

## *Ramanspektroskopische Untersuchungen an Seleninyldibromid*

**Wolfgang Brockner\* und A. Feza Demiray**

Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität Clausthal,  
D-3392 Clausthal-Zellerfeld, Bundesrepublik Deutschland

*(Eingegangen 18. Oktober 1978. Angenommen 10. November 1978)*

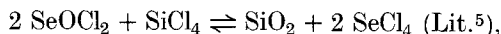
### *Raman Spectra of Solid and Molten SeOBr<sub>2</sub>*

The *Raman* spectra of solid and molten SeOBr<sub>2</sub> as well as of a CCl<sub>4</sub> solution have been recorded for the first time. The spectra indicate associated molecules in the molten state and relatively strong intermolecular interactions in the solid. Monomeric pyramidal molecules are present in the CCl<sub>4</sub> solution. An assignment will be discussed in analogy to SeOCl<sub>2</sub>.

*(Keywords: Raman spectra; SeOBr<sub>2</sub>)*

### **Einleitung**

In einer Reihe von Arbeiten<sup>1-4</sup> wurden von uns in den letzten Jahren Oxidhalogenide unter den verschiedensten Aspekten untersucht. Im wesentlichen interessieren dabei die Strukturen im festen und flüssigen Zustand, aber auch das reaktive Verhalten einiger Oxidhalogenide. Speziell SeOCl<sub>2</sub> wäre hier zu nennen, das zum einen sauerstoffübertragend wirkt, wie beispielsweise bei



und zum anderen in Additionsverbindungen (z. B. mit SbCl<sub>5</sub><sup>6</sup> und SnCl<sub>4</sub><sup>5</sup>) als Elektronendonator fungiert.

Vom SeOBr<sub>2</sub> und seinem chemischen Verhalten ist nur wenig bekannt. Seine physikalischen Eigenschaften [Flüssigkeitsbereich: 175,5 °C<sup>7</sup>, Dichte (50 °C): 3,38 g/cm<sup>3</sup>.<sup>8</sup>] lassen auf Analogien zum SeOCl<sub>2</sub> schließen.

Hier soll nun der Versuch unternommen werden, mit Hilfe der *Ramanspektroskopie* Informationen über die Struktur des  $\text{SeOBr}_2$  im geschmolzenen und kristallinen Zustand zu erhalten.

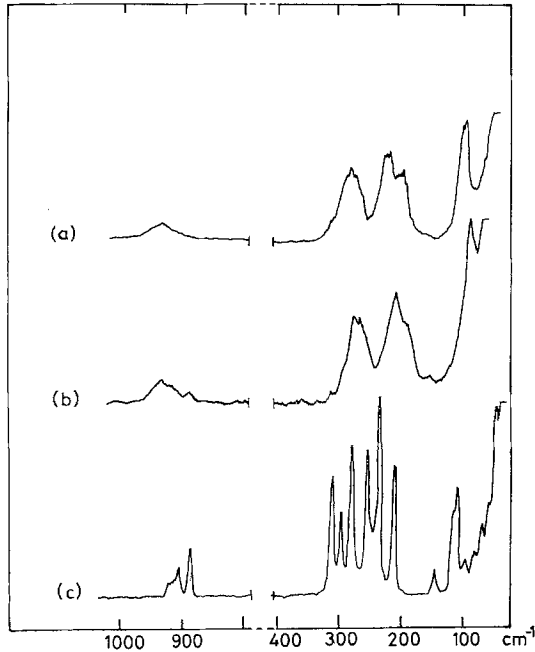


Abb. 1. *Ramanspektren* des  $\text{SeOBr}_2$  im festen Zustand und in der Schmelze. Spektrograph — Coderg — PH 1 mit Photomultiplier EMI 9558 A, Erregerlicht — Rubinpulslaser, 6943 Å, Registriergeschwindigkeit — 50  $\text{cm}^{-1}/\text{min}$ , Papierorschub — 30 mm/min. *a* und *b* Flüssiges  $\text{SeOBr}_2$  bei 100 °C und 50 °C, Zeitkonstante 3 s, Spaltbreite 6  $\text{cm}^{-1}$ , *c* Festes  $\text{SeOBr}_2$  bei —196 °C, Zeitkonstante 1,5 s, Spaltbreite 4  $\text{cm}^{-1}$

### Experimentelles

Die Darstellung des  $\text{SeOBr}_2$  erfolgte nach *Lehmer*<sup>9</sup> aus frisch sublimiertem  $\text{SeO}_2$  (p. A. Merck), Se (p. A. Merck) und Brom. Zur Aufnahme der *Ramanspektren* wurden die entstandenen gelblichbraunen Kristallnadeln (Fp. ~ 41 °C) aus  $\text{CCl}_4$  umkristallisiert, wobei etwas hellere Kristalle erhalten wurden. Das gereinigte Produkt wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in eine *Ramanküvette* überführt und diese unter Kühlung mit fl.  $\text{N}_2$  abgeschmolzen.

