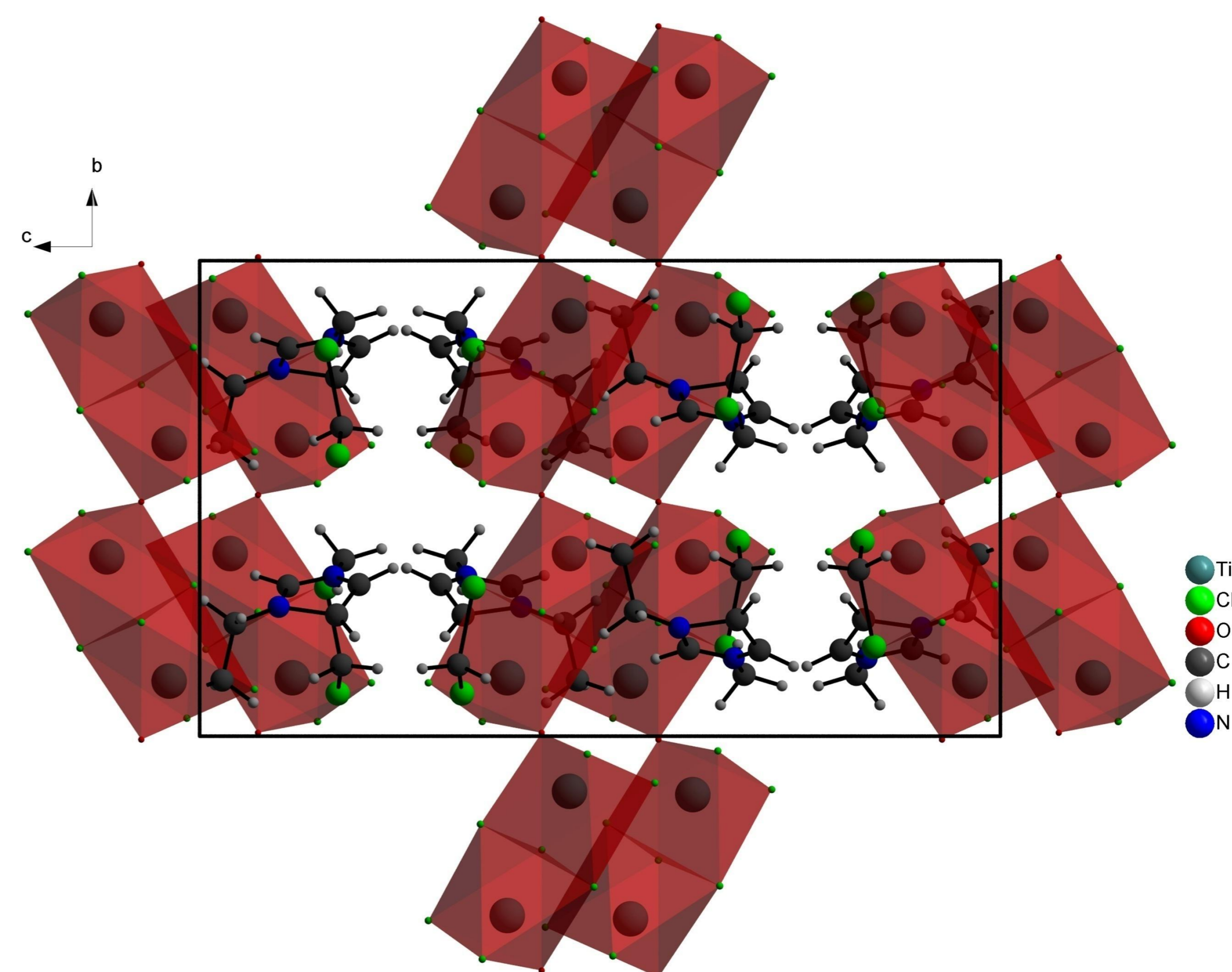


Abb. 3 Elementarzelle von $[\text{EMIm}][\text{Ti}_2\text{Cl}_7\text{O}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (II) entlang der a -Achse.

