

Structure Cristalline du Ditellure de Diphényle ($C_{12}H_{10}Te_2$)

PAR G. LLABRES, O. DIDEBERG ET L. DUPONT

Laboratoire de Cristallographie approfondie et de Physique de l'Etat Solide,
Université de Liège, B-4000 Liège, Belgique

(Reçu le 21 mars 1972)

The crystal and molecular structure of diphenyl ditelluride $C_{12}H_{10}Te_2$ has been determined by three-dimensional X-ray analysis. Crystals are orthorhombic and belong to the space group $P2_12_12_1$. The unit cell has dimensions $a = 27.028$, $b = 8.703$, $c = 5.221$ Å and contains four molecules. Three-dimensional intensity data were collected with a Hilger four-circle diffractometer. Positional and temperature factor parameters for tellurium and carbon atoms have been refined by Fourier and block-diagonal matrix least-squares methods on 1596 independent reflexions to a final R value of 0.073. The molecule has a non-planar configuration and the planes of the benzene rings are inclined at an angle of 20.1° . The Te-Te bond length is 2.712 Å ($\sigma = 0.002$). The average of the observed Te-C bond distances is 2.115 Å ($\sigma = 0.016$).

Introduction

La détermination de la structure du ditellure de diphényle s'inscrit dans le cadre général d'une étude entreprise sur des molécules formées par deux phényles reliés entre eux par O, S, Se ou Te.

Actuellement, il n'existe que peu de données cristallographiques sur les composés tellurés. Ce travail nous a permis d'obtenir la longueur des liaisons C-Te, Te-Te, et l'angle des liaisons C-Te-Te, avec une bonne précision.

La molécule n'est pas plane et les deux liaisons C-Te définissent avec la liaison Te-Te deux plans. Nous avons déterminé l'angle dièdre entre ces plans, qui est une des principales caractéristiques de ce type de composés. De plus, il était intéressant de comparer ce composé avec le disulfure de diphényle et le diséléniure de diphényle dont les structures cristallographiques sont connues (Lee & Bryant, 1969; Marsh, 1952).

Partie expérimentale

Le ditellure de diphényle a été préparé par J. L. Piette (laboratoire de chimie organique de l'Université de Liège, Service du Professeur Renson). Les cristaux ont été obtenus par refroidissement d'une solution saturée de ditellure de diphényle dans l'éther de pétrole 40-60.

Ils se présentent sous forme d'aiguilles allongées suivant l'axe c . Les paramètres de la maille unité ont été calculés par moindres carrés à partir de douze réflexions; la densité a été mesurée à l'aide de la balance de Berman. Les données cristallographiques et physiques sont reprises dans le Tableau 1.

Les intensités ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre Hilger, les dimensions du cristal utilisé étaient de $0,12 \times 0,16 \times 0,35$ mm. Nous avons mesuré 2796 réflexions indépendantes dont 1200 sont consi-

dérées comme inobservées [$I < 2\sigma(I)$], les principales caractéristiques des mesures sont:

rayonnement du Mo $K\alpha = 0,7107$ Å
 $\theta < 20^\circ$ balayage ω avec 80 pas
 $20^\circ < \theta < 35^\circ$ balayage θ/ω avec 90 pas $\Delta\theta, \Delta\omega = 0,01^\circ$
 temps de mesure du fond continu: 20 sec
 temps de mesure d'un pas: 1 sec
 compteur à scintillation.

Tableau 1. *Données physiques et cristallographiques du ditellure de diphényle*

$C_{12}H_{10}Te_2$	
P.M. 409,41	
Maille orthorhombique	$a = 27,028 \pm 0,005$ Å
	$b = 8,703 \pm 0,003$
	$c = 5,221 \pm 0,003$
$P2_12_12_1$	$h00 \quad h = 2n + 1$
	$0k0 \quad k = 2n + 1$
	$00l \quad l = 2n + 1$
$V = 1228 \pm 4$ Å ³	
$Z = 4$	
$\rho_c = 2,215$ g.cm ⁻³	
$\rho_m = 2,23 \pm 0,01$ g.cm ⁻³	
$\mu = 48,7$ cm ⁻¹ [$\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0,7107$ Å]	
$F(000) = 744$	

Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées, mais pas celles d'absorption.

