

## Mittlere Schwingungsamplituden der Seleninylhalogenide

**Enrique J. Baran**

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas,  
Universidad Nacional de La Plata, 1900-La Plata, Argentinien

*(Eingegangen 25. Juli 1985. Angenommen 4. September 1985)*

### *Mean Amplitudes of Vibration for the Seleninyl Halides*

Mean amplitudes of vibration for  $\text{SeOX}_2$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ),  $\text{SeOCIF}$  and  $\text{SeOBrCl}$  have been calculated from known spectroscopic data in a wide temperature range. The results are briefly discussed and some comparisons with related species are made.

*(Keywords: Seleninyl halides; Mean amplitudes of vibration; Bond properties)*

### Einleitung

Über mittlere Schwingungsamplituden von Selen—Halogen-Bindungen ist noch verhältnismäßig wenig bekannt (vgl. z. B.<sup>1</sup>). Vor kurzem haben wir diese Werte für die Haloselenat(IV)-Anione,  $\text{SeO}_2\text{X}^-$ , berechnet<sup>2</sup>. In Fortsetzung dieser Arbeit wurden jetzt entsprechende Berechnungen für einfache und gemischte Seleninylhalogenide,  $\text{SeOX}_2$  bzw.  $\text{SeOXY}$ , durchgeführt.

Seleninylhalogenide sind für alle Halogene, mit der Ausnahme des Jods, bekannt<sup>3</sup> und auch einige gemischte  $\text{SeOXY}$ -Verbindungen wurden bereits beschrieben<sup>4,5</sup>. Die isolierten  $\text{SeOX}_2$ -Moleküle sind mit den gut bekannten Sulphanyl (Thionyl)-Halogeniden isostrukturell und besitzen also eine pyramidenförmige Geometrie<sup>3</sup>.

### Ergebnisse und Diskussion

Zur Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden haben wir die sogenannte „Methode der Charakteristischen Schwingungen“<sup>6–8</sup> benutzt. Die erforderlichen Schwingungsfrequenzen wurden der Arbeit von *Milne*<sup>9</sup> entnommen. Auch die Strukturparameter für die  $\text{SeOX}_2$ -Verbindungen stammen von dieser Arbeit. Für die gemischten  $\text{SeOXY}$ -Halogeni-

de wurden folgende Werte angenommen:  $\angle \text{OSeX} = \angle \text{OSeY} = 105^\circ$ ;  $\angle \text{XSeY} = 97^\circ$ ;  $d(\text{Se—O}) = 1.60 \text{ \AA}$  in  $\text{SeOCIF}$  und  $d(\text{Se—O}) = 1.61 \text{ \AA}$  in  $\text{SeOBrCl}$  und für alle Selen—Halogen-Bindungen die gleichen Werte wie bei den einfachen  $\text{SeOX}_2$ -Molekülen<sup>9</sup>.

Die Ergebnisse der Berechnungen im Temperaturbereich zwischen 0 und 1 000 K sind für die einfachen  $\text{SeOX}_2$ -Halogenide den Tabellen 1 bis 3 zu entnehmen. Die Ergebnisse für  $\text{SeOCIF}$  und  $\text{SeOBrCl}$  sind auf den Tabellen 4 bzw. 5 zusammengestellt.

Eine eingehende Analyse aller Ergebnisse sowie ein Vergleich mit bisher bekannter Daten für andere Selenium-Verbindungen und verwandter Moleküle, läßt verschiedene interessante Schlußfolgerungen zu, welche im folgenden kurz besprochen werden.

