

Clusterverbindungen

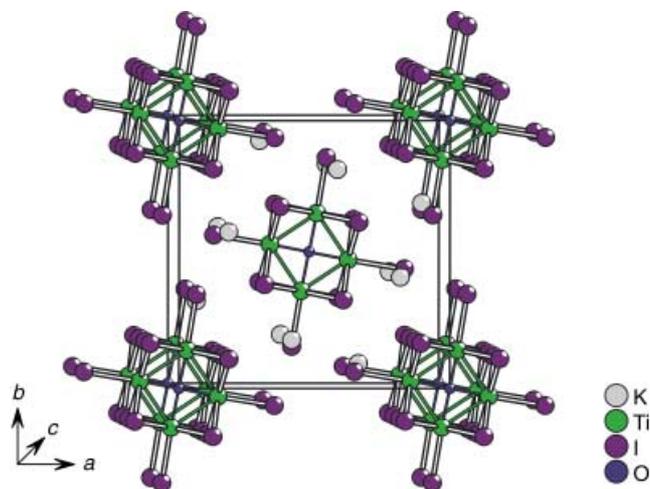
Ein Titan-Quadrat mit zentralem Sauerstoffatom, eingebettet in einem Iod-Kuboktaeder in dem Salz $K_4\{[Ti_4O]I_{12}\}^{*}$

Liesbet Jongen, Anja-Verena Mudring, Angela Möller und Gerd Meyer*

Titandi- und -triiodid sind ausgezeichnete, chemisch einfache Beispiele für das Studium der Knüpfung von Metall-Metall-Bindungen. So durchläuft TiI_3 einen reversiblen *eindimensionalen* Peierls-Übergang bei etwa 300 K.^[1] Die Struktur der Tieftemperaturform entspricht jener von ZrI_3 ,^[2] mit Ti-Ti-Bindungslängen von 309.6(2) pm bei 293 K. Die Iodid-Ionen liegen bei TiI_2 in der gleichen, hexagonal-dichtesten Kugelpackung vor. Bei höheren Temperaturen wird die Hälfte der Oktaederlücken von Ti^{2+} besetzt, wie man es vom CdI_2 -Typ kennt. Beim Abkühlen tritt bei etwa 240 K eine *zweidimensionale* Peierls-Verzerrung ein, für die man bei magnetischen Messungen eine große Hysterese von etwa 110 K beobachtet.^[1] Es liegen nun trigonale $\{Ti_3\}^{6+}$ -Cluster mit Einfachbindungslängen von 300 pm vor. Diese Titan-Dreiecke sind auch von $Ti_7Cl_{16} \cong Ti\{[Ti_3]Cl_8\}_2$,^[3] KTi_4Cl_{11} ^[4] und $Na_2\{[Ti_3]Cl_8\}$ ^[5] mit Bindungslängen von 295.4, 295.5 bzw. 299.6 pm bekannt. Die Bildung des Kohlenstoff-stabilisierten Titan-Oktaeders in $\{Ti_6C\}Cl_{14}$ ^[6] kann man schließlich als *dreidimensionale* Peierls-Verzerrung auffassen. Bei diesem beobachtet man Ti-Ti-Abstände zwischen 300 und 310 pm.

Wir konnten nun ein von vier Titanzentren aufgespanntes Quadrat mit einem zentralen Sauerstoffatom, $\{Ti_4O\}$, in dem Salz $K_4\{[Ti_4O]I_{12}\}$ nachweisen. Dieses Salz erhielten wir erstmals bei dem Versuch, Einkristalle von $KTiI_3$ zu züchten. Reine Proben von $K_4\{[Ti_4O]I_{12}\}$ stellt man aus entsprechenden stöchiometrischen Gemengen von Kaliumiodid, Titan(iv)-iodid, Titan und Titandioxid bei 798 K in einem verschweißten Tantalbehälter her.^[7] $K_4\{[Ti_4O]I_{12}\}$ wird in Form schwarzer Kristalle mit metallischem Glanz erhalten. Die Kristallstruktur zeigt ein tetragonal-innenzentriertes Gitter mit der Raumgruppe $I4/m$. Strukturveränderungen treten zwischen 300 und 10 K nicht auf, wie durch Pulver-Röntgendiffraktometrie und Einkristallstrukturbestimmungen bei 293 und 170 K nachgewiesen wurde.^[8]

