

Die Kristallstruktur von Bis(bromotriphenyl)arsen(V)-hexabromotellurat(IV), $[\text{Ph}_3\text{AsBr}]_2[\text{TeBr}_6]$

Crystal Structure of Bis(bromotriphenyl)arsenic(V)-hexabromotellurate(IV), $[\text{Ph}_3\text{AsBr}]_2[\text{TeBr}_6]$

Soheila Chitsaz, Bernhard Neumüller, Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. K. Dehnicke. Fax: (+049) 6421 288917.

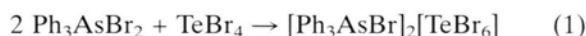
Z. Naturforsch. **54b**, 1092–1094 (1999); eingegangen am 28. Mai 1999

Arsenic, Tellurium, Bromo Complex, Crystal Structure

Yellow-orange single crystals of $[\text{Ph}_3\text{AsBr}]_2[\text{TeBr}_6]$ have been prepared from saturated solutions of Ph_3AsBr_2 and TeBr_4 in acetonitrile and characterized by a crystal structure determination. Space group $R\bar{3}c$, $Z = 12$, lattice dimensions at -70°C : $a = b = 1337.9(2)$, $c = 7953.8(4)$ pm, $R = 0.0691$. The structure consists of discrete ions $[\text{Ph}_3\text{AsBr}]^+$ and nearly perfectly octahedral $[\text{TeBr}_6]^{2-}$.

Von Organoarsen-Brom-Verbindungen des fünfwertigen Arsens sind bisher nur wenige Strukturen beschrieben. Von diesen haben Dibromotriphenylarsen, $(\text{Me}_3\text{C}-\text{CH}_2)_3\text{AsBr}_2$ [1], und Dibromotriphenylarsen, Ph_3AsBr_2 [2], Molekülstrukturen mit trigonal-bipyramidaler Anordnung der Liganden und den Bromatomen in den Apical-Positionen. Dagegen hat die entsprechende Methylverbindung $[\text{Me}_3\text{AsBr}]^+\text{Br}^-$ [3] ionischen Aufbau mit einem sehr langen $\text{Br}\cdots\text{Br}$ -Kontakt von 337,7(4) pm. Wir berichten hier über das ebenfalls ionisch aufgebaute Bis(bromotriphenyl)arsen(V)-hexabromotellurat.

Gelborange, feuchtigkeitsempfindliche Einkristalle erhielten wir nach Gl. (1) durch Umsetzung von Triphenylarsendibromid mit Tellurtetradibromid in Acetonitril, worin das Präparat nur wenig löslich ist.



Im FIR-Spektrum beobachten wir zwei As–Br-Valenzschwingungen bei 351 und 340 cm^{-1} , was

im Einklang mit dem kristallographischen Befund zweier symmetrieunabhängiger $[\text{Ph}_3\text{AsBr}]^+$ -Ionen ist. Im Vergleich zum Spektrum von $[\text{Me}_3\text{AsBr}]^+\text{Br}^-$ [4], dessen As–Br-Valenzschwingung bei 299 cm^{-1} angegeben wird, sind diese Frequenzlagen überraschend kurzweilig, zumal sich die As–Br-Abstände in beiden Verbindungen nur wenig unterscheiden (s.u.). Eine weitere, sehr starke Absorptionsbande tritt im Spektrum von $[\text{Ph}_3\text{AsBr}]_2[\text{TeBr}_6]$ bei 174 cm^{-1} auf, die wir der Valenzschwingung des $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ -Ions zuordnen. Ihr nur einfaches Auftreten ist im Einklang mit der nur geringfügig von O_h -Symmetrie abweichenden Lagesymmetrie des Anions, so daß nach den Auswahlregeln nur eine Valenzschwingung der Rasse F_{1u} zu erwarten ist. Im Vergleich zur Lage der F_{1u} -Valenzschwingung in $\text{K}_2[\text{TeBr}_6]$ [5] bei 198 cm^{-1} ist sie deutlich längerweilig.

Die Kristallstrukturanalyse wurde an einem Einkristall bei -70°C ausgeführt. Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $[\text{Ph}_3\text{AsBr}]_2[\text{TeBr}_6]$.

