

Das Infrarotspektrum des Tetraselenitetranitrids, Se_4N_4

The Infrared Spectrum of Tetraseleniumtetranitride, Se_4N_4

Jörg Adel, Christina Ergezinger, Reiner Figge und Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Z. Naturforsch. **43b**, 639–640 (1988); eingegangen am 5. November 1987

Tetraselenium Tetranitride, IR Spectra

The IR spectrum of solid Se_4N_4 has been recorded in the region of $100\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. The assignment has been made on the basis of slightly deformed D_{2d} symmetry, which is in agreement with the X-ray structure determination.

Das synthetische Potential des bereits seit 1859 durch Wöhler und Espenschied bekannten Tetraselenitetranitrids ist bis heute im Gegensatz zu der vielseitigen Chemie des Tetraschwefeltetranitrids [1] noch völlig ungenutzt [2]. Die Gründe hierfür liegen in der außerordentlichen Explosivität des Se_4N_4 und in seiner Unlöslichkeit in praktisch allen Lösungsmitteln. Letztere Eigenschaft scheint durch die starken zwischenmolekularen Kräfte bedingt zu sein, die von kurzen $\text{SeN}\cdots\text{NSe}$ -Kontakten benachbarter Se_4N_4 -Moleküle ausgehen [3].

Im Rahmen unseres Vorhabens, Se_4N_4 präparativ zu erschließen, interessierte uns auch das IR-Spektrum. Es war bisher durch Arbeiten von Jander *et al.* [4] nur unvollständig bekannt. Die Autoren geben als frequenzhöchste Absorption eine Bande geringer Intensität bei 770 cm^{-1} an, woraus sie den Schluß auf das Fehlen von SeN -Mehrfachbindungen zogen [4]. Tatsächlich treten im IR-Spektrum nach unseren Befunden (s. u.) jedoch zwei starke Banden bei 800 und 788 cm^{-1} auf, die nach allen spektroskopischen Erfahrungen [5] mit SeN -Mehrfachbindungsanteilen vereinbar sind. Zudem erbrachten auch die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse [3] SeN -Bindungsabstände von im Mittel $178,5\text{ pm}$, die zwischen den berechneten Werten einer Se-N -Einfachbindung (186 pm) und einer Se=N -Doppelbindung (164 pm) liegen [3].

In Abb. 1 ist das IR-Spektrum von festem Se_4N_4 wiedergegeben; Tab. I enthält die Zahlenwerte der Bandenmaxima und die Zuordnungen. Diese stützen

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

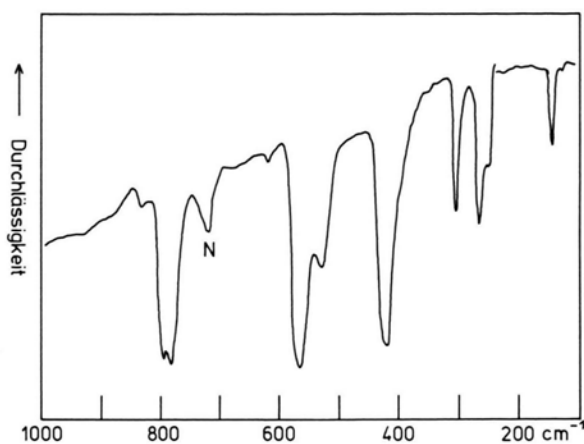


Abb. 1. IR-Spektrum von festem Se_4N_4 . N = Absorption des Einbettungsmittels Nujol.

Tab. I. IR-Spektrum von Se_4N_4 und Zuordnungen auf der Basis der Symmetrie D_{2d} .

cm^{-1}	Int.*	Zuordnung (Rasse)
838	ss	$2 \times \nu_{13}$ (B_2)
800	st	$\nu_{11}, \nu_{\text{SeN}}$ (E)
788	st	
624	ss	$2 \times \nu_{14}$ (B_2)
570	sst	$\nu_{12}, \nu_{\text{SeN}}$ (E)
534	m	ν_8, ν_{SeN} (B_2)
425	sst	$\nu_{13}, \delta\text{SeSeN}$ (E)
310	m	$\nu_9, \delta\text{SeSeN}$ (B_2)
270	m	$\nu_{14}, \delta\text{SeSeN}$ (E)
260	s	
147	m	$\nu_{10}, \nu_{\text{SeSe}}$ (B_2)

* sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach.

sich einerseits auf den Vergleich mit dem Schwingungsspektrum des S_4N_4 -Moleküls, das von verschiedenen Autoren gemessen wurde [1], sowie auf die kristallographische Strukturanalyse des Se_4N_4 [3]. S_4N_4 und Se_4N_4 haben die gleiche Käfigstruktur mit der angenähert erfüllten Symmetrie D_{2d} , auf der auch die Zuordnungen in Tab. I beruhen. Der kristallographische Unterschied zwischen S_4N_4 und Se_4N_4 beruht darauf, daß in S_4N_4 keines der Symmetrieelemente S_4 , C_2 und σ exakt vorhanden ist, wohl aber C_2 in Se_4N_4 , welches mit der zweizähligen Achse der Raumgruppe $C2/c$ zusammenfällt [3].

