

DIE SCHWINGUNGSSPEKTREN VON DI-n-PROPYL- UND DI-ISOBUTYLALUMINIUM-FLUORID*.

V. KRIEG UND J. WEIDLEIN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, (Deutschland)
(Eingegangen den 30. Oktober 1969)

SUMMARY

Infrared and Raman spectra of di-n-propyl- and diisobutylaluminium fluoride are measured and assigned. From the rule of mutual exclusion it follows that the Al_3F_3 skeleton of these trimeric compounds forms a planar six-membered ring of D_{3h} symmetry.

ZUSAMMENFASSUNG

Die IR- und Ramanspektren von Di-n-propyl- und Diisobutylaluminiumfluorid werden aufgenommen und zugeordnet. Das beobachtbare Alternativverbot lässt den Schluss zu, dass diese trimeren Verbindungen ein ebenes Sechsringergerüst (Al_3F_3) der Symmetrie D_{3h} besitzen.

Die IR-^{1,2}, Raman-² und ¹⁹F-NMR-Spektren^{1,3} der hochviskosen Dimethyl- und Diäthylaluminiumfluoride zeigen, dass diese vierfach assoziierten Verbindungen ringförmig gebaut sind, wobei die Fluoratome Brückenfunktionen ausüben. Die sprunghafte Abnahme der Viskosität bei den höheren Homologen der Dialkylaluminiumfluoride deutet auf eine geringere Assoziation und damit auf einen anderen strukturellen Aufbau hin. Zur Klärung dieses Sachverhalts werden Di-n-propyl- (I) und Diisobutylaluminiumfluorid (II) untersucht und durch ihre Schwingungsspektren charakterisiert.

Beide Dialkylfluoride wurden nach der Methode von Ziegler⁴ durch Umhalogenierung der entsprechenden Chlorprodukte mit NaF in Xylol gewonnen. Die hygroskopischen und sauerstoffempfindlichen Fluorverbindungen sind farblose, schwach ölige Flüssigkeiten, die unzersetzt destilliert werden können. Wie kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol zeigen, sind sie, im Gegensatz zu dem tetrameren Dimethyl- bzw. Diäthyl-Derivat, nur dreifach assoziiert. Nach den Schwingungsspektren (IR und Raman) müssen auch $[(n-C_3H_7)_2AlF]_3$ und $[(iso-C_4H_9)_2AlF]_3$ ringförmig gebaut sein, wobei die F-Atome wiederum als Brücken zwischen den Al-Atomen fungieren. Damit ist das Al_3F_3 -Sechsringergerüst von (I) und (II) mit dem Grundgerüst Ga_3F_3 des ebenfalls trimeren Dimethyl- bzw. Diäthylgalliumfluorids⁵ isoster.

* V. Krieg, Teil der Dissertation, Universität Stuttgart, 1969.

In den Spektren von (I) und (II) findet man für die Gerüstschwingungen (analog den Beobachtungen bei den Dialkylgalliumfluoriden⁵) deutliches Alternativverhalten. Von den drei diskutierbaren Symmetrieformen können daher die Modelle der Punktgruppen C_{3v} und C_s ausgeschlossen werden. Für das verbleibende ebene Modell der Symmetrie D_{3h} gilt aber teilweises Alternativverbot: Schwingungen der Klasse A_2'' dürfen nur im IR, die der Klasse A_1' und E'' nur im RE auftreten. Schwingungen der Klasse E' müssen sowohl im IR als auch im RE frequenzgleich zu beobachten sein.