Gitterkonstanten	$a = b = 1337.9(2)$; $c = 7953.8(4)$ pm
Zellvolumen/ Å^3	12330(3)
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 12$
Dichte (berechnet)/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,229
Kristallsystem, Raumgruppe	trigonal, $R\bar{3}c$
Meßgerät	CAD4 (Enraf-Nonius)
Strahlung	$\text{CuK}\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	-70°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	$6,66^\circ < 2\theta < 120^\circ$; $(\omega-2\theta)$ -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	6569
Zahl der unabhängigen Reflexe	2043 [$R_{\text{int}} = 0,122$]
Zahl der beobachteten Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	1049
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur; $\mu(\text{CuK}\alpha) = 168,1 \text{ cm}^{-1}$
Bemerkungen	Die Lagen der H-Atome wurden für eine ideale Geometrie berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.
Strukturaufklärung	Direkte Methoden
Verfeinerung	Vollmatrix gegen F^2
Anzahl der Parameter	143
Verwendete Rechenprogramme	SHELXTL [8]; SHELXL-97 [8]; SHELXTL-Plus [9]; PLATON-94 [10]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen, Vol. C
$R_1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	0,0691
wR_2 (alle Daten)	0,1853



Strukturlösung, in Tab. II sind die Bindungslängen und -winkel verzeichnet.*

$[\text{Ph}_3\text{AsBr}]_2[\text{TeBr}_6]$ kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ mit 12 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur ist in Abb. 1 wiedergegeben. Sie besteht aus getrennten Ionen mit den Atomen As(1), Br(3), Te(1), Br(4) und As(2) auf der dreizähligen kristallographischen Symmetrieachse. Dies bedingt eine Orientierung der beiden Bromatome der Kationen auf die Mitten der beiden einander gegenüberstehenden Oktaederflächen des $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ -Ions. Die Kontaktabstände zwischen den Bromatomen der Kationen und den Bromatomen des Anions sind geringfügig verschieden. Beide Abstände, nämlich $\text{Br}(1)\cdots\text{Br}(4)$ mit 383,7(3) und $\text{Br}(2)\cdots\text{Br}(3)$ mit 379,0(3) pm, sind etwas länger als die Summen der van der Waals-Radien von 370 pm, so daß die Beschreibung der Struktur mit diskreten Ionen zutrifft. In der Struktur der Methylverbindung $[\text{Me}_3\text{AsBr}]^+\text{Br}^-$ [3] ist der $\text{Br}\cdots\text{Br}$ -Kontakt zwischen Kation und Anion mit 337,7(4) pm deutlich kürzer, er wird jedoch ebenfalls als nichtbindender Kontakt beschrieben. Dennoch könnte dies die Ursache für das im Vergleich zum IR-Spektrum von $[\text{Ph}_3\text{AsBr}]_2[\text{TeBr}_6]$ deutlich längerwellige $\nu_{\text{As-Br}}$ im Spektrum von $[\text{Me}_3\text{AsBr}]^+\text{Br}^-$ sein (s.o.).

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel/ $^\circ$ in $[\text{Ph}_3\text{AsBr}]_2[\text{TeBr}_6]$.

As(1)–Br(3)	227,6(4)	Te(1)–Br(1)	269,5(2)
As(2)–Br(4)	228,3(4)	Te(1)–Br(2)	270,5(2)
As(1)–C(1)	190(2)	Br(1)⋯Br(4)	383,7(3)
As(2)–C(2)	189(2)	Br(2)⋯Br(3)	379,0(3)
Br(3)–As(1)–C(1)	106,9(5)	Br(4)–As(2)–C(2)	108,6(4)
C(1)–As(1)–C(1A)	111,9(8)	C(2)–As(2)–C(2A)	110,3(9)
Br(1)–Te(1)–Br(2)	90,82(7)	Br(1)–Te(1)–Br(2B)	92,32(6)
Br(1)–Te(1)–Br(1A)	88,09(8)	Br(2)–Te(1)–Br(2A)	88,77(8)
Br(1)–Te(1)–Br(2A)	178,82(7)		

Das $[\text{TeBr}_6]^{2-}$ -Ion hat nahezu O_h -Symmetrie, ein stereochemischer Effekt des freien Elektronenpaares am Telluratome ist nicht erkennbar. Die Te–Br-Abstände sind nur 1 pm voneinander verschieden und die Abweichungen der Br–Te–Br-Bindungswinkel von rechten Winkeln sind mit maximalen Abweichungen zwischen $88,09(8)^\circ$ und $92,32(6)^\circ$ sehr klein. Die Verhältnisse sind ganz ähnlich wie in der Struktur von $[\text{Sym-triphenylcyclopropenyl}]_2[\text{TeBr}_6]$ [6], dessen Te–Br-Abstände zwischen 269 und 272 pm liegen bei Br–Te–Br-Bindungswinkeln zwischen $87,6$ und $92,1^\circ$.

