

DIE SCHWINGUNGSSPEKTREN VON DIMETHYL- UND DIÄTHYLALUMINIUMFLUORID

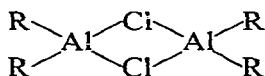
J. WEIDLEIN UND V. KRIEG¹

Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart (Deutschland)

(Eingegangen den 3. Juli 1967)

EINLEITUNG

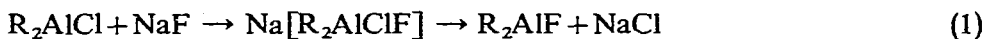
In der Reihe der Dialkylaluminiumhalogenide, $(R_2AlHal)_x$, sind bislang nur die Chlorverbindungen durch IR-, Raman- und NMR-Spektren eingehend charakterisiert worden²⁻⁵. Diese Untersuchungen zeigten, daß in den dimeren Verbindungen die Chloratome Brückenfunktionen ausüben:



Während die Darstellung der Dialkylaluminiumfluoride seit längerer Zeit bekannt ist^{6,7}, haben erst vor kurzem Laubengayer und Mitarbeiter⁸ das zweite Glied der Alkylreihe, das Diäthylaluminiumfluorid $(C_2H_5)_2AlF$, genauer untersucht und IR- sowie ¹H- und ¹⁹F-NMR-Messungen durchgeführt. Diese Untersuchungen deuten auf ringförmig gebaute, über F-Brücken vierfach assoziierte Verbindungen hin, doch konnte bislang nicht entschieden werden, ob es sich bei dem durch Assoziation entstandenen Al_4F_4 -Achtring um einen ebenen oder gewellten Ring handelt. Um diese Lücke zu schließen, werden in der vorliegenden Arbeit IR- und Ramanspektren der Verbindungen $(CH_3)_2AlF$ und $(C_2H_5)_2AlF$ angegeben und zugeordnet.

DARSTELLUNG

Die beiden Aluminiumdialkylfluoride wurden nach der Methode von Ziegler^{6,7} durch Austausch von Cl gegen F aus den entsprechenden Dialkylaluminiumchloriden in Xylol als Lösungsmittel mit NaF dargestellt:



Nach jeweils mehrstündigem Erhitzen der Mischung auf etwa 130° wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und das Reaktionsprodukt durch Destillation gereinigt. Die Verbindungen, $(CH_3)_2AlF$ (I) und $(C_2H_5)_2AlF$ (II), sind farblose, hochviskose, im Vakuum unzersetzt destillierbare, an Luft selbstentzündliche Flüssigkeiten: (I), Sdp. 98–100°/80 mm; (II), Sdp. 90–91°/0.4 mm⁷.

Kryoskopische und ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen des Diäthylfluorids in Benzol ergaben (auch bei verschiedenen Konzentrationen) den Wert 422 ± 16^8 ; durch eigene kryoskopische Messungen konnte dies bestätigt werden.

Für Dimethylaluminiumfluorid fanden wir den Wert von 298 ± 12 , demnach sind beide Verbindungen tetramer [berechnet für (I) 304.2 und für (II) 416.4].

Für die Darstellung der Dialkylaluminiumfluoride standen uns die entsprechenden Trialkyle zur Verfügung. Um uns den Umweg über das Monochlorid (siehe Gl. 1) zu sparen, versuchten wir durch direkte Fluorierung des Trialkyls bei -80° mit elementarem Fluor (1 : 8 verdünnt mit reinem Stickstoff) zu den gesuchten Fluoriden zu gelangen. Analog zu der gewünschten Reaktion verläuft die Chlorierung⁹ von R_3Al -Pyridinaddukten mit Cl_2 bei -60 bis -80° . Die Ausbeute an $(R_2AlF)_4$ betrug jedoch nur etwa 5–6%, im wesentlichen wurde bei der unter Feuererscheinungen ablaufenden Umsetzung AlF_3 gebildet.

SCHWINGUNGSSPEKTREN

1H -NMR-Messungen⁸ an Diäthylaluminiumfluorid haben gezeigt, daß sich in dieser vierfach assoziierten Verbindung die Äthylgruppen in völlig äquivalenten Positionen befinden, also Äthylbrücken, wie sie im Triäthylaluminium, $(C_2H_5)_2Al-(C_2H_5)_2Al(C_2H_5)_2$, vorhanden sind, nicht auftreten. Das ^{19}F -NMR-Spektrum⁸ schließt etwa denkbare kettenförmige Strukturen aus, da (auch bei verschiedenen Temperaturen) immer nur ein Fluorresonanzsignal beobachtet werden konnte. Diese Ergebnisse sprechen also für einen ringförmigen Aufbau des Diäthyl- und auch des Dimethylaluminiumfluorids.