Tabelle 1. *Mittlere Schwingungsamplituden (in  $\text{\AA}$ ) für  $\text{SeOF}_2$*

$T(\text{K})$	$u_{\text{Se—O}}$	$u_{\text{Se—F}}$	$u_{\text{F}\cdots\text{F}}$	$u_{\text{F}\cdots\text{O}}$
0	0.0355	0.0420	0.069	0.062
100	0.0355	0.0420	0.070	0.062
200	0.0355	0.0424	0.077	0.066
298.16	0.0358	0.0441	0.087	0.072
300	0.0358	0.0441	0.087	0.072
400	0.0365	0.0467	0.097	0.079
500	0.0376	0.0496	0.106	0.086
600	0.0389	0.0527	0.115	0.092
700	0.0404	0.0558	0.123	0.099
800	0.0420	0.0588	0.131	0.105
900	0.0436	0.0618	0.139	0.110
1 000	0.0453	0.0647	0.146	0.116

Tabelle 2. *Mittlere Schwingungsamplituden (in  $\text{\AA}$ ) für  $\text{SeOCl}_2$*

$T(\text{K})$	$u_{\text{Se—O}}$	$u_{\text{Se—Cl}}$	$u_{\text{Cl}\cdots\text{Cl}}$	$u_{\text{Cl}\cdots\text{O}}$
0	0.0362	0.0442	0.069	0.066
100	0.0362	0.0445	0.076	0.067
200	0.0363	0.0479	0.094	0.075
298.16	0.0366	0.0533	0.111	0.086
300	0.0366	0.0533	0.111	0.086
400	0.0375	0.0592	0.127	0.096
500	0.0387	0.0648	0.141	0.105
600	0.0402	0.0701	0.153	0.114
700	0.0418	0.0752	0.165	0.123
800	0.0435	0.0800	0.177	0.131
900	0.0452	0.0846	0.187	0.138
1 000	0.0470	0.0889	0.197	0.146

Tabelle 3. *Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) für SeOBr<sub>2</sub>*

$T(K)$	$u_{\text{Se-O}}$	$u_{\text{Se-Br}}$	$u_{\text{Br}\cdots\text{Br}}$	$u_{\text{Br}\cdots\text{O}}$
0	0.0365	0.0387	0.059	0.066
100	0.0365	0.0393	0.075	0.069
200	0.0367	0.0440	0.099	0.081
298.16	0.0371	0.0501	0.120	0.093
300	0.0371	0.0502	0.120	0.094
400	0.0381	0.0563	0.138	0.106
500	0.0394	0.0621	0.154	0.117
600	0.0410	0.0675	0.168	0.127
700	0.0427	0.0725	0.181	0.137
800	0.0444	0.0773	0.194	0.146
900	0.0463	0.0818	0.206	0.154
1 000	0.0481	0.0861	0.217	0.163

Tabelle 4. *Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) für SeOCIF*

$T(K)$	$u_{\text{Se-O}}$	$u_{\text{Se-Cl}}$	$u_{\text{Se-F}}$	$u_{\text{Cl}\cdots\text{O}}$	$u_{\text{F}\cdots\text{O}}$	$u_{\text{Cl}\cdots\text{O}}$
0	0.0358	0.0435	0.0430	0.066	0.063	0.072
100	0.0358	0.0437	0.0430	0.067	0.064	0.075
200	0.0358	0.0467	0.0436	0.076	0.068	0.087
298.16	0.0361	0.0517	0.0455	0.086	0.074	0.101
300	0.0361	0.0518	0.0455	0.086	0.074	0.101
400	0.0369	0.0572	0.0483	0.096	0.081	0.114
500	0.0380	0.0626	0.0515	0.105	0.088	0.126
600	0.0394	0.0677	0.0549	0.114	0.094	0.138
700	0.0410	0.0725	0.0582	0.123	0.101	0.148
800	0.0425	0.0772	0.0614	0.131	0.107	0.158
900	0.0442	0.0815	0.0645	0.139	0.113	0.167
1 000	0.0459	0.0857	0.0676	0.146	0.119	0.176