Vier der sechs Flächen des Würfels in einem Kuboktaeder aus Iodatomen (kleinste I-I-Abstände von 396 bis 407 pm) haben in ihrem Zentrum ein Titanatom. Das aus diesen Titanatomen resultierende Quadrat enthält seinerseits ein zentrales Sauerstoffatom, sodass das isolierte Anion $\{[Ti_4O]I_{12}\}^{4-}$ entsteht (Abbildung 1). Diese Anionen sind


Abbildung 1. Die Kristallstruktur von $K_4\{[Ti_4O]I_{12}\}$.

tetragonal-innenzentriert angeordnet und werden durch Kaliumionen mit K^+I^- -Abständen zwischen 347.0(1) und 404.5(4) pm zusammengehalten (Abbildung 1).

Die Ti-Ti-Abstände im $\{Ti_4O\}$ -Quadrat sind mit nur 286.0(2) pm bei 293 K außerordentlich klein. Daraus resultieren auch kleine Ti-O-Abstände von 202.5(1) pm, wie sie z. B. für Ti_2O_3 schon bekannt sind.^[10] Geht man von $Ti^{2.5+}$ aus, so müssen diese kleinen Ti-Ti-Abstände entweder auf Ti-Ti-Bindungen zurückgeführt werden, bei denen man den vier Ti-Ti-Bindungen jeweils 1.5 Elektronen zuordnet, oder auf starke $Ti^{2.5+}-O^{2-}$ -Bindungen. Dann würde man allerdings eine quasi-eindimensionale Peierls-Verzerrung des Quadrates zu einem Rechteck erwarten (siehe unten für eine bessere theoretische Beschreibung der Bindungssituation). Die Ti-I-Abstände liegen in einem engen Bereich zwischen 282 und 287 pm, im Mittel bei 284 pm. Dieser mittlere Abstand stimmt gut mit dem in $CsTi_{4.3}I_{11}$ gefundenen überein (286 pm).^[4] Sämtliche Ti-O-Ti-, O-Ti-I- und I-Ti-I-Winkel liegen bei 90 oder 180° oder zumindest nahe bei diesen idealen Werten mit einer maximalen Abweichung von 2°.

Um die Bindungsverhältnisse in $K_4\{[Ti_4O]I_{12}\}$ besser verstehen zu können, wurden quantenchemische Rechnungen für den Festkörper (relativistische Dichtefunktionaltheorie- und Extended-Hückel-Rechnungen) und für das isolierte Cluster-Anion (Extended-Hückel-Rechnungen) durchgeführt.^[11] Es wurde ein von der Methode unabhängiges Bild der elektronischen Struktur von $K_4\{[Ti_4O]I_{12}\}$ erhalten. Die aus DFT-LMTO-Rechnungen erhaltene Bandstruktur (Abbildung 2, links) ist durch einen relativ flachen Bandverlauf und damit durch gut lokalisierte elektronische Niveaus gekennzeichnet. Die geringe Dispersion der Bänder am Fermi-Niveau spricht dafür, dass es sich bei $K_4\{[Ti_4O]I_{12}\}$ um einen elektrischen Isolator handelt. Die Zustandsdichte

[*] Dr. L. Jongen, Dr. A.-V. Mudring, Priv.-Doz. Dr. A. Möller, Prof. Dr. G. Meyer
 Institut für Anorganische Chemie
 Universität zu Köln
 Greinstraße 6, 50939 Köln (Deutschland)
 Fax: (+49) 221-470-5083
 E-mail: gerd.meyer@uni-koeln.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 608 „Komplexe Übergangsmetallverbindungen mit Spin- und Ladungsfreiheitsgraden und Unordnung“) und von der Alexander von Humboldt-Stiftung durch ein Postdoktoranden-Stipendium an L.J. unterstützt. Wir sind Herrn Dr. Vladislav Kataev und Herrn Dipl.-Phys. Markus Kriener für magnetische Messungen dankbar.

