

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 SeOBr₂

The *Raman* spectra of solid and molten SeOBr₂ as well as of a CCl₄ 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 CCl₄ solution. An assignment will be discussed in analogy to SeOCl₂.

(Keywords: Raman spectra; SeOBr₂)

Einleitung

In einer Reihe von Arbeiten¹⁻⁴ 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 SeOCl₂ wäre hier zu nennen, das zum einen sauerstoffübertragend wirkt, wie beispielsweise bei



und zum anderen in Additionsverbindungen (z. B. mit SbCl₅⁶ und SnCl₄⁵) als Elektronendonator fungiert.

Vom SeOBr₂ und seinem chemischen Verhalten ist nur wenig bekannt. Seine physikalischen Eigenschaften [Flüssigkeitsbereich: 175,5 °C⁷, Dichte (50 °C): 3,38 g/cm³.⁸] lassen auf Analogien zum SeOCl₂ schließen.

Hier soll nun der Versuch unternommen werden, mit Hilfe der *Ramanspektroskopie* Informationen über die Struktur des SeOBr_2 im geschmolzenen und kristallinen Zustand zu erhalten.

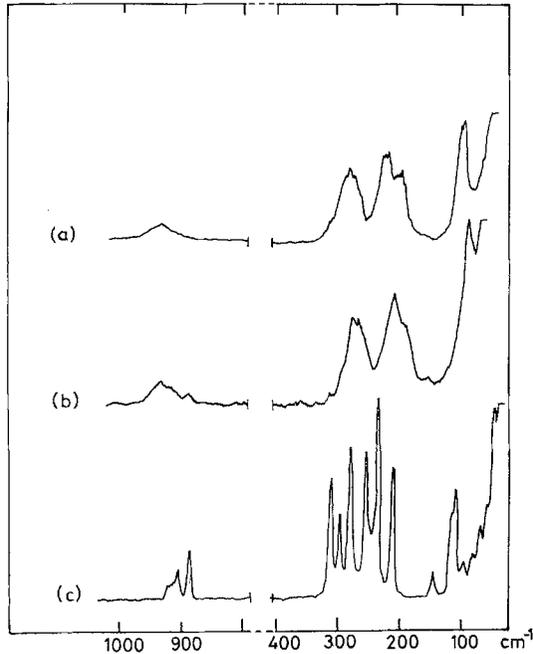


Abb. 1. *Ramanspektren* des SeOBr_2 im festen Zustand und in der Schmelze. Spektrograph — Coderg — PH 1 mit Photomultiplier EMI 9558 A, Erregerlicht — Rubinpulslaser, 6943 Å, Registriergeschwindigkeit — 50 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$, Papierorschub — 30 mm/min. *a* und *b* Flüssiges SeOBr_2 bei 100 °C und 50 °C, Zeitkonstante 3 s, Spaltbreite 6 cm^{-1} , *c* Festes SeOBr_2 bei —196 °C, Zeitkonstante 1,5 s, Spaltbreite 4 cm^{-1}

Experimentelles

Die Darstellung des SeOBr_2 erfolgte nach *Lehmer*⁹ aus frisch sublimiertem SeO_2 (p. A. Merck), Se (p. A. Merck) und Brom. Zur Aufnahme der *Ramanspektren* wurden die entstandenen gelblichbraunen Kristallnadeln (Fp. ~ 41 °C) aus 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. 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 SeOBr_2 und der 27 %igen SeOBr_2 -Lösung in CCl_4 ; (s = strong, m = medium, w = weak, sh = shoulder)*

fest — 196 °C	flüssig 50 °C	flüssig 100 °C	27 %ige Lsg. in CCl_4 , RT	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				

* CCl_4 und/oder Br_2 ?

anderer Stelle veröffentlicht^{10, 11}. 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 *Ramanspektren* des 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 SeOBr_2 sind zusammen mit denen einer 27 %igen SeOBr_2 -Lösung in CCl_4 in Tab. 1 aufgeführt.

Diskussion

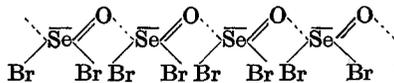
Obwohl von den Seleninyldihalogeniden SeOF_2 und SeOCl_2 verschiedene schwingungsspektroskopische Untersuchungen^{4, 12-14} und Schwingungsberechnungen¹⁵ vorliegen, ist vom homologen SeOBr_2 bisher nur wenig bekannt. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß die SeOBr_2 -Molekel (z. B. in CCl_4 -Lösungen und in der Gasphase) ebenso wie SeOF_2 , SOCl_2 und SeOCl_2 ^{4, 12-15} 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 SeOBr_2 , sowie deren Vergleich mit denen des flüssigen SeOCl_2 ⁴, sind mit der Annahme einer pyramidalen Molekülstruktur im Einklang. Ebenso wie beim SeOCl_2 ⁴ tritt beim SeOBr_2 bei Temperaturerhöhung eine Verschiebung der symmetrischen Se—O-Valenzfrequenz nach höheren Frequenzwerten [ν_1 (50 °C) = 933 und 885 cm^{-1} , ν_1 (100 °C) = 938 cm^{-1}] auf, zugleich wird die andeutungsweise zu beobachtende Aufspaltung dieser Linie aufgehoben. In einer 27%igen Lösung von SeOBr_2 in CCl_4 schließlich wird die Se—O-Valenzfrequenz bei 965 cm^{-1} registriert. *Ramanspektren* der Gasphase konnten wegen der Zersetzung des SeOBr_2 nicht erhalten werden.

Die *Ramanspektren* des festen 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 cm^{-1} liegen. Zusätzlich werden Aufspaltungen und Verschiebungen der Se—Br-Frequenzen beobachtet.

Dieses Verhalten kann in Analogie zum SeOCl_2 ⁴ interpretiert werden:

In verdünnten SeOBr_2 -Lösungen liegen danach isolierte Moleküle mit pyramidalen Struktur vor. In der Schmelze tritt eine Wechselwirkung benachbarter Moleküle ein, wobei das Selenatom als Elektronen-acceptor und das Sauerstoffatom des benachbarten SeOBr_2 als Elektronendonator fungieren. Diese intermolekulare Wechselwirkung wird mit Temperaturerniedrigung 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 SeOF_2 wurde kürzlich eine Röntgenstrukturbestimmung von

Dewan und *Edwards*¹⁶ veröffentlicht, in der allerdings neben der $\text{Se—O} \dots \text{Se}$ -Wechselwirkung auch F-Brückenbindungen angegeben werden, obwohl beide Se—F -Abstände praktisch gleich lang sind. Eine dem SeOF_2 analoge Struktur des SeOBr_2 ist mit unseren *Raman*-spektroskopischen Ergebnissen nicht vereinbar.

Eine letztlich verbindliche Zuordnung des SeOBr_2 -*Raman*-spektrums kann nur auf der Basis einer Kristallstrukturbestimmung, die bisher jedoch nicht vorliegt, getroffen werden.

Additionsverbindungen des SeOBr_2 , wie sie vom SeOCl_2 bekannt sind^{4–6,17}, konnten noch nicht dargestellt werden. Es ist jedoch zu erwarten, daß ähnliche Verhältnisse wie beim SeOCl_2 vorliegen. In einem solchen SeOBr_2 -Addukt wird die 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 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

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