Tabelle 5. *Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) für SeOBrCl*

$T(K)$	$u_{\text{Se-O}}$	$u_{\text{Se-Br}}$	$u_{\text{Se-Cl}}$	$u_{\text{Br}\cdots\text{O}}$	$u_{\text{Cl}\cdots\text{O}}$	$u_{\text{Br}\cdots\text{Cl}}$
0	0.0366	0.0391	0.0443	0.067	0.066	0.066
100	0.0366	0.0399	0.0446	0.070	0.068	0.077
200	0.0367	0.0449	0.0481	0.083	0.076	0.100
298.16	0.0371	0.0512	0.0535	0.096	0.086	0.119
300	0.0372	0.0513	0.0536	0.096	0.087	0.120
400	0.0380	0.0577	0.0594	0.109	0.097	0.137
500	0.0393	0.0636	0.0651	0.120	0.106	0.152
600	0.0409	0.0691	0.0704	0.131	0.115	0.167
700	0.0425	0.0743	0.0755	0.141	0.124	0.180
800	0.0443	0.0792	0.0804	0.150	0.132	0.192
900	0.0461	0.0839	0.0849	0.159	0.140	0.204
1 000	0.0480	0.0883	0.0893	0.167	0.147	0.215

### Se—O-Bindungen

Wie erwartet, liegen die Se—O-Amplitudenwerte in ziemlich begrenzten Bereichen. Sie zeigen auch die niedrigsten erhaltenen Zahlen und die geringste Temperaturabhängigkeit.

Interessant ist jedoch die Tatsache, daß diese Werte in der Reihe vom Fluorid zum Chlorid bzw. Bromid ein wenig ansteigen. Dieser Gang steht in gutem Einklang mit der Änderung der entsprechenden Se—O-Kraftkonstanten welche in gleicher Richtung abnehmen<sup>9</sup>.

Auch bei den  $\text{SeO}_2\text{X}^-$ -Anionen konnte ein ganz ähnliches Verhalten beobachtet werden<sup>2</sup>.

Die Se—O-Amplitudenwerte von  $\text{SeOCIF}$  liegen praktisch zwischen denjenigen von  $\text{SeOF}_2$  und  $\text{SeOCl}_2$ . Entsprechende Werte von  $\text{SeOBrCl}$  liegen dagegen praktisch genau wie beim einfachen  $\text{SeOBr}_2$ .

Auf alle Fälle liegen aber die Se—O-Amplitudenwerte ganz deutlich in demjenigen Bereich, welcher für eine solche Bindung als charakteristisch zu bezeichnen ist<sup>7</sup>. Die SeO-Amplitudenwerte bei  $\text{SeOF}_2$  z. B. zeigen fast den gleichen Gang und Temperaturabhängigkeit wie bei  $\text{SeOF}_4$ <sup>10</sup>.

### Se—X-Bindungen

Die entsprechenden Kraftkonstanten bei den  $\text{SeOX}_2$ -Moleküle liegen in der Reihenfolge  $k(\text{SeF}) > k(\text{SeCl}) > k(\text{SeBr})$ <sup>9</sup>. Somit müßte man erwarten, daß die mittleren Schwingungsamplituden der Se—X-Bindungen in gleicher Richtung zunehmen, wie es z. B. bei den  $\text{SeO}_2\text{X}^-$ -Anionen der Fall ist<sup>2</sup>. Auffallenderweise liegen aber die mittleren Schwingungsamplituden in vorliegendem Fall in der Reihenfolge  $u(\text{SeF}) < u(\text{SeBr}) < u(\text{SeCl})$ . Dieses Verhalten ist nicht einfach zu verstehen, obwohl es möglicherweise mit einem Masseneffekt verbunden sein könnte oder auch durch die angewandte Rechenmethode bedingt ist, welche bekanntlich bessere Ergebnisse bei größeren Massenunterschieden der schwingenden Atome liefert<sup>7,8</sup>. Interessanterweise zeigt sich aber auch bei den Thionyl-Halogeniden ein ähnliches Verhalten<sup>11</sup>.

Auch im Falle von  $\text{SeOBrCl}$  zeigt sich die gleiche Tendenz, da die Se—Br-Amplituden im ganzen Temperaturbereich etwas niedriger als die entsprechenden Se—Cl-Werte liegen.