Fig. 1 zeigt zwei der plausibelsten Ringstrukturen für $(R_2AlF)_4$, die mit dem ^{19}F -NMR-Spektrum übereinstimmen (in Fig. 1 $R=CH_3$). Zur Unterscheidung des ebenen Achtring-Modells, mit der Symmetrie D_{4h} , und des gewellten Achtrings, mit der Symmetrie S_4 , kann das Alternativverbot herangezogen werden. Während bei der Punktgruppe S_4 sämtliche im IR zu beobachtenden Frequenzen auch im Ramanpektrum auftreten müssen, gilt beim ebenen Modell mit einem Symmetriezentrum strenges Alternativverbot. Dabei sind die Schwingungen in den Klassen A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} und E_g nur ramanaktiv, während Schwingungen der Klassen A_{2u} und E_u nur im IR auftreten dürfen. Weiterhin denkbar ist eine Struktur, die vom Modell mit der

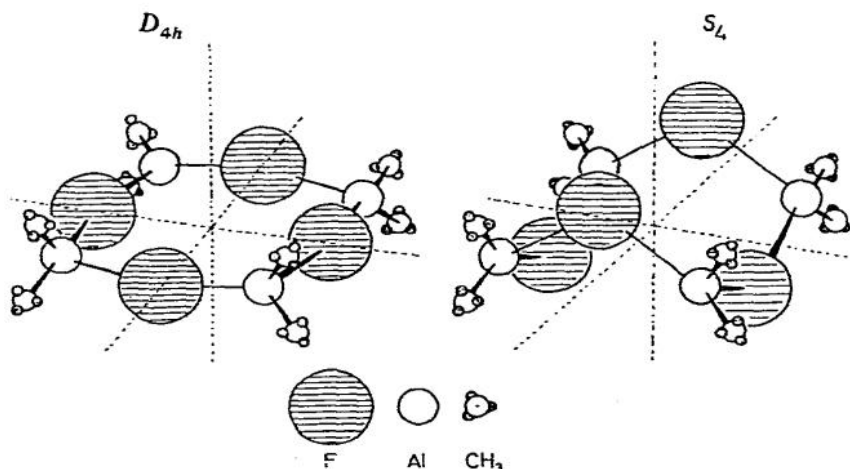


Fig. 1. Strukturmodelle für $(R_2AlF)_4$ mit $R=CH_3$.

Symmetrie D_{4h} abgeleitet werden kann. Dabei sollen je zwei Fluoratome über und unterhalb der Al_4 -Ebene liegen, die AlC_2 -Ebene aber noch senkrecht zu dieser Al_4 -Ebene stehen. Wie leicht einzusehen ist, kann dieses Modell mit der Symmetrie $S_{4v} \equiv D_{2d}$ schon aus sterischen Gründen bei der weiteren Diskussion ausgeklammert werden, weil hier nicht nur der AlC_2 -Tetraederwinkel stark deformiert wird, sondern auch der $Al-F-Al$ -Winkel von 180° sehr verschieden sein muß. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die für diese 3 Modelle zu erwartenden Grundschnwingungen. Für das Grundgerüst, $Al_4F_4C_8$, sind dabei nur die α -C-Atome berücksichtigt, da zur besseren Übersicht die Eigenschwingungen der Methyl- bzw. Äthylgruppen abgetrennt worden sind.

