

DAS SCHWINGUNGSSPEKTRUM DES TRICYCLOPROPYLGALLIUM

K. MARGIOLIS UND K. DEHNICKE

Fachbereich Chemie der Universität, Marburg/Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 7. Juni 1971)

SUMMARY

The IR and Raman spectra of $\text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ are reported and assigned. Due to the propeller-like twisting of the cyclopropyl rings, the molecule has the very low symmetry C_1 , in spite of the sp^2 hybridisation of gallium.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Schwingungsspektrum (IR und Raman) von $\text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ wird mitgeteilt und zugeordnet. Die propellerartige Verdrillung der Cyclopropylringe bedingt trotz sp^2 -Hybridisierung am Gallium die sehr niedrige Molekülsymmetrie C_1 .

I. EINLEITUNG

Tricyclopropylgallium wurde 1964 von Yon Ih Lee¹ hergestellt und 1969 von Scherr und Oliver² ¹H-kernresonanzspektroskopisch untersucht. Nach den Ergebnissen dieser Messungen und nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ist $\text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ im Gegensatz zu dem dimeren Tricyclopropylaluminium³ nicht assoziiert. Die farblose, wenig viskose Flüssigkeit, die sich an Luft selbst entzündet, kristallisiert bei 16–18°. Mit Aminbasen, wie Äthylenimin, Pyridin, Trimethylamin reagiert $\text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ mit deutlicher Wärmetönung unter Adduktbildung, ein Verhalten, das für Galliumalkyle GaR_3 mit aliphatischen Resten R charakteristisch ist⁴.

Mit Hilfe des Schwingungsspektrums von $\text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ erhofften wir Auskunft über die Struktur zu erhalten, insbesondere über die gegenseitige Stellung der Cyclopropylringe, die bei Dicyclopropylquecksilber als Folge der geringsten Wechselwirkung der beiden C_3H_5 -Ringe zur *trans*-Stellung derselben führt⁵.

II. SCHWINGUNGSSPEKTRUM

In Tabelle 1 sind die Bandenmaxima mit den getroffenen Zuordnungen des $\text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ wiedergegeben. Spektroskopische Hilfsmittel bei der Diskussion des Spektrums waren die Schwingungsspektren von Äthylenoxid⁶, Cyclopropan⁷, Cyclopropylbromid⁵, Dicyclopropylquecksilber⁵ und Trimethylgallium⁸. Die Polarisationsverhältnisse des Raman-Spektrums sind aus Fig. 1 ersichtlich.

TABELLE I SCHWINGUNGSSPEKTRUM (cm^{-1}) UND ZUORDNUNG VON TRICYCLOPROPYLGALLIUM

IR	Raman ^a	Zuordnung	IR	Raman ^a	Zuordnung
3060 st ^b	3062 s, br	$\nu(\text{CH})$	1108 s-m		$\rho(\text{CH}_2)$
2995 sst	2992 sst	$\nu(\text{CH}_2)$	1045 m, Sch	1046 ss	$\delta(\text{CH}_2)$
2905 ss	2902 ss	$\nu(\text{CH}_2)$	1028 st	1031 s	$\delta(\text{CH}_2)$
2875 m		$\nu(\text{CH}_2)$		1000 ss, br	$\delta(\text{CH}_2)$
2476 ss	}	Ober- und Kombinations- schwingungen	974 ss, Sch		
2440 ss			915 ss, Sch		
2095 ss			875 sst	884 m-st	$\delta + \nu(\text{C}_3)$
2070 ss			817 st	828 m	$\delta + \nu(\text{C}_3)$
2040 ss				806 m	$\delta + \nu(\text{C}_3)$
1905 ss				791 ss	$\tau(\text{CH}_2)$
1610 ss, br				762 ss	770 m
1460 ss, Sch	1458 m	$\delta(\text{CH}_2)$	545 st	546 s, br	$\nu(\text{GaC})$
1456 s-m	1452 ss, Sch	$\delta(\text{CH}_2)$		500 m, Sch	$\nu(\text{GaC})$
1438 m	1438 sst	$\delta(\text{CH}_2)$	502 m, Sch	490 sst	
1360 ss			450 ss	452 m	$\nu(\text{GaC})$
1262 ss, Sch			310 m, Sch	312 Sch	$\delta(\text{CGaC})$
1255 m	1255 m	$\nu(\text{C}_3)$	292 st	290 m	$\delta(\text{CGaC})$
1213 ss		$\rho(\text{CH}_2)$	280 m		$\delta(\text{CGaC})$
1185 st	1188 sst	$\nu(\text{C}_3)$	248 ss	248 m	$\delta(\text{CGaC})$
1175 ss, Sch		$\nu(\text{C}_3)$	225 ss		$\delta(\text{CGaC})$
1127 ss		$\rho(\text{CH}_2)$		199 m	$\delta(\text{CGaC})$