Beim  $\text{SeOCIF}$  zeigen die Amplitudenwerte, daß die Stärke der Se—F-Bindung etwas abnimmt und diejenige der Se—Cl-Bindung etwas ansteigt (im Vergleich zu den Werten bei einfachen  $\text{SeOX}_2$ -Molekülen). Dagegen sind die Verhältnisse im Falle von  $\text{SeOBrCl}$  nicht so eindeutig, aber es scheint, daß beide Se—X-Bindungen gegenüber den entsprechenden einfachen Halogeniden geringfügig geschwächt werden.

Ganz allgemein muß man jedoch die Tatsache hervorheben, daß alle Se—X-Amplitudenwerte bedeutend niedriger sind und auch eine viel

geringere Temperaturabhängigkeit als bei den  $\text{SeO}_2\text{X}^-$ -Anionen aufweisen<sup>2</sup>. Dies bedeutet, daß in den Seleninyl-Haliden die Selen—Halogen-Bindungen einen weitaus geringeren ionischen Anteil als bei den Halosele-nat-Anionen besitzen.

#### *Nicht gebundene Paare*

Alle  $X\cdots X$  bzw.  $X\cdots O$ -Amplitudenwerte steigen ab 200 K mit wachsender Temperatur und Zunahme der  $X$ -Masse an. Kleinere Abweichungen welche sich bei den niedrigsten Temperaturen beim Vergleich zwischen  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  und  $\text{Br}\cdots\text{Br}$ -Amplitudenwerten ergeben, sind sicherlich durch Masseneffekte bedingt.

Die  $X\cdots O$ -Amplitudenwerte bei den gemischten Verbindungen zeigen praktisch die gleichen Werte wie bei den einfachen Halogeniden.

Die  $X\cdots X$ -Werte liegen auch bei allen  $\text{SeOX}_2$ -Molekülen etwas höher als bei den entsprechenden Thionyl-Haliden<sup>11</sup>.

Die durchgeführten Berechnungen erlauben also einen weiteren Einblick in die Schwingungseigenschaften von Se—O- und Se—X-Bindungen und erweitern auch unser Bild über die mittleren Schwingungs-amplituden von Selen—Halogen-Bindungen.

Alle Berechnungen wurden an einem IBM-4331-Computer (CESPI-UNLP) durchgeführt.

#### **Dank**

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des CONICET (Programa „QUINOR“) durchgeführt.

#### **Literatur**

- <sup>1</sup> *Cyvin S. J.*, in: *Molecular Structures and Vibrations* (*Cyvin S. J.*, Hrsg.), Kap. 22. Amsterdam: Elsevier. 1972.
- <sup>2</sup> *Baran E. J.*, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **23**, 123 (1985).
- <sup>3</sup> *Heslop R. B., Jones K.*, *Inorganic Chemistry, A Guide to Advanced Study*. Amsterdam: Elsevier. 1976.
- <sup>4</sup> *Birchall T., Gillespie R. J., Vekris S. L.*, *Canad. J. Chem.* **43**, 1672 (1965).
- <sup>5</sup> *Yarovenko N. N., Rashka M. A., Gazieva G. B.*, *Zhur. Obshchei Khim.* **31**, 4006 (1961).
- <sup>6</sup> *Müller A., Peacock C. J., Schulze H., Heidborn U.*, *J. Mol. Struct.* **3**, 252 (1969).
- <sup>7</sup> *Müller A., Baran E. J., Schmidt K. H.*, in: *Molecular Structures and Vibrations* (*Cyvin S. J.*, Hrsg.), Kap. 21. Amsterdam: Elsevier. 1972.
- <sup>8</sup> *Baran E. J.*, *An. Asoc. Quím. Argent.* **61**, 141 (1973).
- <sup>9</sup> *Milne J.*, *Spectrochim. Acta* **38A**, 569 (1982).
- <sup>10</sup> *Baran E. J.*, *Monatsh. Chem.* **113**, 1133 (1982).
- <sup>11</sup> *Cyvin B. N., Cyvin S. J.*, *Acta Chem. Scand.* **26**, 1284 (1972).