

$\infty[P_3Se_4^-]$ : ein neuartiges Polyanion in  $K_3RuP_5Se_{10}$  und die Bildung von Ru-P-Bindungen in einer Polyselenophosphatschmelze\*\*

Konstantinos Chondroudis und  
Mercouri G. Kanatzidis\*

Die Fortschritte bei der Polychalcophosphat-Schmelztechnik haben die Herstellung vieler neuartiger quartärer Chalcophosphat-Verbindungen ermöglicht.<sup>[1]</sup> Aus  $A_2Q_x$  und  $P_2Q_5$  ( $Q = S, Se$ ) erhält man so *in situ* unterschiedliche  $[P_yQ_z]^{n-}$ -Einheiten. Diese hoch negativ geladenen Liganden koordinieren Metallionen über die Q-Atome auf erstaunlich vielfältige Weise, was zu neuen Materialien führt.<sup>[1]</sup> Durch Einstellung der Zusammensetzung der Schmelze können viele unterschiedliche Liganden wie  $[PQ_4]^{3-}$ ,  $[PSe_5]^{3-}$ ,  $[P_2Q_6]^{4-}$ ,  $[P_2Q_7]^{4-}$  und  $[P_2Se_9]^{4-}$  erhalten werden,<sup>[1-11]</sup> die die Baueinheiten entsprechender Polymere, Feststoffe und sogar Molekülverbindungen sind.<sup>[8]</sup> Unter anderem wurden so die Verbindungen  $ABiP_2S_7$  ( $A = K, Rb$ ),<sup>[2]</sup>  $A_3M(PS_4)_2$  ( $A = Rb, Cs; M = Sb, Bi$ ),<sup>[3]</sup>  $A_2M_2P_2Se_6$  ( $A = K, Cs; M = Cu, Ag$ ),<sup>[1]</sup>  $KMP_2Se_6$  ( $M = Sb, Bi$ ),<sup>[4]</sup>  $Cs_8M_4(P_2Se_6)_5$  ( $M = Sb, Bi$ ),<sup>[5]</sup>  $APbPSe_4$ ,<sup>[6]</sup>  $Rb_4Ti_2(P_2Se_9)_2(P_2Se_7)$ ,<sup>[7]</sup>  $A_5Sn(PSe_5)_3$  ( $A = K, Rb$ ),<sup>[8]</sup>  $Rb_2AuP_2Se_6$ ,<sup>[9]</sup>  $K_2UP_3Se_9$ ,<sup>[10]</sup> und  $K(Ln)P_2Se_6$  ( $Ln = Y, La, Ce, Pr, Gd$ )<sup>[11]</sup> hergestellt. Bemerkenswerterweise sind zwar einige eisenhaltige, aber keine rutheniumhaltigen Chalcophosphate bekannt. Weiterhin bilden die Metallatome in allen Verbindungen ausschließlich M-Q-Bindungen. In Anbetracht der Tatsache, daß Ruthenium ein Edelmetall ist, schienen uns die hochreaktiven Polychalcogenidschmelzen ausgezeichnet geeignet, einen Zugang zu dieser Chemie zu erhalten. Hier berichten wir über das erste strukturell charakterisierte Rutheniumselenophosphat,  $K_3RuP_5Se_{10}$ , dessen Chemie sich überraschenderweise deutlich von der aller anderen Metallverbindingen des P/Q-Systems unterscheidet.

$K_3RuP_5Se_{10}$ <sup>[12]</sup> hat eine eindimensionale Struktur mit Rutheniumzentren der Oxidationsstufe + 2 (Abb. 1). Die Verbindung enthält  $[P_2Se_6]^{4-}$ - und  $\infty[P_3Se_4^-]$ -Ionen und kann daher als  $K_3^+Ru^{2+}(P_2Se_6)^{4-}(P_3Se_4)^-$  beschrieben werden. Beispiellos sind an dieser Verbindung 1) die gemischte Koordination der Rutheniumzentren durch Phosphor- und Selenzentren und 2) die Stabilisierung des neuartigen polymeren  $\infty[P_3Se_4^-]$ -Ions, das Phosphorzentren in unterschiedlichen Oxidationsstufen enthält ( $P^{2+}, P^{3+}$ ) und ausschließlich über diese Zentren gebunden ist. Bislang waren nur solche Polychalcophosphate bekannt, deren  $[P_yQ_z]^{n-}$ -Einheiten die Metallzentren über die negativ geladenen Q-Atome koordinieren ( $Q = S, Se$ ).  $K_3RuP_5Se_{10}$  ist das erste Polychalcophosphat mit Bindungen zwischen den Metallzentren und den Phosphoratomen der  $[P_yQ_z]^{n-}$ -Einheiten. Die starke Neigung der  $Ru^{2+}$ -Ionen, Phosphorzentren zu binden, erinnert an die Koordination von Rutheniumzentren durch Phosphane ( $R_3P$ ) in metallorganischen Komplexen. Die Wahl von Phosphor als Bindungspartner in einem „Meer“ aus Selenidionen ist bemerkenswert und auf den ersten Blick unerwartet. Dies könnte auf der Basis des Konzeptes der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB-Konzept) erklärt werden, wenn man

