

TRIALKYLGALLIUM-HALOGENO-KOMPLEXE $[\text{R}_3\text{GaX}]^-$ UND $[(\text{R}_3\text{Ga})_2\text{X}]^-$ MIT $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$

I.L. WILSON und K. DEHNICKE

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 23. Juli 1973)

Summary

The preparation and vibrational spectra of the following complexes are reported: $\text{K}[\text{R}_3\text{GaF}]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$), $\text{NMe}_4[(\text{R}_3\text{Ga})_2\text{X}]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$), $\text{NMe}_4[\text{Me}_3\text{GaBr}]$, $\text{NMe}_4[(\text{Et}_3\text{Ga})_2\text{Br}]$.

Zusammenfassung

Es wird über die Darstellung und die Schwingungsspektren folgender Komplexe berichtet: $\text{K}[\text{R}_3\text{GaF}]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$), $\text{NMe}_4[(\text{R}_3\text{Ga})_2\text{X}]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$), $\text{NMe}_4[\text{Me}_3\text{GaBr}]$, $\text{NMe}_4[(\text{Ät}_3\text{Ga})_2\text{Br}]$.

Unsere Untersuchungen über das komplexchemische Verhalten verschiedener Metallalkyle gegenüber Pseudohalogenidionen wie CN^- , OCN^- , SCN^- , N_3^- etc. [1] führten bei den Galliumtrialkylen zu verschiedenen definierten Komplexen, über die kürzlich ausführlich berichtet wurde [2]. Diese Ergebnisse liessen es wünschenswert erscheinen, Informationen über die Reaktionen auch einfacher Halogenidionen ($\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) gegenüber Galliumtrialkylen zu erhalten und schwingungsspektroskopische Vergleiche der zu erwartenden Komplexionen des Typs $[\text{R}_3\text{GaX}]^-$ mit den isoelektronischen Germaniumverbindungen R_3GeX anzustellen.

I. Darstellung der Komplexe

Die Komplexe entstehen praktisch durch Reaktion der Galliumalkyle GaR_3 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) mit den feingepulverten Tetramethylammoniumsalzen NMe_4X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) nach Gleichung (1):



TABELLE 1

SCHWINGUNGSSPEKTREN UND ZUORDNUNGSVORSCHLÄGE VON TRIALKYLGALLIUM-HALOGENIDKOMPLEXEN IM BEREICH UNTERHALB 750 cm^{-1a}

Verbindung	$\rho(\text{CH}_3)$		$\rho(\text{CH}_2)$		$\rho_{\text{as}}(\text{GaC}_3)$	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
$\text{K}[(\text{CH}_3)_3\text{GaF}]$	742sst ^a				543sst	542m
$\text{NMe}_4\{[(\text{CH}_3)_3\text{Ga}]_2\text{F}\}$	725sst, br				534sst 548Sch } 524sst	544m 521m
$\text{K}[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GaF}]$			657sst			
$\text{NMe}_4\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}]_2\text{F}\}$			645sst	654ss	524sst	527s
$\text{NMe}_4[(\text{CH}_3)_3\text{GaCl}]$	725sst				532st 539Sch } 527sst	534m 533m
$\text{NMe}_4\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}]_2\text{Cl}\}$			648sst			
$\text{NMe}_4[(\text{CH}_3)_3\text{GaBr}]$	728sst				535sst	542m
$\text{NMe}_4\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}]_2\text{Br}\}$			645sst		525sst	507Sch } 530m

^asst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, br. = breit. ^bBanden des NMe_4^+ Kations.

