

U²/274

Kurbakova, A.P., Lejtes, L.A., Zorina, E.N.

SCHWINGUNGSSPEKTREN VON DONOR-AKZEPTOR-KOMPLEXEN DER ALKYL-DERIVATE VON GALLIUM MIT ALKYLDERIVATEN VON ARSEN UND ANTIMON. KOMPLEXE $GaR_3 \cdot MET_3$ (R = Me, Et, n-Pr, n-Bu) UND $R_2GaCl \cdot AsEt_3$ (R = Me, Et)

Deutsche Vollübersetzung aus:

Koordinacionnaja chimija. Moskva, 6(1980)
Nr 7, S. 1017 - 1026.

Russ.: **КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ АЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГАЛЛИЯ С АЛКИЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ МЫШЬЯКА И СУРЬМЫ. КОМПЛЕКСЫ $GaR_3 \cdot \dot{A}Et_3$ (R=Me, Et, n-Pr, n-Bu) и $R_2GaCl \cdot AsEt_3$ (R=Me,Et)**

Kolebatel'nye spektry donorno-akceptornych kompleksov alkil'nych proizvodnyh gallija s alkil'nymi proizvodnymi mys'jaka i sur'my. Kompleksy $GaR_3 \cdot \dot{A}Et_3$ (R=Me, Et, n-Pr, n-Bu) i $R_2GaCl \cdot AsEt_3$ (R=Me, Et)

In der Fortsetzung der Untersuchung über die Schwingungsspektren der Alkylderivate der Elemente der III B-Gruppe und ihrer Komplexe [1 - 4] untersuchten wir in dieser Arbeit die Donor-Akzeptor-Komplexe, wo als Lewis-Säure Alkylderivate von Gallium auftreten, und als Base Äthylderivate von Arsen und Antimon. Soweit uns bekannt, gibt es bislang in der Literatur keine Angaben zu den Schwingungsspektren dieser Komplexe. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß sie schwer zugänglich, äußerst reaktionsfähig, empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Luftsauerstoff und giftig sind. Die Untersuchung ihrer Eigenschaften nach verschiedenen Methoden, darunter auch nach den Methoden der Schwingungsspektroskopie, ist von Interesse hinsichtlich der Gewinnung von Halbleiterwerkstoffen aus diesen Komplexen [5].



Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist der Nachweis der Spektralmerkmale bei der Komplexbildung, nämlich: Veränderungen der Schwingungsfrequenzen von Donor und Akzeptor, Erfassung von Informationen über die Donor-Akzeptor-Bindung Ga - M. Dafür sind jedoch ausführliche Kenntnisse der Schwingungsspektren der freien Moleküle von Donor und Akzeptor und ein zuverlässiges Erfassen ihrer Frequenzen unabdingbar. Bei den Alkylderivaten von Gallium wurden die Ergebnisse von uns ermittelt und diskutiert [2], bei den Äthylderivaten von Arsen und Antimon in Arbeit [4].

In dieser Arbeit wurden die IR-Spektren im Bereich $250 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ und die Raman-Spektren im Bereich $50 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ der Komplexe $\text{GaR}_3 \cdot \text{MEt}_3$ (R = Me, Et, n-Pr, n-Bu; M = As, Sb) und $\text{R}_2\text{GaCl} \cdot \text{AsEt}_3$ (R = Me, Et) aufgezeichnet.

Experimenteller Teil

Alle in dieser Arbeit untersuchten Substanzen wurden durch Vermischen äquimolarer Mengen der jeweiligen Komponenten nach der in [6, 7] beschriebenen Methode synthetisiert. Nach der Synthese wurden die Verbindungen durch Rektifikation gereinigt. Nach den Angaben der chromatographischen Analyse betrug ihre Reinheit 99 - 99,5 %. Die Elementanalyse entsprach der Formelanalyse.

