

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<sup>(1, 2)</sup>. Однако нам неизвестны работы, в которых были описаны комплексы  $\pi$ -типа металлоорганических соединений непереходных металлов с ароматическими углеводородами. Дьюар<sup>(3)</sup> указывал на сходство  $\pi$ -орбитали ароматических углеводородов с *p*-орбиталями атомов. Им показано, что перекрывание *p*— $\pi$ -орбит может обеспечить образование связи, если атом имеет незаполненные *p*-орбитали. Действительно, в работе<sup>(4)</sup> показано, что димер соли  $(\text{GaCl}_3)_2$  диссоциирует в мезитилене с образованием комплекса. И.-к. спектр  $\text{GaCl}_3$  в мезитилене очень похож на спектры тетраэдрических комплексов  $\text{GaCl}_3$  с *n*-донорами. Однако возможны и другие случаи. Так,  $\text{BCl}_3$  не дает  $\pi$ -комплекса, как было определено по данным и.-к. спектроскопии<sup>(5)</sup>. Более точные измерения я.м.р. этого соединения показывают, что  $\text{BCl}_3$  образует с ароматической молекулой  $\sigma$ -комплекс<sup>(6)</sup>.

В настоящей работе исследован химический сдвиг триметилгаллия в системе бензол+циклогексан. Несколько причин облегчают установление факта комплексообразования триметилгаллия с бензолом. Во-первых,  $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ , являясь достаточно сильным акцептором, мономерен в растворе<sup>(7)</sup>, тогда как  $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$  — мостиковый димер. Следовательно, взаимодействие триметилгаллия с бензолом не осложнено димеризацией акцептора.

Во-вторых, эффективная симметрия  $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$  есть  $D_{3h}$ <sup>(8)</sup> и дипольный момент молекулы равен нулю. Поэтому нет необходимости учитывать влияние поля реакции на константу экранирования протонов  $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ .

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<sup>(9)</sup>. 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, цикlopентана и фреона-11 соответственно и не зависел от температуры. Полученные данные хорошо соответствуют литературным<sup>(7, 10)</sup>. На рис. 1 представлены данные по химическому сдвигу  $\text{CH}_3$ -групп  $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$  в зависимости от концентрации бензола (за нуль принят химический сдвиг  $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$  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 <sup>(11)</sup>. Причем 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) <sup>(12)</sup>. Следуя <sup>(13)</sup>, 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  $\sigma_E$  — вклад, связанный с влиянием поля реакции при растворении полярных молекул;  $\sigma_w$  — связано с учетом влияния ван-дер-ваальсовых взаимодействий в экранирование;  $\sigma_A$  — влияние анизотропии молекул растворителя.

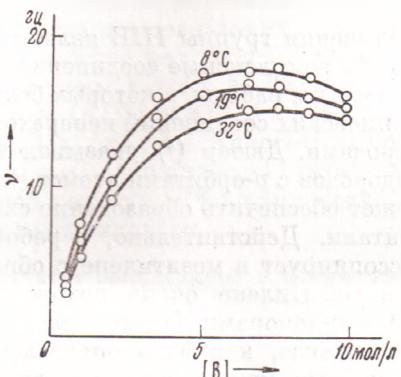


Рис. 1. Химический сдвиг протонов триметилгаллия в зависимости от концентрации бензола.  $C_{(CH_3)_3Ga} = 0,18$  мол/л

нного возникновения у комплекса дипольного момента.

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

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

где  $\delta_A$  — химический сдвиг протонов  $(CH_3)_3C\pi$ ;  $\delta_{AB}$  —  $(CH_3)_3Ga$  в комплексе с бензолом,  $p$  — вероятность нахождения  $(CH_3)_3Ga$  в комплексе. Поскольку неспецифические взаимодействия не изменяют химический сдвиг  $(CH_3)_3Ga$  относительно циклогексана, то отсчет химического сдвига будем вести от  $\delta_A$ , 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  $(CH_3)_3Ga$  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)

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

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<sup>(15)</sup> мы запишем для  $\delta_{AB}$  выражение

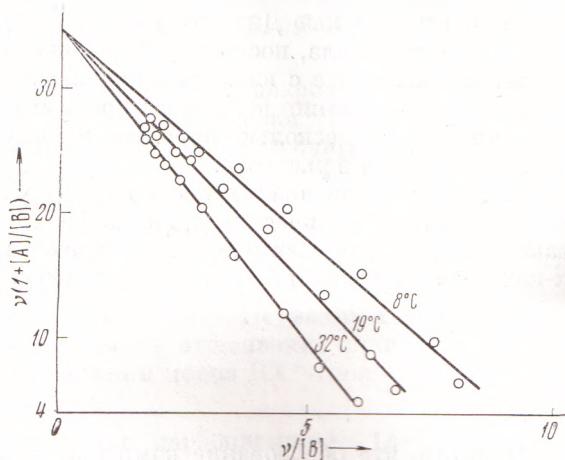
$$\delta_{AB} = \delta_{AB}' - \alpha [B], \quad (5)$$

где  $\delta_{AB}'$  — «истинный» химический сдвиг комплекса в циклогексане.  $\alpha$  — константа и является приведенной разностью вкладов в экранирование комплекса в бензole 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 учесть (5), то мы должны получить пучок прямых, выходящих из одной точки на оси ординат (рис. 2). Расстояние от этой точки до начала координат есть  $\delta_{AB}'$ . Наклон каждой прямой —  $K(t^\circ C)$  и  $\alpha$  в уравнении (5) для всех прямых одинакова.

Таким образом, задача нахождения  $\delta_{AB}'$  и  $K(t^\circ C)$  сводится к выбору такой  $\alpha$ , 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  $\delta_{AB}'$  значение  $(+0,35$  м.д.), а  $\alpha$   $(+0,011$  м.д. · л/моль). При этом константа образования комплекса при  $8^\circ$  равна  $0,295$  (л/моль) $^{-1}$  и  $E = 2,9$  ккал/моль.

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



Величину  $\alpha$  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<sup>(16)</sup>.

Отметим, что проведенные нами экстраполяция и определение  $\delta_{AB}'$  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 найденных трех —  $\delta_{AB}'$ ,  $K$  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 цикlopентане относительно  $\delta_A(CH_3)_3Ga$  в цикlopентане ( $\delta_A = +1,489$  м.д.).

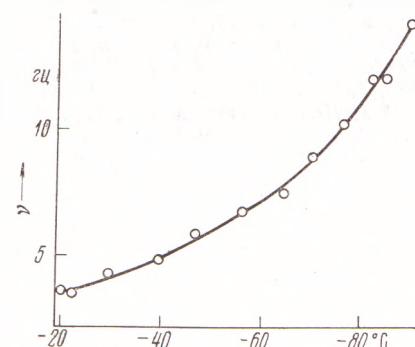


Рис. 3. Температурная зависимость химического сдвига протонов (объяснение в тексте)

любыми двумя параметрами из необходимости параметры можно уточнить методом итераций.

Для всех экспериментальных точек мы вычисляли энталпию образования комплекса, приняв  $K$  ( $8^{\circ}\text{C}$ ) = 0,295 л/моль и  $\delta_{\text{ав}}' = +0,35$  м.д. Найденное среднее значение энталпии 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 <sup>(17)</sup>, 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 <sup>(14)</sup>. Точное вычисление расстояния не имеет смысла, поскольку  $\delta_{\text{ав}}'$  может содержать вклады в экранирование, не связанные с влиянием колышевого тока. Значительная величина энталпии образования комплекса показывает, что даже при  $8^{\circ}$  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

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