

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 SeOX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), SeOCIF and 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.¹). Vor kurzem haben wir diese Werte für die Haloselenat(IV)-Anione, SeO_2X^- , berechnet². In Fortsetzung dieser Arbeit wurden jetzt entsprechende Berechnungen für einfache und gemischte Seleninylhalogenide, SeOX_2 bzw. SeOXY , durchgeführt.

Seleninylhalogenide sind für alle Halogene, mit der Ausnahme des Jods, bekannt³ und auch einige gemischte SeOXY -Verbindungen wurden bereits beschrieben^{4,5}. Die isolierten SeOX_2 -Moleküle sind mit den gut bekannten Sulphanyl (Thionyl)-Halogeniden isostrukturell und besitzen also eine pyramidenförmige Geometrie³.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden haben wir die sogenannte „Methode der Charakteristischen Schwingungen“^{6–8} benutzt. Die erforderlichen Schwingungsfrequenzen wurden der Arbeit von *Milne*⁹ entnommen. Auch die Strukturparameter für die SeOX_2 -Verbindungen stammen von dieser Arbeit. Für die gemischten 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 SeOCIF und $d(\text{Se—O}) = 1.61 \text{ \AA}$ in SeOBrCl und für alle Selen—Halogen-Bindungen die gleichen Werte wie bei den einfachen SeOX_2 -Molekülen⁹.

Die Ergebnisse der Berechnungen im Temperaturbereich zwischen 0 und 1 000 K sind für die einfachen SeOX_2 -Halogenide den Tabellen 1 bis 3 zu entnehmen. Die Ergebnisse für SeOCIF und 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 Å) für SeOF_2*

$T(\text{K})$	$u_{\text{Se—O}}$	$u_{\text{Se—F}}$	$u_{\text{F...F}}$	$u_{\text{F...O}}$
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 Å) für SeOCl_2*

$T(\text{K})$	$u_{\text{Se—O}}$	$u_{\text{Se—Cl}}$	$u_{\text{Cl...Cl}}$	$u_{\text{Cl...O}}$
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 SeOBr₂*

$T(K)$	$u_{\text{Se-O}}$	$u_{\text{Se-Br}}$	$u_{\text{Br}\cdots\text{Br}}$	$u_{\text{Br}\cdots\text{O}}$
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 abnehmen⁹.

Auch bei den SeO_2X^- -Anionen konnte ein ganz ähnliches Verhalten beobachtet werden².

Die Se—O-Amplitudenwerte von SeOCIF liegen praktisch zwischen denjenigen von SeOF_2 und SeOCl_2 . Entsprechende Werte von SeOBrCl liegen dagegen praktisch genau wie beim einfachen 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 ist⁷. Die SeO-Amplitudenwerte bei SeOF_2 z. B. zeigen fast den gleichen Gang und Temperaturabhängigkeit wie bei SeOF_4 ¹⁰.

Se—X-Bindungen

Die entsprechenden Kraftkonstanten bei den SeOX_2 -Moleküle liegen in der Reihenfolge $k(\text{SeF}) > k(\text{SeCl}) > k(\text{SeBr})$ ⁹. Somit müßte man erwarten, daß die mittleren Schwingungsamplituden der Se—X-Bindungen in gleicher Richtung zunehmen, wie es z. B. bei den SeO_2X^- -Anionen der Fall ist². 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^{7,8}. Interessanterweise zeigt sich aber auch bei den Thionyl-Halogeniden ein ähnliches Verhalten¹¹.

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

Beim 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 SeOX_2 -Molekülen). Dagegen sind die Verhältnisse im Falle von 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 SeO_2X^- -Anionen aufweisen². 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 SeOX_2 -Molekülen etwas höher als bei den entsprechenden Thionyl-Haliden¹¹.

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 Schwingungsamplituden 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

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