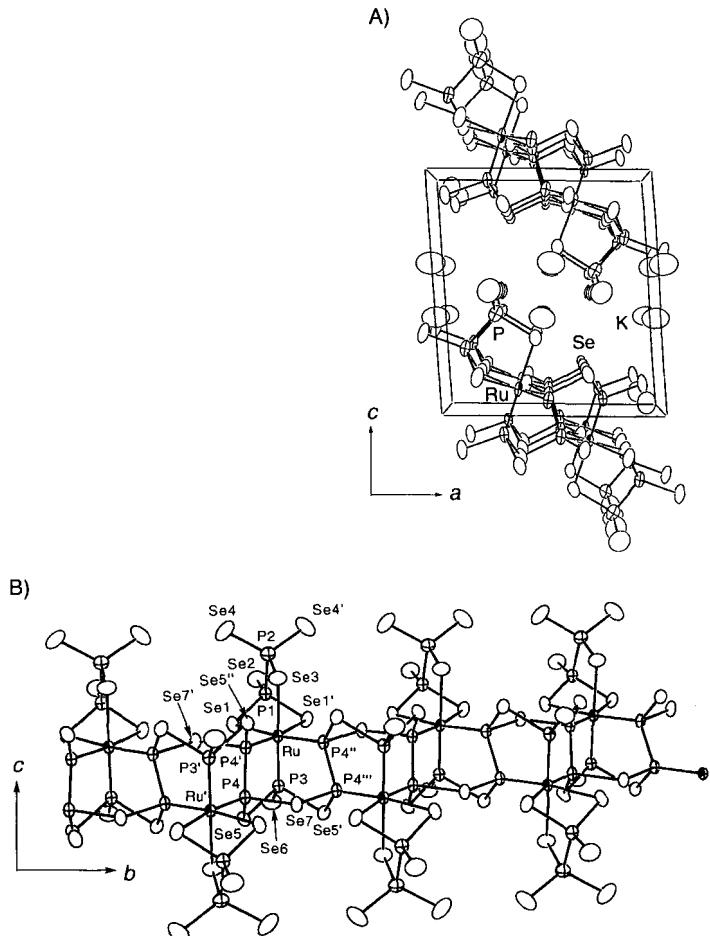


Abb. 1. ORTEP-Darstellungen der Elementarzelle von  $K_3RuP_5Se_{10}$  (Blick entlang der  $b$ -Achse, a) und eines Ausschnitts der  $[Ru(P_2Se_6)(P_3Se_4)]_n^{3n-}$ -Kette mit Atomnummerierung (b). Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Ru-Se(1) 2.601(1), Ru-Se(3) 2.601(1), Ru-P(3) 2.288(3), Ru-P(4) 2.262(2), P(1)-Se(1) 2.202(2), P(1)-Se(2) 2.130(3), P(1)-P(2) 2.241(4), P(2)-Se(3) 2.240(3), P(2)-Se(4) 2.144(2), P(3)-Se(5) 2.326(2), P(3)-Se(6) 2.161(3), P(4)-Se(5) 2.240(2), P(4)-Se(7) 2.297(2), P(4)-P(4') 2.206(4); Se(1)-Ru-Se(1') 79.48(4), Se(1)-Ru-Se(3) 89.83(4), Se(1)-Ru-P(4') 92.23(5), Se(1)-Ru-P(4') 171.29(6), Se(1)-Ru-P(3) 91.34(6), die Winkel um P betragen zwischen 98.1(1) und 127.3(1).

