

ÜBER DIE ASSOZIATIONSTENDENZ NORMALER, PARTIELL- UND PERDEUTERIERTER ALUMINIUMALKYLE*

K. H. REICHERT** UND H. J. SINN***

Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 24. Mai 1966)

PROBLEMSTELLUNG UND ERGEBNIS

Die Natur der sogenannten Elektronenmangelbindung (Siehe z.B. Ref. 1) ist noch nicht in allen Einzelheiten geklärt, insbesondere ist die Funktion der vom Brückenkohlenstoffatom getragenen Wasserstoffatome unklar.

Pitzer und Gutowsky² nahmen auf Grund der Tatsache, daß in der Reihe der Aluminiumalkyle, die als typische Elektronenmangelverbindungen betrachtet werden dürfen, eine starke Assoziationstendenz nur für die *n*-Alkylverbindungen nachgewiesen ist, mehrfache Wasserstoffbrückenbindung an (Fig. 1).

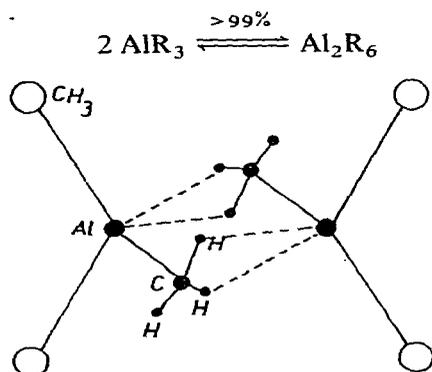


Fig. 1. Brückenbindung des assoziierten Trimethylaluminiums nach Pitzer und Gutowsky².

Liegt eine Verzweigung am Brückenkohlenstoffatom vor, so ist die Ausbildung einer der Vorstellung von Pitzer und Gutowsky analogen Verbindung nicht möglich, und tatsächlich sind die sekundären Aluminiumalkyle weit weniger assoziiert als die primären.

Der Vorstellung von Pitzer und Gutowsky widersprechen aber die Kristallstrukturuntersuchungen des Trimethylaluminiums durch Lewis und Rundle³. Da

* Auszugsweise vorgetragen auf der 64. Hauptversammlung der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie (Innsbruck 1965).

** Auszug aus der von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule München genehmigten Dissertation des Dipl.-Chem. K. H. Reichert.

*** Neue Adresse: Lehrstuhl für Angewandte Chemie des Chemischen Staatsinstitutes, Papendamm 6, 2 Hamburg 13, Deutschland.

Rundle die Symmetriegruppe D_{2h} findet, widerspricht er der Pitzer–Gutowsky'schen Vorstellung. Er leitet die nun wohl anerkannte Bindungsvorstellung³ ab, ohne eine Beteiligung der Wasserstoffatome anzunehmen. Eine Erklärung für die relativ starke Dissoziation der sekundären Aluminiumalkyle läßt sich nach der Rundle'schen Vorstellung aus sterischen Gründen herleiten. Indessen schließt die röntgenographisch gefundene Symmetriegruppe D_{2h} die Vorstellung von Pitzer und Gutowsky deshalb nicht völlig aus, weil die Röntgenuntersuchung eine strenge Bestimmung der H-Atomlagen nicht zuläßt, und auch beim Vorliegen der von Pitzer und Gutowsky vorgeschlagenen Struktur Gleichheit zwischen dem Al–C-Abstand und der Al–C-Diagonale im Al–H–C–H-Vierling bestehen könnte.

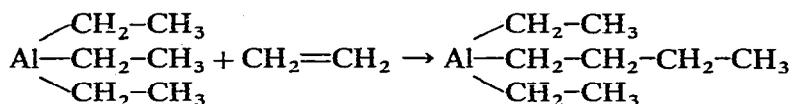
In Übereinstimmung mit der Rundle'schen Vorstellung wiederum ist die Tieftemperatur-Protonenresonanz-Untersuchung von Muller und Pritchard⁴. Es werden zwei Protonenresonanzen im Verhältnis 2 : 1 gefunden. Auch dieses Ergebnis ist freilich nicht zwingend, denn auch bei raschem Platzwechsellvorgang der Wasserstoffatome an den Brücken-Kohlenstoffatomen nach Pitzer und Gutowsky ist nur ein Signal für die drei Brücken-Wasserstoffatome zu erwarten, ähnlich wie ja auch die beiden bei tiefer Temperatur gefundenen Protonenresonanzen infolge der Alkyl-austauschvorgänge mit steigender Temperatur ineinander verlaufen.