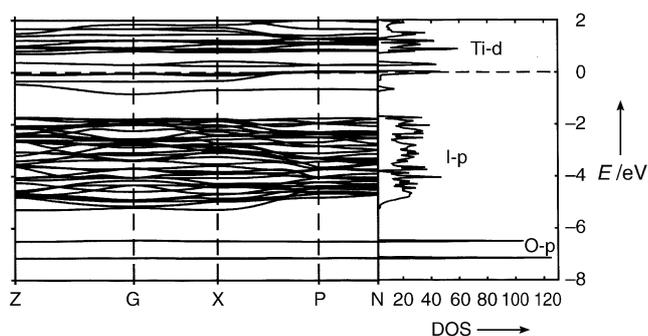


Abbildung 2. Bandstruktur (links) und Zustandsdichte (DOS, rechts) für $K_4\{[Ti_4O]I_{12}\}$ aus LMTO-Rechnungen.

ist in mehrere wohldefinierte Bereiche unterteilt. Anhand der Projektion der Zustandsdichte, aus der man die Beiträge einzelner Atome und Atomorbitale zur Gesamtzustandsdichte erkennen kann, wird ersichtlich, dass die Zustände mit zunehmender Energie zunächst im Wesentlichen Sauerstoff-p-Charakter haben, woran sich eine Region mit ausgeprägtem Iod-p-Charakter anschließt (Abbildung 2, rechts). Bei noch höheren Energien folgen die nur zum Teil besetzten Titan-d-Niveaus. Eine „Fatband“-Analyse der Valenzbänder von $K_4\{[Ti_4O]I_{12}\}$ zeigt, dass diese im Wesentlichen Titan- d_{z^2} - und $-d_{xy}$ -Orbitalen zuzuordnen sind (die winkelabhängigen Teile der Wellenfunktion beziehen sich auf ein lokales Cluster-Koordinatensystem, im Einklang mit der lokalen Punktsymmetrie). Die graphische Interpretation der Kristallorbital-Hamilton-Population (COHP) zeigt, dass diese Niveaus für stark bindende Ti-Ti-Wechselwirkungen verantwortlich sind (Abbildung 3 a). Diese liegen direkt unterhalb des Fermi-Niveaus und haben die gleiche lokale Größe wie die Ti-I-Wechselwirkungen (Abbildung 3 b).

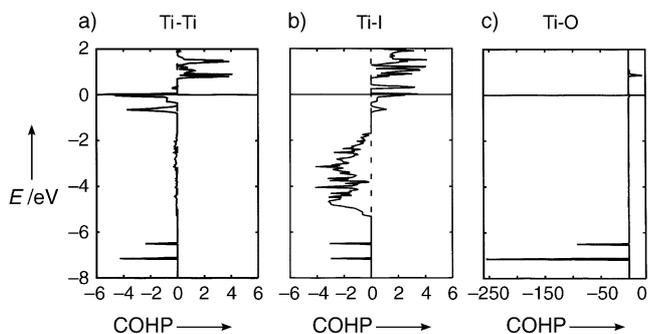


Abbildung 3. Kristallorbital-Hamilton-Populations (COHP)-Analyse der Ergebnisse der LMTO-Rechnungen: a) Ti-Ti-, b) Ti-I- und c) Ti-O-Wechselwirkungen in $K_4\{[Ti_4O]I_{12}\}$.

Für eine stärker lokalisierte Analyse der Bindungsverhältnisse wurden Extended-Hückel-Rechnungen für den isolierten $\{[Ti_4O]I_{12}\}^{4-}$ -Cluster durchgeführt. Die so berechneten Molekül-Niveaus entsprechen den Zuständen im Festkörper. Eine genauere Analyse der Grenzorbitale des Clusters (Abbildung 4) ergibt drei σ -bindende Ti-Ti-HOMOs mit b_{2g} - oder e_u -Symmetrie, wobei die e_u -Orbitale einen Sauerstoff-p-Beitrag enthalten.

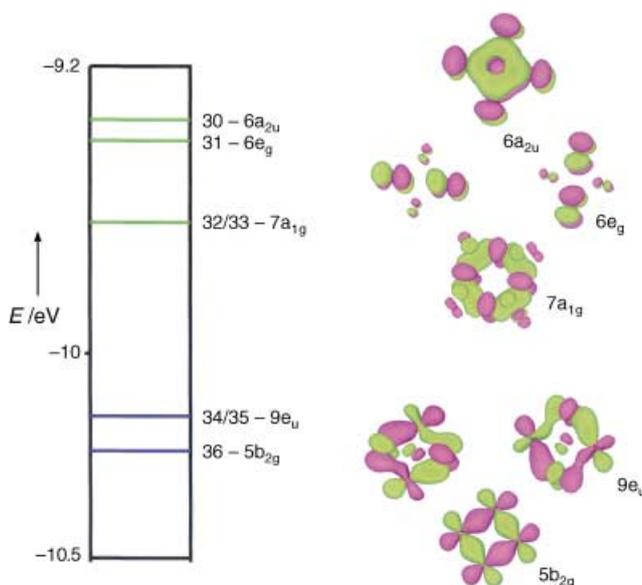


Abbildung 4. Energieniveaudiagramm für die Valenzorbitale von $\{[Ti_4O]I_{12}\}^{4-}$ (links) und die entsprechenden Orbitale (rechts) aus Extended-Hückel-Rechnungen.