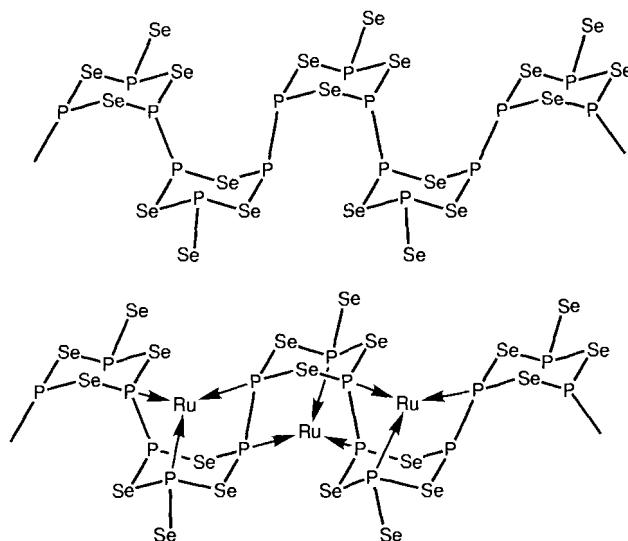
die gebundenen Phosphorzentren als weichere Basen ansieht als die Selenzentren der  $[P_2Se_6]^{4-}$ -Ionen.

Die  $\infty[Ru(P_2Se_6)(P_3Se_4)]$ -Kettenstruktur basiert im wesentlichen auf der  $\infty[P_3Se_4^-]$ -Einheit, einem neuartigen, unendlich langen anionischen Ligand. Strukturell kann er als Produkt der Polymerisation der cyclischen  $[P_3Se_4]$ -Einheit angesehen werden (Schema 1). Die Kette liegt in einer Konformation vor, die dreieckige, aus Phosphorzentren bestehende Bindungstaschen enthält, in denen sich die Rutheniumzentren befinden. Die Phosphoratome, die an der P-P-Bindung beteiligt sind (z. B. P4) weisen die Oxidationsstufe + 2, die verbleibenden (z. B. P3) die Oxidationsstufe + 3 auf. Sowohl die  $P^{2+}$ - als auch die  $P^{3+}$ -Zentren der Kette sind über ihre freien Elektronenpaare gebunden. Daher ähneln sie elektronisch eher den Phosphorzentren von Phosphanliganden, die in der Koordinationschemie von Ruthenium so häufig vorkommen. Die Koordinationssphäre der Rutheniumzentren wird von einer dreizähnigen  $[P_2Se_6]^{4-}$ -Einheit vervollständigt.

Es ist bemerkenswert, daß die Oxidationsstufen + 2 und + 3 für Phosphor die niedrigsten sind, die bisher in Chalcophosphaten aufgetreten sind. Die unendlich ausgedehnte leiterartige Struktur der  $\infty[Ru(P_3Se_4)]$ -Einheit, die sich durch die Koordi-

\* Prof. Dr. M. G. Kanatzidis, K. Chondroudis  
Department of Chemistry, Michigan State University  
East Lansing, MI 48823 (USA)  
Telefax: Int. + 517/353-1793  
E-mail: kanatzidis@cemvax.cem.msu.edu

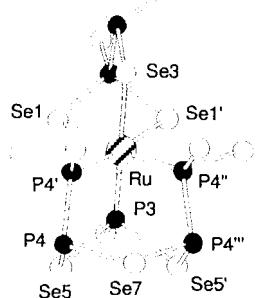
\*\* Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (DMR-9527347). Die Autoren danken dem Röntgenkristallographie-Labor der University of Minnesota und Dr. Victor G. Young Jr. für das Aufnehmen der Datensätze.



Schema 1. Die auf der  $\frac{1}{2}[\text{P}_3\text{Se}_4^-]$ -Einheit (oben) basierende  $\frac{1}{2}[\text{Ru}(\text{P}_2\text{Se}_6)(\text{P}_3\text{Se}_4)^-]$ -Kettenstruktur (unten) in  $\text{K}_3\text{RuP}_5\text{Se}_{10}$ .

nation der  $\frac{1}{2}[\text{P}_3\text{Se}_4^-]$ -Einheit an die Rutheniumzentren bildet, ist das Rückgrat der eindimensionalen Struktur von  $\text{K}_3\text{RuP}_5\text{Se}_{10}$  und setzt sich entlang der [010]-Richtung fort. Die  $\frac{1}{2}[\text{P}_3\text{Se}_4^-]$ -Einheit kann als unendlich ausgedehnter Chelatligand angesehen werden, der um jedes Rutheniumzentrum einen Käfig bildet.