TABELLE 1

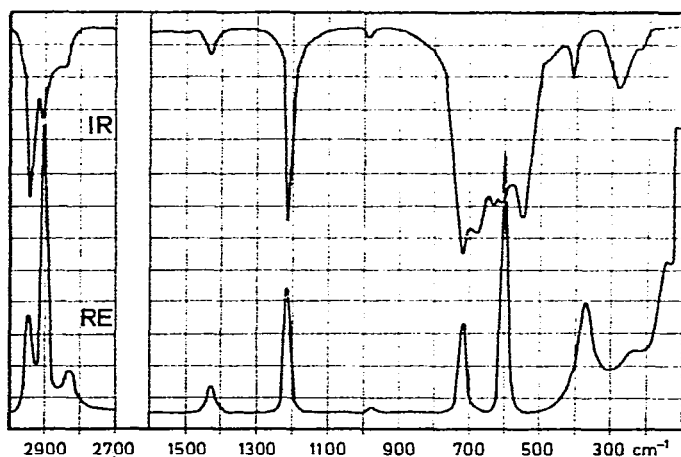
ÜBERSICHT ÜBER DIE ZU ERWARTENDEN GRUNDSCHWINGUNGEN

	D_{4h}	D_{2d}	S_4
IR	9	16	21
Raman	15	27	32
IR + Raman	24	27	32

Fig. 2 und Fig. 3 zeigen die IR- und Ramanspektren von Dimethyl- und Diäthylaluminiumfluorid. In Tabelle 2 und 3 sind die genauen Frequenzwerte der Spektren, die geschätzten relativen Intensitäten, sowie die geschätzten Depolarisationsgrade angeführt. Die Zuordnung der Frequenzen geschah teilweise durch Vergleich mit den Schwingungsspektren anderer aluminiumorganischer Verbindungen^{3,10,11}.

DISKUSSION DER SPEKTREN

Beim Vergleich der Spektren der Dialkylaluminiumfluoride mit den von

Fig. 2. IR- und Ramanspektrum von $[(CH_3)_2AlF]_4$.

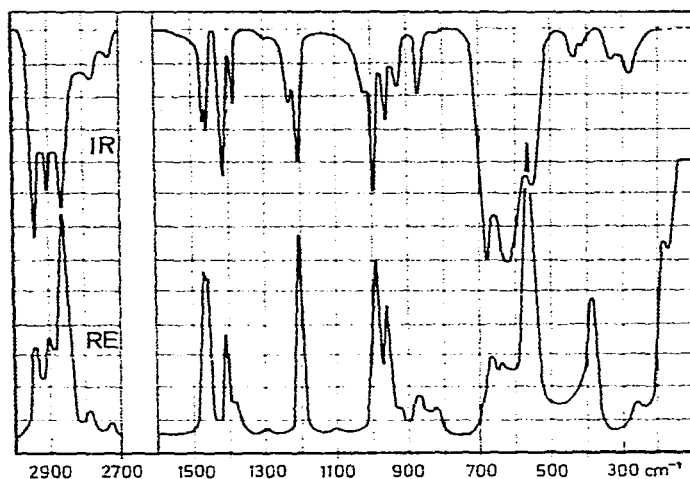


Fig. 3. IR- und Ramanspektrum von $[(C_2H_5)_2AlF]_4$.

Hoffmann^{3,10} aufgenommenen Schwingungsspektren aluminiumorganischer Verbindungen zeigt sich, daß die C-H-Schwingungen sich nur unerheblich ändern, es demnach zweckmäßig ist, die Eigenschwingungen der Alkylgruppen für die Zuordnung der Schwingungsspektren der Verbindungen $(R_2AlF)_4$ abzutrennen. Die in Tabelle 2

TABELLE 2

SCHWINGUNGSSPEKTRUM (IR UND RAMAN) UND ZUORDNUNGEN DES DIMETHYLALUMINIUMFLUORIDS, SYMMETRIE D_{2h}

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter und d = diffus; p = polarisiert, tp = teilweise polarisiert, dp = depolarisiert.

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Depol.-Grad (ρ)	Klasse	Schwingungstyp
2946 st	2948 m	etwa 1		$\nu_{33}(CH_3)$
2905 st-m	2904 sst	0.26		$\nu_3(CH_3)$
2855 s(d)	2845 s	tp		
1430 s	1433 s	dp		$\delta_{33}(CH_3)$
1214 st	1213 st	0.55		$\delta_3(CH_3)$
988 s	980 ss			
726 sst			A_{2u} E_g	$\nu_{33}(AlC_2)$, GI $\nu_{33}(AlC_2)$ $\rho(\alpha-C)$
689 st	717 s-m	0.89		
638 } 614 } m			E_u	$\nu_{23}(AlF_2)$, $\nu_3(AlF_2)$
	599 sst	0.32	A_{1g} E_u	$\nu_3(AlC_2)$, GI $\nu_3(AlC_2)$
560 st			A_{2u} E_u	$\delta_{33}(AlC_2)$, GI; $\delta(Al_4F_4)$ $\gamma(Al_4F_4)$
485 ss }				
415 s-m }				
	370 m	0.33	A_{1g} E_u	$\delta_3(AlC_2)$, GI $\delta_3(AlC_2)$
282 s-m				
245 ss	243 s }	dp		$\delta, \gamma(Al_4F_4)$
217 s-m(Sch)	145 ss }			