Die IR-Spektren wurden mit den Spektrometern UR-20 und PE-457 aufgezeichnet. Die Geräte wurden nach den Spektren von Polystyrol ($3200 - 600 \text{ cm}^{-1}$) und H_2O -Dämpfen ($60 - 400 \text{ cm}^{-1}$) geeicht. Die Raman-Spektren wurden mit dem Spektrometer Koderg-PHO bei Helium-Neon-Laseranregung (6328 \AA , 30 MWt) aufgenommen. Geeicht wurde nach dem CCl_4 -Spektrum. Die Bestimmungsgenauigkeit der Frequenzen betrug $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Die Messung der Depolarisationsgrade der Raman-Linien besaß qualitativen Charakter, da nicht alle Beleuchtungsbedingungen der Probe, die für eine genaue Bestimmung von notwendig sind, beachtet wurden. Die IR- und Raman-Spektren wurden nur bei frisch hergestellten Proben gemessen. Die Raman-Spektren von flüssigen Proben erzeugten wir in argonverlöteten Ampullen. Das Argon wurde einer Sonderreinigung unterzogen. Die Proben zur Aufzeichnung der IR-Spektren wurden in der Box oder einer Polyäthylenkammer hergestellt, die mehrmals mit gereinigtem Argon

durchblasen und gefüllt wurden. Außerdem wurden die IR-Spektren von einigen flüssigen Proben in einer speziell dafür konstruierten hermetisch verschlossenen Kuvette mit einer Dicke von 0,02 - 0,03 mm gemessen. Diese war mit CsI-Fenstern ausgestattet. Die Kuvette wurde mit Argon durchblasen und evakuiert. Danach wurde sie mit der Untersuchungsflüssigkeit gefüllt. Bei jeder Probe wurden die Messungen mehrmals durchgeführt, wobei eine vollständige Reproduzierbarkeit der Spektren erzielt wurde. Die meisten Proben wurden speziell der Oxidation in Luft ausgesetzt, um die IR-Spektren der Oxidationsprodukte zu messen. Konnte man diese, konnte man die Güte der Proben während der Aufnahme kontrollieren.

Ergebnisse und Diskussion

Die ermittelten experimentellen Daten für die Schwingungsfrequenzen des Gerüsts sind in den Tab. 1 - 4 angegeben. Die vorgeschlagene Zuordnung der Schwingungsfrequenzen beruht auf einem Vergleich mit den Schwingungsspektren der freien GaR_3 [2] sowie AsEt_3 und SbEt_3 [4].