Direkt oberhalb des Fermi-Niveaus liegt ein schwach bindendes a_{1g} -symmetrisches Orbital einer Ti-Ti-Wechselwirkung (siehe Abbildung 3 a und Abbildung 4 b). Die elektronische Besetzung bis hin zu dieser Energie ist jedoch ungünstig, weil die schwach bindenden Ti-Ti-Wechselwirkungen überkompensiert werden (siehe Abbildung 3 b). Sechs Elektronen pro $\{Ti_4O\}$ -Einheit sind also offenbar für eine optimale bindende Wechselwirkung nötig. Andere interstitielle Atome wie Kohlenstoff oder Stickstoff würden zu weniger stabilen radikalischen Verbindungen führen. Extended-Hückel-Rechnungen ergeben zudem eine um etwa 10% höhere Gesamtenergie als für eine hypothetische sauerstofffreie Verbindung. Man beachte auch die stark bindenden COHP-Werte für die Ti-O-Bindungen (Abbildung 3 c). Als Folge wird bei $K_4\{[Ti_4O]I_{12}\}$ aufgrund der starken Stabilisierung durch das Sauerstoffatom der kleinste jemals beobachtete Ti-Ti-Abstand gefunden. Ohne dieses müssten energetisch höher liegende Cluster-Orbitale besetzt werden, die nicht mehr σ -Symmetrie in Bezug auf die Ti-Ti-Bindungen haben. Um dies zu vermeiden, wird ein Sauerstoffatom eingebaut, der generellen Tendenz folgend, dass insbesondere die frühen 3d-Übergangsmetalle einer Bildung von Metall-Metall-Mehrfachbindungen ausweichen.

Magnetische Messungen^[12] ergaben im Einklang mit der berechneten Bandstruktur einen schwach ausgeprägten, temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) für $K_4\{[Ti_4O]I_{12}\}$. X-Band-ESR-Messungen im Temperaturbereich von 2 bis 300 K ergaben kein Signal. Unterhalb von 20 K beobachtet man ein schwaches Signal mit einem g-Wert von etwa 1.91, das auf Verunreinigungen mit Ti^{III} (d^1) zurückgeführt werden kann. Die ESR-Messungen bestätigen, dass der Cluster Sauerstoff enthält, da sowohl Kohlenstoff als auch Stickstoff zu einer ungeraden GesamtElektronenzahl

führen würden. Daraus ergäbe sich ein paramagnetisches Verhalten und somit ein ESR-Signal bei etwa $g = 2.0$.

Mit $K_4\{Ti_4O\}I_{12}$ stellen wir erstmals ein Salz mit einem Anion vor, in dem ein $\{Ti_4O\}^{8+}$ -Cluster in ein Kuboktaeder aus Iodatomen eingebettet ist. Das $\{Ti_4O\}I_{12}^{4-}$ -Anion ist ein ausgezeichnetes Beispiel dafür, dass in einer Verbindung die Wechselwirkungen zwischen einzelnen Atomen in ihrer Gesamtheit optimiert werden müssen. Dies geschieht hier einerseits durch stark bindende Ti-Ti- und Ti-O- σ -Bindungen sowie andererseits durch die Abwesenheit von Ti-Ti- π -Bindungen und insbesondere durch die Vermeidung anti-bindender Ti-I-Wechselwirkungen.