TABELLE 3

 SCHWINGUNGSSPEKTRUM (IR UND RAMAN) UND ZUORDNUNGEN DES DIÄTHYLALUMINIUMFLUORIDS, SYMMETRIE D_{4h}

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Depol.-Grad (ρ)	Klasse	Schwingungstyp
2940 sst	2939 m	0.80		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2904 st	2905 s-m			$\nu_{\text{a}}(\text{CH}_2); \nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
2868 sst	2870 sst	0.38		$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
2785 s	2796 s			
2732 ss	2735 ss			
1470 } st-m	1467 } st	0.85		$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1460 }	1459 }			
1411 st	1411 m	0.79		$\delta(\text{CH}_2\text{-Al})$
1381 m	1382 s(Sch)			$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
	1302 ss			
1230 s }	1206 sst	0.50		$\gamma, \tau(\text{CH}_2\text{-Al})$
1207 st }				
	1100 sss			
1020 ss				
994 st	990 st	0.75 } 0.45 }		$\nu(\text{C-C})$
960 st-m	960 st-m			
928 m	928 Sch			
	875 s-m(d)	dp	B_{1g}, B_{2g}	$\nu_3(\text{AlF}_2), \text{Gl}$
872 m			E_u	$\nu_{\text{as}}, \nu_3(\text{AlF}_2)$
835 ss	822 s	p	A_{1g}	$\nu_{\text{Puls}}(\text{Al}_4\text{F}_4)$
680 sst			A_{2u}	$\nu_{\text{as}}(\text{AlC}_2), \text{Gl}$
	668 m	dp	E_g	$\nu_{\text{as}}(\text{AlC}_2)$
	643 s-m(d)	tp	B_{1g}	$\nu_3(\text{AlC}_2), \text{Ge}$
625 sst				$\rho(x-C)$
	565 sst	0.35	A_{1g}	$\nu_3(\text{AlC}_2), \text{Gl}$
552 st			E_u	$\nu_3(\text{AlC}_2)$
435 s }			A_{2u} }	} $\delta_{\text{as}}(\text{AlC}_2), \text{Gl}; \delta(\text{Al}_4\text{F}_4)$
412 s }			E_u }	
	382 m	0.36	A_{1g}	$\delta_{\text{s}}(\text{AlC}_2), \text{Gl}$
330 s			E_u	$\delta_{\text{s}}(\text{AlC}_2)$
275 s	262 s }			$\delta, \gamma(\text{Al}_2\text{F}_4)$
	175 s }			

und 3 vorgenommene Zuordnung der Alkylreste lehnt sich daher an die in der Literatur^{3,10,11} getroffene Zuordnung an. Weiterhin werden, aus Gründen der Übersichtlichkeit, die Schwingungen des $\text{Al}_4\text{F}_4\text{C}_8$ -Grundgerüsts in zwei Abschnitten, und zwar die Zuordnung der Frequenzen des Al_4F_4 -Achttrings getrennt von der Zuordnung der Frequenzen der $4 \times 2 \text{ AlC}_2$ -Gruppen behandelt.

Sehr deutlich ist das für die Symmetrie D_{4h} des ebenen Achttrings geforderte Alternativverbot im Bereich der AlC_2 -Valenzschwingungen zwischen 540 und 730 cm^{-1} zu beobachten. Die stärksten im Ramanspektrum in diesem Bereich auftretenden, stark polarisierten Banden liegen bei (I): 599 cm^{-1} und (II): 565 cm^{-1} . Sie besitzen im IR-Spektrum kein Pendant und gehören demnach der symmetrischen AlC_2 -Gleichtaktvalenzbewegung in der Klasse A_{1g} an. Umgekehrt beobachtet man im IR-Spektrum bei 726 cm^{-1} (I) und 680 cm^{-1} (II) sehr intensive Linien, welche im Ramanspektrum keinen gleichwertigen Partner aufweisen. Sie werden der asym-

metrischen Gleichtaktschwingungen in der Klasse A_{2u} zugeordnet. Von den, diesen Gleichtaktbewegungen der 4×2 α -C-Atome entsprechenden Gegentaktschwingungen ist nur die ν_s -Gegentakt in der Klasse B_{1g} zu beobachten, [643 cm^{-1} für (II)], die asymmetrische Gegentaktschwingung in der Klasse B_{2u} ist weder im IR noch im Raman aktiv. Die von der Theorie für die Punktgruppe D_{4h} geforderten Valenzbewegungen der Klasse E_g (ν_{as}) sind nur ramanaktiv und werden bei 717 cm^{-1} für (I) und 668 cm^{-1} für (II) gefunden, die entarteten Valenzschwingungen der Klasse E_u (ν_s) sind nur im IR erlaubt und werden den Banden bei 560 cm^{-1} für (I) und 552 cm^{-1} für (II) zugeordnet.