Die *Ramanspektren* wurden mit einem Coderg-PH 1-Ramanspektrographen und Rubinpulslaseranregung aufgenommen. Eine eingehende Beschreibung des Spektrographen und der modifizierten Probenanordnung wurde bereits an

Tabelle 1. *Ramanfrequenzen des festen und flüssigen  $\text{SeOBr}_2$  und der 27 %igen  $\text{SeOBr}_2$ -Lösung in  $\text{CCl}_4$ ; (s = strong, m = medium, w = weak, sh = shoulder)*

fest — 196 °C	flüssig 50 °C	flüssig 100 °C	27 %ige Lsg. in $\text{CCl}_4$ , RT	$\text{CCl}_4^4$ RT
			965 vw	
		938 m		
	933 m			
922 w				
905 w				
886 m	885 w		795 m	791
			766 m	762
			463 s	459
	318 w*		319 s	325
309 s				
296 ms		282 s, br	287 m, sh	
279 s	278 s, sh			
	268 s, sh			
255 s				
247 w				
238 vs				
		224 s	222 s	217
212 s	215 s			
		200 m		
	196 m, sh			
	158 w			
145 w				
115 sh				
111 ms				
97 w		105 s	101 m	
83 w	92 s			
67 w				
56 w, sh				
50 w				

\*  $\text{CCl}_4$  und/oder  $\text{Br}_2$ ?

anderer Stelle veröffentlicht<sup>10, 11</sup>. Die Aufnahmen der Schmelzen wurden durch Registrierung der *Ramanstrahlung* senkrecht und die des Feststoffes bei — 196 °C entgegengesetzt zur Einstrahlrichtung des Rubinlaserlichtes erhalten.

### Ergebnisse

In Abb. 1 sind die *Ramanpektren* des  $\text{SeOBr}_2$  im festen Zustand bei — 196 °C und in der Schmelze bei 50 und 100 °C aufgezeichnet. Die gemessenen Frequenzwerte und deren Intensitäten des festen und flüssigen  $\text{SeOBr}_2$  sind zusammen mit denen einer 27 %igen  $\text{SeOBr}_2$ -Lösung in  $\text{CCl}_4$  in Tab. 1 aufgeführt.

### Diskussion

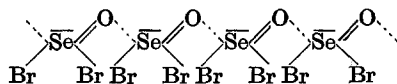
Obwohl von den Seleninyldihalogeniden  $\text{SeOF}_2$  und  $\text{SeOCl}_2$  verschiedene schwingungsspektroskopische Untersuchungen<sup>4, 12-14</sup> und Schwingungsberechnungen<sup>15</sup> vorliegen, ist vom homologen  $\text{SeOBr}_2$  bisher nur wenig bekannt. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß die  $\text{SeOBr}_2$ -Molekel (z. B. in  $\text{CCl}_4$ -Lösungen und in der Gasphase) ebenso wie  $\text{SeOF}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$  und  $\text{SeOCl}_2$ <sup>4, 12-15</sup> pyramidal ( $C_s$ -Symmetrie) aufgebaut ist. Für solche Moleküle werden 6 Eigenschwingungen in den Rassen  $4A' + 2A''$  erwartet, die sowohl ultrarot- als auch *Raman*-aktiv sind.

Unsere erhaltenen *Ramanspektren* des geschmolzenen  $\text{SeOBr}_2$ , sowie deren Vergleich mit denen des flüssigen  $\text{SeOCl}_2$ <sup>4</sup>, sind mit der Annahme einer pyramidalen Molekülstruktur im Einklang. Ebenso wie beim  $\text{SeOCl}_2$ <sup>4</sup> tritt beim  $\text{SeOBr}_2$  bei Temperaturerhöhung eine Verschiebung der symmetrischen Se—O-Valenzfrequenz nach höheren Frequenzwerten [ $\nu_1$  (50 °C) = 933 und 885  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_1$  (100 °C) = 938  $\text{cm}^{-1}$ ] auf, zugleich wird die andeutungsweise zu beobachtende Aufspaltung dieser Linie aufgehoben. In einer 27%igen Lösung von  $\text{SeOBr}_2$  in  $\text{CCl}_4$  schließlich wird die Se—O-Valenzfrequenz bei 965  $\text{cm}^{-1}$  registriert. *Ramanspektren* der Gasphase konnten wegen der Zersetzung des  $\text{SeOBr}_2$  nicht erhalten werden.

Die *Ramanspektren* des festen  $\text{SeOBr}_2$  bei Raumtemperatur und —196 °C zeigen ein wesentlich komplexeres Aussehen. Im Se—O-Valenzbereich treten 3 Linien auf, die bei den niedrigeren Frequenzen 922, 905 und 886  $\text{cm}^{-1}$  liegen. Zusätzlich werden Aufspaltungen und Verschiebungen der Se—Br-Frequenzen beobachtet.