Man erwärmt die Komponenten, bis eine klare Schmelze erhalten wird und entfernt das im Ueberschuss angewandte Galliumalkyl im Hochvakuum. Bei den komplexen Fluoriden eignet sich auch KF für Umsetzungen nach (1a), während wir für die Reaktionen nach dem Typ (1b) und Reaktionen nach (1a) mit X = Cl, Br aus Gründen der günstigeren Grössenrelationen Kation/komplexe Anionen die Tetramethylammoniumsalze bevorzugten. Bemerkenswert ist, dass wir in keinem Falle eine Reaktion eines Galliumalkyls mit NMe_4J beobachten konnten. Dagegen scheint eine Wechselwirkung von GaR_3 mit NBu_4J zu bestehen, da aus Mischungen beider Reaktanden eine vollständige Entfernung von GaR_3 im Vakuum schwierig ist. Von den von uns untersuchten Komplexen waren $\text{K}[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GaF}]$ [3] und einige Tetramethylammoniumsalze mit $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ als Akzeptor bekannt [4], die Methylverbindungen sind bislang nicht beschrieben. Die erhaltenen Komplexe sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Man entnimmt dieser Uebersicht, dass auch der Alkylrest einen Einfluss auf die Bildung einiger Komplexe nimmt; z.B. war es nicht möglich, $\text{NMe}_4\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GaBr}]\}$ herzustellen. Auch die Anwendung äquimolarer Mengen NMe_4Br und $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ führte nur zu einem Gemisch von unumgesetztem NMe_4Br und $\text{NMe}_4\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}]_2\text{Br}\}$. Damit finden wir ähnliche Beobachtungen bei Reaktionen von GaR_3 mit verschiedenen Pseudohalogenidionen bestätigt [2].

II. Schwingungsspektren

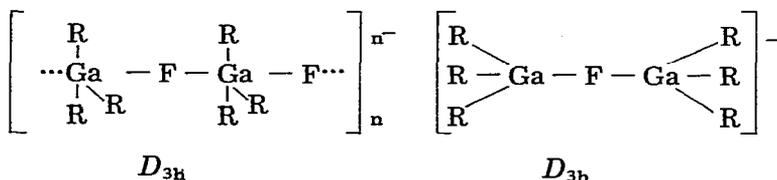
In Tabelle 1 sind die Bandenmaxima von IR- und Raman-Spektren der Komplexe in dem für die Beurteilung der Strukturverhältnisse besonders aufschlussreichen Gebiet unterhalb 750 cm^{-1} wiedergegeben. Demgegenüber weisen die CH-Valenz- und Deformationsschwingungen keine auffälligen Besonderheiten auf, so dass sie nicht diskutiert werden sollen.

A. Fluorokomplexe

Im Bereich der eindeutig identifizierbaren Ga—C-Valenzschwingungen fällt

$\nu_3(\text{GaC}_3)$		$\nu(\text{GaX})$		weitere Banden	
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
	523sst	380sst		668s, 222sst, 112sst,	315s, br, 204st, 165st, 98m
	517st	379sst		646s, 278st, 220st, 168sst	753s ^b , 655ss, 200st,
	493sst	361sst		603Sch, ss, 291s, 245m, 184s, br, 147ss	290s, br, 238ss, 203m,
	498st	429st		294m, 266s, 180s, br, 212m, 144s	752s ^b , 207m,
510s	512st	246sst	241s	646ss, 562ss, 454s ^b , 226ss, 183sst, 98s	751m ^b , 456ss ^b , 369ss, 211s, 173m,
489s	491sst	288st		260Sch, 240Sch, 216m, 140s	751m ^b , 460ss ^b , 210m, 133ss
508m	515st	172st	182m	222ss, 181Sch, 103s, 290st, 256m, 191s, br	754m ^b , 453ss ^b , 362s,
488s	490st	147m		107s	751m ^b , 208m,

bei den Fluorokomplexen das Fehlen der symmetrischen GaC_3 -Valenzschwingung in den IR-Spektren auf, während die entsprechenden Banden mit asymmetrischem Charakter sowohl in den IR- als auch in den Raman-Spektren beobachtet werden. Entsprechend invers sind die Intensitätsverhältnisse (siehe Fig. 1a). Dieses Ergebnis ist typisch für die Punktgruppe D_{3h} , bei der nach den Auswahlregeln die symmetrische Schwingung in A'_1 nur im Raman-Effekt erlaubt ist, während die E' -Schwingung auch im IR-Spektrum aktiv ist. Diese Befunde führen für die Komplexe $[\text{R}_3\text{GaF}]^-$ zu einer polymeren, für die Komplexe $[(\text{R}_3\text{Ga})_2\text{F}]^-$ zu einer dimeren Struktur mit jeweils gestreckter, zumindest aber weitgehend gestreckter $\text{Ga}-\text{F}-\text{Ga}$ -Brücke.



Die Zuweisung der Fluorokomplexe zur Punktgruppe D_{3h} (bzw. D_{3d}) findet ihre Bestätigung durch die nur in den IR-Spektren beobachtbare asymmetrische $\text{Ga}-\text{F}-\text{Ga}$ -Valenzschwingung (Klasse A_2'') sowie durch das für D_{3h} erforderliche teilweise Alternativverbot, das wir auch bei den Deformationsschwingungen finden (s. Letzte Spalte von Tabelle 1).

