Synthese und Kristallstruktur von $(\text{PPh}_4)_2\text{Te}_4$

Synthesis and Crystal Structure of $(\text{PPh}_4)_2\text{Te}_4$

Hans Wolkers, Bernhard Schreiner, Rüdiger Staffell, Ulrich Müller* und Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße,
D-3550 Marburg/Lahn

Z. Naturforsch. **46b**, 1015–1019 (1991); eingegangen am 14. Februar 1991

Tetratelluride, Synthesis, FIR Spectra, Crystal Structure

$(\text{PPh}_4)_2\text{Te}_4$ has been prepared by the reaction of Na_2Te_3 with PPh_4Cl in DMF solution in the presence of MnCl_2 or FeCl_2 . The compound forms dark red crystals, which were characterized by IR spectroscopy as well as by an X-ray crystal structure determination (6109 observed independent reflections, $R = 0.030$). Crystal data: triclinic, space group $\text{P}\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 1046.7(2)$, $b = 1130.1(2)$, $c = 1967.8(4)$ pm, $\alpha = 93.63(3)$, $\beta = 90.43(3)$, $\gamma = 108.89(3)^\circ$ at -60°C . The cations are grouped in pairs $(\text{PPh}_4^+)_2$ around inversion centres, each pair being surrounded by eight Te_4^{2-} ions, arranged as in the CsCl type lattice. The chain-like Te_4^{2-} ions have no close contacts with one another.

1. Einleitung

Polyselenide und -telluride und die aus ihnen durch Umsetzungen mit Metallkomponenten zugänglichen Polychalkogenido-Komplexe haben in jüngster Zeit reges Interesse gefunden [1–4]. In Fortsetzung unserer eigenen Arbeiten zu diesem Thema (vgl. z. B. [5]) berichten wir im folgenden über die Synthese und die Kristallstruktur von Tetraphenylphosphonium-tetratellurid, das bei der Herstellung von Polytellurido-Komplexen eine Rolle spielt. Kristallographisch bisher charakterisierte Tetratelluride sind $(\text{PPh}_4)_2\text{Te}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ [6], $[\text{Na}(\text{crypt-222})]_2\text{Te}_4$ [7], $(\text{TMDH})\text{Te}_4$ [8] (TMDH = Dikation des 2,2,5,5-Tetramethyl-2,5-diazoniahexans) und $(\text{HMTN})_2(\text{Te}_4)_2\text{Te}_5$ [8] (HMTN = Trikation des 2,2,5,5,8,8-Hexamethyl-2,5,8-triazonianonans).

2. Synthese und FIR-Spektrum von $(\text{PPh}_4)_2\text{Te}_4$

Wir erhielten das Tetratellurid bei Versuchen, durch Umsetzung einer Lösung von Natriumtritellurid in Dimethylformamid in Gegenwart von Tetraphenylphosphoniumchlorid mit wasserfreiem Eisen(II)chlorid oder Mangan(II)chlorid zu löslichen Tellurometallaten zu gelangen. Hierbei entstehen aber im wesentlichen die sehr schwer lös-

lichen, gut bekannten Metalleditelluride [9]. Aus der überstehenden Lösung läßt sich das Tetraphenylphosphonium-tetratellurid durch Zugabe von Diethylether oder Tetrahydrofuran ausfällen:

Zwar läßt sich $(\text{PPh}_4)_2\text{Te}_4$ auch ohne Zusatz von Eisen- oder Manganchlorid erhalten, doch bedarf es dann einer fraktionierten Trennung von in Lösung befindlichem Di- bzw. Tritellurid. In ähnlicher Weise gelangten auch Klinkhammer und Böttcher zu $(\text{TMDH})\text{Te}_4$, indem sie das Diiodid $(\text{TMDH})\text{I}_2$ mit K_2Te_3 in Wasser umsetzten [8]. Gegenüber sind die von anderen Autoren [6, 7] beschriebenen Wege zur Herstellung von Tetratelluriden für präparative Zwecke ungeeignet.

