

УДК 542.957.1 : 543.425

ХИМИЯ

Б. Г. ГРИБОВ, Г. М. ГУСАКОВ, Б. И. КОЗЫРКИН, Е. Н. ЗОРИНА

СПЕКТРЫ Я.М.Р. НЕКОТОРЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ГАЛЛИЯ С ТРИЭТИЛМЫШЬЯКОМ

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 30 III 1973)

Алкильные соединения галлия легко образуют координационные комплексы с электронодонорными молекулами, содержащими элементы V и VI групп периодической системы. К настоящему времени известен широкий круг таких комплексов ⁽¹⁻⁴⁾. Исследование этих веществ представляет интерес не только с точки зрения определения их строения и реакционной способности, но и с точки зрения изучения процессов образования полупроводниковых материалов с использованием металлоорганических соединений, где эти комплексы могут образовываться в качестве промежуточных соединений. Как было показано ⁽⁵⁻⁷⁾, метод я.м.р. удобен в исследовании подобных донорно-акцепторных комплексов.

Установлена корреляционная зависимость между химическим сдвигом протонов комплекса и энтальпией образования этих соединений ⁽⁸⁾. В данной работе изучены я.м.р. спектры координационных соединений общей формулы: $R_{3-n}Cl_nGa \cdot As(C_2H_5)_3$, где $R = CH_3, C_2H_5$; $n = 0, 1$. Для сравнения были сняты спектры исходных металлоорганических соединений. Методика приготовления изученных комплексов описана в работе ⁽⁴⁾.

Спектры я.м.р. снимали при 28° на спектрометре JNM4H-100. Исследуемые вещества под защитой аргона заливали в герметичные 5 мм ампулы. В качестве внешнего эталона использовали бензол, а внутреннего — гексаметилдисилоксан. Этильные производные анализировали как As_2V_2 системы ^(9, 10). Значения химических сдвигов приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, наблюдается значительный парамагнитный сдвиг CH_2 -групп триэтилмышьяка по сравнению со свободным донором и диамагнитный сдвиг протонов ближайших к галлию углеродных атомов по срав-

Таблица 1

Соединение *	C, об. %	δ_1^{**}	δ_2	$\delta_{1,2}$	δ_3	δ_4	$\delta_{3,4}$
$(CH_3)_3Ga \cdot As(CH_2CH_3)_3$	100	+0,463	—	—	-1,091	-1,556	0,465
	3	+0,537	—	—	-1,125	-1,514	0,389
$(CH_3)_2ClGa \cdot As(CH_2CH_3)_3$	100	+0,140	—	—	-1,158	-1,808	0,650
	3	+0,098	—	—	-1,184	-1,688	0,504
$(CH_3CH_2)_3Ga \cdot As(CH_2CH_3)_3$	100	-1,033	-0,283	-0,750	-1,117	-1,582	0,465
	3	-0,985	-0,215	-0,670	-1,120	-1,517	0,397
$(CH_3CH_2)_2ClGa \cdot As(CH_2CH_3)_3$	100	-1,090	-0,635	-0,455	-1,188	-1,548	0,660
	3	-1,083	-0,626	-0,457	-1,185	-1,727	0,542
$As(CH_2CH_3)_3$	100	—	—	—	-1,048	-1,316	0,258
	3	—	—	—	-1,055	-1,300	0,245
$(CH_3)_3Ga$	3	+0,035	—	—	—	—	—
$(CH_3CH_2)_3Ga$	3	-1,104	-0,631	-0,473	—	—	—
$(CH_3)_2ClGa$	3	-0,233	—	—	—	—	—
$CH_3CH_2)_2ClGa$	3	-1,132	-0,808	-0,324	—	—	—
$(CH_3)_3Ga \cdot O(CH_2CH_3)_2$	100	+0,448	—	—	-1,066	-3,594	2,528

* 3% растворы в четыреххлористом углероде.

** Цифрами 1,3 обозначены CH_3 -группы Ga и As соответственно, а цифрами 2,4 — CH_2 -группы.

нению со свободным акцептором, что свидетельствует об образовании донорно-акцепторных комплексов.