Die Tendenz zur Ausbildung gestreckter Metall-Fluor-Metall-Brücken ist nicht ungewöhnlich. So bildet das komplexe Anion des $\text{K}\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}]_2\text{F}\}$ nach der Kristallstrukturbestimmung [5] sowie nach dem IR-Spektrum [6] eine gestreckte $\text{Al}-\text{F}-\text{Al}$ -Brücke aus, und die Bindungswinkel in verschiedenen Pentafluoriden $[\text{MF}_5]_n$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{V}, \text{Ta}$) bewegen sich für die $\text{M}-\text{F}-\text{M}$ -Brücken zwischen 130° und 180° (Lit. 7). Das Bestreben der Dialkylaluminium- und -galliumfluoride zur Ausbildung von 8- und 6-gliedrigen Ringsystemen [8,9,10] zeigt im Gegensatz zu den dimeren Dialkylmetallchloriden ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) [11] ebenfalls deutlich die Tendenz zur Ausbildung möglichst grosser $\text{M}-\text{F}-\text{M}$ -Bindungswinkel, z.B. 146° im $[(\text{CH}_3)_2\text{AlF}]_4$ (Lit. 12).

Die Alkylgalliumfluorokomplexe $[\text{R}_3\text{GaF}]^-$ sind isoelectronisch mit den entsprechenden Germaniumverbindungen R_3GeF , deren Schwingungsspektren bekannt sind [13]. Bemerkenswert ist die langwellige Frequenzänderung der Ge—F-Valenzschwingung des Me_3GeF beim Uebergang vom Gaszustand (659 cm^{-1}) zum flüssigen Zustand (623 cm^{-1}), die von den Autoren auf intermolekulare Wechselwirkungen Ge—F—Ge zurückgeführt wird [13]. Naturgemäß sind diese Wechselwirkungen bei den ungeladenen Germaniumverbindungen weitaus schwächer als bei den negativ geladenen Galliumkomplexen. Aufschlussreich ist auch der Vergleich der Ge—F- mit der Ga—F—Ga-Valenzschwingung, die wegen ihrer Brückenfunktion sowie als Folge der negativen Ladung der Komplexe wesentlich langwelliger (etwa 400 cm^{-1}) angetroffen wird. Eine plausible Zwischenstellung nehmen die Brückenvalenzschwingungen der Dialkylgalliumfluoride $[\text{R}_2\text{GaF}]_3$ mit Werten zwischen 400 und 500 cm^{-1} ein [10]. Die negative Ladung der $[\text{R}_3\text{GaF}]^-$ -Komplexe wirkt sich jedoch auch deutlich auf die Lage der Ga—C-Valenzschwingungen aus, die gegenüber den Ge—C-Valenzschwingungen der R_3GeF -Typen [13] durchschnittlich etwa 70 cm^{-1} langwelliger auftreten. Die für die Komplexe des Typs $[\text{R}_3\text{GaF}]^-$ vorgeschlagene polymere Struktur steht auch mit der von Dötzer [4] ermittelten sehr geringen elektrischen Leitfähigkeit im Einklang. Es bleibt zu bemerken, dass die Strukturen entsprechender Aluminiumkomplexe, z.B. $\text{K}[(\text{CH}_3)_3\text{AlF}]$, allerdings nur auf der Grundlage von IR-Spektren, als Brücken der Art $\text{R}_3\text{Al} \leftarrow \text{F}^- \rightarrow \text{K}^+$ gedeutet werden [14].