Eingegangen am 12. Januar 2004 [Z53739]

Stichwörter: Clusterverbindungen · Elektronische Struktur · Iod · Titan

- [1] T. Gloger, Dissertation, Universität zu Köln, **1998**.
- [2] A. Lachgar, D. S. Dudis, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2242.
- [3] B. Krebs, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *474*, 149.
- [4] J. Zhang, R.-I. Qi, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4794.
- [5] D. J. Hinz, G. Meyer, T. Dedecke, W. Urland, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 71.
- [6] D. J. Hinz, G. Meyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 125.
- [7] Synthese: KI (Aldrich, 99%) wurde im Vakuum bei 473 K getrocknet. Ti_4 wurde aus Titan (Chips, Chempur, 99.6%) und Iod (Riedel de Häen, 99.8%) hergestellt, siehe Lit. [9]. TiO_2 wurde wie erhalten verwendet (Kronos Titan). Edukte und Produkte wurden stets unter inerten Bedingungen in der Hand-schuhbox (MBraun, Garching) aufbewahrt und gehandhabt. Die Reaktion wurde bei 798 K in einer verschweißten Tantalampulle, die in eine Kieselglasampulle unter Argonatmosphäre eingeschmolzen war, durchgeführt. Die Verbindung bildet schwarze, glänzende Kristalle von guter Qualität. Die Pulver-Röntgendiffraktometrie zeigt, dass das erhaltene Produkt nur aus der Phase $K_4\{Ti_4O\}I_{12}$ besteht. Im Temperaturbereich von 293 bis 10 K wird keine Phasenumwandlung beobachtet. Indizierte Pulver-Röntgendiffraktogramme (Transmissions-Pulver-Diffraktometer, Guinier-Image-Plate-Kamera G670, Huber, Rimsting, monochromatische $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung) ergaben bei Raumtemperatur die Gitterkonstanten $a = 1373.0(3)$ pm, $c = 807.1(2)$ pm. Tieftemperatur-Pulver-Röntgendiffraktogramme (Guinier-Diffraktometer G645, Huber, Rimsting, monochromatische $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung) ergaben z. B. für 150 K die Gitterkonstanten $a = 1369.1(4)$, $c = 808.8(3)$ pm.
- [8] Kristalldaten und Strukturbestimmung: Ein Einkristall ($0.2 \times 0.2 \times 0.1$ mm) wurde in einer Glaskapillare präpariert. Intensitätsdatensätze wurden mit IPDS-Diffraktometern (Stoe, Darmstadt) bei 170 und 293 K erstellt. 170 K: Tetragonal, Raumgruppe $I4/m$; $a = 1364.5(1)$, $c = 801.51(7)$ pm, $V = 1.4923(2)$ nm³; $Z = 2$; $\rho_{ber.} = 4.199$ g cm⁻³; $2.11 < \theta < 29.97^\circ$; IPDS II, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm); $T = 170(2)$ K; $F(000) = 1616$; $\mu = 13.152$ mm⁻¹; 13964 gemessene Reflexe, davon 1169 symmetrieunabhängig, 1104 wurden als beobachtet angesehen. $R1 = 0.0196$ und $wR2 = 0.0426$ für $[I_0 > 2\sigma(I_0)]$. 293 K: Tetragonal, Raumgruppe $I4/m$; $a = 1373.9(2)$, $c = 810.1(2)$ pm, $V = 1.5293(5)$ nm³, $Z = 2$; $\rho_{ber.} = 4.097$ g cm⁻³; $2.92^\circ < \theta < 25.98^\circ$; IPDS I, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm); $T = 293(2)$ K; $F(000) = 1616$; $\mu = 13.658$ mm⁻¹; 6080 gemessene Reflexe, davon 804 symmetrieunabhängig, 536 wurden als beobachtet angesehen. $R1 = 0.0261$ und $wR2 = 0.0385$ für $[I_0 > 2\sigma(I_0)]$. Die Daten wurden mit dem Programmsystem SHELX-97 bearbeitet [G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, **1997**]. Streufaktoren wurden den International Tables for Crystallography, Volume C, entnommen [A. J. C. Wilson, *International Tables for Crystallography*, Vol. C, Kluwer Dordrecht, the Netherlands, **1995**]. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde nach einer Kristallgestaltoptimierung mit den Programmen XRED und XSHAPE durchgeführt [Stoe, XRED 1.01 und XSHAPE 1.01, Darmstadt, **1996**]. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-413504 bzw. 413505 erhalten werden.
- [9] W. Klemm, L. Grimm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1942**, *249*, 198.
