

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

Leye, J.-C. und Adam, A., Clausthal-Zellerfeld/D,

Prof. Dr. Arnold Adam, Technische Universität Clausthal, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Paul-Ernst-Str. 4, 38678 Clausthal-Zellerfeld

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]

$[\text{EMIm}]_2[\text{TiCl}_4\text{O}]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterparameter betragen $a = 8.579(4)$, $b = 9.877(6)$, $c = 12.082(7)$ Å, $\alpha = 78.62(5)$, $\beta = 85.38(4)$, $\gamma = 84.65(4)$ ° und $V = 997.4(9)$ Å³. $[\text{EMIm}][\text{TiCl}_7\text{O}] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 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. Beide Produkte wurden durch die Addition von $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ an TiCl_4 in Dichlormethan und anschließender stufenweiser Hydrolyse mit Luftfeuchtigkeit dargestellt.

$[\text{EMIm}]_2[\text{TiCl}_4\text{O}]$ besteht aus isolierten $[\text{EMIm}]^+$ und $[\text{TiCl}_4\text{O}]^{2-}$ Einheiten, die nur schwache Wechselwirkungen untereinander haben. Das aufgespannte Koordinationspolyeder um Titan besitzt eine quadratisch-pyramidale Geometrie. $[\text{EMIm}][\text{TiCl}_7\text{O}] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ist aufgebaut aus 1-D Ketten und den dazwischen liegenden Molekülen des Lösungsmittels und der ionischen Flüssigkeit. Die Ketten werden aus flächenverknüpften dimeren Oktaedern aufgebaut, die wiederum jeweils über das Sauerstoffatom miteinander eckenverknüpft sind.

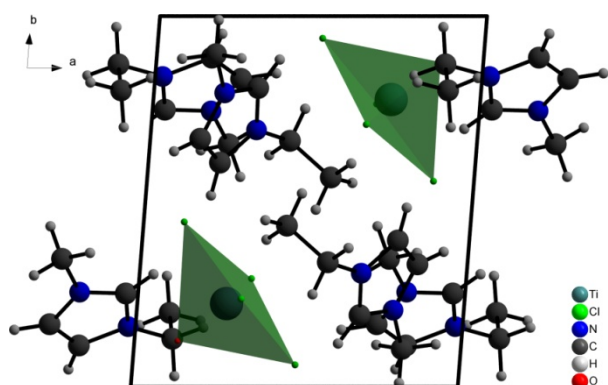


Abb. 1.: Elementarzelle von $[\text{EMIm}]_2[\text{TiCl}_4\text{O}]$ entlang der c-Richtung

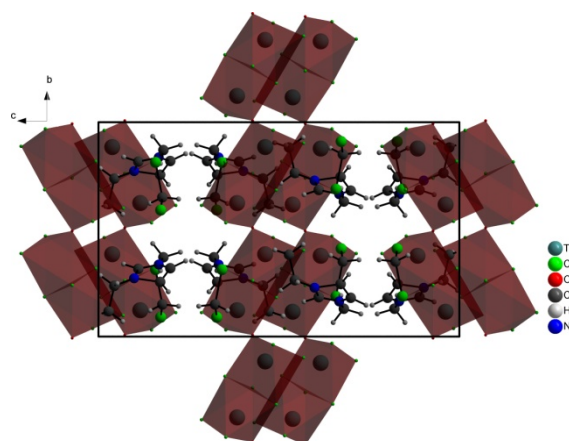


Abb. 2.: Elementarzelle von $[\text{EMIm}][\text{Ti}_2\text{Cl}_7\text{O}]$ entlang der a-Richtung

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.