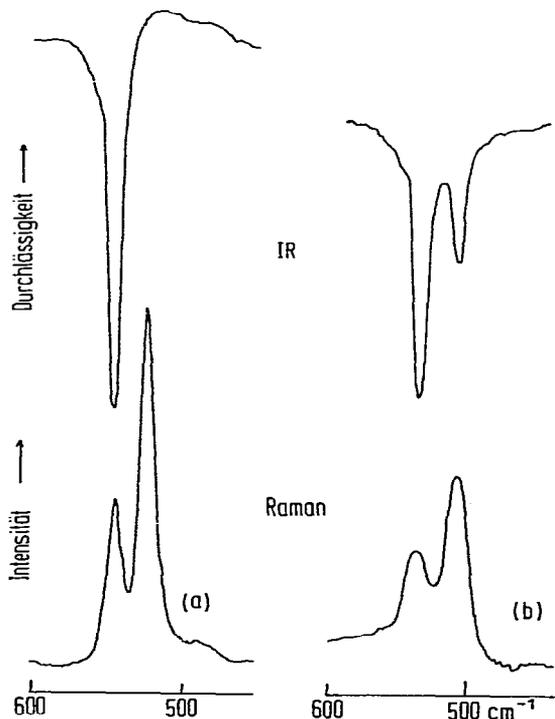
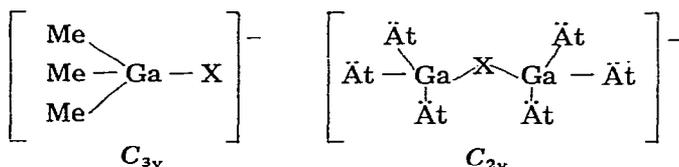


Fig. 1. GaC_3 -Valenzschwingungen von $\text{K}[(\text{CH}_3)_3\text{GaF}]$ (a) und $\text{NMe}_4[(\text{CH}_3)_3\text{GaBr}]$ (b).

B. Chloro- und Bromokomplexe

Im Gegensatz zu den Fluorokomplexen zeigen die Komplexe der Typen $[\text{R}_3\text{GaX}]^-$ und $[(\text{R}_3\text{Ga})_2\text{X}]^-$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ alle spektroskopischen Merkmale tetraedrisch koordinierter Galliumatome (siehe Tabelle 1):



Das erweist sich besonders deutlich in dem fehlenden Alternativverhalten der für C_{3v} -Symmetrie in beiden spektroskopischen Effekten erlaubten GaC_3 -Valenzschwingungen der Klassen A_1 und E (siehe Abb. 1b). Obwohl für C_{2v} -Symmetrie der $[(\ddot{\text{Ät}}_3\text{Ga})_2\text{X}]^-$ -Komplexe theoretisch je drei (Gleich- und Gegentakt-) GaC_3 -Valenzschwingungen (A_1, B_1, B_2) zu erwarten sind, beobachtet man insgesamt nur zwei. Dies hängt sicher damit zusammen, dass keine Schwingungskopplung über die Ga-X-Ga -Brücke hinweg erfolgt, so dass das Schwingungsverhalten für die Ga -Atome der lokalen Symmetrie C_{3v} entspricht.

Im übrigen führt auch bei diesen Komplexen die negative Ladung zu gegenüber den isoelektronischen Germaniumverbindungen kräftig langwellig verschobenen Ga-X -Valenzschwingungen: $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ [15] 378 cm^{-1} ; $(\text{CH}_3)_3\text{GeBr}$ [16] 265 cm^{-1} ; $[(\text{CH}_3)_3\text{GaCl}]^-$ 246 cm^{-1} ; $[(\text{CH}_3)_3\text{GaBr}]^-$ 172 cm^{-1} . Auch in diesem Verhalten erweisen sich die Halogenokomplexe der Galliumtrialkyle den zuvor beschriebenen Eigenschaften entsprechender Pseudohalogenokomplexe [2] sehr ähnlich.

III. Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden unter Reinststickstoff ausgeführt. Für die Raman-Spektren benutzten wir ein Gerät der Firma Coderg, Typ PH 1; als Erregerlinien dienten die 6328 \AA -Linie eines He/Ne-Gaslasers sowie die $5322\text{-}\text{\AA}$ -Linie eines Ar-Gaslasers, beide Spectra Physics. Die IR-Spektren wurden im Bereich von $4000\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ mit Hilfe des Beckman-Geräts 225 als Nujolverreibungen zwischen CsJ-Scheiben registriert. Im Bereich von $33\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ fand ein Beckman-Interferometer, Typ FS-720, Verwendung; Lupolenfenster Nujolverreibungen.