Замещение алкильной группы галлия на галоген в координационном соединении увеличивает внутренний химический сдвиг ($\delta_{3,4}$) этильных групп мышьяка. Этого следовало ожидать, учитывая большую электроотрицательность галогена по сравнению с алкильной группой. Можно считать, что для данных соединений прочность связи галлий — мышьяк для $R_2ClGa \cdot As(C_2H_5)_3$ больше, чем для $R_3Ga \cdot As(C_2H_5)_3$.

Однако, как видно из величины химических сдвигов разбавленных растворов комплексов, $\delta_{3,4}$ для более электроотрицательных метильных производных галлия несколько меньше, чем для этильных производных. Несомненно, что химический сдвиг протонов изученных соединений зависит от полярных, магнитных и других факторов. По-видимому, только точный количественный учет всех этих факторов позволит установить связь между химическим сдвигом и прочностью связи металл — металл в исследуемых соединениях.

Мы оценили энергию связи комплексов и другим способом, а именно, измеряя зависимость константы образования комплекса от температуры.

Поскольку энергию образования комплекса можно качественно отождествить с разностью энергии диссоциации и энергии диффузионного барьера, которая для многих жидкостей лежит в интервале 0,3—1,5 ккал/моль, то по энергии образования можно качественно судить о прочности связи галлий — мышьяк ⁽¹¹⁾.

В случае обмена ядерных групп, не связанных спин-спиновым взаимодействием с остальной частью молекулы (но, возможно, связанных спин-спиновым взаимодействием внутри группы), с короткими временами жизни ядерных спинов в комплексе и в свободном доноре (акцепторе), химический сдвиг при различных температурах есть весовое среднее химического сдвига в комплексе и в свободном доноре (акцепторе) ^(12, 13):

$$\delta = \delta_{A'p_A} + \delta_{A'B}p_{A'B},$$

где δ_A , $\delta_{A'B}$ — химические сдвиги одних и тех же ядер в комплексе и вне комплекса, p_A , $p_{A'B}$ — соответствующие парциальные заселенности.

Отсчитывая химический сдвиг от $\delta_{A'B}$ получим $\delta = \delta_{A'p_A}$, где p_A приближенно дается уравнением

$$p_A \cong \sqrt{K/C}, \quad (1)$$

K — константа образования комплекса $K = (A \cdot B) / (A) \cdot (B)$,

$$K = K_0 e^{E/RT}. \quad (2)$$

Из (1) и (2) можно определить E .

Для $(CH_3)_3Ga \cdot As(C_2H_5)_3$ $E = 7,3 \pm 1,5$ ккал/моль

Для $(CH_3)_2ClGa \cdot As(C_2H_5)_3$ $E = 9,7 \pm 1,5$

Для $(CH_3)_3Ga \cdot O(C_2H_5)_2$ $E = 10,2 \pm 1,5$

Метод я.м.р. оказался удобным не только для идентификации соединений и исследования характера связи в них, но и для определения их термической устойчивости. Так, нами показано, что эфират триметилгаллия при температуре его кипения (98°) диссоциирован на 25%, а $(CH_3)_3Ga \cdot As(C_2H_5)_3$ — на 25% при 130°.

Поступило
9 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. E. Coates, M. Z. N. Green, K. Wade, *The Main Group Elements*, London, 1967.
- ² G. E. Coates, *J. Chem. Soc.*, 1951, 2003.
- ³ D. F. Shriver, R. W. Parry et al., *Inorg. Chem.*, 2, № 4, 867 (1963).
- ⁴ Б. Г. Грибов, Б. И. Козыркин, Е. Н. Зорина, *ДАН*, 204, № 2, 350 (1972).
- ⁵ S. Brownstein, A. M. Eastham, G. A. Latremonille, *J. Phys. Chem.*, 67, 1028 (1963).
- ⁶ M. F. Hawthorne, W. L. Budde, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 5337 (1964).
- ⁷ J. B. D. R. Roos, I. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3970 (1967).
- ⁸ A. Leib, M. T. Emerson, J. P. Oliver, *Inorg. Chem.*, 4, № 12, 1825 (1965).
- ⁹ P. T. Nasarimhan, M. T. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 34 (1960).
- ¹⁰ P. T. Nasarimhan, M. T. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5983 (1960).
- ¹¹ М. Хьюз, *Физическая химия*, 2, ИЛ, 1962.
- ¹² Н. S. Gutovsky, A. Saika, *J. Chem. Phys.*, 21, 1688 (1953).
- ¹³ Абрам, *Ядерный магнетизм*, ИЛ, 1960.