

RAMANSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE STRUKTUR DES KOMPLEXES ALUMINIUMBROMID-DIÄTHYLÄTHER

H.-H. PERKAMPUS und K. SCHUMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf, 4000 Düsseldorf, Universitätsstr. 1, Germany

(Received in Germany 10 October 1975; Received in the UK for publication 29 January 1976)

Zusammenfassung—Das Ramanpektrum des farblosen Systems Aluminiumbromid-Diäthyläther wird bezüglich einer Komplexbildung zwischen den Komponenten diskutiert. Es lässt sich zuordnen unter der Annahme eines Komplexes $\text{AlBr}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, wobei die Äthermolekkel als ein punktförmiger Ligand angesehen wurde, was auf Grund der unbehinderten Rotation des Liganden um die Al-O-Bindung zulässig erscheint.

Abstract—The Raman spectra of the colourless system Aluminium bromide-ether is discussed in terms of a complex formation. The spectral lines can be assigned with the assumption of the formation of the complex $\text{AlBr}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, where the ether molecule is assumed to be a point ligand which seems allowable because of an unhindered rotation of the ligand about the Al-O-axis.

EINLEITUNG

Im Zusammenhang mit ramanspektroskopischen Untersuchungen über die Wechselwirkung von Aluminiumbromid mit aromatischen Verbindungen¹ war es von Interesse, das Ramanpektrum des Komplexes Aluminiumbromid-Diäthyläther zu diskutieren. Auf Grund verschiedenartiger Untersuchungsmethoden werden in der Literatur unterschiedliche Strukturen des in Äther gelösten Aluminiumbromid beschrieben sowie differierende Komplexzusammensetzungen diskutiert.²⁻⁶ Das über das Ramanpektrum zugängliche Schwingungsspektrum sollte dazu beitragen, die Frage nach der Struktur des Komplexes zu klären.

Durchführung der Messungen

Die Ramanpekturen der Lösungen von Aluminiumbromid in Diäthyläther wurden mit dem Jarrel-Ash-Ramanspektrometer 25-400 unter Verwendung der Erregerlinie 488 nm eines Argon-Ionen-Lasers der Fa. Spectraphysics Modell 165-03 aufgenommen. Die im Hochvakuum unter extremen Trocknungsbedingungen präparierten Lösungen waren farblos und unbegrenzt haltbar. Die Konzentration der Lösungen lag im Bereich von 1:2.5 bis 1:20 Molverhältnis AlBr_3 /Diäthyläther. Das Molverhältnis 1:1, das für den Komplex angenommen wird, konnte aus präparations-technischen Gründen nicht

vermessen werden, da der Komplex fest ist und starke Inhomogenitäten aufweist, was zu nicht reproduzierbaren Ramanpekturen führte. Die Spektren wurden im Bereich von $30-4000 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen.

In Abb. 1 ist das Ramanpektrum des reinen Äthers und einer Lösung von AlBr_3 in Diäthyläther (Molverhältnis 1:2.5) wiedergegeben. Außerdem ist in Abb. 2 das Ramanpektrum des dimeren Aluminiumbromids in Benzol gelöst zum Vergleich dargestellt.¹ In Tabelle 1 sind die Bandenlagen mit Zuordnungen zusammengestellt. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Spektren konnten die Banden des Komplexes bzw. die des Diäthyläthers eindeutig zugeordnet werden.

Ramanpektrum und Komplexstruktur

Das Raman- und IR-Spektrum des AlBr_3 /Dimethyläther-Komplexes wurde von Derouault⁷ aufgenommen und mit Hilfe der Schwingungsberechnung interpretiert. Er kommt zu dem Ergebnis, dass das Aluminiumbromid einen 1:1 Komplex bildet und monomer in pyramidaler Struktur im Komplex vorliegt. Das Aluminiumatom ist tetraedrisch koordiniert. Der Komplex AlCl_3 /Dimethyläther besitzt eine identische Anordnung von Akzeptor und Donator.⁷ Zur Interpretation des Ramanpektrums des Komplexes AlBr_3 -Diäthyläther wird ein vereinfachtes Strukturmodell angenommen, in dem der Ligand als eine punktförmige

