

## NOTIZEN

### Substituentenabhängigkeit der SeO-Valenzschwingung in Seleninylverbindungen X-SeO-Y

RALF STEUDEL \*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Berlin-Charlottenburg

(Z. Naturforsch. 25 b, 645—646 [1970]; eingegangen am 13. März 1970)

In Thionylverbindungen X—SO—Y wird die Lage der SO-Valenzschwingung durch mehrere Faktoren bestimmt<sup>1</sup>. Dazu gehören intermolekulare Wechselwirkungen, wie Aggregatzustand, Lösungsmiteleinflüsse, Wasserstoff-Brückenbindungen und Komplexbildung sowie intramolekulare Effekte. Von diesen spielt der induktive Effekt der Substituenten X und Y die weitaus größte Rolle. Wenn keine Schwingungskopplung innerhalb des Moleküls vorliegt, ist die Wellenzahl  $\nu$  der SO-Valenzschwingung eine lineare Funktion der Elektronegativitäts-Summe von X und Y. Die Elektronegativitäten von X und Y können im allgemeinen dargestellt werden durch die Elektronegativitäten der unmittelbar an das S-Atom gebundenen Atome A und B (C in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; S in SCH<sub>3</sub>).

Wenn A und B zwei leichte Nichtmetalle (C, N, O, F) sind, gilt Gl. (1):

$$\nu_{\text{SO}} = 87,0 \cdot \Sigma x_E + 595 \text{ [cm}^{-1}\text{]}. \quad (1)$$

Ist A ein leichtes und B ein schweres Nichtmetall (Si, P, S, Cl, Ge, As, Se, Br), ist Gl. (2) anzuwenden:

$$\nu_{\text{SO}} = 90,0 \cdot \Sigma x_E + 660 \text{ [cm}^{-1}\text{]}. \quad (2)$$

Im Fall zweier schwerer Nichtmetallatome A und B gilt dagegen Gl. (3):

$$\nu_{\text{SO}} = 134,3 \cdot \Sigma x_E + 479 \text{ [cm}^{-1}\text{]}. \quad (3)$$

$\Sigma x_E$  ist die Summe der Allred-Rochow-Elektronegativitäten<sup>2</sup> der Atome A und B.

Diese Gleichungen gestatten die Prognose von  $\nu_{\text{SO}}$  mit einer geschätzten Genauigkeit von 10 bis 20 cm<sup>-1</sup>. Nach einer näherungsweisen Berechnung der Valenzkraftkonstanten  $k_{\text{SO}}$  nach dem Zweimassenmodell ist damit auch eine Prognose der mit  $k_{\text{SO}}$  zusammenhängenden Größen (Bindungsgrad, Bindungsenergie, Kernabstand) für noch unbekanntes Thionylverbindungen möglich.

PAETZOLD<sup>3</sup> hat nun gezeigt, daß in SO- und SeO-Bindungen ähnliche Bindungsverhältnisse vorliegen. Dies zeigt sich z. B. in einer linearen Korrelation zwischen SO- und SeO-Valenzkraftkonstanten, die durch die Gl. (4) gegeben ist:

$$k_{\text{SeO}} = 0,593 \cdot k_{\text{SO}} + 1,37 \text{ [mdyn/Å]}. \quad (4)$$

Die Kraftkonstanten entsprechender Thionyl- und Seleninylverbindungen erfüllen diese Gleichung besonders gut<sup>3</sup>.

Wenn man die Näherung des Zweimassenmodells des harmonischen Oszillators verwendet, läßt sich Gl. (4) in eine Korrelation von  $\nu_{\text{SO}}$  und  $\nu_{\text{SeO}}$  umformen:

$$\nu_{\text{SeO}} = \sqrt{0,475 \cdot \nu_{\text{SO}}^2 + 175\,000} \text{ [cm}^{-1}\text{]}. \quad (5)$$

$$\nu_{\text{SO}} = \sqrt{2,106 \cdot \nu_{\text{SeO}}^2 - 368\,000} \text{ [cm}^{-1}\text{]}. \quad (6)$$

Setzt man nun das  $\nu_{\text{SO}}$  der Gln. (1) bis (3) in Gl. (5) ein, so erhält man eine Abhängigkeit der Wellenzahl der SeO-Valenzschwingung von der Elektronegativitäts-Summe der Substituenten X und Y in Verbindungen X—SeO—Y:

