

DIE SCHWINGUNGSSPEKTREN DER TETRA-CYCLOPROPYL- VERBINDUNGEN VON SILICIUM, GERMANIUM UND ZINN

BJÖRN BUSCH UND K. DEHNICKE

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 23. Juli 1973)

Summary

The IR and Raman spectra of $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$, $\text{Ge}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ and $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ were recorded and assigned on the basis of D_{2d} symmetry, which, however, is strictly realised only for the tin compound. The assignments are in accordance with the dipole moments (1.8, 3.4, 2.0 Debye, respectively).

Zusammenfassung

Die IR- und Raman-Spektren von $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$, $\text{Ge}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ und $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ wurden vermessen und auf der Grundlage der Symmetrie D_{2d} zugeordnet, die allerdings nur von der Zinnverbindung exakt eingehalten wird. Die Zuordnungen stehen in Einklang mit den Dipolmomenten (1.8; 3.4 bzw. 2.0 Debye).

Einleitung

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen der Cyclopropylverbindungen von Quecksilber [1], Gallium [2] und Aluminium [3] sowie die Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung [4] des $[\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]_2$ erbrachten Aufschluss über unerwartete Strukturphänomene. Sie sind einerseits mit der geometrischen Sperrigkeit der C_3H_5 -Ringe zu begründen, die zu Verdrillungseffekten führt, andererseits liegt die Ursache in den besonderen Bindungsverhältnissen der C_3H_5 -Ringe selbst. Ziel der vorliegenden schwingungsspektroskopischen Arbeit über die Cyclopropylverbindungen von Silicium, Germanium und Zinn ist es, neben der Information über die Geometrie dieser Verbindungen Aufschlüsse über die Element-Kohlenstoffbindungen zu erhalten, bei denen nach Erfahrungen an den bisher untersuchten metallorganischen Cyclopropylverbindungen [1 - 3] mit besonders schwachen Bindungen zu rechnen war. Zwar sind die

¹H-Kernresonanzspektren dieser Verbindungen bekannt [5], doch geben diese naturgemäss keine Informationen über durch Verdrillungseffekte hervorgerufene Symmetrieverluste.

II. Ergebnisse der Schwingungsspektren

Für die Verbindungen des Typs $M(C_3H_5)_4$ sind unter Zugrundelegen von sp^3 -Hybridisierung am Zentralatom M die Punktgruppen C_1 , C_3 , C_{2v} und D_{2d} zu diskutieren. Dagegen ist die Symmetrie T_d wegen des α -CH-Atoms und des dadurch bedingten Wegfalls dreizähliger Symmetrieachsen auszuschliessen. Die Gesamtzahl der zu erwartenden Schwingungen beträgt 93*; ohne Berücksichtigung der im allgemeinen wenig aufschlussreichen CH-Schwingungen verbleiben für das Gerüst $M(C_3)_4$ 33** innere Schwingungen, von denen 9 Schwingungen der besonders beweiskräftigen MC_4 -Baugruppe angehören. Sie können für $M = Si$ unterhalb 700 cm^{-1} , für $M = Ge$ und Sn unterhalb 600 cm^{-1} erwartet werden. Da in diesem Bereich auch einige Gerüstdeformationen der $M(C_3)_4$ -Baugruppe auftreten, ist die Anzahl der hier beobachteten Banden allein kein sicheres Kriterium für die Festlegung einer der oben erwähnten Punktgruppen. Dagegen ist das zu beobachtende Alternativverhalten einiger nur in den Raman-Spektren auftretenden Banden unter Berücksichtigung ihres Polarisationszustandes zwingend für die Zuordnung zur Punktgruppe D_{2d} , bei der nach den Auswahlregeln die Banden der Klassen $A_1(p)$ und $B_1(p^*)$ nur im Raman-Spektrum auftreten dürfen.