^a Polarisationsmessung s. Fig. 1. ^b ss = Sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, Sch = Schulter, br = breit.

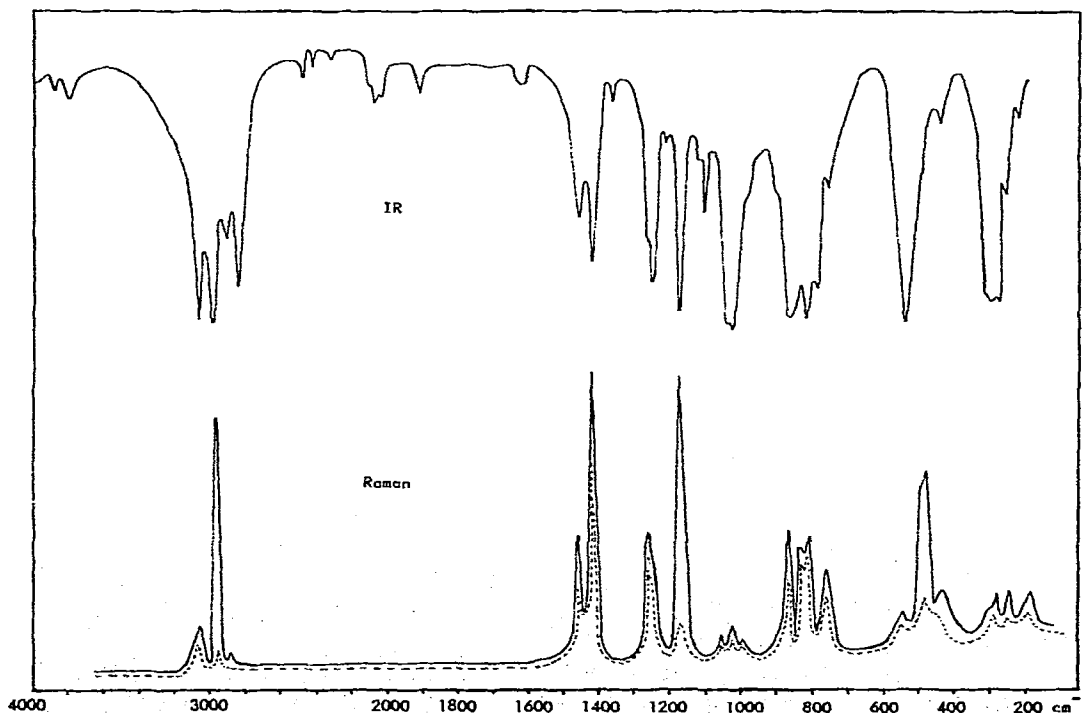


Fig. 1. IR- und Raman-Spektrum von $\text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$, — Polarisationmessung.

Nach der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung und dem ^1H -kernmagnetischen Resonanzspektrum² kommen nur monomere Modelle in Betracht. Berücksichtigt man ferner die aus theoretischen Gründen und aus allen Erfahrungen folgende sp^2 -Hybridisierung des dreibindigen Galliums, dann lassen sich drei plausible Molekülsymmetrien diskutieren:

(1). Die drei α -H-Atome der C_3H_5 -Ringe sind gleichsinnig angeordnet (Symmetrie C_{3v}).

(2). Von den drei α -H-Atomen der C_3H_5 -Ringe steht eines unterhalb, die beiden anderen oberhalb der GaC_3 -Ebene (Symmetrie C_s).