Im FIR-Spektrum von $(\text{PPh}_4)_2\text{Te}_4$ beobachten wir für das Te_4^{2-} -Ion drei Valenzschwingungen bei 233 (Sch), 219 (m) und 188 (m) cm^{-1} , was im Einklang ist mit der Erwartung für C_1 -Symmetrie [10], wie sie kristallographisch ermittelt wurde (s. u.). Von den drei zu erwartenden Deformationsschwingungen [10] lassen sich nur die beiden δ -Schwingungen bei 160 (Sch) und 143 (m) cm^{-1} beobachten, während die Torsionsschwingung deutlich unterhalb 100 cm^{-1} liegen dürfte.

3. Kristallstrukturanalyse

Tab. I. enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung, Tab. II die Bin-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Müller oder Prof. Dr. K. Dehnicke.

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $(\text{PPh}_4)_2\text{Te}_4$.

Gitterkonstanten	$a = 1046,7(2) \text{ pm}$ $b = 1130,1(2) \text{ pm}$ $c = 1967,8(4) \text{ pm}$	$\alpha = 93,63(3)^\circ$ $\beta = 90,43(3)^\circ$ $\gamma = 108,89(3)^\circ$
Zellvolumen	$2196,9 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$	
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	2	
Dichte (berechnet)	$1,80 \text{ g/cm}^3$	
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$	
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD4	
Strahlung	MoK_α (Graphit-Monochromator), $\lambda = 71,07 \text{ pm}$	
Meßtemperatur	-60°C	
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	14	
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2^\circ \leq \theta \leq 23^\circ$; ω -scan	$-11 \leq h \leq 11$, $0 \leq k \leq 12$, $-21 \leq l \leq 21$
Zahl der gemessenen Reflexe	6474	
Zahl der unabhängigen Reflexe	6109	
Zahl der unbeobachteten Reflexe	821 mit $F < 3\sigma(F)$	
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur („ ψ -scans“), $\mu = 27,4 \text{ cm}^{-1}$, relative Transmissionsfaktoren 1,00 bis 0,78	
Strukturaufklärung	Direkte Methode	
Verfeinerung	Minimierung von $\sum w(F_o - F_c)^2$; $w = 1/\sigma^2(F)$	
Restriktionen	isotrope Temperaturfaktoren für die H-Atome	
Verwendete Rechenprogramme	[12–14]	
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	[15, 16]	
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	3,0%	
$wR = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$	2,3%	

Tab. II. Vergleich der Strukturparameter in verschiedenen Tetratelluriden. Bindungslängen in [pm], Winkel in [Grad].

	$(\text{TMDH})\text{Te}_4$ [8]	$(\text{PPh}_4)_2\text{Te}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ [6]	$[\text{Na}(\text{crypt-222})]_2\text{Te}_4$ [7]	$(\text{PPh}_4)_2\text{Te}_4$ [diese Arbeit]
Te(1)–Te(2)	282,6(2)	272,4(1)	270,2(3)	270,5(1)
Te(2)–Te(3)	275,1(1)	276,2(1)	274,6(3)	276,1(1)
Te(3)–Te(4)	271,9(2)	272,4(1)	270,2(3)	268,6(1)
Te(1)–Te(2)–Te(3)	108,0(1)	110,78(4)	109,7(1)	110,12(3)
Te(2)–Te(3)–Te(4)	112,3(1)	110,78(4)	110,0(1)	111,18(3)
Torsionswinkel	100,3(1)	99,9(1)	105,3(1)	98,6(1)

lungslängen und -winkel im Vergleich mit anderen Tetratelluriden, Tab. III die Atomkoordinaten*.

In der Struktur von $(\text{PPh}_4)_2\text{Te}_4$ liegen sowohl rechts- als auch linksgewundene, kettenförmige Tetratelluridionen vor, die keine direkten Kontak-

te miteinander haben und auch keine kristallographisch bedingte Symmetrie.