Den in Tabelle 1 zusammengestellten Schwingungsspektren sowie dem in Fig. 1 als Beispiel wiedergegebenen Spektrum des $Ge(C_3H_5)_4$ entnimmt man, dass diese Bedingungen für die Banden bei 530 (Si), 513 (Ge) und 472 cm^{-1} (Sn) erfüllt sind, wengleich in strenger Anwendung dieser Bedingung nur bei der Zinnverbindung. Bei $Si(C_3H_5)_4$ und $Ge(C_3H_5)_4$ sind bei 525 bzw. 509 cm^{-1} sehr schwache IR-Absorptionen erkennbar, die auf eine geringfügige Abweichung von der D_{2d} -Symmetrie schliessen lassen. Das gleiche gilt für die polarisierten Raman-Banden bei 225 (Si), 223 (Ge) bzw. 201 cm^{-1} (Sn), während die teilweise polarisierten Raman-Linien bei 283 cm^{-1} für $Si(C_3H_5)_4$ und 272 cm^{-1} für $Ge(C_3H_5)_4$ kein Gegenüber in den IR-Spektren aufweisen. Somit kann kein Zweifel am Vorliegen der Punktgruppe D_{2d} bestehen, wengleich diese für $Si(C_3H_5)_4$ und $Ge(C_3H_5)_4$ nicht streng gilt.

Bei den in Tab. 1 getroffenen Zuordnungen dienten als spektroskopische Hilfsmittel die Schwingungsspektren von $Hg(C_3H_5)_2$ [1], $Ga(C_3H_5)_3$ [2], $[Al(C_3H_5)_2]_2$ [3] sowie die der Tetramethylverbindungen von Si [6], Ge und Sn [7]. Die CH-Valenz- und -Deformationsschwingungen bieten zur Lösung des vorliegenden Problems nur geringe Anhaltspunkte, da sie sich im wesentlichen ungekoppelt zu den CH-Schwingungen der übrigen C_3H_5 -Ringe verhalten, andererseits ist der Einfluss der Zentralatome Si, Ge und Sn auf die Bandenlagen- und -intensitäten sehr gering. Eine Ausnahme hiervon ist bei den CH-Valenzschwingungen der α -CH-Atome erkennbar. Hier beobachtet man jeweils

* Davon sind für D_{2d} 10 Schwingungen weder IR- noch Raman-aktiv.

** Davon sind für D_{2d} 3 Schwingungen weder IR- noch Raman-aktiv.

TABELLE 1

IR- UND RAMAN-SPEKTREN VON $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$, $\text{Ge}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ UND $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$

$\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$		$\text{Ge}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$		$\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$		Zuordnung	
IR (cm^{-1})	Raman	IR (cm^{-1})	Raman	IR (cm^{-1})	Raman		
3070st ^a	3071s 3057s	3070st	3070s 3058s	3062st	3065s 3054s	$\nu(\alpha\text{-CH})(\text{Gegentakt})$ $\nu(\alpha\text{-CH})(\text{Gleichtakt})$	
2998sst	2998st 2972m	2995sst	2998st	2992sst	2995st	$\nu_s, \text{as}(\text{CH}_2)$	
2901s	2905s	2908s		2960(Sch) 2910(Sch) 2902s	2910ss		
2871s 2859s 2475s(br)	2860s	2875s 2860(Sch) 2481s 2453ss 2285ss(br)		2872m 2861s 2479s 2444ss 2270ss 2092s 2070s 2042s 1905s(br) 1867s(br) 1820s(br) 1785s(br) 1740s 1672s	2865s	Ober- und Kombina- tionsschwingungen	
2095s(br)		2090ss 2075ss		2070s			
2060s(br) 1928s(br)		2050s 1905s(br)		2042s 1905s(br) 1867s(br) 1820s(br) 1785s(br) 1740s 1672s			
1665s 1658(Sch) 1456s	1457s	1690s 1460s	1460s	1461(Sch) 1455s-m 1436m 1429(Sch)	1458s 1437s		$\delta(\text{CH}_2)$
1435m 1425(Sch) 1412s	1435m	1436m 1428(Sch)	1438s	1436m 1429(Sch)	1437s		
1286st 1268(Sch) 1259s 1215ss	1285s	1271m 1260(Sch)	1274s	1246m 1232(Sch)	1249s		$\nu_s(\text{C}_3)$: Gleich- und Gegentakt
1185m 1175(Sch) 1163(Sch) 1100s-m 1092(Sch) 1052m 1031st 1015(Sch)	1187sst	1187m 1180(Sch) 1173(Sch) 1100s-m 1092(Sch) 1052m 1030st 1018(Sch) 1012(Sch)	1191st 1175s 1104ss	1184st 1170(Sch) 1160(Sch) 1102s-m 1094(Sch) 1051m 1028st 1019(Sch) 1012(Sch)	1191st 1175(Sch)		
1005(Sch) 997(Sch) 900(Sch) 895sst 840(Sch) 821st	1001s	1005(Sch) 990(Sch)	1013ss	998ss 992ss 897(Sch) 874sst 835(Sch) 811st 791(Sch) 788m 755(Sch)	1003s 878m 844m 819s 791s		$\nu + \delta(\text{C}_3\text{-Ring})$ $\nu + \delta(\text{C}_3\text{-Ring})$
796m 788(Sch) 782(Sch) 772(Sch)	797s	791m 782(Sch)	792s	791(Sch) 788m 755(Sch)	791s		$\rho(\text{CH}_2)$
681(Sch) 676st 648st 668(Sch) 661(Sch) 656(Sch) 525s 447(Sch)	685s-m 677(Sch) 645s 670s 660(Sch)(br)	559st 543(Sch)	563m 548(Sch)	679s(br) 493st 455(Sch)	497m		$\nu_{\text{as}}(\text{MC}_4)E$ $\nu_{\text{as}}(\text{MC}_4)B_2$
	530sst	509s	513sst		472sst	$\nu_s(\text{MC}_4)A_1$	