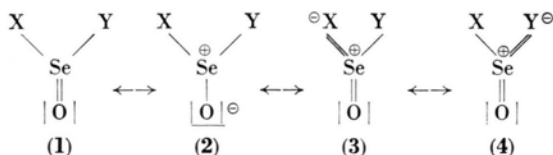
$$\begin{aligned} \nu_{\text{SeO}} &= 10 \cdot \sqrt{36,0(\Sigma x_E)^2 + 492 \cdot \Sigma x_E + 3432}. \quad (7) \\ &\equiv 53,5 \cdot \Sigma x_E + 555 \text{ [cm}^{-1}\text{]} \quad (\text{für } 8,2 > \Sigma x_E > 4,5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nu_{\text{SeO}} &= 10 \cdot \sqrt{38,5(\Sigma x_E)^2 + 565 \cdot \Sigma x_E + 3818}. \quad (8) \\ &\equiv 55,5 \cdot \Sigma x_E + 594 \text{ [cm}^{-1}\text{]} \quad (\text{für } 7,0 > \Sigma x_E > 4,5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \nu_{\text{SeO}} &= 10 \cdot \sqrt{85,2(\Sigma x_E)^2 + 610 \cdot \Sigma x_E + 2840}. \quad (9) \\ &\equiv 83,0 \cdot \Sigma x_E + 480 \text{ [cm}^{-1}\text{]} \quad (\text{für } 6,0 > \Sigma x_E > 4,5) \end{aligned}$$

Die berechneten Wurzelfunktionen (7) bis (9) sind in Abb. 1 graphisch dargestellt. Dabei zeigt sich, daß die Funktionen in gewissen Bereichen für  $\Sigma x_E$  praktisch linear sind. In diesen, oben angegebenen Intervallen kann man daher die drei Wurzelfunktionen durch drei einfache Geradengleichungen ersetzen. Diese linearen Gleichungen sind ebenfalls oben angegeben. Damit ergibt sich für  $\nu_{\text{SeO}}$  eine prinzipiell gleiche Substituentenabhängigkeit wie für  $\nu_{\text{SO}}$ .

Die Gln. (7) bis (9) gelten selbstverständlich unter den gleichen Voraussetzungen wie die korrespondierenden Gln. (1) bis (3): Sind X und Y durch zwei leichte Nichtmetallatome (A und B) an das Se-Atom gebunden, gilt Gl. (7); bei einem leichten und einem schweren Nichtmetall ist Gl. (8) zu verwenden, und bei zwei schweren Nichtmetallen gilt Gl. (9). Diese Klassifizierung ist wie bei den Thionylverbindungen<sup>1</sup> auf die Beteiligung der mesomeren Grenzstrukturen (3) und (4) am Grundzustand einiger Seleninylverbindungen zurückzuführen:



\* Vorgetragen auf der Chemiedozententagung 1970 (Köln, April 1970).

<sup>1</sup> R. STEUDEL, Z. Naturforsch. 25 b, 156 [1970].

<sup>2</sup> A. L. ALLRED u. E. G. ROCHOW, J. inorg. nuclear Chem. 5, 264 [1958].

<sup>3</sup> R. PAETZOLD, Spectrochimica Acta [London] 24 A, 717 [1968].

Die Strukturen (3) und (4) sind nur möglich, wenn A und/oder B über leere d-Orbitale geeigneter Energie und Symmetrie verfügen, was nur bei den schweren Nichtmetallen der Fall ist. Die positive Formalladung am Se-Atom verstärkt die Se-O-Bindung, so daß die Werte von  $k_{\text{SeO}}$  und  $\nu_{\text{SeO}}$  relativ groß werden.

Die Allred-Rochow-Elektro negativität  $x_E$  bezieht sich im allgemeinen auf die Atome A und B. In extremen Fällen, z. B. bei fluorierten Substituenten wie  $-\text{CF}_3$ , muß jedoch die Gruppen-Elektro negativität verwendet werden. Abweichungen sind auch noch bei Substituenten  $-\text{O-Aryl}$  und  $-\text{N(Aryl)}_2$  zu erwarten, in denen die Elektro negativität des O- bzw. N-Atoms etwas erhöht ist<sup>1</sup>.

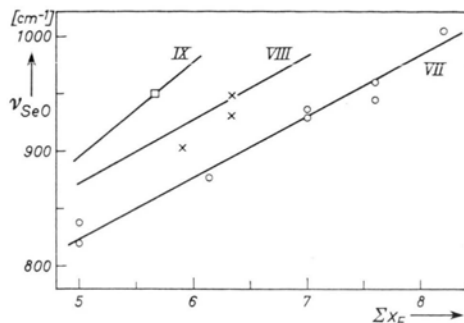


Abb. 1. Abhängigkeit der Wellenzahl der SeO-Valenzschwingung in Seleninylverbindungen von der Elektro negativitäts-Summe der Substituenten. Die drei Geraden wurden berechnet, die Kreise, Kreuze und das Quadrat geben die zu den Kurven VII, VIII und IX gehörenden Meßwerte wieder (vgl. Tab. 1).

