

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

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРИМЕТИЛГАЛЛИЯ С БЕНЗОЛОМ

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 4 X 1973)

Известно, что металлоорганические соединения группы IIIB являются сильными акцепторами электронов и образуют комплексные соединения со многими n -донорами (^{1, 2}). Однако нам неизвестны работы, в которых были бы описаны комплексы π -типа металлоорганических соединений непереходных металлов с ароматическими углеводородами. Дьюар (³) указывал на сходство π -орбитали ароматических углеводородов с p -орбитами атомов. Им показано, что перекрывание p - π -орбит может обеспечить образование связи, если атом имеет незаполненные p -орбитали. Действительно, в работе (⁴) показано, что димер соли $(GaCl_3)_2$ диссоциирует в мезитиле с образованием комплекса. И.-к. спектр $GaCl_3$ в мезитиле очень похож на спектры тетраэдрических комплексов $GaCl_3$ с n -донорами. Однако возможны и другие случаи. Так, BCl_3 не дает π -комплекса, как было определено по данным и.-к. спектроскопии (⁵). Более точные измерения я.м.р. этого соединения показывают, что BCl_3 образует с ароматической молекулой σ -комплекс (⁶).

В настоящей работе исследован химический сдвиг триметилгаллия в системе бензол+циклогексан. Несколько причин облегчают установление факта комплексообразования триметилгаллия с бензолом. Во-первых, $(CH_3)_3Ga$, являясь достаточно сильным акцептором, мономерен в растворе (⁷), тогда как $(CH_3)_3Al$ — мостиковый димер. Следовательно, взаимодействие триметилгаллия с бензолом не осложнено димеризацией акцептора.

Во-вторых, эффективная симметрия $(CH_3)_3Ga$ есть D_{3h} (⁸) и дипольный момент молекулы равен нулю. Поэтому нет необходимости учитывать влияние поля реакции на константу экранирования протонов $(CH_3)_3Ga$.

Измерения химических сдвигов протонов проводились на я.м.р. спектрометре JNM-4H-100 с термостатированным датчиком (рабочая частота 100 Мгц). Положение линий определяли непосредственным измерением частоты боковой полосы. Достигнутая точность 0,002 м.д. Точность измерения температуры 1° С. В экспериментах использовался ректифицированный триметилгаллий. Ароматические растворители очищали от возможных примесей тиофена по Физеру (⁹). Все растворители абсолютировали обычным способом, а затем обрабатывали цеолитом Na—A. Содержание воды в растворителях менее 0,005 вес. %. Для приготовления образцов использовали высоковакуумную измерительную ячейку. Измеренные количества газа вымораживали в ампулу, туда же перемораживали необходимое количество растворителя. Точность определения концентраций 3%.

Измеренный нами химический сдвиг протонов триметилгаллия составил +1,409, +1,409 и 1,414 м.д. относительно циклогексана как внутреннего эталона, для циклогексана, циклопентана и фреона-11 соответственно и не зависел от температуры. Полученные данные хорошо соответствуют литературным (^{7, 10}). На рис. 1 представлены данные по химическому сдвигу CH_3 -групп $(CH_3)_3Ga$ в зависимости от концентрации бензола (за нуль принят химический сдвиг $(CH_3)_3Ga$ в циклогексане).

Для определения кинетических параметров комплекса и учитывая малую величину химического сдвига, необходимо из общей величины экранирования выделить вклад, связанный с межмолекулярными (неспецифи-

ческими) взаимодействиями в растворе и не обусловленный комплексообразованием ⁽¹¹⁾. При этом нас интересует только разность неспецифических вкладов в экранирование протонов триметилгаллия и циклогексана $-\Delta_1$, а также протонов метильных групп комплекса и циклогексана $-\Delta_2$ при смене растворителя (циклогексана на бензол) ⁽¹²⁾. Следуя ⁽¹³⁾, мы разделим вклад в экранирование протонов из-за неспецифического взаимодействия со средой на 3 части

$$\sigma = \sigma_w + \sigma_A + \sigma_E, \quad (1)$$

где σ_E — вклад, связанный с влиянием поля реакции при растворении полярных молекул; σ_w — связано с учетом влияния ван-дер-ваальсовых взаимодействий в экранирование; σ_A — влияние анизотропии молекул растворителя.