Diese Käfige entstehen durch Verbinden zweier fünf- und zweier sechsgliedriger Ringe und enthalten ein Ruthenium-, fünf Phosphor- sowie drei Selen-Zentren. Jedes  $\text{Ru}^{2+}$ -Zentrum ist oktaedrisch von drei Selen- und drei Phosphorzentrmen in *fac*-Konfiguration umgeben (Schema 2). Die Ru-P-Bindungen in  $\text{K}_3\text{RuP}_5\text{Se}_{10}$  sind sehr kurz ( $\text{Ru}-\text{P}3$  2.288(3),  $\text{Ru}-\text{P}4'$  2.262(2) Å) und ähneln nur den kürzesten Bindungen in einigen Rutheniumphosphiden



Schema 2. Koordinationssphäre von  $\text{Ru}^{2+}$  in  $\text{K}_3\text{RuP}_5\text{Se}_{10}$ .

wie  $\text{RuP}_3^{[13]}$  und  $\text{RuP}_4^{[14]}$  sowie denen in Phosphan-Komplexen wie *mer*- $[\text{Ru}(\text{PEt}_2\text{Ph})_3\text{Cl}_3]^-$ <sup>[15]</sup>

Die Ketten werden durch drei kristallographisch unabhängige Kaliumkationen getrennt (Abb. 1). Das Ion K1 ist von elf Selen- und einem Phosphorzentrum koordiniert, ein für  $\text{K}^+$ -Ionen ungewöhnlich hoher Koordinationsgrad; der durchschnittliche K1-Se- und der K1-P-Abstand betragen 3.59 bzw. 3.526(4) Å. Das Ion K2 ist von acht Selenatomen ( $d(\text{K}2-\text{Se}) = 3.62$  Å) und das Ion K3 von acht Selen- und einem Phosphorzentrum umgeben ( $d(\text{K}3-\text{Se}) = 3.61$ ,  $d(\text{K}3-\text{P}) = 3.613(4)$  Å).

Bei 661 °C schmilzt  $\text{K}_3\text{RuP}_5\text{Se}_{10}$  inkongruent, wobei eine Mischung aus amorphem  $\text{K}_x\text{P}_y\text{Se}_z$ -Glas und verbleibendem  $\text{K}_3\text{RuP}_5\text{Se}_{10}$  entsteht. Etwas  $\text{RuS}_2$  oder  $\text{RuP}_x$  sollte sich dabei auch bilden, aber entweder liegen diese Verbindungen amorph vor, oder aber ihre Konzentrationen oder Teilchengrößen sind zu gering, um röntgenographisch nachgewiesen werden zu können. Durch direkte Umsetzung stöchiometrischen Mengen an den Ausgangsverbindungen bei 560 °C konnten wir  $\text{K}_3\text{RuP}_5\text{Se}_{10}$  auch nach mehreren Tagen bisher nicht erhalten.

Es ist zwar bekannt, daß Metallzentren ihre Koordinationsphäre „wählen“ und sogar die Struktur einer Verbindung „bestimmen“ können, bei Reaktionen in Schmelzen haben sie

aber selten einen dominierenden Einfluß darauf, welcher Ligand gebildet wird. Dies wird meistens durch die Zusammensetzung der reaktiven Schmelze, die Reaktionstemperatur und die Art des Gegenions bestimmt. Die Verbindung  $\text{K}_3\text{RuP}_5\text{Se}_{10}$  ist ein extrem außergewöhnlicher Fall, bei dem die Rutheniumzentren die Hauptrolle bei der Stabilisierung eines Liganden spielen, der unter den experimentellen Bedingungen wegen seiner koordinationschemischen Erfordernisse an sich instabil ist. Der ausschließlich über die in niedrigen Oxidationsstufen vorliegenden Phosphorzentrmen bindende  $[\text{P}_3\text{Se}_4^-]$ -Ligand scheint für die Bindung an die Rutheniumzentren maßgeschneidert zu sein.

