

Г. М. ГУСАКОВ, Б. Г. ГРИБОВ, Б. И. КОЗЫРКИН,
Н. Е. КУЛАГИН, Г. К. ЧИРКИН

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОБМЕНА АДДУКТОВ В КОМПЛЕКСАХ
МОС ГАЛЛИЯ С ТРИЭТИЛАМИНОМ МЕТОДОМ Я. М. Р.
ОБМЕН В СИСТЕМЕ $A_3B_2 = C_3D_2$**

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 7 X 1974)

В последние годы метод я.м.р. стал широко использоваться в химии для изучения кинетики химических реакций ⁽¹⁾. Значительная часть информации о процессах замещения в комплексах МОС, их ассоциации, процессах гомо- и гетерообмена радикалов в МОС получена из данных я.м.р. спектроскопии, причем в некоторых случаях метод я.м.р. позволил установить механизм химического процесса ⁽²⁻⁴⁾. Однако в подавляющем числе работ такие процессы изучались лишь для систем, спектры я.м.р. которых интерпретируются как односпиновые (например, метильные производные МОС), поскольку для таких систем между спектральными и кинетическими параметрами существует простая приближенная связь ⁽⁵⁾.

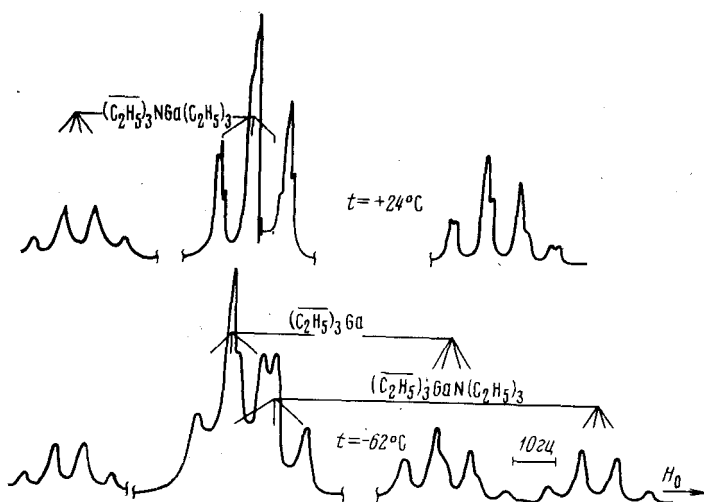


Рис. 1. Спектры протонного резонанса системы $(C_2H_5)_3Ga + (C_2H_5)_3GaN(C_2H_5)_3$ при температурах $+24$ и $-62^\circ C$

Изучение кинетики химических реакций по спектрам я.м.р. соединений, содержащих «неодноспиновые», — а таких большинство, — функциональные заместители, несомненно представляет интерес для химии, но для таких систем не существует простой связи между спектральными и кинетическими параметрами и необходим полный анализ формы линий спектра я.м.р. на основе классических или квантовомеханических уравнений ^(6, 7). С другой стороны, анализ формы линий спектра в случае односпиновых систем позволяет существенно повысить точность определения кинетических параметров изучаемого процесса ⁽¹⁾.

В данной работе мы рассмотрим процесс обмена акцептора в системах $R_3Ga + R_3GaN(C_2H_5)_3$, где $R = CH_3$ и C_2H_5 . В случае, когда R — этильные группы, спектры протонного резонанса этих групп содержат, вообще говоря, 68 линий и являются суперпозицией двух спектров типа A_3B_2 (5).

Спектры протонного резонанса изученных систем были записаны на спектрометре JNM-4H-100 с термостатированным датчиком в диапазоне температур -63 — $+30^\circ C$. Растворы, содержащие различные соотношения комплекса и «свободного» алкильного соединения галлия, приготавливали добавлением к раствору известной концентрации R_3Ga измеренных количеств $N(C_2H_5)_3$. В качестве растворителя использовали фреон-II (CCl_3F), внутреннего эталона — циклопентан. Источником опорного сигнала для я.м.р.-стабилизатора служил запаянный в капилляр хлористый метилен. Точность измерения температуры $\pm 1^\circ C$.

На рис. 1 приведен спектр протонного резонанса системы $(C_2H_5)_3Ga + (C_2H_5)_3GaN(C_2H_5)_3$ при температурах -62° и $+24^\circ$. При температуре $+24^\circ$ в системе протекает быстрая обменная реакция и спектр этильных групп галлия соответствует усредненному по конфигурациям спектру систем типа A_3B_2 (5). При -62° обмен в системе медленный и наблюдается спектр этильных групп галлия в двух конфигурациях. Такой же процесс наблюдается и в системе $(CH_3)_3Ga + (CH_3)_3GaN(C_2H_5)_3$.