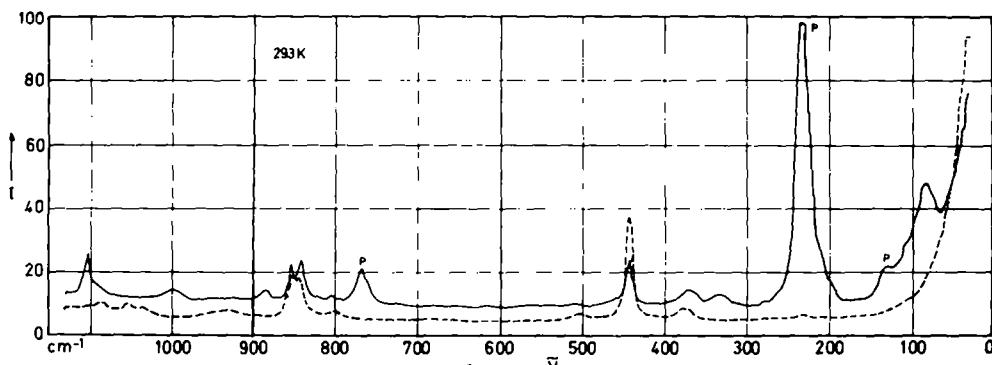
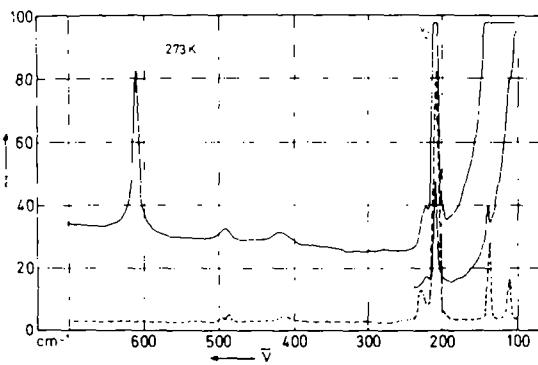


Abb. 1. Ramanpekturen des Äthers (---) und einer Lösung von AlBr_3 in Diäthyläther (—) Molverhältnis 1:2.5; Raumtemperatur.

Tabelle 1. Lage und Zuordnung der Banden des Systems $\text{AlBr}_3/\text{Äther}$ (Ramandaten); Wellenzahl in cm^{-1} .

AlBr_3 -Schwingung im Komplex	Zuordnung	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	Ätherschwingung im Komplex	Zuordnung
82 m,dp	δ Al-Br		330 br,w,p	δ COC
123 w,dp	δ Al-Br	376 br,w	376 br,w,p	δ COC
132 m-w,p	δ Al-Br	438 s,p	441 s,p	δ COC
210 m,p,sh	(82 + 123)	502 w,dp	502 vw	
234 vs,p	ν Al-Br	793 w		
445 w,dp	ν Al-Br	834 m,p	834 m,p	ν COC
761 m,p	ν Al-O	845 s,p	849 m,p	ν C-C
		916 vw,dp	880 br,w,dp	ν C-C
		930 w,dp	995 w,dp	ν COC
		1026 w,p		ν C-C
		1042 w,p		

Abb. 2. Ramanspektrum des Al_2Br_3 in Benzol, Raumtemperatur.
— $\text{Al}_2\text{Br}_3/\text{Benzol}$; - - - Al_2Br_3 , fest.

Masse L angesehen wird, das AlBr_3 seine pyramidale Anordnung beibehält. Ein solches räumliches Gebilde, in dem das Al-Atom tetraedrisch koordiniert ist, fällt in die Symmetriegruppe C_{3v} . Danach müsste das Ramanspektrum somit drei polarisierte Banden der Rasse A_1 , sowie drei depolarisierte der Rasse E zeigen.

Beim Vergleich der Spektren des freien Äthers und des Komplexes ergibt sich, dass beide im Bereich der verschiedenen C-H Valenzschwingungen identisch sind, weshalb es sich erübrigt, näher darauf einzugehen. Eine Zuordnung der Banden der Gerüstschwingungen der CH_3-CH_2 -Gruppen ist schwierig durch die vielfältigen Kopplungsmöglichkeiten innerhalb des Gesamt moleküls. Für Äther und seine Konformeren wurde eine Schwingungsberechnung und fast vollständige Zuordnung von Krueger und Führer durchgeführt.⁸ Das IR-Spektrum des Komplexes AlBr_3 -Diäthyläther wurde im Bereich von 4000–350 cm^{-1} von Lewis⁹ aufgenommen und versuchsweise interpretiert. Die Daten stimmen mit den in dieser Arbeit durchgeföhrten Ramanmessungen gut überein.

Durch die Komplexbildung ist zu erwarten, dass die COC-Valenzschwingung mit der Metall-Sauerstoffbindung in Wechselwirkung tritt und somit stark beeinflusst wird. Das IR- und Ramanspektrum des Äthers zeigt eine Bande (IR stark, Ra schwach, dp) bei 1120 cm^{-1} , die der ν -COC der Rasse B_1 zuzuschreiben ist. Nach Lewis wird sie im Komplex nach 100 cm^{-1} ver-

schoben und nach den vorliegenden Messungen zeigt sich im Ramanspektrum eine schwache depolarisierte Schwingung bei 995 cm^{-1} ; $\Delta\nu = 125 \text{ cm}^{-1}$, wodurch diese Zuordnung bekräftigt wird. Dass es jedoch problematisch ist, in diesem Bereich eine genaue Aussage zu treffen, zeigt folgendes Beispiel: Im Ramanspektrum erscheint eine schwache, depolarisierte Bande des Komplexes bei 880 cm^{-1} , welche Lewis aufgrund der IR-Daten versuchsweise der symmetrischen COC-Streckschwingung zuschreibt, was aber durch die Depolarisationsgradmessung widerlegt ist; nach den vorliegenden Daten wird diese Schwingung lediglich um 4 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben und erscheint mit mittlerer Intensität bei 849 cm^{-1} .