### Experimentelles

$\text{K}_3\text{RuP}_5\text{Se}_{10}$  wurde durch Erhitzen einer Mischung aus Ru (0.15 mmol),  $\text{P}_2\text{Se}$  (0.45 mmol),  $\text{K}_2\text{Se}$  (0.225 mmol) und Se (1.5 mmol) in einer unter Vakuum abgeschmolzenen Pyrex-Ampulle auf 490 °C in 10 d erhalten. Nach langsamem Abkühlen (2 Grad pro h) auf 50 °C wurde der Schmelzrückstand an überschüssigem  $\text{K}_2\text{P}_5\text{Se}_2$  unter Stickstoff mit DMF entfernt. Das Produkt wurde mit Tri-n-butylphosphor zur Entfernung verbliebenen Selens und mit Diethylether gewaschen und in Form schwarzer, stabförmiger Kristalle in 75% Ausbeute bezogen auf Ru erhalten. Die Kristalle sind gegenüber Luft und Wasser stabil. Halbquantitative Mikroanalysen ergaben die Zusammensetzung  $\text{K}_{2.8}\text{RuP}_{4.9}\text{Se}_{9.7}$  (Durchschnittswert aus vier Analysen).

Eingegangen am 16. Dezember 1996 [Z 9895]

**Stichworte:** Chalkogene · Phosphor · Ruthenium · Selen

- [1] a) T. J. McCarthy, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1257–1267, zit. Lit.; b) A. Sutorik, M. G. Kanatzidis, *Progr. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 151–265.
- [2] T. J. McCarthy, T. Hogan, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1072–1079.
- [3] T. J. McCarthy, M. G. Kanatzidis, *J. Alloys Comp.* **1996**, *236*, 70–85.
- [4] T. J. McCarthy, M. G. Kanatzidis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1089–1090.
- [5] T. J. McCarthy, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1061–1063.
- [6] K. Chondroudis, T. J. McCarthy, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 840–844.
- [7] K. Chondroudis, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5401–5402.
- [8] K. Chondroudis, M. G. Kanatzidis, *Chem. Commun.* **1996**, 1371–1372.
- [9] K. Chondroudis, T. J. McCarthy, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3451–3452.
- [10] K. Chondroudis, M. G. Kanatzidis, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. B* **1996**, *322*, 887–894.
- [11] a) J. H. Chen, P. K. Dorhout, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5705–5706; b) J. H. Chen, P. K. Dorhout, J. E. Ostenson, *ibid.* **1996**, *35*, 5627–5633.
- [12] a) Datensammlung auf einem Siemens-SMART-Platform-CCD-Diffraktometer; Kristallabmessungen  $0.28 \times 0.04 \times 0.04$  mm<sup>3</sup>;  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å); Lorentz-, Polarisations- sowie empirische Absorptionskorrektur [12b]; min./max. Transmission = 0.519. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-86 [12c]) und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Methoden verfeinert (TEXSAN-Programmpaket [12d]). Kristallographische Daten bei 23 °C:  $a = 11.209(2)$  Å,  $b = 7.2868(1)$ ,  $c = 12.3474(2)$  Å,  $\beta = 93.958(1)$ °,  $V = 1006.18(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 3.838$  g cm<sup>-3</sup>,  $P_2/m$  (Nr. 11),  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 198.70$  cm<sup>-1</sup>,  $1.65 \leq \theta \leq 25.40^\circ$ ,  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $0 \leq k \leq 8$ ,  $0 \leq l \leq 14$ ; gemessene Reflexe 8462; davon 1966 unabhängig ( $R_{\text{int.}} = 0.044$ ); 1575 Reflexe mit  $F_{\text{o}}^2 > 3\sigma(F_{\text{o}}^2)$ ; 104 Parameter;  $R = 0.034$ ,  $R_w = 0.036$  (Verfeinerung gegen  $|F|$ ); GOF = 1.87; max./min. Restelektronendichte 1.04/–1.10 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturer untersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406200 angefordert werden. b) R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. A* **1995**, *51*, 33–38; c) G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Kruger, R. Doddard), Oxford University Press, Oxford, **1985**, S. 175–189; d) TEXSAN: Single Crystal Structure Analysis Software (1981, 1992), Molecular Structure Corporation, The Woodlands, TX 77381 (USA); e) IR:  $\nu = 515, 453, 441, 401$  und 360 cm<sup>-1</sup> ( $[\text{P}_3\text{Se}_4^-]$ ) sowie 486 und 313 cm<sup>-1</sup> ( $[\text{P}_3\text{Se}_4]^{4-}$ ).
- [13] W. Höhne, R. Kremer, H. G. von Schnerring, *Z. Kristallogr.* **1987**, *179*, 443–453.
- [14] V. D. J. Braun, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *445*, 157–166.
- [15] E. A. Seddon, K. R. Seddon, *The Chemistry of Ruthenium*, Elsevier, New York, **1984**, S. 503–511.