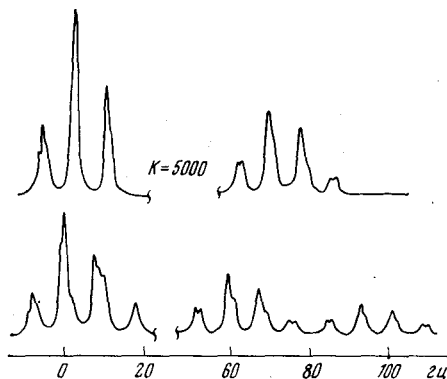
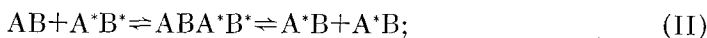


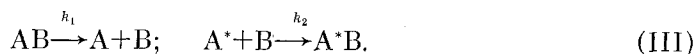
Рис. 2. Межмолекулярный обмен в системе $A_3B_2=C_3D_2$ (теоретические спектры). $\nu_B=62,5$ гц; $\nu_A=0$ гц; $J_{CD}=8,0$ гц; $P_1=0,69$; $\nu_D=96,5$ гц; $\nu_C=10$ гц; $J_{AB}=8,1$ гц; $P_2=0,31$

Для объяснения спектров рассмотрим несколько схем процесса обмена акцептора в донорно-акцепторных комплексах МОС галлия:

а) бимолекулярные



б) диссоциативный



Первые два процесса протекают через соответствующие переходные состояния, причем возможен обмен не только акцептора в целом, а и переход части органических групп МОС с одного атома металла на другой (8). Обмен по механизму II в протонном спектре не наблюдается, если только в процессе обмена не модулируется какая-нибудь дальняя константа спин-спинового взаимодействия. Такая константа наблюдается, например, в комплексе $(CH_3)_3GaP(CH_3)_3$, где $J_{P-II(Ga)}=8,44$ гц, однако было показано, что в этом комплексе обмен по механизму II не происходит (2).

Наконец, процесс III — диссоциативный, и лимитирующей стадией процесса обмена является разрыв связи в комплексе.

Все эти процессы можно различить в я.м.р. экспериментах, поскольку константы скорости псевдопервого порядка (9), характеризующие время жизни данной спиновой конфигурации, различным образом зависят от концентрации реагентов в растворе. Так, в случае процесса II

$$\begin{aligned} d(A)/dt &= k_1(AB) = K_{21}(AB), \\ d(AB)/dt &= k_2(A)(B) = K_{12}(A), \end{aligned}$$

где (A), (B), (AB) — равновесные концентрации реагентов, и константы псевдопервого порядка для перехода в состояния 1 и 2 с населенностями $P_1 \sim (A)$ и $P_2 \sim (AB)$ равны $K_{21} = k_1$, $K_{12} = k_2(B)$. Эти константы связаны в соответствии с принципом детального равновесия: $K_{12}P_1 = K_{21}P_2$.

В рамках определенной кинетической схемы (I—III) влияние процесса обмена акцептора в комплексе $(C_2H_5)_3GaN(C_2H_5)_3$ на спектр я.м.р. описывается как обмен в системе $A_3B_2 \rightleftharpoons C_3D_2$ ⁽¹⁰⁾, а для комплекса $(CH_3)_3GaN(C_2H_5)_3 - A \rightleftharpoons B$.

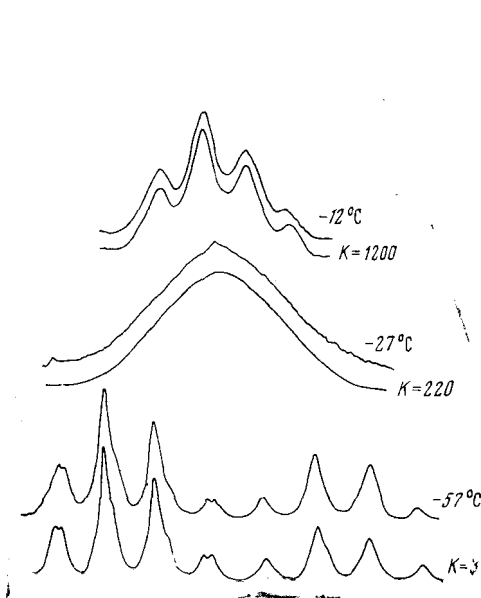


Рис. 3

Рис. 3. Анализ формы линий $-B_2$, $-D_2$ фрагмента в системе $(C_2H_5)_3Ga + (C_2H_5)_3GaN \cdot (C_2H_5)_3$ (теория и эксперимент). $\nu_C - \nu_A = 10$ гц; $\nu_D - \nu_A = 96,5$ гц; $J_{CD} = 8,0$ гц; $J_{AB} = 8,1$ гц; $P_1 = 0,69$; $P_2 = 0,31$ (при расчете спектра учитывалось смещение $-B_2$ -группы в слабое поле с повышением температуры с $\alpha = +0,0014$ м.д./град ($\nu_B - \nu_A)_t = -62^\circ = -62,5$ гц)