Für eine Struktur entsprechend dem Vorschlag von Pitzer und Gutowsky spricht die bei den nahe verwandten Lithiumalkylen^{5,6} bei Strukturuntersuchungen aufgefundene Tatsache, daß sehr wohl Alkylbrücken vorliegen, andererseits aber eine besonders ausgeprägte Beziehung zwischen jeweils einem Lithiumatom und einer Alkylgruppe besteht.

Die IR-analytische Untersuchung der in dieser Arbeit hergestellten perdeutierten und partielldeutierten Verbindungen durch Patat und Seiffert⁷ führt ebenfalls wieder zu Strukturmodellen, die dem Vorschlag von Pitzer und Gutowsky entsprechen.

Würden am Zustandekommen der Brückenbindung tunnelnde Protonen beteiligt sein, so sollte man einen Abfall in der Assoziationstendenz erwarten, wenn die Wasserstoffatome durch Deuteriumatome ersetzt werden. Wir haben daher perdeutiertes Triäthylaluminium hergestellt und die Assoziationstendenz untersucht.

Da die Aluminiumalkyle zu mehr als 99% in der dimeren Form vorliegen ist die Molekulargewichtsbestimmung zur Feststellung des genauen Dissoziationsgrades nicht geeignet. Wie zuerst Ziegler⁸ beobachtete erscheint bei der sogenannten Aufbaureaktion



die Monomerform im Zeitgesetz. Da das Massenwirkungsgesetz

$$\frac{[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^2}{[\{\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2]} = K$$

gilt und $[\text{Al}_2]$, die Konzentration der Dimerenform, praktisch gleich ist der halben analytischen Aluminium-Konzentration $[\text{Al}_{\text{anal}}]$ lautet das Zeitgesetz für die Abnahme der Äthylenkonzentration

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} = k \sqrt{K} \sqrt{[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_{\text{anal}}} [\text{C}_2\text{H}_4]$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes ist.

Entsprechend gilt für die Reaktion der deuterierten Verbindungen

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{D}_4]}{dt} = k_D \sqrt{K_D} \sqrt{[\text{Al}(\text{C}_2\text{D}_5)_3]_{\text{anal}}} [\text{C}_2\text{D}_4].$$

Da wir Gleichheit von k und k_D glaubten unterstellen zu dürfen, sollte die Messung der Äthylenaufnahme bzw. Perdeuteroäthylenaufnahme pro Zeiteinheit bei gleichen molaren Konzentrationen die Gleichgewichtskonstanten K und K_D ergeben.

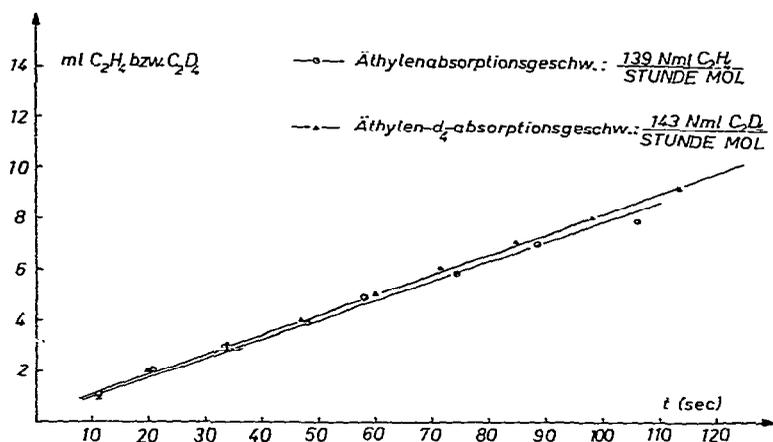


Fig. 2. Die Äthylen-bzw. Äthylen- d_2 -anlagerung an Triäthylaluminium bzw. Triäthylaluminium- d_{15} in Abhängigkeit von der Zeit.