Wie in vielen anderen Polychalkogeniden [1–3] sind die beiden terminalen Te–Te-Bindungen kürzer als die mittlere Bindung. Eine Ausnahme bildet das Tetratellurid in $[\text{TMDH}]\text{Te}_4$, bei dem einer der beiden terminalen Te–Te-Abstände mit 282,6(2) pm merklich länger ist. Die Ursache hierfür liegt in den zu Ketten assoziierten Te_4^{2-} -Ionen, bei denen links- und rechtsgewundene Individuen entlang der Kette abwechseln, mit interionischen Te...Te-Abständen von 331,4(2) pm [8]. Die von uns in der Struktur von $(\text{PPh}_4)_2\text{Te}_4$ gefundenen Strukturpa-

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55333, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
Te(1)	0,01238(3)	0,60192(2)	0,24931(1)	0,0488(1)
Te(2)	−0,16555(2)	0,72216(2)	0,28390(1)	0,0430(1)
Te(3)	−0,03009(2)	0,97270(2)	0,31800(1)	0,0359(1)
Te(4)	−0,03317(3)	1,11278(3)	0,21312(1)	0,0577(1)
P(1)	0,38369(8)	0,20380(8)	0,47701(4)	0,0235(3)
C(1)	0,4456(3)	0,2305(3)	0,5638(2)	0,025(1)
C(2)	0,5422(4)	0,3455(3)	0,5828(2)	0,036(1)
C(3)	0,5893(4)	0,3720(4)	0,6505(2)	0,043(1)
C(4)	0,5401(4)	0,2846(4)	0,6969(2)	0,043(2)
C(5)	0,4460(4)	0,1716(4)	0,6784(2)	0,038(1)
C(6)	0,3970(3)	0,1431(3)	0,6111(2)	0,030(1)
C(7)	0,2746(3)	0,2943(3)	0,4629(2)	0,026(1)
C(8)	0,2559(3)	0,3784(3)	0,5130(2)	0,032(1)
C(9)	0,1728(4)	0,4489(4)	0,4990(2)	0,043(1)
C(10)	0,1103(4)	0,4335(4)	0,4356(2)	0,045(2)
C(11)	0,1262(4)	0,3485(4)	0,3864(2)	0,038(1)
C(12)	0,2076(3)	0,2781(3)	0,3995(2)	0,030(1)
C(13)	0,2864(3)	0,0426(3)	0,4577(2)	0,023(1)
C(14)	0,1711(3)	−0,0085(3)	0,4941(2)	0,028(1)
C(15)	0,0918(3)	−0,1320(3)	0,4802(2)	0,032(1)
C(16)	0,1246(4)	−0,2019(3)	0,4275(2)	0,037(1)
C(17)	0,2368(4)	−0,1513(3)	0,3897(2)	0,036(1)
C(18)	0,3192(3)	−0,0293(3)	0,4049(2)	0,029(1)
C(19)	0,5256(3)	0,2498(3)	0,4225(2)	0,024(1)
C(20)	0,5391(4)	0,3401(3)	0,3755(2)	0,031(1)
C(21)	0,6484(4)	0,3700(4)	0,3341(2)	0,037(1)
C(22)	0,7432(4)	0,3104(4)	0,3374(2)	0,038(1)
C(23)	0,7312(4)	0,2226(4)	0,3844(2)	0,038(1)
C(24)	0,6249(3)	0,1941(4)	0,4273(2)	0,033(1)
P(2)	0,4568(1)	0,7376(1)	0,08103(4)	0,0338(3)
C(25)	0,6225(4)	0,7800(4)	0,0479(2)	0,043(1)
C(26)	0,7356(4)	0,8009(5)	0,0906(2)	0,058(2)
C(27)	0,8629(5)	0,8319(6)	0,0640(3)	0,088(3)
C(28)	0,8790(6)	0,8454(6)	−0,0044(3)	0,101(3)
C(29)	0,7689(6)	0,8282(6)	−0,0468(3)	0,090(2)
C(30)	0,6419(5)	0,7936(5)	−0,0211(2)	0,062(2)
C(31)	0,3345(4)	0,7089(4)	0,0125(2)	0,040(1)
C(32)	0,2817(4)	0,5902(4)	−0,0191(2)	0,054(2)
C(33)	0,1929(5)	0,5705(6)	−0,0753(2)	0,069(2)
C(34)	0,1588(5)	0,6698(6)	−0,0974(3)	0,071(2)
C(35)	0,2093(5)	0,7870(5)	−0,0659(2)	0,064(2)
C(36)	0,2980(4)	0,8079(4)	−0,0102(2)	0,052(2)
C(37)	0,4413(4)	0,8647(3)	0,1371(2)	0,037(1)
C(38)	0,5521(5)	0,9692(4)	0,1548(2)	0,049(2)
C(39)	0,5362(6)	1,0649(4)	0,1978(2)	0,065(2)
C(40)	0,4137(7)	1,0573(5)	0,2221(2)	0,067(2)
C(41)	0,3027(6)	0,9541(5)	0,2056(2)	0,066(2)
C(42)	0,3168(5)	0,8577(4)	0,1630(2)	0,054(2)
C(43)	0,4204(4)	0,5954(3)	0,1244(2)	0,034(1)
C(44)	0,2895(4)	0,5411(4)	0,1460(2)	0,044(1)
C(45)	0,2572(5)	0,4333(4)	0,1811(2)	0,058(2)
C(46)	0,3541(6)	0,3795(5)	0,1948(2)	0,065(2)
C(47)	0,4835(6)	0,4321(5)	0,1736(2)	0,064(2)
C(48)	0,5172(5)	0,5404(4)	0,1384(2)	0,049(2)