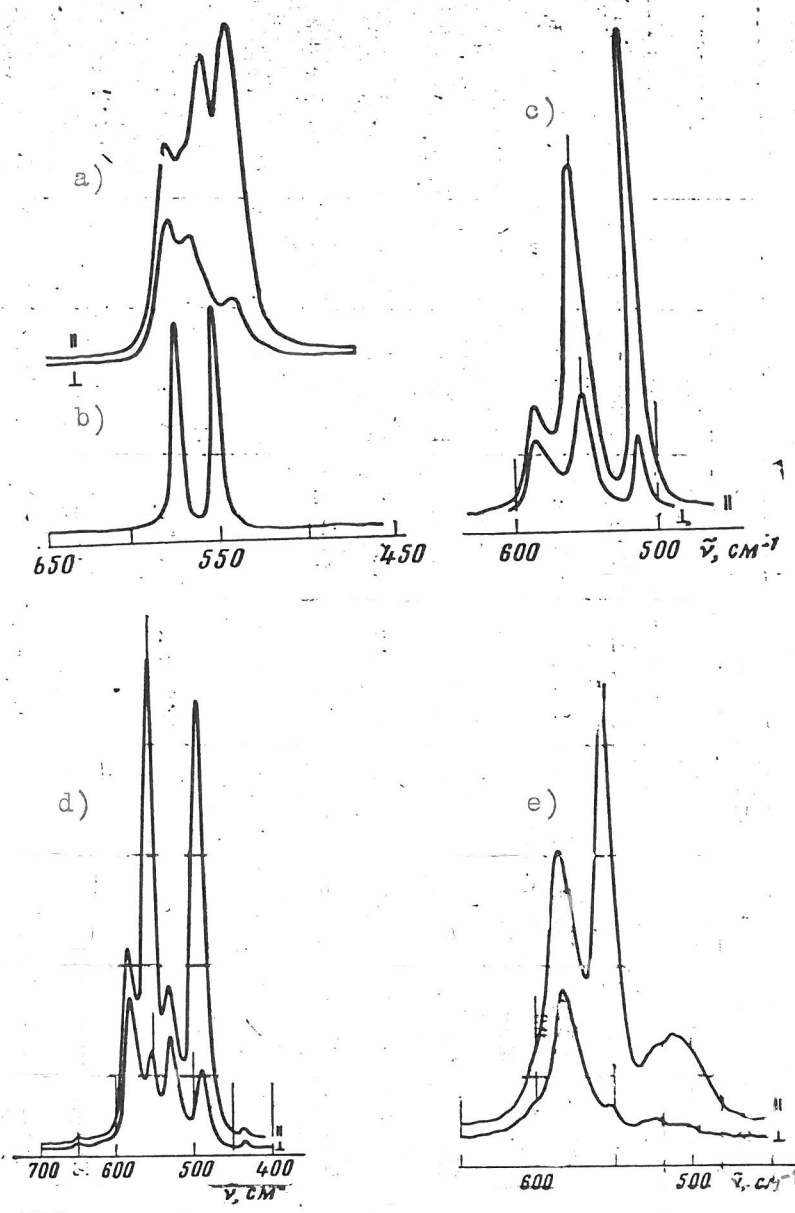
K o m p l e x e d e r B a s e AsEt_3

Die bei der Komplexbildung ablaufenden wichtigsten Veränderungen untersuchen wir einzeln für den Gerüstschwingungsbereich und den Schwingungsbereich der Alkylgruppen.

Bereich $50 - 600 \text{ cm}^{-1}$

Komplexe $\text{GaR}_3 \cdot \text{AsEt}_3$ und $\text{R}_2\text{GaCl} \cdot \text{AsEt}_3$ (R = Me, Et). Die Raman-Spektren des Komplexes $\text{GaMe}_3 \cdot \text{AsEt}_3$ und des freien AsEt_3 sind im Bereich der Valenzschwingungen von Element - Wasserstoff in der Abbildung und den Tab. 1, 2, 4 dargestellt. Daraus geht deutlich hervor, daß man bei der Komplexbildung in diesem Bereich starke Veränderungen feststellt, verglichen mit den freien Molekülen GaMe_3 und AsEt_3 .

Bereits früher wurde von uns aufgezeigt [2], daß man in den Raman-Spektren der Moleküle GaR_3 (R = Me, Et) im Bereich $500 - 600 \text{ cm}^{-1}$ zwei Linien feststellt, die der symmetrischen und der entarteten Valenzschwingung $\nu_s(\text{Ga} - \text{C})$ und $\nu_{as}(\text{Ga} - \text{C})$ entsprechen. In Ar-



Raman-Spektren im Valenzschwingungsbereich der Bindungen Element - Kohlenstoff von flüssigem AsEt_3 bei Zimmertemperatur (a), von kristallinem AsEt_3 (b), von flüssigem $\text{GaMe}_3 \cdot \text{AsEt}_3$ (c), $\text{GaEt}_3 \cdot \text{AsEt}_3$ (d) und $\text{Ga}(\text{n-Pr})_3 \cdot \text{AsEt}_3$ (e).

beit [4] wurden die IR- und Raman-Spektren des freien AsEt_3 diskutiert und gefolgert, daß in der Flüssigkeit AsEt_3 als Gemisch zwei Konformere vorkommen, denen vier As - C Valenzschwingungen entsprechen, während im Kristall nur noch ein einziges Konformer

mit zwei As - C Valenzschwingungen verbleibt (Tab. 1, Abbildung: a, b). In den Raman-Spektren der untersuchten Komplexe gibt es im Valenzschwingungsbereich des Skeletts in der Regel drei Linien: zwei davon sind polarisiert, eine depolarisiert. Die polarisierte Raman-Linie niedrigerer Frequenz wurde von uns auf die symmetrische Valenzschwingung $\nu_s(\text{Ga} - \text{C})$ bezogen, da wir davon ausgingen, daß die Veränderung dieser Frequenz beim Ersetzen der Alkylradikale beim Galliumatom in den Komplexen der gleiche ist wie in den Spektren der ursprünglichen GaR_3 -Verbindungen. Die zweite (höherfrequente) polarisierte Raman-Linie, die ihre Lage (verglichen mit der im AsEt_3) in allen Komplexen nicht ändert, wurde auf die symmetrische Valenzschwingung $\nu_s(\text{As} - \text{C})$ bezogen, die depolarisierte Linie im Bereich $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ auf $\nu_{\text{as}}(\text{As} - \text{C})$. Die zur entarteten Valenzschwingung $\text{GaC}(\nu_{\text{as}}(\text{Ga} - \text{C}))$ gehörende Linie wird offensichtlich durch die starke Linie $\nu_s(\text{As} - \text{C})$ maskiert. Der einzige Komplex, wo man alle vier Linien deutlich erkennen kann, ist $\text{GaEt}_3 \cdot \text{AsEt}_3$ (Tab. 2, Abb.: c), da bei GaEt_3 die Frequenzen $\nu(\text{Ga} - \text{C})$ niedriger liegen als bei den übrigen GaR_3 und nicht von $\nu(\text{As} - \text{C})$ überlagert werden.

