

DONATOR-AKZEPTORKOMPLEX (2 C₅H₅N · Se₂O₅)_n

J. TOUŽÍN und E. CHROBOKOVÁ

*Institut für anorganische Chemie,
Purkyně-Universität 611 37 Brno*

Eingegangen am 5. April 1974

Bei der Reaktion von (Se₂O₅)_n mit Pyridin entsteht ein Donator-Akzeptorkomplex mit der Zusammensetzung (2 C₅H₅N · Se₂O₅)_n. Die vorliegende Arbeit hat die Untersuchung der Schwingungsspektren dieser Verbindung zum Gegenstand.

Die thermische Zersetzung des Selen(VI)-oxids verläuft in zwei Stufen. Bei längerem Erhitzen auf eine über 160°C liegende Temperatur bildet sich zuerst eine Verbindung mit der Zusammensetzung Se₂O₅, die von Jerschkewitz und Menning¹ als Selenylselenat, SeO²⁺SeO₄²⁻ formuliert wurde. Diese Substanz beginnt bereits bei der Temperatur um 180°C Sauerstoff in Freiheit zu setzen und geht in Selen(IV)-oxid über^{1,2}. Wie sich auf Grund der Untersuchung des Se₂O₅-Ramanspektrums zeigte, muß eine Ionenformulierung dieser Substanz im festen Zustand ausgeschlossen werden³. (Se₂O₅)_n wird wahrscheinlich durch lineare Polymerketten gebildet. Mit Pyridin reagiert es unter Bildung des Donator-Akzeptorkomplexes (2 C₅H₅N · Se₂O₅)_n, dessen Struktur wir mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie zu erklären versuchten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Chemikalien

Selen(VI)-oxid wurde mittels der Methode von Toul und Dostál⁴ hergestellt. (Se₂O₅)_n wurde durch thermische Zersetzung des resublimierten Selen(VI)-oxids im zugeschmolzenen, starkwandigen evakuierten Rohr unter mehrtägigem Temperieren auf 165–170°C gewonnen. Die Reaktionsbeendigung wird durch Erstarren des Reaktionsgemisches indiziert. Die niedrige Zersetzungstemperatur gewährleistet, daß das Produkt durch Selen(IV)-oxid nicht verunreinigt wird und das gleichmäßige Erhitzen des gesamten Reaktionsgefäßes verhindert die Kondensation der Selen(VI)-oxiddämpfe und damit auch seine unvollständige Zersetzung. Durch den Sauerstoffüberdruck, der im Rohr durch die Zersetzungsreaktion entsteht, wird die Isolierung des Produktes unter vollständigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit erleichtert. Pyridin wurde durch mehrstündiges Erhitzen mit Selen(IV)-oxid von reduzierenden Beimischungen befreit, mit festem Kaliumhydroxid getrocknet und destilliert.

Analytische Methoden

Die analytische Se(IV)-, Se(VI)- und Pyridinbestimmung, der Vorgang bei der Aufnahme der Schwingungsspektren, die Schmelzpunktbestimmung und die Untersuchung des thermischen Verhaltens sind in der Arbeit⁵ beschrieben.

Herstellung von $(2 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Se}_2\text{O}_5)_n$