(Fortgesetzt)

TABELLE 1 (Forts.)

Si(C ₃ H ₅) ₄		Ge(C ₃ H ₅) ₄		Sn(C ₃ H ₅) ₄		Zuordnung
IR (cm ⁻¹)	Raman	IR (cm ⁻¹)	Raman	IR (cm ⁻¹)	Raman	
422m	426s-m	353m	358s-m	289st	290m	δ(MC ₄ -Gerüst)
399s-m	405s	336m	340s-m	260(Sch)	290(Sch)	
379m	380s	328(Sch)		255(Sch)	240m	
360s	364m	320(Sch)	322s-m	232s-m		
303ss	306m		292s-m			
	283m-st		272m			
226(Sch)	225m		223m		201m	
209m						
	120s		109s		83s	

^ass, sehr stark; st, stark; m, mittel; s, schwach; ss, sehr schwach; (br), breit; (Sch), Schulter.

eine Schwingung in den IR-Spektren (etwa 3070 cm⁻¹), die mit den entsprechenden Raman-Linien koinzidiert, während in den Raman-Spektren in allen Beispielen noch ein längerwelliger Begleiter (etwa 3056 cm⁻¹) auftritt, der in den IR-Spektren nicht zu beobachten ist. Die Zuordnung nach Gegentakt- (Klasse E) und Gleichtaktsschwingung (Klasse A₁) ist somit unschwer zu folgern.

Die mittlere Bandenlage der Element-Kohlenstoff-Valenzschwingungen der Cyclopropylverbindungen ist deutlich langwelliger als die der Methylverbindungen (etwa 7%). Hierin setzt sich die bereits bei den Cyclopropylverbindungen der Elemente Quecksilber, Calcium und Aluminium [1 - 3] beobachtete Lockerung der Element-C-Bindung fort, für die wir die Ursache in erster Linie in der sterischen Raumerfüllung der C₃H₅-Ringe sehen. Interessanter-

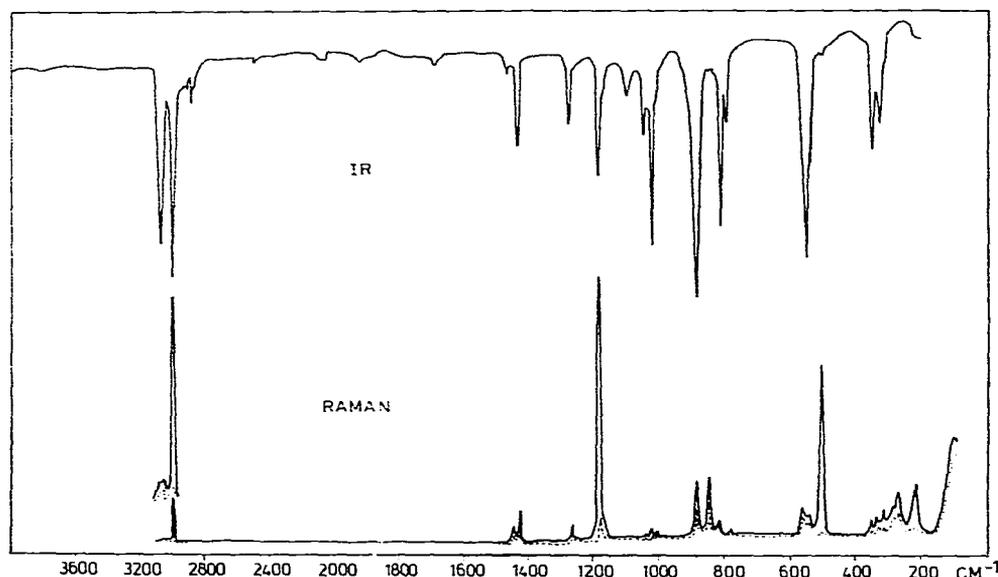


Fig. 1. IR- und Raman-Spektrum von Ge(C₃H₅)₄ in flüssiger Phase; Polarisationsmessung.