Experimentelles

Die Versuche wurden unter trockenem Argon ausgeführt. Acetonitril wurde über P_4O_{10} destilliert. Tellurtetrabromid erhielten wir aus den Elementen [7], Triphenylarsendibromid nach [2] aus käuflichem Triphenylarsin (Merck) und Brom. Für die Aufnahme des IR-Spektrums diente ein Bruker-Gerät IFS-88, CsI- und Polyethylenscheiben, Nujol-Verreibungen.

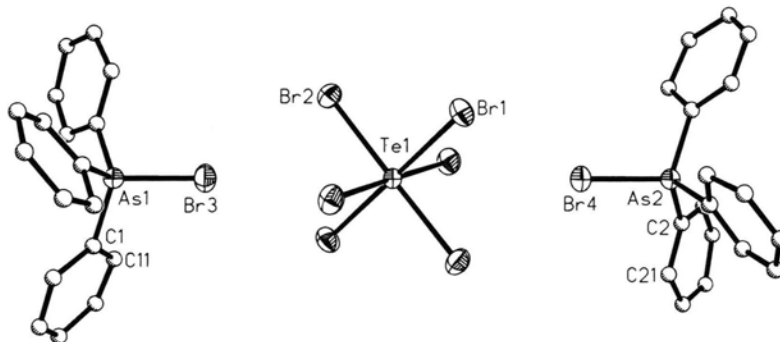


Abb. 1. Ansicht der Struktur von $[\text{Ph}_3\text{AsBr}]_2[\text{TeBr}_6]$ (ohne H-Atome).

* Die kristallographischen Daten (ohne Struktur Faktoren) wurden als „supplementary publication no. CCDC-125000“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk), Großbritannien, angefordert werden.

[Ph₃AsBr]₂[TeBr₆]

Zu einer Lösung von 1,82 g Ph₃AsBr₂ (3,9 mmol) in 40 ml Acetonitril gibt man bei 20 °C unter Rühren 0,87 g TeBr₄ (1,95 mmol) und rührt den Ansatz 3 h. Man filtriert den gelborangen Niederschlag, wäscht mit Acetonitril und trocknet i. Vak. Das Filtrat wird zur Herstellung von Einkristallen auf 20 ml eingeeengt und ruhiggestellt. Ausbeute insgesamt 5,1 g (95%).

C₃₆H₃₀As₂Br₈Te (1379,28)

Ber. C 31,35 H 2,19 Br 46,35%,
Gef. C 31,31 H 2,16 Br 45,91%.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige finanzielle Unterstützung.

-
- [1] J. C. Pazik, C. George, *Organometallics* **8**, 482 (1989).
 [2] N. Bricklebank, S. M. Godfrey, H. P. Lane, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, J.-M. Moreno, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3873.
 [3] H. C. Wang, E. J. Gaffney, C. R. Dybowski, A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* **512**, 21 (1996).
 [4] E. Maslowsky, Jr., *J. Organomet. Chem.* **70**, 153 (1974); C. Woods, G. G. Long, *J. Mol. Spectrosc.* **40**, 435 (1971).
 [5] K. I. Petrov, A. V. Konov, Y. M. Golovin, U. A. Grinko, V. V. Sofonov, V. P. Ksenzenko, *Russ. J. Inorg. Chem.* **19**, 45 (1974).
 [6] B. A. Borgias, R. C. Scarrow, M. D. Seidler, W. P. Weiner, *Acta Crystallogr.* **41C**, 476 (1985); siehe dort weitere Lit.
 [7] O. Hönigschmid, R. Sachtleben, K. Wintersberger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **212**, 242 (1933).
 [8] G. M. Sheldrick, SHELXTL, Release 5.03 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems. Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison (WI), USA (1995); SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen (1997).
 [9] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems. Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison (WI), USA (1990).
 [10] A. L. Spek, PLATON-94, Crystallographic Program System, University of Utrecht (1994).