Auf -80°C gekühlte 2,5 g $(\text{Se}_2\text{O}_5)_n$ wurden mit 50 ml gekühltem Pyridin überschichtet, worauf das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und einige Stunden zeitweise gemischt wurde. Die Reaktion verläuft auch in Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels genügend langsam und ihr Verlauf kann visuell beobachtet werden. Es bildet sich $(2 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Se}_2\text{O}_5)_n$ in Form eines weißen, kristallischen Niederschlags, der sich hinsichtlich seines Aussehens vom bis dahin nicht umgesetzten $(\text{Se}_2\text{O}_5)_n$ deutlich unterscheidet. Nach Beendigung der Reaktion wurde das gewonnene Produkt abfiltriert, mit Diäthyläther gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Die Ausbeute belief sich auf 81,1%. Der $(2 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Se}_2\text{O}_5)_n$ -Schmelzpunkt beträgt $94-95^\circ\text{C}$. Die Substanz ist in Pyridin bei Raumtemperatur verhältnismäßig wenig löslich. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Löslichkeit und sie kann daher aus Pyridin umkristallisiert werden. Die Löslichkeit in Acetonitril ist selbst bei erhöhter Temperatur sehr klein, in Diäthyläther geringfügig. Für $(2 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Se}_2\text{O}_5)_n$ (396,1) berechnet: 19,86% Se(IV), 39,78% Se(IV + VI), 40,12% $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; gefunden: 19,93% Se(IV), 39,87% Se(IV + VI), 39,94% $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Der Donor-Akzeptorkomplex $(2 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Se}_2\text{O}_5)_n$ ist thermisch ziemlich labil und beginnt bereits bei der Temperatur von ca. 45°C sukzessive Pyridin in Freiheit zu setzen. Wie aus dem in Abb. 1 angeführten Derivatogramm ersichtlich ist, erfolgt tiefere mehrstufige Destruktion in der Probe bei über 150°C liegenden Temperaturen. Der feste Zersetzungsrückstand wird von einer kleinen Menge elementaren Selen gebildet, das nur zum geringen Teil dem Inhalt dieses Elements in der ursprünglichen Verbindung entspricht. Der Hauptanteil des Selengehaltes entweicht offensichtlich mit den flüchtigen Zersetzungsprodukten.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften und Schwingungsspektren des $(2 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Se}_2\text{O}_5)_n$ schließen die Möglichkeit aus, daß es sich um ein äquimolares Gemisch der Donator-Akzeptorkomplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_3$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_2$ handelt, von denen der zweite bisher nicht bekannt ist und durch direkte Reaktion des Pyridins mit Selen(IV)-oxid nicht hergestellt werden kann. Aus den Schwingungsspektren kann geschlossen werden, daß es sich um eine Substanz mit dem Charakter eines linearen Polymers handelt, die strukturell bis zu einem gewissen Grad den Produkten der $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_3$ -Partialhydrolyse analog ist^{5,6}. Unter dieser Voraussetzung hat die Koordinationsphere rings um das Selenatom den Charakter einer trigonalen Bipyramide. In der Äquatorialebene liegen die SeOSe-Brückenbindungen und eines der endständigen Sauerstoffatome am sechswertigen Selenatom, bzw. ein freies Elektronenpaar am vierwertigen Selenatom. An sämtlichen Selenatomen liegt

TABELLE I

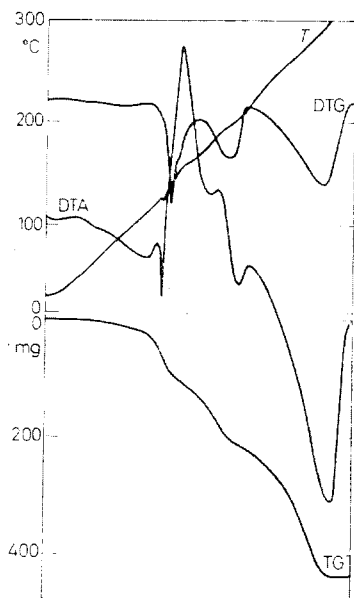
 $(2 C_5H_5N \cdot Se_2O_5)_n$ -Schwingungsspektren

$(2 C_5H_5N \cdot Se_2O_5)_n$ (s)				Zuordnung	
cm^{-1}	RA	cm^{-1}	IR		
46	st			} δ Gitter	
73	st				
95Sch	st			} τSeO_2	
101	st				
114	st			$\tau SeN, \tau' SeN$	
142	st			$\gamma SeOSe$	
155	st			$\gamma' SeOSe$	
200Sch	s			$\omega Py, \omega' Py$	
206	s			ωSeO_2	
243	m			$\delta SeOSe, \delta' SeOSe$	
271	ss			$\rho Py, \rho' Py$	
278Sch	ss			ρSeO_2	
301	ss			νSeN	
336	ss			δSeO_2	
345	ss			$\nu' SeN$	
368	s			$\delta_s OSe-O$	
379	ss			} ν_{21}	
386	ss				
398	ss	406Sch	s	$\delta_{as} OSe-O$	
421	ss	425	m	} ν_{27}	
432	ss	436Sch	m		
495	ss	510b	m	$\nu_s SeOSe$	
569	m	570	st	$\nu'_s SeOSe$	
608	s	608	st	$\nu_{as} SeOSe$	
636Sch	m	645Sch	st	ν_3	
642	m	660Sch	st	ν_{12}	
693	ss	690	sst	$\nu'_{as} SeOSe, \nu_{26}$	
767	ss	770	sst	ν_{23}	
787	ss	787	sst	ν_{20}	
868	st	860Sch	st	$\nu_s SeO_2$	
882Sch	ss	885Sch	sst	ν_{25}	
932	s	} 930b	} sst	$\nu_{as} SeO_2$	
945Sch	s				ν_{24}
962	sst				νSeO
994Sch	ss	1 000Sch	ss	ν_{22}	
1 019	st	1 015	m	ν_1	
1 036	sst	1 037	s	ν_6	
1 065	s	1 066	m	ν_8	
1 080Sch	ss	1 080Sch	ss	ν_{17}	
1 154	ss	1 155Sch	ss	} ν_{16}	
1 164b	ss	1 170	s		