(3). Die drei C_3H_5 -Ringe sind propellerartig gegeneinander verdreht (Diederwinkel 120° ; Symmetrie C_1).

Tabelle 2 gibt Auskunft über Anzahl und Auswahlregeln der Gerüstschwingungen $\text{Ga}(\text{C}_3)_3$ dieser Modelle (die CH-Schwingungen sind als für dieses Problem wenig beweiskräftig unberücksichtigt geblieben).

TABELLE 2

ERWARTUNGSSPEKTREN FÜR GERÜSTSCHWINGUNGEN $\text{Ga}(\text{C}_3)_3$ VERSCHIEDENER MOLEKÜLSYMMETRIEN

Klasse	Auswahl	Anzahl der Schwingungen	Symmetrie
A_1	a p	5	C_{3v}
A_2	ia v	3	
E	a p^*	8	
A'	a p^*	13	C_s
A''	a dp	11	
A	a p^*	24	C_1

Die Schwingungen dieses Gerüsts lassen sich in drei voneinander deutlich getrennte Frequenzbereiche einordnen:

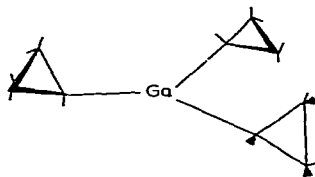
(1). Die C-C-Valenzschwingungen ($800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$), von denen 6 für C_{3v} und je 9 für C_s bzw. C_1 zu erwarten sind.

(2). Die Ga-C-Valenzschwingungen ($400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$), von denen 2 für C_{3v} und je 3 für C_s bzw. C_1 erwartet werden.

(3). Die Deformationsschwingungen ($150\text{--}450\text{ cm}^{-1}$).

Betrachtet man nur den langwelligen Teil des Spektrums (unterhalb 600 cm^{-1}), der wegen der direkten Beteiligung des Galliumatoms an den Schwingungskordinaten die zuverlässigsten Informationen gibt, dann lässt sich bereits wegen der Anzahl der beobachteten Schwingungen das Modell der Symmetrie C_{3v} ausschließen. Für dieses dürfen nämlich nach Tabelle 2 und den unter (1)–(3) genannten Erwartungen nur 7 Schwingungen auftreten, während insgesamt 10 gefunden werden. Neben dem Argument der Anzahl von Schwingungen ist noch das des Polarisationsverhaltens im Raman-Spektrum von Beweiskraft. Während das Spektrum nur teilweise polarisierte Linien aufweist (s. Fig. 1), müssen bei Vorliegen von C_{3v} -Symmetrie auch vollständig polarisierte Streulinien (der Klasse A_1) auftreten. Mit Hilfe des Polarisationsverhaltens lässt sich auch eine Entscheidung bezüglich der beiden noch zur Diskussion

stehenden Molekülmodelle C_5 und C_1 treffen: Da für die Symmetrie C_5 depolarisierte Linien der Klasse A'' zu fordern sind, die nicht beobachtet werden, lässt sich auch dieses Modell ausschliessen. Für die in Tabelle 1 getroffene Zuordnung des Schwingungsspektrums legen wir daher die Punktgruppe C_1 zugrunde:



Von den CH-Schwingungen sind die Valenzschwingungen der α -H-Atome von einem gewissen Interesse. Wie zu erwarten, beobachtet man nur eine Schwingung (IR 3060 cm^{-1}), d.h. die 3 CH-Valenzschwingungen verhalten sich ungekoppelt zueinander und entarten zufällig. In der Frequenzlage dieser Gruppe scheint ein, wenngleich nicht besonders auffälliger Zusammenhang mit der Elektronegativität des Substituenten X zu bestehen (s. Tabelle 3).

TABELLE 3

	C_3H_5Br	$(C_3H_5)_2Hg$	$(C_3H_5)_3Ga$	$(C_3H_5)_3In$
$\nu(CH)$ (cm^{-1})	3093 ⁵	3058 ⁵	3061	3050 ⁹
Elektro- negativität	2.87 ¹⁰	1.90 ¹⁰	1.73 ¹¹	1.70 ¹²

Ein ähnlicher, deutlich ausgeprägter, linearer Zusammenhang besteht in den Kopplungskonstanten $J(H\alpha-H\beta)$ der 1H -Kernresonanzspektren verschiedener Cyclopropylderivate².