Détermination et affinement de la structure

Les coordonnées des atomes de tellure dans la maille ont été obtenues à partir d'une synthèse de Patterson tridimensionnelle.

Ces positions ont été ensuite affinées par moindres carrés jusqu'à une valeur du facteur d'accord $R = \frac{|\sum |F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$ égale à 0,17. La synthèse ($F_o - F_c$) a permis de déterminer les positions des atomes de carbone.

Quelques cycles d'affinement avec les facteurs de température isotopes ont fait descendre le facteur R

jusque 0,12. La structure a été ensuite affinée avec des facteurs de température anisotropes suivant l'approximation des blocs diagonaux (3 x 3, 6 x 6), avec les 1596 F_o. La fonction à minimiser ΣW(|F_o| - |F_c|)² a été pondérée suivant le schéma de Cruickshank (1961),

W = (a + |F_o| + cF_o²)⁻¹ avec a = 2F_{omin} et c = 2/F_{omax}. Le facteur R final est égal à 0,073.

L'ensemble des calculs a été effectué sur les ordinateurs IBM 360-65 et 360-50 du centre de Calcul de l'Université de Liège au moyen des programmes de

Table 2. Facteurs de structure calculés et observés

Table with multiple columns containing numerical data for structure factors, including labels like L, FO, FC, ALPHA and various numerical values.

Ahmed, Hall, Pippy & Huber (1966). Les facteurs de diffusion sont ceux calculés par Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964).

Les valeurs des facteurs de structure, calculés et observés, sont reprisés dans le Tableau 2.

Description de la structure

Les coordonnées atomiques et les paramètres d'agitation thermique sont donnés avec leurs déviations standards dans le Tableau 3.

Tableau 2 (suite)

Table with multiple columns containing numerical data, likely representing diffraction factors and structure factors. The table is organized into several groups of columns, each with a header row indicating the type of data (e.g., L, F, FC, ALPHA).

Tableau 6. *Plans moyens*

Plan	Atomes dans le plan	Equations	χ^2
I	C(1)C(2)C(3)C(4)C(5)C(6)	$-0,1935x + 0,7701y - 0,6078z + 0,9549 = 0$	1,07
II	C(7)C(8)C(9)C(10)C(11)C(12)	$0,1443x + 0,7197y - 0,6791z + 0,5124 = 0$	3,39
III	Te(1)C(1)C(2)C(3)C(4)C(5)C(6)	$-0,1639x + 0,7745y - 0,6110z + 0,5656 = 0$	1836,9
IV	Te(2)C(7)C(8)C(9)C(10)C(11)C(12)	$0,1442x + 0,7179y - 0,6811z + 0,5051 = 0$	19,23

Tableau 7. *Distances des atomes au plan moyen en Å et déviations standards ($\times 10^4$)*

Plan I	Ecart ($\times 10^4$ Å)	D.S. ($\times 10^4$)	Plan III	Ecart ($\times 10^4$ Å)	D.S. ($\times 10^4$)
C(1)	127	160	C(1)	-390	160
C(2)	-99	218	C(2)	-391	218
C(3)	-2	232	C(3)	129	233
C(4)	83	254	C(4)	413	254
C(5)	-53	265	C(5)	80	266
C(6)	-56	192	C(6)	-354	193
			Te(1)	511	12
Plan II			Plan IV		
C(7)	191	143	C(7)	145	143
C(8)	-64	223	C(8)	-90	223
C(9)	-64	201	C(9)	-53	201
C(10)	72	172	C(10)	103	172
C(11)	50	216	C(11)	62	216
C(12)	-185	169	C(12)	-212	169
			Te(2)	45	11

Tableau 8. *Distances intermoléculaires tellure-carbone les plus courtes pour les cycles phényles I et II (en Å)*