TABELLE I
(Fortsetzung)

$(2 C_5H_5N \cdot Se_2O_5)_n$ (s)					Zuordnung
cm^{-1}	RA	cm^{-1}	IR		
1 207	ss	1 209	s	ν_5	
1 223Sch	s	1 220Sch	ss	}	Σ
1 228	s				
1 260	ss	1 260	s	ν_{11}	
1 358	ss	1 342	s	ν_{15}	
1 464	ss	?		ν_{18}	
1 494	s	1 490	st	ν_9	
1 582	s	1 550	m	ν_{14}	
1 610	s	1 620b	st	ν_4	

RA bedeutet Ramanspektrum, IR Infrarotspektrum. Bezeichnung der Bandenintensität: ss sehr schwach, s schwach, m mittelstark, st stark, sst sehr stark, b breit, Sch Schulter, Σ harmonisches, bzw. Kombinationsband; Notation der Schwingungen des Pyridinrings wurde aus der Arbeit⁷ übernommen.



in einer der Axiallagen das endständige Sauerstoffatom, in der anderen das Donatormolekül.

ABB. 1
 $(2 C_5H_5N \cdot Se_2O_5)_n$ -Derivatogramm
Einwaage 0,4470 g + 0,6966 g SiO_2 , $T = 300^\circ C$, TG 500 mg, Empfindlichkeit des DTA 1/7, des DTG 1/10.

Die Symmetrie des $(2 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Se}_2\text{O}_5)_n$ -Moleküls ist nicht besonders hoch. Zieht man kein ganz zufälliges statistisches Anknüpfen der Donatormoleküle in Betracht, die eine vollkommen unsymmetrische Konfiguration gäben, sind zwei regelmäßige Anordnungen möglich. In der ersten befinden sich sämtliche Donatormoleküle auf der einen Seite der Kette, während sich auf der anderen ihre Lage am sechswertigen Selenatom als entgegengesetzt zum vierwertigen Selenatom erweist. Beide diese Konfigurationen gehören zur C_s -Punktgruppe mit einer Identitätsperiode mit einem Gehalt von 29 Atomen. Sie sind auf Grund der Schwingungsspektren nicht unterscheidbar, da ihnen identische, vollreduzierte Darstellungen angehören, die nur von der Orientierung des Pyridinrings in Hinsicht auf das Kettenskelett abhängig sind:

$$\Gamma_{(2 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Se}_2\text{O}_5)_n} = 54A'^{P,\alpha} + 29A''^{P,\alpha} (\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \text{ liegt in } \sigma_h),$$

$$\Gamma_{(2 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Se}_2\text{O}_5)_n} = 46A'^{P,\alpha} + 37A''^{P,\alpha} (\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \text{ ist senkrecht zu } \sigma_h).$$

Zwischen den beiden Möglichkeiten kann lediglich auf Grund der Messungen der Ramanbandenpolarisation entschieden werden, die aber nicht durchgeführt werden konnte, da es nicht gelang, für $(2 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Se}_2\text{O}_5)_n$ hierfür ein zweckentsprechendes Lösungsmittel zu finden.

Von der Gesamtzahl der 83 Fundamentalschwingungen des $(2 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Se}_2\text{O}_5)_n$ -Moleküls entsprechen von ihnen 54 ($38A' + 16A''$) beiden Pyridinmolekülen, $17(10A' + 7A'')$ dem Se_2O_5 -Skelett und $12[6A'(v\text{SeN}, v'\text{SeN}, \varrho\text{Py}, \varrho'\text{Py}, \delta'_s\text{OSeN}, \delta'_s\text{OSeN}) + 6A''(\tau\text{SeN}, \tau'\text{SeN}, \omega\text{Py}, \omega'\text{Py}, \delta_{as}\text{OSeN}, \delta'_{as}\text{OSeN})]$ sind durch das Entstehen der Donator-Akzeptorbindung generiert. Die Zahl der erwarteten Banden ist zwar erheblich, die aus der Tabelle I ersichtliche Zuordnung der $(2 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Se}_2\text{O}_5)_n$ -Schwingungsspektren ist jedoch realisierbar, da ähnlich auch in den übrigen untersuchten Donator-Akzeptorkomponenten des Pyridins^{5,6} die Schwingungen des $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ -Moleküls durch Entstehen einer Donator-Akzeptorbindung nicht besonders beeinflusst werden.