- [10] W. R. Robinson, *J. Solid State Chem.* **1974**, *9*, 255.
- [11] Quantenchemische Rechnungen: Semiempirische Extended-Hückel(EH)-Rechnungen für den Festkörper $K_4\{Ti_4O\}I_{12}$ wurden mithilfe des Programmpakets CAESAR durchgeführt [J. Ren, W. Liang, M.-H. Whangbo, CAESAR, PrimeColor Software Inc., Raleigh, NC, USA, **1998**]; H_{ij} [eV] (ζ_i): O: 2s -32.29999 (2.275), 2p -14.8 (2.275), I: 5s -18.0 (2.679), 5p -12.7 (2.322) K: 4s -4.34 (0.874), 4p -2.73 (0.874); Ti: 4s -8.97 (1.075), 4p -5.44 (0.675) für Ti-3d wurde eine „double zeta-funktion“ verwendet; H_{ij} [eV], ζ_1 , Koeffizient 1, ζ_2 , Koeffizient 2: -10.81, 4.55, 0.4206, 1.4, 0.7839. Das Programmpaket CACAO [C. Mealli, D. M. Proserpio, A. Ienco, CACAO, A package of programs for Molecular Orbital Analysis, Instituto per lo Studio della Stereochimica ed Energetic dei Composti di Coordinazione, Florence (Italien), D. M. Proserpio, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 399-402] wurde für die Rechnungen an den isolierten $\{Ti_4O\}I_{12}^{4-}$ -Clustern verwendet. Mulliken-Überlappungspopulationen [R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1397] werden für ausgewählte Wechselwirkungen angegeben. Zur graphischen Darstellung der Cluster-Valenz-Orbitale wurde das Programm HyperChem verwendet [HyperChem, Hypercube Inc., Gainesville, Florida, USA, **2001**] Dichtefunktional-Rechnungen wurden mit dem Stuttgarter LMTO-Programm [R. W. Tank, O. Jepsen, A. Burckhardt, O. K. Andersen, *TB-LMTO-ASA Program*, Vers. 4.7, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, **1998**], basierend auf einer Linear-Muffin-Tin-Näherung mit dem lokalen Dichtefunktional LDA als Austauschkorrelationsfunktional und der „atomic sphere approximation“ ASA durchgeführt [H. L. Shriver, *The LMTO Method*, Springer, Berlin, **1984**; O. Jepsen, M. Snob, O. K. Andersen, *Linearized Band-Structure Methods in Electronic Band-Structure and its Applications*, Springer Lecture Note, Springer, Berlin, **1987**; O. K. Anderson, O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 2571]. Interstitielle Kugeln wurden eingeführt, um vollständige Raumerfüllung zu erreichen. Die ASA-Radien sowie die Positionen und Radien zusätzlicher leerer Kugeln werden automatisch berechnet. Integrationen im reziproken Raum wurden mit der Tetraeder-Methode durchgeführt [O. K. Andersen, O. Jepsen, *Solid State Commun.* **1971**, *9*, 1763; P. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1994**, *34*, 16223]. Der Basissatz enthielt für die kurzreichweitigen, atomzentrierten TB-LMTOs für O 3s, 2p, 3d, für I 6s, 5p, 5d und 4f, für K 4s, 4p, 3d und 4f und für Ti 4s, 4p, und 3d. Für O wurden die Orbitale 3s und 3d, für I 6s, 5d und 4f, für K 4p, 3d und 4f und für Ti 4s, 4p, und 3d mit der „Downfolding“-Technik behandelt [W. R. L. Lambrecht, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 2439; O. Jepsen, O. K. Andersen, *Z. Phys. B* **1995**, *97*, 35; G. Krier, O. Jepsen, O. K. Andersen, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, unveröffentlicht]. Die Kristallorbital-Hamilton-Populations(COHP)-Analyse wurde zur Bindungsanalyse verwendet [R. Dronskowski, P. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8617]. Man beachte, dass die Werte für bindende Wechselwirkungen negativ und für antibindende positiv angegeben werden; die umgekehr-

ten Vorzeichen werden für die Kristallorbital-Überlappungspopulation (COOP) verwendet [S. Wijeyesekera, R. Hoffmann, *Organometallics* **1984**, 3, 949]. Dieser Unterschied resultiert daraus, dass die DOS mit der Überlappungsfunktion multipliziert wird, um die COOP zu erhalten, während im Falle der COHP die DOS mit dem entsprechenden Element des Hamilton-Operators gewichtet wird.

- [12] M. Kriener, V. Kataev, A. Freimuth, unveröffentlichte Ergebnisse.