Для триметилгаллия разность вкладов $-\Delta_1$, близка к нулю по следующим причинам: дипольные моменты циклогексана и триметилгаллия равны нулю; триметилгаллий и циклогексан мало различаются по характерным молекулярным размерам и по относительному расположению протонов; экспериментальное рассмотрение химических сдвигов триметилгаллия в инертных растворителях, выполненное так же как в ⁽¹³⁾, показывает, что σ_w практически не меняет разность в экранировании $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ и циклогексана. Разность $-\Delta_2$ может быть отлична от нуля, главным образом, из-за неодинаковой формы молекул комплекса и циклогексана, а также из-за возмож-

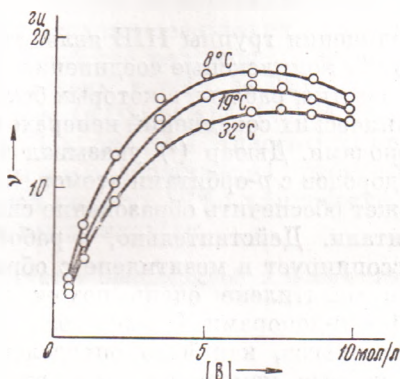


Рис. 1. Химический сдвиг протонов триметилгаллия в зависимости от концентрации бензола. $C_{(\text{CH}_3)_3\text{Ga}} = 0,18 \text{ мол/л}$

ного возникновения у комплекса дипольного момента.

Для определения химического сдвига разбавленного раствора комплекса в инертном растворителе и определения константы его образования мы воспользуемся методикой ⁽¹⁴⁾. Если осуществляются условия быстрого обмена ⁽¹¹⁾, то измеренный химический сдвиг протонов есть

$$\delta = (\delta_{\text{AB}} - \delta_A) p + \delta_A \quad (2)$$

где δ_A — химический сдвиг протонов $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$, δ_{AB} — $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ в комплексе с бензолом, p — вероятность нахождения $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ в комплексе. Поскольку неспецифические взаимодействия не изменяют химический сдвиг $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ относительно циклогексана, то отсчет химического сдвига будем вести от δ_A , т. е. положим $\delta_A = 0$.

Для комплекса состава 1 : 1 найдем p из уравнения

$$[A]K = p/(1-p) \left(\frac{[B]}{[A]} - p \right), \quad K = K_0 e^{-E/RT}, \quad (3)$$

$[A]$, $[B]$ — начальные концентрации $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ и C_6H_6 соответственно. K — константа образования комплекса. Для малых K и для выбранных нами концентраций можно пренебречь p^2 по сравнению с линейным по p членом. Тогда в соответствии с (2), (3)

$$\frac{\delta}{[B]} + \left(1 + \frac{[A]}{[B]} \right) \delta K = \delta_{\text{AB}} K. \quad (4)$$

В уравнении (4) предполагается, что экранирование комплекса не зависит от того, в каком растворителе наблюдается химический сдвиг. На са-

мом же деле влияние указанных выше неспецифических факторов может изменять химический сдвиг комплекса при замене растворителей (циклогексана на бензол), о чем говорилось выше.

В соответствии с общим подходом ⁽¹⁵⁾ мы запишем для δ_{AB} выражение

$$\delta_{AB} = \delta_{AB}' - \alpha[B], \quad (5)$$

где δ_{AB}' — «истинный» химический сдвиг комплекса в циклогексане. α — константа и является приведенной разностью вкладов в экранирование комплекса в бензоле и циклогексане, связанных с неспецифическими взаимодействиями. При этом мы пренебрегли малым изменением общего числа молекул в смеси.

Если трансформировать данные рис. 1 в координатах $(1 + [A]/[B])\delta$ и $\delta/[B]$ в соответствии с выражением (4) и учетом (5), то мы должны получить пучок прямых, выходящих из одной точки на оси ординат (рис. 2). Расстояние от этой точки до начала координат есть δ_{AB}' . Наклон каждой прямой — K ($t^\circ C$) и α в уравнении (5) для всех прямых одинакова.

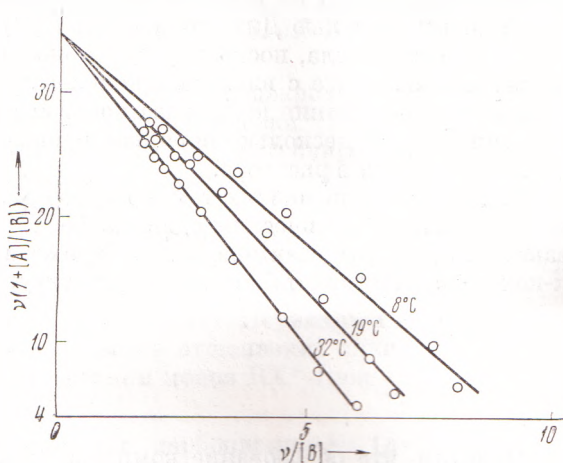


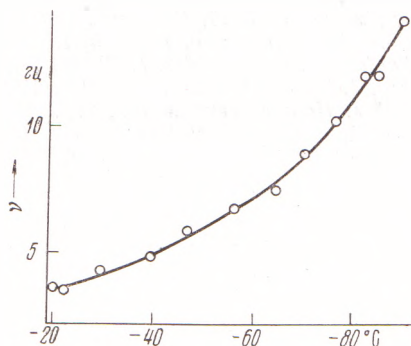
Рис. 2. Экспериментальные данные, построенные по уравнениям (4), (5) (параметры в тексте)