Nach den irreduziblen Darstellungen werden für die Punktgruppe D_{2d} des Se_4N_4 -Moleküls 14 Grundschwingungen in den Rassen $A_1(3)$, $A_2(2)$, $B_1(2)$,



$B_2(3)$ und $E(4)$ erwartet, von denen nach den Auswahlregeln nur die Schwingungen der Rassen B_2 und E IR-aktiv sind [6]. Diese Erwartung stimmt sehr gut mit dem experimentellen Befund überein, wobei zwei der vier E -Schwingungen in Dubletts aufgespalten sind, nämlich eine Valenzschwingung ($788/800\text{ cm}^{-1}$) und eine Deformationsschwingung ($260/270\text{ cm}^{-1}$). Die Ursache für diese Aufspaltungen sehen wir in der geringfügigen Abweichung von der idealisierten Symmetrie D_{2d} . Die längstwellige Schwingung im IR-Spektrum des Se_4N_4 beobachten wir bei 147 cm^{-1} , die wir der $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Valenzschwingung zuordnen; zu der entsprechenden Schwingung im S_4N_4 -Molekül (180 cm^{-1} [1]) liegt sie damit in einer vernünftigen Relation. Zwei sehr schwache Absorptionen bei 838 und 624 cm^{-1} lassen sich Oberschwingungen zweier E -Rassen-Schwingungen zuordnen, die nach den Auswahlregeln für Oberschwingungen in der Rasse B_2 IR-aktiv sind [6]. Insgesamt gibt das IR-Spektrum den kristallographischen Befund angenäherter D_{2d} -Symmetrie wie auch die Bindungsverhältnisse recht gut wieder, wonach ein SeN -Bindungsgrad von etwa 1,5 anzunehmen ist. Hierzu paßt auch gut die Bandenlage der kürzestwelligen Valenzschwingung bei $788/800\text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zu $\nu_{\text{as}}\text{SeNSe}$ im $[\text{Ph}_2\text{SeNSePh}_2]\text{Cl}$ (776 cm^{-1} [7]), für das auch ein erheblicher SeN -Mehrfachbindungsanteil angenommen wird. Demgegenüber werden $\text{Se}-\text{N}$ -Valenzschwingungen mit Einfachbin-

dungscharakter allgemein zwischen 500 und 600 cm^{-1} angegeben [5].

Experimenteller Teil

Vorsicht! Trockenes Se_4N_4 ist außerordentlich brennbar. Es explodiert bereits bei vorsichtiger Berührung mit einem harten Gegenstand. In feuchtem Zustand, auch unter organischen Lösungsmitteln, läßt es sich besser handhaben.

Se_4N_4 -Proben erhielten wir nach [8] aus Selenigsäure-diethylester und NH_3 -Gas in Toluollösung, anschließender Reinigung mit wäßriger KCN -Lösung, Waschen mit Ethanol und Dichlormethan und schließlich durch Trocknen im Hochvakuum. Zur Aufnahme der IR-Spektren wird eine ethanolfeuchte Probe vorsichtig auf eine CsI -Scheibe aufgebracht, mit CH_2Cl_2 ab gespült und i. Vak. unter leichtem Erwärmen mittels eines Föns getrocknet. Anschließend befeuchtet man die Probe mit einem Tropfen Nujol, legt die zweite CsI -Scheibe auf und erzeugt durch vorsichtiges Bewegen der beiden Scheiben zueinander eine homogene Schicht. Entsprechend verfährt man mit Polyethylenscheiben für das Spektrum im langwelligen Bereich. Benutzte Geräte: Perkin-Elmer 577, Bruker-IFS-88-Fourier-Transformgerät.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

-
- [1] Gmelin-Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Sulfur-Nitrogen Compounds, Part 2, Springer-Verlag, Berlin (1985).
- [2] Gmelin-Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, Selenium, Suppl. Vol. B1, Springer-Verlag, Berlin (1981).
- [3] H. Bärnighausen, T. von Volkmann und J. Jander, Acta Crystallogr. **14**, 1079 (1961); Acta Crystallogr. **15**, 615 (1962); Angew. Chem. **77**, 96 (1965); Acta Crystallogr. **21**, 571 (1966).
- [4] J. Jander und V. Doetsch, Angew. Chem. **70**, 704 (1958); Chem. Ber. **93**, 561 (1960).
- [5] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen I, G. Thieme-Verlag, Stuttgart-New York (1981).
- [6] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsspektroskopie, G. Thieme-Verlag, Stuttgart-New York (1982).
- [7] V. Horn und P. Paetzold, Z. Anorg. Allg. Chem. **404**, 213 (1974).
- [8] W. Strecker und H. E. Schwarzkopf, Z. Anorg. Allg. Chem. **221**, 193 (1935).