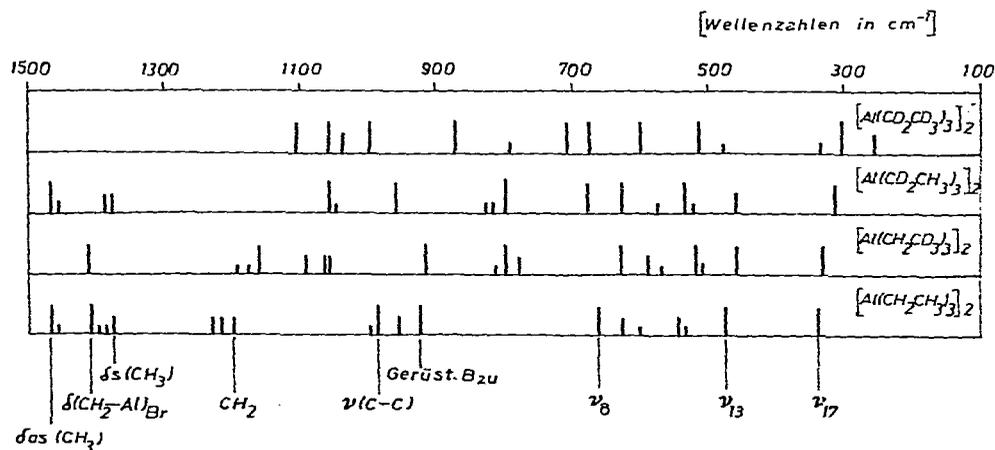


Fig. 3. Schemaspektren des normalen, partiell- und perdeuterierten Triäthylaluminiums. Bandenbezeichnung nach Hoffmann⁹. Küvetten: normale Flüssigkeitsküvetten mit Aufsatz. Fenstermaterial: CsJ. Schichtdicke: 0.025 mm. Aufgenommen mit dem Beckman Infrarot Spektralphotometer JR-7.

Das Ergebnis unserer Messungen zeigt Fig. 2. Innerhalb der Fehlergrenze sind die Produkte von $k\sqrt{K}$ und $k_D\sqrt{K_D}$ gleich. Eine experimentelle Stützung der Annahme, daß die Brückenwasserstoffatome durch Tunnelung an der Al-C-Al-Brückenbindung beteiligt sind, wird also nicht gefunden.

In der Fig. 3 sind die Schemaspektren des normalen, partiell- und perdeutierten Triäthylaluminiums wiedergegeben. Für die partiell- und perdeutierten Aluminiumalkyle wurde die Bandenzuordnung von Seiffert⁷ durchgeführt.

Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß zwar keine eindeutige Widerlegung der von Rundle entwickelten Bindungsvorstellung vorhanden ist, daß aber doch eine Anzahl von Hinweisen für die Beteiligung der Wasserstoffatome an der Ausbildung der Brückenstruktur in den metallorganischen Verbindungen spricht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Messung der Äthylenaufnahme durch Aluminiumalkyle

Zur Bestimmung der Äthylen- bzw. Äthylen- d_4 -Absorptionsgeschwindigkeit durch normales und perdeutertes Triäthylaluminium wurde die in Fig. 4 skizzierte Apparatur verwendet. Sie besteht aus einem Absorptionsgefäß A, welches ein Differenzmanometer M_1 und eine mit Quecksilber gefüllte Bürette B trägt. Das Vorratsgefäß K dient zur Aufnahme des kondensierten Äthylens. Zur Thermostatisierung wird das Reaktionsgefäß, einschließlich des unteren Teils der Bürette, in ein mit Siliconöl gefülltes Glasgefäß gebracht und auf 80° thermostatisiert.

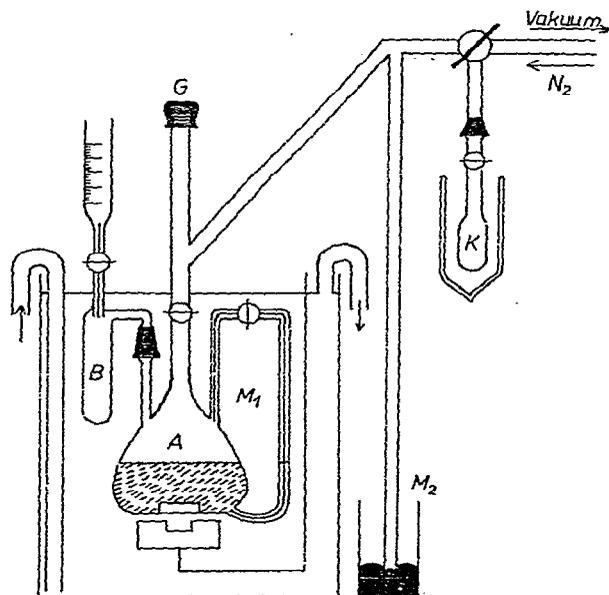


Fig. 4. Apparatur zur Messung der Äthylenanlagerungsgeschwindigkeit an Triäthylaluminium.