Tab. III. Atomkoordinaten und Parameter U_{eq} für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor bei -60°C für $(\text{PPh}_4)_2\text{Te}_4$. U_{eq} in $\text{\AA}^2$, berechnet nach [19]; bezogen auf den Temperaturfaktor $\exp(-8\pi^2 U_{\text{eq}} \sin^2 \theta / \lambda^2)$.

Abb. 1. Stereoskopische Ansicht der Elementarzelle von $(\text{PPh}_4)_2\text{Te}_4$. Punktierte Linien deuten an, wie die Kationen zu $(\text{PPh}_4^+)_2$ -Paaren gepackt sind.

rameter des Te_4^{2-} -Ions ähneln, abgesehen von den Torsionswinkeln, weitgehend denen von $[\text{Na}(\text{crypt-222})_2\text{Te}_4]$ [7], in dessen Struktur die Te_4^{2-} -Ionen ebenfalls keine direkten Kontakte miteinander haben. Eine Assoziation der endständigen Te-Atome von Te_4^{2-} -Ionen an Methanolmoleküle über schwache Wasserstoffbrückenbindungen wurde in $(\text{PPh}_4)_2\text{Te}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ beobachtet [7]. Vermutlich deshalb sind hier die beiden endständigen Te–Te-Bindungen 2–3 pm länger als in $[\text{Na}(\text{crypt-222})_2\text{Te}_4]$ und in $(\text{PPh}_4)_2\text{Te}_4$.

Die mittlere Te–Te-Bindung bleibt in allen Beispielen (Tab. II) von äußeren Einflüssen weitgehend unberührt. Hier beträgt die größte Abweichung von dem Mittelwert von 275,5 pm nur 0,9 pm. Dagegen reagiert der Torsionswinkel recht empfindlich auf den Packungseinfluß, wie die Spannweite seines Betrages von $98,6^\circ$ in $(\text{PPh}_4)_2\text{Te}_4$ bis $105,3^\circ$ in $[\text{Na}(\text{crypt-222})_2\text{Te}_4]$ zeigt.