Tab. 1 und Abb. 1 zeigen die Brauchbarkeit der Gln. (7) bis (9). Die Abweichungen der berechneten Wellenzahlen  $\nu_{\text{SeO}}$  von den experimentellen Werten betragen bei 12 Verbindungen maximal 2,1 Prozent. Eine bessere Übereinstimmung ist im Hinblick auf den großen Einfluß des Aggregatzustandes nicht zu erwarten. Durch diese Ergebnisse ist zugleich die Brauchbarkeit der Gln. (1) bis (6) erwiesen.

Außer der Prognose von  $\nu_{\text{SeO}}$  für noch unbekannte Verbindungen gestatten die Gln. (7) bis (9) auch eine Kontrolle der Bandenzuordnung bei bekannten Substanzen. Der relative Fehler einer Prognose wird auf maximal 2,5% geschätzt. Bei korrekter Zuordnung müssen größere Abweichungen zwischen der experimentellen und der berechneten Wellenzahl auf zusätzliche Effekte zurückgeführt werden, wie sie für einige Thionylverbindungen ausführlich diskutiert wurden<sup>1</sup>.

$\nu_{\text{SeO}}$  hängt wesentlich stärker vom Aggregatzustand ab als  $\nu_{\text{SO}}$ . Beispielsweise findet man beim  $\text{SeOCl}_2$  in der Gasphase  $\nu_{\text{SeO}} = 990 \text{ cm}^{-1}$ , im festen Zustand ( $-190^\circ\text{C}$ ) dagegen  $931 \text{ cm}^{-1}$ , was einer Änderung um 6% entspricht. Beim  $\text{SOCl}_2$  beträgt die entsprechende Änderung nur 2,7 Prozent<sup>7</sup>. Da die Gln. (1) bis (3) für Verbindungen in kondensierten Phasen abgeleitet wurden, gelten auch die Gln. (7) bis (9) nur für feste, flüssige und allenfalls gelöste Verbindungen. Dabei müssen äußere Störungen wie Wasserstoff-Brückenbindungen ausgeschlossen werden. Eine noch bessere Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Wellenzahlen und damit eine Erhöhung der Vorhersage-Genauigkeit erfordert zunächst die Vermessung aller bekannten Thionyl- und Seleninylverbindungen bei konstantem Aggregatzustand.

X—SeO—Y	A	B	$\sum x_E$	Zustand	$\nu_{\text{SeO}} [\text{cm}^{-1}]$		$\nu_{\text{SeO}} [\text{cm}^{-1}]$ be-rechnet	$\nu_{\text{SeO}} [\text{cm}^{-1}]$ Glei-chung	$\Delta\nu_{\text{SeO}}$ [%]
					exp.	Lite-ratur			
F—SeO—F	F	F	8,20	flüssig	1005	4, 5	995	(7)	- 1,0
F—SeO—OCH <sub>3</sub>	F	O	7,60	flüssig	945	4	962	(7)	+ 1,8
F—SeO—OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	F	O	7,60	flüssig	960	4	962	(7)	+ 0,2
CH <sub>3</sub> O—SeO—OCH <sub>3</sub>	O	O	7,00	flüssig	929	4	930	(7)	+ 0,1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O—SeO—OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O	O	7,00	flüssig	937	4	930	(7)	- 0,8
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N—SeO—N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N	N	6,14	in CCl <sub>4</sub>	877	4	884	(7)	+ 0,8
CH <sub>3</sub> —SeO—CH <sub>3</sub>	C	C	5,00	flüssig	820	6	823	(7)	+ 0,4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —SeO—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C	C	5,00	in CS <sub>2</sub>	838	4	823	(7)	- 1,8
CH <sub>3</sub> O—SeO—Cl	O	Cl	6,33	flüssig	930	4	945	(8)	+ 1,6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O—SeO—Cl	O	Cl	6,33	flüssig	948	4	945	(8)	- 0,3
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N—SeO—Cl	N	Cl	5,90	fest	903	4	922	(8)	+ 2,1
Cl—SeO—Cl	Cl	Cl	5,66	flüssig	950	5	950	(9)	± 0,0

Tab. 1. Wellenzahlen der SeO-Valenzschwingung in Seleninylverbindungen (die letzte Spalte gibt die Differenz zwischen den berechneten und den experimentellen Werten wieder).

<sup>4</sup> R. PAETZOLD, Z. Chem. 4, 321 [1964], dort weitere Literaturangaben.

<sup>5</sup> R. PAETZOLD, Z. Chem. 4, 272 [1964].

<sup>6</sup> R. PAETZOLD, U. LINDNER, G. BOCHMANN u. P. REICH, Z. anorg. allg. Chem. 352, 295 [1967].

<sup>7</sup> R. STEUDEL, Habilitationsschrift, Techn. Univ. Berlin 1969, S. 29.