Weiterhin beobachtet man im Ramanspektrum der Dialkylaluminiumfluoride mittelstarke Banden bei 370 cm^{-1} für (I) und 382 cm^{-1} für (II), die auf Grund ihres hohen Polarisationsgrades unzweifelhaft Schwingungen der Klasse A_{1g} sind. Wir ordnen diese Banden der symmetrischen Gleichtaktdeformationsbewegung, $\delta_s(\text{AlC}_2)$, Gl. zu. Entsprechende Absorptionen sind im IR-Spektrum nicht aufzufinden, was wiederum das nach der Theorie für die Symmetrie D_{4h} geforderte Alternativverbot bestätigt. Im Gegensatz zu den Beobachtungen stehen die theoretischen Forderungen für die Punktgruppe S_4 , bei der die im Ramanspektrum polarisierten Schwingungen der Klasse A im IR-Spektrum frequenzgleich zu finden sein müssen. Dieselben Überlegungen gelten für die schon aus sterischen Gründen unwahrscheinliche Struktur mit der Symmetrie D_{2d} . Hier müssen die im IR-Spektrum auftretenden Banden auch im Raman aktiv sein. Die Gesamtzahl der für Strukturen mit S_4 oder D_{2d} Symmetrie zu erwartenden Grundschiwingungen ist wesentlich größer als die Zahl der beobachteten Frequenzen, sodaß aus diesem und aus den zuvor angeführten Gründen die Punktgruppen S_4 und $S_{4r} \equiv D_{2d}$ mit ziemlicher Sicherheit ausgeschlossen werden können.

Von den nach der Theorie zu fordernden Valenzschwingungen des Al_4F_4 -Achttrings müssen in den Klassen A_{1g} (polarisiert), B_{1g} (teilweise polarisiert) und B_{2g} (depolarisiert) je eine im Ramanspektrum zu beobachten sein, wegen der hohen Polarität der Al-F-Bindung werden jedoch, entgegen den Erwartungen, keine oder nur schwache Banden gefunden. Nur im Ramanspektrum der Diäthylverbindung wird eine schwache, polarisierte Bande bei 822 cm^{-1} beobachtet, welche der total-symmetrischen Al_4F_4 -Ringpulsation zugeordnet werden kann. Die entsprechende Linie im Spektrum der Methylverbindung wird wahrscheinlich von der sehr starken $\nu_s(\text{AlC}_2)$ bei 599 cm^{-1} überdeckt. Im Ramanspektrum des Diäthylprodukts wird noch eine Bande schwacher bis mittlerer Intensität bei 875 cm^{-1} gefunden. Da sie nicht oder nur teilweise polarisiert ist und eine breite Kontur besitzt, können ihr die Valenzbewegungen der Klassen B_{1g} und B_{2g} zugeordnet werden. Nahezu frequenzgleich tritt im IR-Spektrum bei 872 cm^{-1} eine Bande mittlerer Intensität auf, sie gehört den zwei zufällig entarteten Valenzschwingungen der Klasse E_u an. Bei ähnlich hohen Frequenzen werden Al-F-Valenzschwingungen in den Gasspektren von NaAlF_4 ($853\text{--}880 \text{ cm}^{-1}$) und LiAlF_4 ($775\text{--}783 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet¹². Im Falle des Dimethylaluminiumfluorids werden nur im Ultrarotspektrum Banden beobachtet, die AlF-Schwingungen zugeordnet werden können. Sie liegen bei 638 und 614 cm^{-1} und gehören den entarteten Valenzbewegungen der Klasse E_u an, sie liegen damit im Bereich der Al-F-Valenzschwingungen des AlF_3 zwischen $600\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$. Der Unterschied der Al-F-Valenzschwingungsbereiche der beiden Alkylaluminiumfluoride läßt sich plausibel mit einer wesentlich höheren Kopplung der Al-F- und der Al- α C-2

Schwingung bei der Methyl- gegenüber der Äthylverbindung erklären. In Einklang damit steht die Tatsache, daß sämtliche Al- α C₂-Valenzen des Methylprodukts erheblich frequenzhöher zu finden sind als beim Äthylprodukt.