Im Kristall sind die Kationen zu $(\text{PPh}_4^+)_2$ -Paaren um die Inversionszentren in $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ angeordnet (Abb. 1). Diese Anordnung wird bei Tetraphenylphosphoniumsalzen mit einem Kationen-zu-Anionen-Verhältnis von 2:1 häufig beobachtet [17, 18]. Je acht Te_4^{2-} -Ionen umgeben ein $(\text{PPh}_4^+)_2$ -Paar mit einer Packung, die an den CsCl -Typ erinnert.

Experimenteller Teil

Die Lösungsmittel DMF und Diethylether wurden durch Destillation gereinigt. FeCl_2 und MnCl_2

wurden aus den käuflichen Hydraten (Merck) durch Erhitzen mit Thionylchlorid entwässert, Tetraphenylphosphoniumchlorid war ebenso wie Tellur ein handelsübliches Präparat. Na_2Te_3 erhielten wir wie beschrieben [11] aus den Elementen in flüssigem Ammoniak. Das IR-Spektrum wurde mit Hilfe eines Bruker-Gerätes IFS-88 registriert, Polyethylenscheiben, Nujolverreibung.

$(\text{PPh}_4)_2\text{Te}_4$

Man löst 0,30 g FeCl_2 (2,4 mmol) und 1,73 g PPh_4Cl (4,6 mmol) in 15 ml DMF und versetzt unter Rühren mit einer Lösung von 2,17 g Na_2Te_3 (5,0 mmol) in 35 ml DMF. Der alsbald entstehende Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat i. Vak. auf 30 ml eingengt und mit 12 ml Diethylether überschichtet. Nach einigen Tagen werden 1,62 g schwarze Einkristalle erhalten (59%, bez. auf PPh_4Cl). Durch weiteres Einengen der Mutterlauge kann die Ausbeute noch gesteigert werden. Vermischt man den zugesetzten Diethylether mit der Lösung, so läßt sich $(\text{PPh}_4)_2\text{Te}_4$ als schwarzes Kristallpulver sofort nach der Fällung isolieren.

$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{Te}_4$ (1189,2)

Ber. C 48,48 H 3,39 P 5,21,

Gef. C 46,80 H 3,28 P 5,00.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

- [1] P. Böttcher, *Angew. Chem.* **100**, 781 (1988); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, 759 (1988).
- [2] M. A. Ansari und J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **100**, 223 (1990).
- [3] M. G. Kanatzidis, *Comm. Inorg. Chem.* **10**, 161 (1990).
- [4] J. W. Kolis, *Coord. Chem. Rev.* **105**, 195 (1990).
- [5] V. Müller, K. Dehnicke, D. Fenske und G. Baum, *Z. Naturforsch.* **46b**, 63 (1991).
- [6] J. C. Huffman und R. C. Haushalter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **518**, 203 (1984).
- [7] L. A. Devereux, G. J. Schrobilgen und J. F. Sawyer, *Acta Crystallogr.* **C41**, 1730 (1985).
- [8] K. W. Klinkhammer und P. Böttcher, *Z. Naturforsch.* **45b**, 141 (1990).
- [9] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Mangan, Teil C 6, S. 332, Berlin, Heidelberg, New York (1976); F. Grønvold, H. Haraldsen und J. Vihovde, *Acta Chem. Scand.* **8**, 1927 (1954).
- [10] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1982).
- [11] E. Zintl, J. Goubeau und W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. (A)* **154**, 1 (1931).
- [12] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus. Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA (1989).
- [13] C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
- [14] A. L. Spek, PLATON-89, University of Utrecht (1989).
- [15] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968).
- [16] D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [17] U. Müller, P. Klingelhöfer, J. Eicher und R. Bohrer, *Z. Kristallogr.* **168**, 121 (1984).
- [18] E. Conradi, R. Bohrer, R. Weber und U. Müller, *Z. Kristallogr.* **181**, 187 (1987). Dort weitere Literatur.
- [19] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).