Te(3) en position	(0,3306, -0,0767, -0,6316)		
Te(4) en position	(0,3364, 1,1757, 0,0655)		
Te(5) en position	(0,6694, 0,4232, 0,1316)		
Cycle II	Tellure voisin	Distance	σ
C(7)	Te(3)	3,93 Å	0,01 Å
C(8)	Te(3)	4,05	0,02
C(9)	Te(3)	3,95	0,02
C(10)	Te(3)	3,74	0,02
C(11)	Te(3)	3,65	0,02
C(12)	Te(3)	3,78	0,02
C(9)	Te(4)	3,85	0,02
C(10)	Te(4)	3,73	0,02
C(11)	Te(4)	4,31	0,02
Cycle I			
C(1)	Te(3)	4,80 Å	0,015 Å
C(3)	Te(5)	4,90	0,02
C(4)	Te(5)	4,50	0,02

Tableau 9. *Distances intermoléculaires les plus courtes carbone-carbone et tellure-tellure (en Å)*

Te(2)	Te	(0,1636, -0,1757, 0,5655)	4,71 Å	0,002 Å
Te(2)	Te	(0,3364, 0,1757, 1,0655)	4,255	0,002
C(1)	C	(0,3721, 0,5736, -0,1977)	3,64	0,02
C(2)	C	(0,4915, 0,1587, 0,8278)	3,71	0,03
C(2)	C	(0,4395, 0,1297, 0,8524)	3,66	0,03
C(2)	C	(0,3721, 0,5736, -0,1976)	3,69	0,03
C(3)	C	(0,4915; 0,1587, 0,8278)	3,67	0,03
C(4)	C	(0,6278, 0,0736, -0,3023)	3,73	0,03

(c'est-à-dire $> 3\sigma$) du plan du cycle phényle I [l'angle $\text{Te}(2)\text{-C}(7)\text{-C}(10)$ est de $179,6$ ($\sigma=0,8$)° tandis que l'angle $\text{Te}(1)\text{-C}(1)\text{-C}(4)$ est de $175,8$ ($\sigma=0,9$)°].

Nous avons effectué le même calcul pour le disulfure de diphenyle (Lee & Bryant, 1969). Dans ce composé, la situation est similaire: nous obtenons un écart significatif au plan moyen du cycle phényle pour un des atomes de soufre.

Les distances intermoléculaires les plus courtes carbone-tellure sont reprises dans le Tableau 8. On constate une grande différence d'environnement entre les deux cycles phényles. En effet, si nous admettons comme rayon de van der Waals pour l'atome de tellure $2,20$ Å et $1,70$ Å pour la demi épaisseur du cycle phényle (Pauling, 1960), il apparaît que seuls les atomes du cycle II sont proches des atomes de tellure. Le cycle II se dispose presque tangentiellement au tellure en position (0,3306, -0,0767, -0,6316).

Le Tableau 9 reprend les distances intermoléculaires les plus courtes entre atomes de carbone et entre atomes de tellure. Aucune distance carbone-carbone n'est inférieure à $3,60$ Å. La cohésion cristalline serait principalement due à des contacts carbone-tellure et tellure-tellure. Les deux longueurs des liaisons carbone-

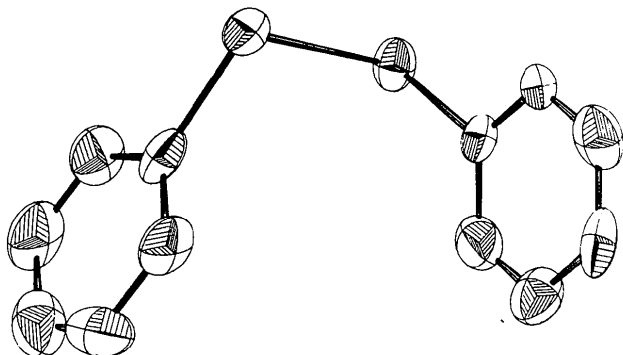


Fig. 1. Configuration de la molécule de ditellurure de diphenyle.