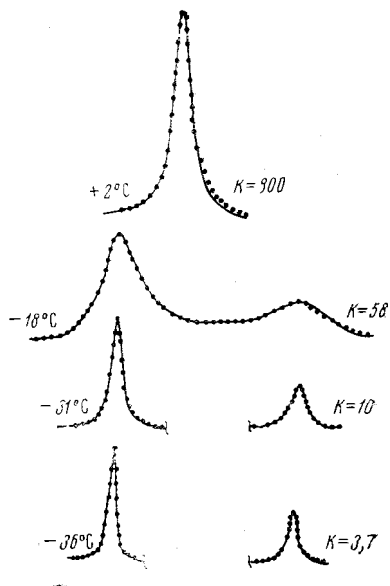


Рис. 4

Рис. 4. Анализ формы линий CH_3 -группы в спектре п.м.р. системы $(CH_3)_3Ga + (CH_3)_3GaN(C_2H_5)_3$; сплошная линия — эксперимент, точки — теория. $\nu_A - \nu_B = 56$ гц; $P_1 = 0,62$; $P_2 = 0,38$

Построенные теоретические спектры рассмотренных систем при различных предположениях о механизме процесса и сравнение их с экспериментальными спектрами показали, что обмен акцептора в таких системах протекает через медленную стадию диссоциации комплекса. Теоретические и экспериментальные спектры изученных систем приведены на рис. 2—4. По измеренным константам скоростей были определены энтальпии активации ΔH^+ процессов обмена в данных системах по формулам теории абсолютных скоростей реакций ⁽¹¹⁾. Они оказались равными $14,8 \pm 1$ ккал/моль и $18,6 \pm 0,6$ ккал/моль соответственно для комплекса $(C_2H_5)_3GaN(C_2H_5)_3$ и $(CH_3)_3GaN(C_2H_5)_3$. Эти величины не меньше, чем известные энтальпии образования комплексов ⁽¹²⁾.

Таким образом, полученные данные указывают на диссоциативный механизм обмена акцептора и в этих комплексах.

Моделирование спектров я.м.р. было проведено с помощью написанной нами на языке АЛГОЛ-60 универсальной программы для ЭВМ БЭСМ-4. В данной программе процесс обмена рассматривается на основе кинетического уравнения Больцмана для матрицы плотности системы ^(6, 10) с учетом свойств симметрии.

Сравнение теоретических и экспериментальных спектров я.м.р. для обмена $A_3B_2 \rightleftharpoons C_3D_2$ проводилось визуально, а для системы $A \rightleftharpoons B$ — по линейному критерию ⁽⁴⁾ с суммарным относительным отклонением теоретических и экспериментальных спектров менее $2 \div 5\%$.

Поступило
19 VIII 1974.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Сергеев, Усп. хим., т. 42, 769 (1973). ² K. L. Henold, J. P. Oliver, Inorg. Chem., v. 8, 2035 (1969). ³ Г. М. Гусаков, В. И. Брегадзе и др., Изв. АН СССР, сер. хим., № 9 (1974). ⁴ S. O. Chan, L. W. Reeves, J. Am. Chem. Soc., v. 95, 673 (1973). ⁵ Дж. Эмсли, Дж. Финней, Л. Сатклиф, Спектроскопия я.м.р. высокого разрешения, т. 1, М., 1968. ⁶ G. Binsch, J. Am. Chem. Soc., v. 91, 1304 (1969). ⁷ L. W. Reeves, K. N. Shaw, Canad. J. Chem., v. 48, 3641 (1970). ⁸ T. L. Brown, L. L. Murrel, J. Am. Chem. Soc., v. 94, 378 (1972). ⁹ S. O. Chan, L. W. Reeves, J. Am. Chem. Soc., v. 95, 670 (1973). ¹⁰ P. A. Kleier, G. Binsch, J. Magn. Res., v. 3, 146 (1970). ¹¹ Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Наука», 1968. ¹² A. Leib. M. T. Emerson, J. P. Oliver, Inorg. Chem., v. 4, 1825 (1965).