weise ist dieser Effekt beim Germanium mit 8.5% mittlerer langwelliger Verschiebung gegenüber $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ am stärksten ausgeprägt.

In diesem Zusammenhang sind auch die Ergebnisse der Bestimmung der Dipolmomente von Interesse, die in benzolischer Lösung zu folgenden Werten führten: $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ 1.8 ± 0.2 D, $\text{Ge}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ 3.4 ± 0.2 D, $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ 2.0 ± 0.2 D. Der auffällig grosse Wert für die Germaniumverbindung liess eine Kontrollmessung in Cyclohexanlösung wünschenswert erscheinen, um eine eventuelle Wechselwirkung mit dem π -System des Benzols zu berücksichtigen*. Wir fanden 2.6 ± 0.2 D, somit einen Wert, der deutlich kleiner ist als der in Benzol gemessene und eine Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel nahelegt. Andererseits ist der Wert in Cyclohexanlösung noch bemerkenswert grösser als der der Silicium- und Zinnverbindung. Obwohl Vergleiche zwischen den in flüssiger Phase registrierten Schwingungsspektren und den in Lösungen bestimmten Dipolmomenten keine strenge Vergleichbarkeit zulassen, scheint doch für beide Effekte dieselbe sterische Ursache das Ausnahmeverhalten des $\text{Ge}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ zu veranlassen.

III. Experimentelles

Die Cyclopropylverbindungen von Si, Ge und Sn wurden nach bekannten Verfahren durch Grignard-Reaktionen erhalten. Die Reinigung erfolgte nach Destillation mittels einer Drehbandkolonne durch präparative Gaschromatographie (Aerograph der Firma Wilkens, Säulenlänge 1 m, 10% SE 30 auf Chromosorb W als Trägermaterial). Die analytische Kontrolle geschah durch Bestimmung der C- und H-Werte, sowie mittels ^1H -Kernresonanz-spektroskopie [5]. Die IR-Spektren wurden im Bereich von $200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ mit dem Perkin-Elmer-Gerät Typ 225 in kapillarer Schicht zwischen CsJ-Scheiben registriert. Die Aufnahme der Raman-Spektren geschah mit Hilfe des Spektrometers der Firma Coderg, Typ PH 1; als Erregerlinie diente die 6328 \AA -Linie des He/Ne-Gaslasers von Spectra Physics.

Die Dipolmomente bestimmten wir in benzolischer, bzw. in Cyclohexanlösung durch Ermittlung der Dielektrizitätskonstanten. Auf eine Berücksichtigung der Atompolarisation wurde verzichtet, da diese gegenüber der Elektronenpolarisation stets viel geringer ist [8]. Es stand ein Dipolmeter Typ DM 01 der Firma WTW, Wissenschaftliche Technische Werkstätten, Weilheim zur Verfügung.

Dank

Herrn Dr. R. Schmitt danken wir für die Registrierung der Raman-Spektren. Dem Fonds der Deutschen Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk sind wir für die materielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

* Für die Anregung zu dieser Messung danken wir Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer.

Literatur

- 1 A.-F. Shihada und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 45.
- 2 K. Margiolis und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 147.
- 3 J. Mueller, K. Margiolis und K. Dehnicke, *J. Organometal. Chem.* 46 (1972) 219.
- 4 J.W. Moore, D.A. Sanders, P.A. Scherr, M.D. Glück und J.P. Oliver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1035.
- 5 P.A. Scherr und J.P. Oliver, *J. Mol. Spectrosc.*, 31 (1969) 109.
- 6 M. Rhadakrishnan, *Z. Phys. Chem.*, 35 (1962) 247.
- 7 E.R. Lippincott und M.C. Tobin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 4141.
- 8 Brdicka, *Grundlagen der physikalischen Chemie*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965.