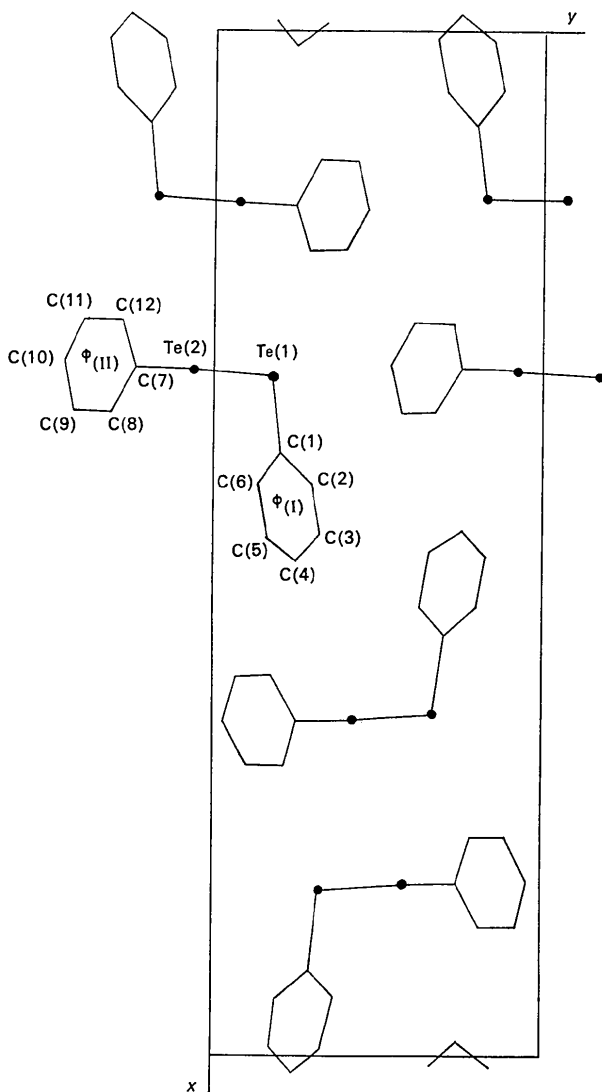


Fig. 2. Projection selon (001) de la structure.

tellure présentent entre elles un écart significatif $C(1)-Te(1)=2,081$ ($\sigma=0,018$) et $C(7)-Te(2)=2,150$ Å ($\sigma=0,015$): cependant, vis-à-vis de la valeur moyenne $2,115$ Å ($\sigma=0,016$) l'écart n'est plus significatif. Cette valeur moyenne est plus grande que la longueur de liaison donnée par Blackmore & Abrahams (1955) dans le tellure di-*p*-tolyle ($2,05 \pm 0,05$ Å).

La comparaison de nos résultats avec ceux de Kruse, Marsh & McCullough (1957) dans le ditellure *p*-dichlorodiphényle conduit aux considérations suivantes: la substitution en *para* par des atomes de chlore change considérablement la géométrie et l'arrangement moléculaire. Les deux différences les plus marquantes sont: les modifications de l'angle de liaison du tellure et de l'angle dièdre. Le ditellure de diphényle possède un angle de liaison de $98,8$ ($\sigma=0,4$)° et un angle dièdre de $88,55$ °, le ditellure *p*-dichlorodiphényle, un angle de liaison de 94 ± 1 ° et un angle dièdre de 72 °.

Comparaison entre disulfure, diseleniure et ditellure de diphényle

Le Tableau 10 fait apparaître plusieurs similitudes entre les trois composés envisagés. Cependant, le ditellure de diphényle n'est pas isotype des deux autres.

Nous nous bornerons à formuler trois remarques concernant ce tableau.

1. La longueur de la liaison X-X est, dans les trois composés, inférieure de manière significative à la liaison simple covalente de Pauling (1960).