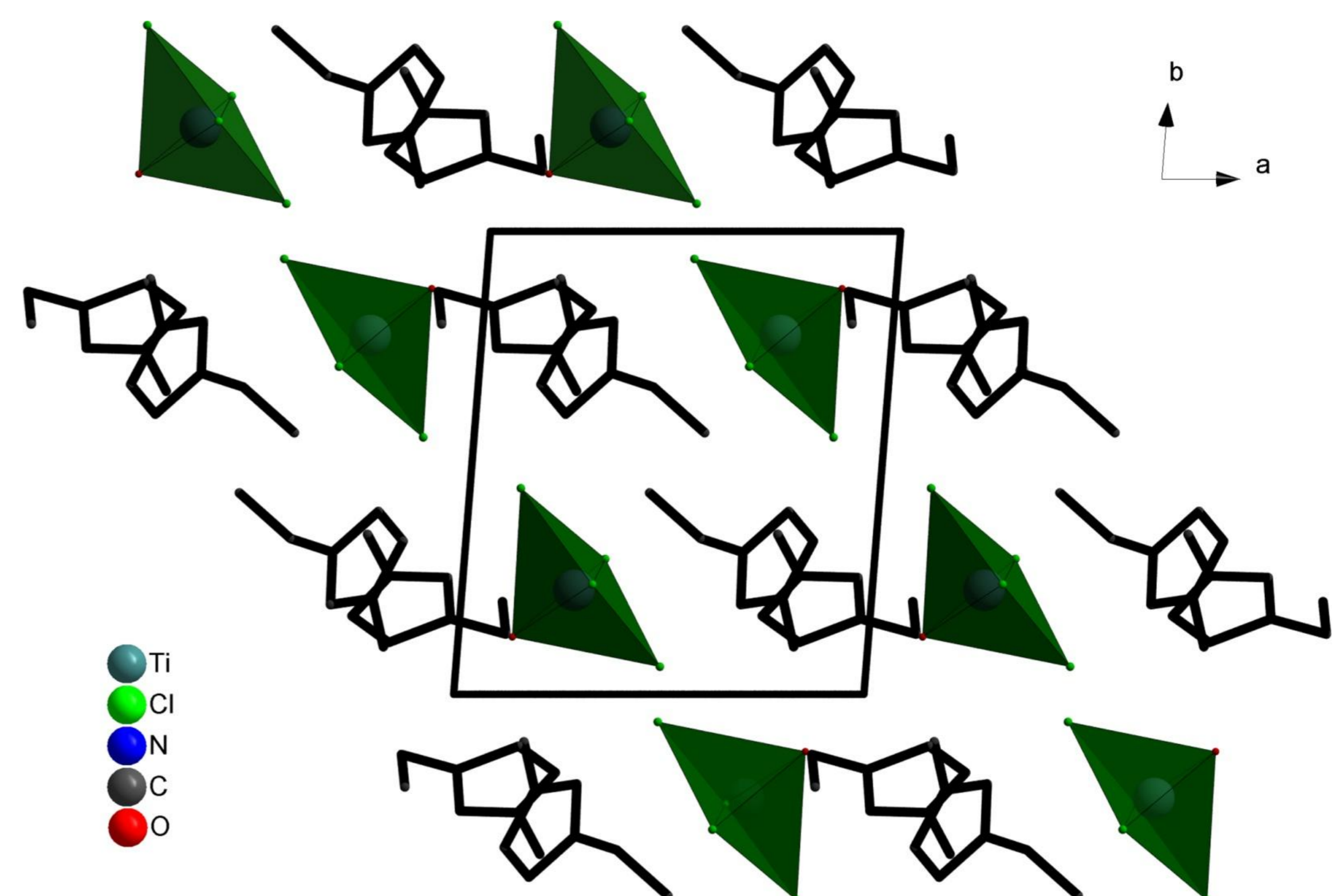


Abb. 4 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{EMIm}]_2[\text{TiCl}_4\text{O}]$ (I) entlang der c -Achse. Die Wasserstoffatome sind zwecks besserer Übersicht nicht dargestellt.

Tabelle 3 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung der Verbindungen $[\text{EMIm}]_2[\text{TiCl}_4\text{O}]$ (I) und $[\text{EMIm}][\text{Ti}_2\text{Cl}_7\text{O}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (II).

	I	II
Formel	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{OTiCl}_4$	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{OTi}_2\text{Cl}_9$
Molmasse / g mol ⁻¹	428.04	556.04
Kristallfarbe	gelb	gelb
Temperatur / K	223	223
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P-1$ (Nr. 2)	$Pbca$ (Nr. 61)
a / Å	8.579(4)	18.618(2)
b / Å	9.877(6)	11.640(1)
c / Å	12.082(7)	19.597(3)
α / °	78.62(5)	-
β / °	85.38(4)	-
γ / °	84.65(4)	-
Volumen / Å ³	997.4(9)	4247.1(9)
Z	2	8
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1.425	1.739
$F(000)$	440	2192
$\Theta_{\text{min, max}} / ^\circ$	2.39, 25.02	2.08, 25.03
Index Bereich	$-9 \leq h \leq 10$	$-22 \leq h \leq 21$
	$-11 \leq k \leq 6$	$-13 \leq k \leq 13$
	$-10 \leq l \leq 14$	$-23 \leq l \leq 23$
Daten / Restraints / Parameter	1119 / 0 / 204	3753 / 0 / 153
Goof on F^2	1.154	1.185
R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0431$	$R1 = 0.1567$
	$wR2 = 0.1136$	$wR2 = 0.2853$
R indices (alle Daten)	$R1 = 0.0529$	$R1 = 0.2041$
	$wR2 = 0.1215$	$wR2 = 0.3051$
Restelektronendichte / e Å ⁻³	0.181 / -0.156	1.456 / -0.663