Таким образом, задача нахождения δ_{AB}' и K ($t^\circ C$) сводится к выбору такой α , при которой экспериментальные точки лежат на пучке прямых. Мы обработали данные методом наименьших квадратов и получили, что указанным выше условиям можно удовлетворить, если принять для δ_{AB}' значение — (+0,35 м.д.), а α — (+0,011 м.д.·л/моль). При этом константа образования комплекса при 8° равна $0,295$ (л/моль) $^{-1}$ и E — 2,9 ккал/моль. Величину α следует, по-видимому, отнести в основном за счет неодинакового

анизотропного экранирования «свободного» и связанного в комплекс $(CH_3)_3Ga$ из-за различия формы молекул, как это наблюдалось в случае циклогексана и гексаметилдисилоксана ⁽¹⁶⁾.

Отметим, что проведенные нами экстраполяция и определение δ_{AB}' зависят от точного учета влияния неспецифических взаимодействий на разность экранирования $(CH_3)_3Ga$ в двух растворителях. Однако если интерпретация наших данных правильная, то химический сдвиг, наблюдаемый при низких температурах и при малых концентрациях бензола (т.е. когда $\alpha[B]$ близко к нулю), должен полностью описываться

Рис. 3. Температурная зависимость химического сдвига протонов (объяснение в тексте)



любыми двумя параметрами из найденных трех — δ_{AB}' , K и E . В случае необходимости параметры можно уточнить методом итераций.

На рис. 3 представлена зависимость химического сдвига протонов метильных групп 0,12 *M* раствора $(CH_3)_3Ga$ и 0,23 *M* раствора бензола в циклопентане относительно $\delta_A(CH_3)_3Ga$ в циклопентане ($\delta_A = +1,489$ м.д.).

Для всех экспериментальных точек мы вычисляли энтальпию образования комплекса, приняв $K(8^\circ \text{C}) = 0,295$ л/моль и $\delta_{\text{AB}}' = +0,35$ м.д. Найденное среднее значение энтальпии образования комплекса: 2,8 ккал/моль с максимальным отклонением 0,15 ккал/моль, что полностью подтверждает правильность нашей интерпретации.

Рассмотрение молекулярных моделей, размеры и ковалентные радиусы которых взяты из ⁽¹⁷⁾, показывает, что полученный нами химический сдвиг можно удовлетворительно описать, если расположить атом галлия по оси 6-го порядка на расстояниях порядка ван-дер-ваальсовского и воспользоваться моделью Джонсона — Бови ⁽¹¹⁾. Точное вычисление расстояния не имеет смысла, поскольку δ_{AB}' может содержать вклады в экранирование, не связанные с влиянием кольцевого тока. Значительная величина энтальпии образования комплекса показывает, что даже при 8° время жизни комплекса на несколько порядков превышает характерное время столкновений молекул в растворе.

И, наконец, при низких температурах мы наблюдали для бензола одну узкую линию с химическим сдвигом (−5,71 м.д.). Все эти факты показывают, что продукт взаимодействия триметилгаллия с бензолом является π -комплексом и может быть описан структурой



Отметим, что образование комплекса должно приводить к возникновению дипольного момента у связанной молекулы.

Поступило
25 VIII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Г. Грибов, Г. М. Гусаков и др., ДАН, т. 210, № 6 (1973). ² G. E. Coates J. Chem. Soc., 1951, 2003. ³ M. J. S. Dewar, J. Chem. Soc., 1946, 406, 777. ⁴ И. П. Ромм, Е. Н. Гурьянова и др., ДАН, т. 189, 810 (1969). ⁵ W. Gerrard, E. F. Mooney J. Chem. Soc., 1960, 4028. ⁶ J. R. Blackborow, J. C. Lockhart, J. Chem. Soc. A, 1969 816. ⁷ N. Muller, A. L. Otermat, Inorg. Chem., v. 4, 296 (1965). ⁸ J. R. Hall, L. A. Woodward, E. A. V. Ersworth, Spectrochim. acta, v. 20, 1249 (1964). ⁹ Лабораторная техника органической химии, М., 1966. ¹⁰ A. Leib, M. T. Emerson, J. P. Oliver Inorg. Chem., v. 4, 1825 (1965). ¹¹ Дж. Эмсли, Дж. Финней, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т. 1, М., 1968. ¹² J. Homer, P. J. Huck, J. Chem. Soc. A, 1968, 277. ¹³ A. D. Buckingham, T. Schaefer, W. G. Scheider, J. Chem. Phys. v. 32, 1227 (1960). ¹⁴ C. J. Creswell, A. L. Allred, J. Phys. Chem., v. 66, 1469 (1962). ¹⁵ M. J. Stephen, Mol. Phys., v. 1, 223 (1958). ¹⁶ J. Homer, Tetrahedron, v. 23, 406 (1967). ¹⁷ Tables Interatomic Distances and Configuration of Molecules and Ions Chem. Soc. Spec. Publ., № 11 (1958).