Das Spektrum des vereinfachten Strukturmodells des Akzeptor-Donator-Komplexes erscheint im Bereich von 800 bis 30 cm^{-1} , wobei die reinen Al-Br-Schwingungen unterhalb 500 cm^{-1} zu erwarten sind. Die Normalschwingungen wurden in folgender Weise zugeordnet: ν_1 , die Al-O-Schwingung erscheint im Spektrum bei 760 cm^{-1} mit mittlerer Intensität. Da sie in die Rasse A_1 fällt, ist die Bande stark polarisiert. Lewis ordnet sie nach dem IR-Spektrum in der gleichen Weise zu. Die symmetrische Streckschwingung ν_2 der Al-Br-Bindung erscheint bei 232 cm^{-1} (232) und ist die intensivste Bande des Spektrums im niederfrequenten Bereich; in Klammern ist der berechnete Wert nach Derouault für den Dimethyläther-Komplex angegeben. Die δ , Al-Br-Schwingung liegt im Ramanspektrum bei 132 cm^{-1} (136) und ist wie zu erwarten polarisiert und von geringer Intensität. Die drei depolarisierten Schwingungen der Rasse E treten bei 82, ν_5 (56), 123, ν_6 (120) und 445 cm^{-1} ν_4 (457) auf. Letztere wird von Lewis in der gleichen Weise zugeordnet und Rice und Bald¹⁰ sowie Perkampus und Baumgarten¹¹ finden im Schwingungsspektrum des $\text{AlBr}_3/\text{CH}_3\text{Br}$ -Komplexes eine Bande bei 452 cm^{-1} unter Angabe der gleichen Zuordnung.

Etwas schwierig erscheint die Zuordnung der Schulter bei 210 cm^{-1} . Sie besitzt mittlere Intensität und ist polarisiert. Mit grosser Sicherheit handelt es sich um einen Kombinationston der beiden Schwingungen der Rasse E bei 82 und 125 cm^{-1} , die mit der symmetrischen Al-Br-Streckschwingung in Fermiresonanz tritt, wodurch die eigentlich ungewöhnlich hohe Intensität erklärt werden kann. Um die im Spektrum des dimeren Aluminium-

bromids erscheinende Brückenschwingung mit gleicher Frequenzlage kann es sich nicht handeln, da keine Temperaturabhängigkeit wie bei den Aromaten, die durch die Dissoziation hervorgerufen wird, vorliegt.¹

Das vereinfachte Modell der Äther/AlBr₃-Komplexstruktur ist durch das Raman-spektrum bestätigt worden, jedoch ist die C_{3v}-Symmetrie auf die reale Struktur nicht anwendbar. Beim Übergang zur Symmetrie C_v müsste die Entartung der Schwingungen der Rasse E aufgehoben werden, was sich in einer Bandenaufspaltung ausdrückt. Deren Fehlen lässt sich versuchsweise durch eine freie Rotation um die Al-O-Bindung erklären, was eine "Pseudo-C_{3v}-Symmetrie" ergibt.¹² Ferner kann die Aufspaltung sehr gering sein, so dass diese nicht mehr aufgelöst und beobachtet werden kann.

Die im Rahmen dieser Untersuchung aufgenommenen Raman-spektren widersprechen nicht der Auffassung, dass Aluminiumbromid in Äther monomer, mit pyramidaler Struktur, vorliegt. Die Bindung Donator-Akzeptor erfolgt über eine Al-O-Brücke. Diese Untersuchung ergibt ferner keinen Anhalt für das Vorhandensein anderer in der Literatur diskutierter Strukturen des Aluminium-bromids in Äther wie Al₂Br₆, AlBr₂⁺ und AlBr₁ · 2(C₂H₅)₂O. Let-

tere Anordnung wird vermutlich durch die sperrige Anordnung des aliphatischen Restes im Diäthyläther verhindert.

Danksagung—Dem Verband der chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen.

LITERATUR

- ¹K. Schumann, Dissertation, Univ. Düsseldorf (1975).
- ²W. Nespital, *Z. Phys. Chem.* **16**, 153 (1932).
- ³H.-H. Perkampus und G. Orth, *Z. Phys. Chem. N.F.* **73**, 155 (1970).
- ⁴G. Orth, Dissertation, TU Braunschweig (1967).
- ⁵O'Reilly, *J. Chem. Phys.* **32**, 1007 (1960).
- ⁶H. Haraguchi und S. Fujiwara, *Ibid.* **73**, 3467 (1969).
- ⁷J. Derouault, M. Fouassier und M. T. Terel, *J. Mol. Structure* **11**, 422 (1972); J. Derouault und M. T. Forel, *Ann. Chim.* **6**, 131 (1971).
- ⁸D. J. Krueger und H. Fuhrer, *Spectrochim. Acta* **24**, 1055 (1968).
- ⁹J. Lewis, *J. chem. Soc. (A)*, 5850 (1965).
- ¹⁰B. Rice, K. C. Bald, *Spectrochim. Acta* **20**, 721, (1964).
- ¹¹H.-H. Perkampus und E. Baumgarten, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **68**, 496 (1963).
- ¹²E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.* **23**, 136 (1955).