Der Charakter der endständigen SeO-Bindungen im Se_2O_5 -Skelett ändert sich wesentlich durch Entstehen der Donator-Akzeptorbindung. Das Band der Valenzschwingung der Se(IV)O-Bindung verschiebt sich zwar nur um 12 cm^{-1} in der Richtung zu den niedrigeren Wellenzahlen, die Wellenzahlverringering der Banden der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingung in den SeO_2 -Gruppen ist jedoch wesentlich markanter (42 bzw. 66 cm^{-1}). Aus den Werten der Kraftkonstanten und der Ordnung dieser Bindung ($f_{\text{SeO}_2} = 6,35 \text{ m dyn}/\text{Å}$, $f'_{\text{SeO}_2} = -0,10 \text{ m dyn}/\text{Å}$, $N_{\text{SeO}_2} = 1,66$, $f_{\text{SeO}} = 7,26 \text{ m dyn}/\text{Å}$, $N_{\text{SeO}} = 1,90$) ist ersichtlich, daß die Größe des Bindungs- π -Anteils in den SeO_2 -Gruppen sich auf das in den SeO_3 -Gruppen allgemein beobachtete Niveau verringert. Die quadratischen Potentialkonstanten und die Ordnungen der SeOSe-Bindungen sind in $(2 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot$

$\cdot \text{Se}_2\text{O}_5)_n$ ($f_{\text{SeOSe}} = 2,7 \text{ mdyn/\AA}$, $f'_{\text{SeOSe}} = -0,4 \text{ mdyn/\AA}$, $N_{\text{SeOSe}} = 0,7$) um mehrere Prozente höher als in $(\text{Se}_2\text{O}_5)_n$ (siehe³). Die Polarität dieser Bindungen ist also etwas vermindert.

Im besser aufgelösten $(2 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Se}_2\text{O}_5)_n$ -Ramanspektrum kann beobachtet werden, daß einigen Fundamentalschwingungen des Pyridinmoleküls zwei Banden entsprechen; dies steht in Übereinstimmung mit der Gegenwart zweier Moleküle des Donators in ungleichwertiger Stellung in der Identitätsperiode. Die Größe der Donator-Akzeptorinteraktion, die auf Grund der Bandenverschiebung der Fundamentalschwingungen des Pyridins im Komplex gegenüber dem freien Molekül⁶ geschätzt wird, ist in $(2 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Se}_2\text{O}_5)_n$ merklich niedriger als in $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SeO}_3$ (siehe⁶) oder $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Se}_2\text{O}_6$ (siehe⁵). Die SeN-Bindungen im $(2 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Se}_2\text{O}_5)_n$ sind daher polarer als in diesen Verbindungen und die ihnen entsprechenden Banden sollten bei niedrigeren Wellenzahlwerten liegen. Wir ordneten ihnen daher die Banden bei 301 und 345 cm^{-1} zu. Die Interpretation des Ramanspektrums im unter 400 cm^{-1} liegenden Bereich muß lediglich als vorläufiger Vorschlag gewertet werden, da die experimentell gewonnenen Erkenntnisse zur eindeutigen Zuordnung nicht ausreichen.

LITERATUR

1. Jerschkewitz H. G., Menning K.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 319, 82 (1962).
2. Sidorova E. E., Kondratěv C. N., Močalov K. N., Blagovešenskaja G. J., Pribylov K. P.: Ž. Neorg. Chim. 17, 299 (1972).
3. Černík M., Toužín J., Růžička A., Dostál K.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
4. Toul F., Dostál K.: diese Zeitschrift 16, 531 (1951).
5. Toužín J., Bauer P.: diese Zeitschrift, im Druck.
6. Kurze R., Paetzold R.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 387, 367 (1972).
7. Long D. A., Murfin F. S., Thomas E. L.: Trans. Faraday Soc. 59, 12 (1963).

Übersetzt von K. Grundfest.