Im Bereich der Ga-C-Valenzschwingungen beobachten wir je drei Banden im IR- und Raman-Spektrum in Übereinstimmung mit der Molekülsymmetrie C_1 . Die Raman-Linie bei 500 cm^{-1} ist als Folge von Fermi-Resonanz ($2 \times 248\text{ cm}^{-1}$) in ein Dublett aufgespalten. Vergleicht man die mittlere Lage der Ga-C-Valenzschwingungen des $Ga(C_3H_5)_3$ (497 cm^{-1}) mit der des $Ga(CH_3)_3$ (554 cm^{-1})⁸, so fällt die relativ starke langwellige Verschiebung auf, die nicht allein auf den veränderten Masseneinfluss zurückgeführt werden kann, wie das Beispiel $Hg(CH_3)_2/Hg(C_3H_5)_2$ lehrt, bei dem die Frequenzverschiebung deutlich geringer ist⁵. Wir vermuten, dass die sterische Beeinflussung der Cyclopropylringe, die bereits zu der propellerartigen Verdrillung führt, auch Einfluss auf eine Vergrößerung der Ga-C-Bindungslänge nimmt.

Auf eine genauere Interpretation der Ga-C-Deformationsschwingungen kann nach den bisher vorliegenden spektroskopischen Vergleichsdaten nicht näher eingegangen werden.

III. EXPERIMENTELLES

10 g Dicyclopropylquecksilber werden in 50 ml Benzol gelöst und mit einem

geringen Überschuss an Gallium (2 g, 99.99%) 40 Std. am Rückfluss erwärmt. Man trennt die Lösung von entstandenem Quecksilber und destilliert nach Abziehen des Benzols im Vakuum. (Sdp. 63°/0.8 mm). (Gef.: C, 55.8; H, 7.7; Ga, 35.8. Mol.-Gew., 202. C₉H₁₅Ga ber.: C, 56.03; H, 7.80; Ga, 36.1%. Mol.-Gew., 192.7.)

Das IR-Spektrum wurde im Bereich von 200–4000 cm⁻¹ mit einem Perkin-Elmer-Gerät, Typ 225 in kapillarer Schicht zwischen CsJ-Fenstern registriert. Um den Einfluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit völlig auszuschliessen, bedienten wir uns der von Krieg und Weidlein¹³ beschriebenen Apparat.

Für das Raman-Spektrum stand ein Gerät der Firma Coderg (PH 1) zur Verfügung; als Erregerlinie diente die 6328 Å-Linie eines He/Ne-Gaslasers (Spectra Physics).

DANK

Herrn Dr. R. Reinmann (Schweizerische Aluminium AG) danken wir für grosszügige Überlassung von elementarem Gallium. Herr Dr. R. Schmitt, Marburg, führte freundlicherweise das Raman-Spektrum aus.

Dem Fonds der Deutschen Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für materielle Unterstützung.

LITERATUR

- 1 YON IH LEE, Thesis, Wayne State University, Detroit, Michigan, 1964.
- 2 P. A. SCHERR UND J. P. OLIVER, *J. Mol. Spectrosc.*, 31 (1969) 109.
- 3 D. SANDERS UND J. P. OLIVER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5910.
- 4 HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, Thieme-Verlag, Stuttgart, 4. Aufl., 1970, Bd. 13/4, S. 338.
- 5 A.-F. SHIHADA UND K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 45.
- 6 G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. van Nostrand, New York, 1951, S. 341.
- 7 G. HERZBERG, *ibid.*, S. 352.
- 8 J. R. HALL, L. A. WOODWARD UND E. A. V. EBSWORTH, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1249.
- 9 K. MARGIOLIS UND K. DEHNICKE, unveröffentlicht.
- 10 F. HRUSKA, G. KOTOWYCZ UND T. SCHAEFER, *Can. J. Chem.*, 43 (1965) 2827.
- 11 J. C. MULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 8 (1964) 1815.
- 12 L. PAULING, *Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1960, S. 93.
- 13 V. KRIEG UND J. WEIDLEIN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 368 (1969) 44.

J. Organometal. Chem., 33 (1971) 147–151