2. Pour le composé telluré, l'angle dièdre et l'angle des liaisons C-Te-Te se rapprochent sensiblement de 90 °.

3. Les éléments de la famille VI possèdent un doublet libre sur une orbitale *p*. L'orientation des cycles phényles vis-à-vis de l'axe de cette orbitale *p* varie considérablement lorsque l'on passe du soufre ou du sélénium au tellure. Dans les composés sulfuré et sélénié, les normales aux cycles phényles sont presque parallèles à l'axe de l'orbitale *p* ($\Phi_s = 9$ °; $\Phi_{se} = 13$ °). Par con-

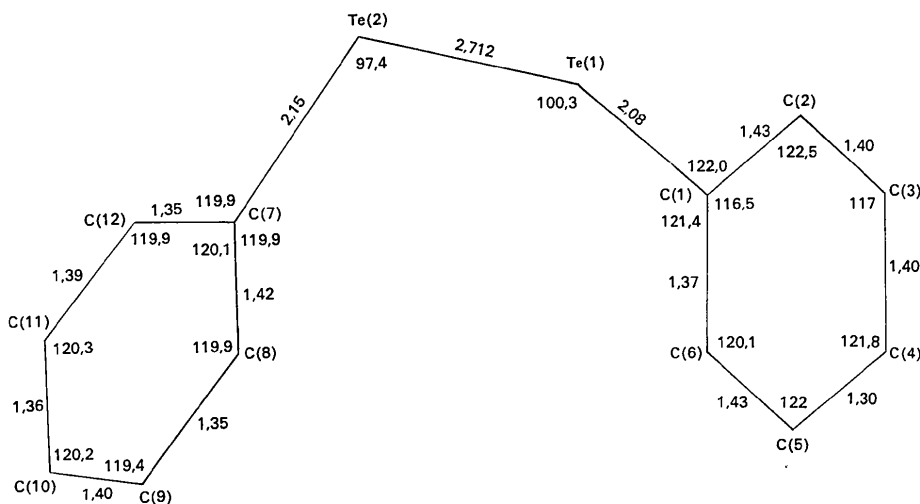


Fig. 3. Distances et angles de liaison.

Tableau 10. *Résumé de quelques données cristallographiques sur le disulfure, diséléniure et ditellurure de diphényle*

(X=S, Se ou Te).

	C ₁₂ H ₁₀ S ₂	C ₁₂ H ₁₀ Se ₂	C ₁₂ H ₁₀ Te ₂
Maille	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
	$a=23,78 \text{ \AA}$	$a=23,70 \text{ \AA}$	$a=27,028 \text{ \AA}$
	$b= 8,13$	$b= 8,255$	$b= 8,703$
	$c= 5,64$	$c= 5,645$	$c= 5,221$
	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
Liaison X-X	$2,03 (\sigma=0,005) \text{ \AA}$	$2,29 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$2,712 (\sigma=0,002) \text{ \AA}$
Liaison X-X simple - Pauling (1960)	2,08	2,34	2,74
Liaison C-X moyenne	$1,80 \pm 0,01$	$1,93 \pm 0,05$	$2,115 (\sigma=0,016)$
Liaison C-X simple - Pauling (1960)	1,81	1,94	2,14
Angle C-X-X	$106,15 (\sigma=0,4)^\circ$	$106,05 \pm 2,0^\circ$	$98,8 (\sigma=0,4)^\circ$
Angle dièdre	96,2	$97,1 \pm 3,0$	88,5
Angle entre les normales aux cycles	77,3	79,45	20,1
Angle moyen entre l'axe de l'orbitale p et l'axe du cycle phényle	9	13,05	91,35

tre, pour le tellurure, les normales aux cycles phényles sont pratiquement perpendiculaires à l'axe de l'orbitale p ($\Phi_{Te}=91,35^\circ$).

En terminant ce travail, il nous est agréable de remercier MM les Professeurs H. Brasseur et J. Tous-saint de l'Université de Liège pour l'aide et les conseils qu'ils nous ont prodigués.

Références

AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). N.R.C. Crystallographic programs for the IBM/360 system, Division of Pure Physics and Pure Chemistry, National Research Council, Ottawa, Canada.

BLACKMORE, W. R. & ABRAHAMS, S. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 317.

CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*. Edited by PEPINSKY, R., ROBERTSON, J. M. & SPEAKMAN, J. C. Oxford: Pergamon Press.

HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 104.

JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*, ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

KRUSE, F. M., MARSH, R. E. & McCULLOUGH, J. D. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 201.

LEE, J. D. & BRYANT, M. W. R. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2094.

MARSH, R. E. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 458.

PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. 3rd ed. Ithaca: Cornell Univ. Press.