Mittels einer mit einer Kanüle versehenen Pipette wird eine bestimmte Menge über $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ absolutiertes Sinarol (KW) in das Absorptionsgefäß gebracht, entgast und mit Äthylen gesättigt.

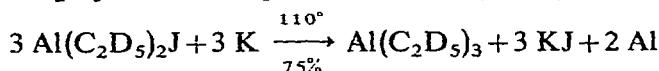
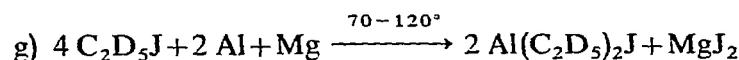
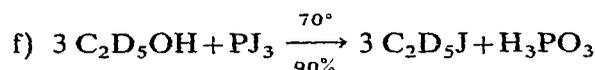
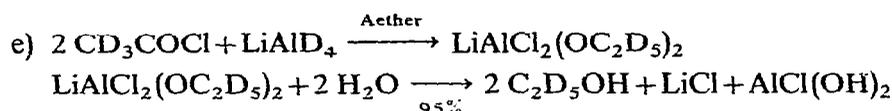
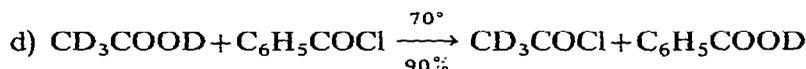
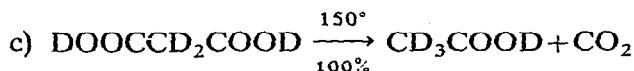
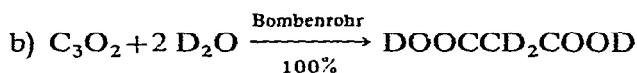
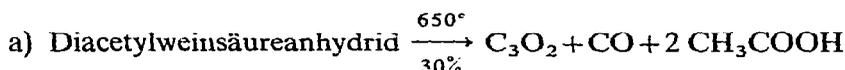
Nach Zugabe der berechneten Menge an Triäthylaluminium (Durchstechen der Gummikappe G mit einer mit Kanüle versehenen Pipette) werden die beiden Hähne des Reaktionsgefäßes geschlossen, und anschließend einige Milliliter Quecksilber in das Kölbchen B getropft, wodurch der Meniskus der Lösung im Kapillarrohr des Differenzmanometers ansteigt. Mit beginnender Äthylenabsorption fällt der Äthylen-Druck im Reaktionsgefäß und somit auch der Meniskus im Manometerschenkel. Durch Vorgeben von jeweils einer bestimmten Menge Quecksilber wurde die Äthylenaufnahme in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

Herstellung der deuterierten Substanzen

1. Darstellung von $Al(C_2D_5)_3$, $Al(CH_2CD_3)_3$ und $Al(CD_2CH_3)_3$. Ausgehend von 99,7%igen D_2O wurden sämtliche Deuteroverbindungen hergestellt.

Als nicht deuteriumhaltige Ausgangsverbindung zur Darstellung von Triäthylaluminium- d_{15} und $-d_9$ wurde das Tricarbon-dioxid herangezogen. Die Darstellung größerer Mengen reinen Tricarbon-dioxids ist zwar mit Schwierigkeiten verbunden, trotzdem wählten wir das Tricarbon-dioxid als Ausgangsverbindung, da es als wasserstofffreie Substanz die Darstellung hochprozentiger Deuteroverbindungen erlaubt.

Folgende Umsetzungen wurden durchgeführt:



Zur Herstellung von Tricarbon-dioxid wurde ein von Hurd und Pilgrim¹⁰ angegebenes Verfahren gewählt. Durch wiederholte Fraktionierung wurde das Tricarbon-dioxid von Verunreinigungen (Keten, Diketen, CO_2 , CO) befreit und zur Vermeidung von Polymerisation sofort weiterverarbeitet.

Die Anlagerung von schwerem Wasser an das Tricarbon-dioxid und die Decarboxylierung der Malonsäure- d_4 verlaufen quantitativ.