Deutlich ist das geforderte Alternativverbot bei den asymmetrischen $Al-\alpha C_2$ -Valenzbewegungen zu erkennen. Die bei 690 (I) und 700 cm^{-1} (II) gefundenen depolarisierten Ramanlinien schwacher bis mittlerer Intensität besitzen im Ultrarotspektrum kein Gegenüber und können daher nur den Gegentaktschwingungen der Klasse E'' angehören. Umgekehrt sind die entsprechenden Gleichtaktbewegungen der Klasse A_2'' nur im IR zu beobachten. Ihnen werden die sehr intensiven Absorptionsbanden bei 705 (I) und 710 cm^{-1} (II) zugeordnet. Die symmetrischen Gleichtaktvalenzschwingungen der $Al-\alpha C_2$ -Gruppen in der Klasse A_1' findet man nur im RE bei 573 (I) und 610 cm^{-1} (II). Die zugehörigen Gegentaktschwingungen der Klasse E' sind nicht eindeutig zu lokalisieren, da sie mit intensiven Deformationsschwingungen der C-C-C-Kette um 600 cm^{-1} zusammenfallen.

Nach der Theorie sind für den ebenen Al_3F_3 -Sechsring drei Valenzschwingungen zu erwarten, von denen zwei der Klasse E' und eine der Klasse A_1' angehören. Da es sich hierbei in erster Näherung um $Al-F-Al$ -Brückenschwingungen handelt, können sie mit den entsprechenden Schwingungen des dimeren Al_2F_6 verglichen werden. Nach Snelson⁶ besitzt Al_2F_6 in der Gasphase, analog zu Al_2Cl_6 (Ref. 8; siehe auch Ref. 9), eine planare Struktur der Symmetrie D_{2h} . Die Valenzschwingungen ν_{13} und ν_{17} (zur Bezeichnung ν_1 bis ν_{18} siehe Ref. 7-9) des Al_2F_2 -Vierrings werden den Absorptionsbanden bei 600 und 575 cm^{-1} zugeordnet. Im Bereich dieser $Al-F-Al$ -Brückenvalenzen werden in den IR-Spektren der untersuchten Dialkylaluminiumfluoride, neben den Schwingungen der $Al-\alpha C_2$ -Gruppen, zwei weitere intensive Banden beobachtet. Wie der Vergleich mit den Spektren der entsprechenden Chloride^{10,11} zeigt, gehört jeweils eine dieser Linien mit Sicherheit der $\rho(\alpha CH_2)$ -Deformationsbewegung an. Die verbleibende Bande bei 620 (I) und 615 cm^{-1} (II) kann somit einer $Al-F$ -Brückenschwingung der Klasse E' zugeordnet werden. Die zweite Schwingung dieser Art liegt in (II) bei 650 cm^{-1} , in (I) fällt sie vermutlich mit der sehr starken $\rho(\alpha CH_2)$ -Absorption bei 645 cm^{-1} zusammen.

Diesen $Al-F-Al$ -Brückenschwingungen wurden in dem früher untersuchten $[(C_2H_5)_2AlF]_4$, dessen Struktur durch einen Achtring zu beschreiben ist, Frequenzwerte über 800 cm^{-1} zugeordnet^{1,2}. Die fraglichen Frequenzen (die nach dem vorliegenden Vergleichsmaterial für $Al-F$ -Brückenvalenzen zu hoch sind) werden in reinem Diäthylaluminiumfluorid zwar beobachtet, treten jedoch in den Spektren der gelösten Substanz nicht auf. Über 800 cm^{-1} findet man im Ultrarotspektrum des dimeren Al_2F_6 die Valenzschwingungsfrequenzen ν_8 und ν_{16} der aussenständigen AlF_2 -Gruppierungen. Dies legt die Vermutung nahe, dass im ungelösten Diäthylaluminiumfluorid neben ringförmig assoziierten Moleküleinheiten auch kettenförmige Oligomere vorhanden sind, deren endständige F-Atome die IR- und Ramanlinien zwischen $800-900\text{ cm}^{-1}$ verursachen. Da in (I) und (II), wie auch in Dimethylaluminiumfluorid² die $Al-F-Al$ -Schwingungen bei etwa 620 cm^{-1} gefunden werden,

TABELLE 1

SCHWINGUNGSSPEKTREN DER MOLEKÜLGERÜSTE $[(n-C_3H_7)_2AlF]_3$ UND $[(iso-C_4H_9)_2AlF]_3$

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit, p = polarisiert bzw. dp = depolarisiert.