Tetramethylammoniumchlorid und -bromid waren handelsübliche Präparate, NMe_4F wurde durch Ionenaustausch $\text{NMe}_4\text{J}/\text{F}^-$ und anschliessendes Trocknen bei 160° im Vakuum erhalten. Zur Beschreibung der Darstellung der Komplexe dient folgendes exemplarische Beispiel: In einem an eine Hochvakuumapparatur angeschlossenen kleinen Reaktionsgefäß werden etwa 1 g feingepulvertes NMe_4X vorgelegt und durch 1-stündiges Evakuieren bei 100° nachgetrocknet. Man kondensiert die 4-5fache molare Menge Galliumtrialkyl auf, stellt Druckausgleich durch Zuströmen von Stickstoff her und erwärmt auf Reaktionstemperatur (siehe Tabelle 2). Anschliessend entfernt man überschüs-

TABELLE 2
ANALYTISCHE DATEN

	Gef. (Ber.) (%)				Reakt.- Temp. (°C)	Schmelzpunkte (°C)
	Ga	C	H	X		
$K[(CH_3)_3GaF]$	39,3 (40,1)	20,6 (20,8)	5,1 (5,2)	11,1 (11,0)	135	215 - 216
$NMe_4 \{[(CH_3)_3Ga]_2F\}$	43,1 (43,1)	36,9 (37,1)	9,0 (9,3)	5,6 (5,9)	20	107 - 112
$K[(C_2H_5)_3GaF]$	32,3 (32,4)	33,1 (33,6)	6,7 (7,0)	8,6 (8,9)	120	99 - 104
$NMe_4 \{[(C_2H_5)_3Ga]_2F\}$	34,3 (34,2)	46,9 (47,4)	10,2 (10,4)	4,9 (4,7)	20	105 - 115
$NMe_4 [(CH_3)_3GaCl]$	30,9 (31,1)	37,4 (37,7)	9,3 (9,4)	15,8 (15,9)	20	201 (Zers.)
$NMe_4 \{[(C_2H_5)_3Ga]_2Cl\}$	32,9 (33,0)	45,2 (45,4)	9,7 (9,9)	8,4 (8,4)	20	65 - 74
$NMe_4 [(CH_3)_3GaBr]$	26,8 (26,0)	30,9 (31,4)	7,7 (7,8)	30,1 (29,3)	20	212 - 214
$NMe_4 \{[(C_2H_5)_3Ga]_2Br\}$	29,2 (29,8)	40,8 (41,1)	8,7 (9,0)	17,4 (17,1)	30	47 - 49

siges Galliumtrialkyl durch mehrstündiges Evakuieren. Ueber Schmelzpunkte und analytische Einzelheiten unterrichtet Tabelle 2.

Dank

Herrn Prof. Dr. H.-J. Becher und Herrn Dipl.-Chem. Söntgen, Münster, danken wir sehr herzlich für die Möglichkeit zur Benutzung des Interferometers sowie für freundliche Hilfe. Herr Dr. Reinmann (Schweizerische Aluminium AG) und Herr Dr. Dötzer (Siemens AG) waren so freundlich, elementares Gallium bzw. Galliumalkyle zur Verfügung zu stellen.

Literatur

- 1 F. Weller und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, **35** (1972) 237.
- 2 K. Dehnicke und I.L. Wilson, *J. Chem. Soc. Dalton*, **14** (1973) 1428.
- 3 J.J. Eisch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84** (1962) 3605.
- 4 R. Dotzer, *Chem.-Ing. Techn.*, **36** (1964) 616.
- 5 G. Allegra und G. Perego, *Acta Crystallogr.*, **16** (1963) 185.
- 6 K. Mach, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **29** (1964) 3157.
- 7 D.L. Kepert, *The Early Transition Metals*, Academic Press, 1972, S. 155.
- 8 A.W. Laubengayer und G.F. Lengnick, *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 503.
- 9 J. Weidlein und V. Krieg, *J. Organometal. Chem.*, **11** (1968) 9.
- 10 H. Schmidbauer, J. Weidlein, H.-F. Klein und K. Eiglmeier, *Chem. Ber.*, **101** (1968) 2268.
- 11 J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, **17** (1969) 213.
- 12 G. Gundersen, T. Hangen und A. Haaland, *J. Organometal. Chem.*, **54** (1973) 77.
- 13 K. Licht und P. Koehler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **383** (1971) 174.
- 14 K. Mach, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **32** (1967) 3777.
- 15 J.R. Durig, K.K. Lan, J.B. Turner und J. Bragin, *J. Mol. Spectrosc.*, **31** (1969) 419.
- 16 D.F. van de Vondel, G.P. van der Kelen und G. van Hooydonk, *J. Organometal. Chem.*, **23** (1970) 431.