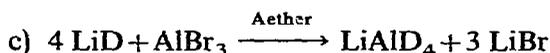
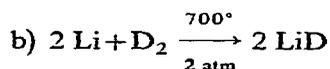
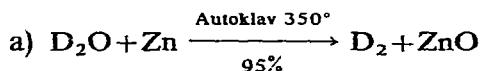
Anstelle der Essigsäure- d_4 haben wir das Acetylchlorid- d_3 mit $LiAlD_4$ redu-

ziert, da bei dieser Reduktion statt 1 Mol nur 1/2 Mol Deuterium verloren geht.

Das Äthyljodid- d_5 wurde mit feinen ausgeheizten Spänen einer Al-Mg-Legierung (70% Al, 30% Mg) umgesetzt und anschliessend im Vakuum das entstandene Aluminiumdiäthyljodid vom Magnesiumjodid und überschüssigen Aluminium abdestilliert. (Sdp. 118°/4 mm Hg)

Der Deuteriumgehalt des Triäthylaluminiums- d_{15} betrug 95 Atom%.

2. *Darstellung von $LiAlD_4$ und C_2D_4 .* Das zur Reduktion benötigte $LiAlD_4$ wurde auf folgendem Wege hergestellt:



In einem vorerst evakuierten und mit Argon gespülten 0.5 l Autoklaven wurde entgastes Zinkpulver (20%iger Überschuß) und die berechnete Menge D_2O eingefüllt. Mit Hilfe eines Heizbandes wurde der Autoklav aufgeheizt. Zwischen 250 und 300° setzt die Reaktion ein (Druckanstieg). Zur Vervollständigung der Reaktion wurde der Autoklav für einige Stunden auf 350° erhitzt. Das Verfahren hat den Vorteil, daß es die Herstellung größerer Mengen Deuterium erlaubt und daß der gesamte Deuteriumgehalt des Wassers ausgenützt wird. Nach der Reaktion des Deuteriums mit Lithium zum Lithiumdeuterid wurde dieses mit Aluminiumbromid zum gewünschten $LiAlD_4$ umgesetzt.

Das zur Messung der Äthylenabsorptionsgeschwindigkeit benötigte Äthylen- d_4 wurde auf bekanntem Wege¹¹ durch Umsetzung von Acetylen- d_2 mit Bromwasserstoff- d_1 zum Dibromäthan- d_4 und anschließende Enthalogenerung des Dibromäthans- d_4 mittels Zink hergestellt. Deuteriumgehalt 98 Atom%.

Zur Bestimmung des Deuteriumgehaltes der einzelnen Verbindungen wurden die Protonenresonanz- und Massenspektren aufgenommen.

DANK

Wir danken herzlich Herrn Prof. Dr. F. PATAT für sein stets förderndes und reges Interesse. Ferner danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie den Farbwerken Hoechst und dem Verband der chemischen Industrie für die wohlwollende Unterstützung durch Sach- und Personalmittel.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die Darstellung von Triäthylaluminium- d_{15} , - d_9 und - d_6 beschrieben. Durch Messung der Äthylenabsorptionsgeschwindigkeit durch normales und perdeutiertes Triäthylaluminium wird gezeigt, daß die Brückenwasserstoffatome der assoziierten Aluminiumalkyle an der Brückenbindung nicht durch Tunnelung beteiligt sind.

SUMMARY

The synthesis of triethylaluminium- d_{15} , $-d_9$ and $-d_6$ is reported. Measurements of the rate of ethylene absorption by triethylaluminium and triethylaluminium- d_{15} show that the bridge-hydrogen atoms of the associated aluminium alkyls do not participate in the bridge bonding by tunneling.

LITERATUR

- 1 J. A. A. KETELAAR, *Chemische Konstitution*, Vieweg, Braunschweig, 1964, S. 229.
- 2 K. S. PITZER UND H. S. GUTOWSKY, *J. Am. Chem.*, 68 (1964) 2204.
- 3 P. H. LEWIS UND R. E. RUNDLE, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 986.
- 4 N. MULLER UND D. E. PRITCHARD, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 248.
- 5 E. WEISS UND E. A. LUCKEN, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 197.
- 6 H. DIETRICH, *Acta Cryst.*, 16 (1963) 681.
- 7 W. D. SEIFFERT, Diplomarbeit, Institut für Technische Chemie, T.H. München, (1965).
- 8 K. ZIEGLER, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 623.
- 9 E. G. HOFFMANN, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 616.
- 10 C. D. HURD UND F. D. PILGRIM, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 757.
- 11 L. C. LEITCH UND A. T. MOOSE, *Can. J. Chem.*, 30 (1952) 924.

J. Organometal. Chem., 7 (1967) 189–195