$[(n-C_3H_7)_2AlF]_3$		$[(iso-C_4H_9)_2AlF]_3$		Zuordnung	Klasse
IR	RE	IR	RE		
705 sst		710 sst		$\nu_{as}(AlC_2)$, Gleich.	A_2''
	690 m dp		700 s dp	$\nu_{as}(AlC_2)$, Gegent.	E''
645 sst		675 st		$\rho(\alpha CH_2)$	
		650 Sch		$\nu(AlF)$	E'
620 sst (br)	620 Sch	615 sst (br)		$\nu(AlF)$	E'
	600 s-m p			$\delta(C-C-C)$	
	573 st p		610 m p	$\nu_s(AlC_2)$, Gleich.	A_1'
				$\nu_s(AlC_2)$, Gegent.	E'
565 st (Sch)		595 sst		$\delta(C-C-C)$	
		505 s	490 ss		
440 m	423 s p	440 s	405 s p	$\delta(Al-F\text{-Ring})$	A_1', E'
390 m	385 ss	395 s	383 ss	$\delta(Al-F\text{-Ring})$	E'
375 m		360 s		$\delta(C-C)$	
		305 s			
285 m			280 m p	$\delta_s(AlC_2)$, Gegent.	E'
	270 st p		250 m p		
		240 ss		$\delta_s(AlC_2)$, Gleich.	A_1'

vermuten wir, dass die IR-aktiven Al-F-Brückenschwingungen des Diäthylaluminium-fluorids durch zufällige Entartung mit der $\rho(\alpha CH_2)$ -Deformationsbewegung bei 625 cm^{-1} zusammenfallen oder zumindest sehr nahe bei dieser Schwingung zu liegen kommen. Dafür spricht die hohe Intensität und die Unschärfe dieser Bande.

In Tabelle 1 sind die genauen Frequenzwerte der Spektren, sowie die geschätzten Intensitäten von $[(n-C_3H_7)_2AlF]_3$ und $[(iso-C_4H_9)_2AlF]_3$ enthalten. Die Tabelle erstreckt sich nur auf den Bereich der Grundgerüstschwingungen bis etwa 700 cm^{-1} . Im Bereich der Eigenschwingungen der Alkylgruppen konnten beim Vergleich mit den Spektren der entsprechenden Dialkylaluminium-chloride^{10,11} und Aluminium-trialkyle¹⁰ keine oder nur unwesentliche Veränderungen festgestellt werden, sodass auf die angeführten Arbeiten verwiesen werden kann.

DANK

Für die Bereitstellung von Institutsmitteln danken wir Herrn Prof. Dr. Dr. E.h. J. Goubeau und Herrn Prof. Dr. E. Fluck. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Möglichkeit der Benutzung von Geräten zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 A. W. LAUBENGAYER UND G. F. LENGNICK, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 503.
- 2 V. KRIEG UND J. WEIDLEIN, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1966) 9.
- 3 H. SCHMIDBAUR, H.-F. KLEIN UND K. EIGLMEIER, *Angew. Chem.* 79 (1967) 821. *Angew. Chem. intern. Edit.*, 6 (1967) 806.

- 4 K. ZIEGLER UND R. KÖSTER, *Ann. Chem.*, 608 (1957) 1.
- 5 H. SCHMIDBAUR, J. WEIDLEIN, H.-F. KLEIN UND K. EIGLMEIER, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2268.
- 6 A. SNELSON, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 3202.
- 7 W. KLEMPERER, *J. Chem. Phys.*, 24 (1956) 353.
- 8 H. GERDING UND E. SMIT, *Z. physik. Chem.*, B50 (1941) 171.
- 9 J. WEIDLEIN, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 213.
- 10 E. G. HOFFMANN, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 616. Siehe dort weitere Literaturangaben.
- 11 V. KRIEG, unveröffentlicht.

J. Organometal. Chem., 21 (1970) 281–284