Deformationsbewegungen des Grundgerüsts Al₄F₄ können, da sie mit noch geringerer Intensität als die Valenzschwingungen zu erwarten sind und auch mit weiteren Deformationsbewegungen der AlC₂-Gruppe zusammenfallen können, nicht eindeutig zugeordnet werden.

In der zusammenfassenden Tabelle 4 ist die nach der Theorie berechnete Zahl der Valenz- und Deformationsschwingungen für den Al₄F₄-Achtring und für die AlC₂-Gruppen der beiden Dialkylaluminiumfluoride, (I) = [(CH₃)₂AlF]₄ und (II) = [(C₂H₅)₂AlF]₄, den beobachteten und eindeutig zuzuordnenden Ergebnissen gegenübergestellt.

TABELLE 4

ZUSAMMENFASSEND ZAHLENANGABEN ÜBER THEORETISCH BERECHNETE UND EXPERIMENTELL GEFUNDENE VALENZ- UND DEFORMATIONSSCHWINGUNGEN

		Al ₄ F ₄ -Achtring			AlC ₂ -Gruppe		
		Ber.	Gef. (I)	Gef. (II)	Ber.	Gef. (I)	Gef. (II)
IR	Valenz	2	2	2	2	2	2
	Def.	2	1	1	3	2	2
RE	Valenz	3		2	3	2	3
	Def.	4	1+1?	1	5	1+1?	2+1?

Die IR-Spektren wurden in kapillarer Schicht zwischen CsBr-Scheiben aufgenommen, verwendet wurden Geräte der Firma Beckman IR 10 und IR 11. Zur Handhabung der hygroskopischen und sauerstoffempfindlichen Substanzen wurde ein von Dehnicke und Mitarbeitern entwickelter Heber verwendet¹¹. Die Ramanspektren wurden in normalen Zylinderküvetten, in welche die Dialkylfluoride direkt eindestilliert wurden, aufgenommen. Zur Verfügung stand ein selbstregistrierendes Gerät der Firma Applied Physics Corp., Modell Cary 81.

DANK

Herrn Prof. Dr. J. GOUBEAU möchten wir herzlich für seine großzügige Förderung danken. Herrn Doz. Dr. K. DEHNICKE danken wir für zahlreiche anregende Diskussionen, dem Bundesforschungsministerium und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Möglichkeit der Benutzung von Geräten.

ZUSAMMENFASSUNG

IR- und Ramanspektren zweier Dialkylaluminiumfluoride werden aufgenommen und zugeordnet. Das beobachtete Alternativverbot läßt den Schluß zu, daß es sich bei dem Al₄F₄-Grundgerüst dieser tetrameren Verbindungen um einen ebenen Achtring der Symmetrie D_{4h} handeln muß.

SUMMARY

Infrared and Raman spectra of two dialkylaluminium fluorides are measured and assigned. From the rule of mutual exclusion it follows, that the Al_4F_4 skeleton of this tetrameric compound forms a planar eight-membered ring of D_{4h} symmetry.

LITERATUR

- 1 V. KRIEG, Teil der Diplomarbeit Techn. Hochschule Stuttgart, 1967.
- 2 M. P. GROENEWEGE, *Z. Physik. Chem. (Neue Folge)* 18 (1958) 147.
- 3 E. G. HOFFMANN, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 616, siehe dort weitere Lit.
- 4 M. P. GROENEWEGE, J. SMIDT UND H. DE VRIES, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4425.
- 5 E. B. BAKER, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 960.
- 6 K. ZIEGLER, E. HOLZKAMP, R. KÖSTER UND H. LEHMKUHL, *Angew. Chem.*, 67 (1955) 213.
- 7 K. ZIEGLER UND R. KÖSTER, *Ann. Chem.*, 608 (1957) 1.
- 8 A. W. LAUBENGAYER UND G. F. LENGNICK, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 503.
- 9 L. I. ZAKHARKIN UND V. V. GAVRILENKO, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1959) 166.
- 10 H. W. SCHRÖTTER UND E. G. HOFFMANN, *Z. Elektrochem.*, 68 (1964) 627.
- 11 J. MÜLLER UND K. DEHNICKE, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 348 (1966) 261.
- 12 L. D. McCORY, R. C. PAULE UND J. L. MARGRAVE, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 1086.

J. Organometal. Chem., 11 (1968) 9-16