Dieses Verhalten kann in Analogie zum  $\text{SeOCl}_2$ <sup>4</sup> interpretiert werden:

In verdünnten  $\text{SeOBr}_2$ -Lösungen liegen danach isolierte Moleküle mit pyramidaler Struktur vor. In der Schmelze tritt eine Wechselwirkung benachbarter Moleküle ein, wobei das Selenatom als Elektronen-acceptor und das Sauerstoffatom des benachbarten  $\text{SeOBr}_2$  als Elektronendonator fungieren. Diese intermolekulare Wechselwirkung wird mit Temperaturniedrigung stärker, um letztlich im festen Zustand zu einer wahrscheinlichen Struktur (mit wenigstens 2 Molekülen in der Elementarzelle) der Art



zu führen, in der die bevorzugte  $sp^3$ -Hybridisierung des Selen beibehalten wird.

Vom  $\text{SeOF}_2$  wurde kürzlich eine Röntgenstrukturbestimmung von

*Dewan* und *Edwards*<sup>16</sup> veröffentlicht, in der allerdings neben der  $\text{Se—O} \dots \text{Se}$ -Wechselwirkung auch F-Brückenbindungen angegeben werden, obwohl beide  $\text{Se—F}$ -Abstände praktisch gleich lang sind. Eine dem  $\text{SeOF}_2$  analoge Struktur des  $\text{SeOBr}_2$  ist mit unseren *Raman*-spektroskopischen Ergebnissen nicht vereinbar.

Eine letztlich verbindliche Zuordnung des  $\text{SeOBr}_2$ -*Raman*-spektrums kann nur auf der Basis einer Kristallstrukturbestimmung, die bisher jedoch nicht vorliegt, getroffen werden.

Additionsverbindungen des  $\text{SeOBr}_2$ , wie sie vom  $\text{SeOCl}_2$  bekannt sind<sup>4–6,17</sup>, konnten noch nicht dargestellt werden. Es ist jedoch zu erwarten, daß ähnliche Verhältnisse wie beim  $\text{SeOCl}_2$  vorliegen. In einem solchen  $\text{SeOBr}_2$ -Addukt wird die  $\text{Se—O}$ -Valenzfrequenz bei wesentlich tieferen Wellenzahlen zu erwarten sein als in dem reinen Feststoff, in dem zwar eine beträchtliche  $\text{Se=O} \dots \text{Se}$ -Wechselwirkung benachbarter Moleküle vorhanden ist, die aber noch lange nicht die Größenordnung von kovalenten Bindungen erreicht.

Versuche zur Darstellung von  $\text{SeOBr}_2$ -Additionsverbindungen mit geeigneten Bromiden sind im Gange.

### Dank

Herrn Prof. Dr. *W. Bues* möchten wir für sein stetiges förderndes Interesse danken. Außerdem danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Herrn *D. Grünewald* sei für die sorgfältige Aufnahme der *Raman*spektren gedankt.

### Literatur

- <sup>1</sup> *W. Bues, W. Brockner* und *F. Demiray*, *Spectrochim. Acta* **30 A**, 579 (1974).
- <sup>2</sup> *W. Brockner, H. Hovdan* und *S. J. Cyvin*, *Z. Naturforsch.* **29 a**, 620 (1974).
- <sup>3</sup> *A. F. Demiray* und *W. Brockner*, *Mh. Chem.* **107**, 433 (1976).
- <sup>4</sup> *W. Bues, W. Brockner* und *F. Demiray*, *Z. anorg. allg. Chem.* **434**, 249 (1977).
- <sup>5</sup> *J. C. Sheldon* und *S. Y. Tyree, jr.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 2290 (1959).
- <sup>6</sup> *Y. Hermodsson*, *Acta Chem. Scand.* **21**, 1313 (1967).
- <sup>7</sup> *D'Ans-Lax*, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Band I, S. 1—530. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1967.
- <sup>8</sup> *Gmelins Handbuch*, Selen B, S. 153ff. Clausthal-Zellerfeld: Gmelin-Verlag. 1949.
- <sup>9</sup> *V. Lehner*, *J. Amer. Chem. Soc.* **44**, 1668 (1922).
- <sup>10</sup> *W. Bues, W. Brockner* und *D. Grünewald*, *Spectrochim. Acta* **28 A**, 1519 (1972).
- <sup>11</sup> *H. A. Øye* und *W. Bues*, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **8**, 31 (1972).
- <sup>12</sup> *L. E. Alexander* und *I. R. Beattie*, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1745.
- <sup>13</sup> *H. Gerding, E. Smit* und *R. Westrik*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **60**, 513 (1941).
- <sup>14</sup> *R. Paetzold*, *Z. Chem.* **4**, 272 (1964).
- <sup>15</sup> *R. A. Suthers* und *T. Henshall*, *Z. anorg. allg. Chem.* **388**, 269 (1972).
- <sup>16</sup> *J. C. Dewan* und *A. J. Edwards*, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2433.
- <sup>17</sup> *Y. Hermodsson*, *Ark. Kemi* **31**, 199 (1969).