Ein Vergleich der Frequenzen $\nu(\text{M} - \text{C})$ und $\nu(\text{Ga} - \text{C})$ in den freien Molekülen und Komplexen zeigt (Tab. 2, 4), daß die Frequenzen $\nu(\text{Ga} - \text{C})$ bei der Komplexbildung in der Regel um $5 - 22 \text{ cm}^{-1}$ niedriger liegen, und $\nu(\text{M} - \text{C})$ dagegen um $15 - 25 \text{ cm}^{-1}$ höher. Ein analoger Verlauf der Valenzschwingungsfrequenzen des Gerüsts wurde in der Literatur für verwandte Elemente festgestellt, die als Donor die elementorganische Verbindung der VB-Gruppe enthalten [8 - 14].

In den IR-Spektren der Komplexe ist das Bild analog zu dem in den Raman-Spektren mit der einen Ausnahme, daß die Schwingung $\nu_s(\text{Ga} - \text{C})$, die den Regeln für die Aufnahme der "freien" GaMe_3 und GaEt_3 in den IR-Spektren widerspricht, in den IR-Spektren der Komplexe aufgrund einer veränderten Symmetrie der Moleküle auftritt.

Tabelle 1.
 Frequenzen der Gerüstschwingungen (cm^{-1}) in den Komplexen $\text{GaR}_3 \cdot \text{AsEt}_3$ und $\text{R}_2\text{GaCl} \cdot \text{AsEt}_3$ ¹⁾

1) p - polarisiert, dp - depolarisiert

GaMe ₃ ·AsEt ₃		GaEt ₃ ·AsEt ₃		Me ₂ GaCl·AsEt ₃		Et ₂ GaCl·AsEt ₃		Ga(n-Pr) ₃ ·AsEt ₃		Ga(n-Bu) ₃ ·AsEt ₃		Aufnahme
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
585 m dp	580 m 570 m	580 m dp	580 m	585 m sh dp	595 m	585 m sh dp	590 m	600 v dp 583 s p	600 s sh	608 m dp 582 s p	608 m sh 584 m sh	$\nu_{as}(\text{Ga-C})$, Konf. T $\nu_s(\text{Ga-C})$, Konf. T $\nu_{as}(\text{As-C})$
551 s p	548 s	551 s p	555 m	553 s p	550 m	553 s p	556 s	550 s p	555 m sh	552 s p	553 m sh	$\nu_s(\text{As-C})$, Konf. I
512 vs	510 s	530 m dp 488 s p	529 s 488 w	537 s p	538 s	515 s p	513 m	525 m dp 515 m sh p	525 m sh 510 w	525 m dp 518 m sh p	527 m sh 515 w	$\nu_{as}(\text{Ga-C})$, Konf. G $\nu_s(\text{Ga-C})$, Konf. G
340 w dp	340 w							390 w p	385 m	455 vw 410 w sh p	455 w sh 415 w sh	$\delta_s(\text{CCC})_{ca}$
320 m dp										390 m sh	395 w sh	$\delta_s(\text{CCC})_{ca}$
305 w p		302 m p		305 m p		305 w p		300 m sh p	305 m	304 m p		$\delta_s(\text{AsCC})$, $\delta(\text{GaCC})$ $\delta_s(\text{CAsC})$, $\delta(\text{GaCC})$
281 w p		279 m p	280 vw	280 w p	280 m	280 w p	280 m	280 s sh p		278 m sh p		$\delta_{as}(\text{AsCC})$
		203 m			205 m	207 w p	255 m			250 w p		$\delta_s(\text{GaCC})$
162 m dp				155 s dp		250 p		230 w p		220 w sh p		$\delta(\text{CGaC})$
124 w dp				125 s dp								$\delta(\text{CGaC})$
				125 s sh dp		100 s sh dp						$\delta(\text{CGaC})$, $\delta(\text{GaAsC})$
				100 s sh dp								$\delta(\text{CGaCl})$

Т а б е л л е 2.
 Валenzschwingungsfrequenzen von Ga-C und As-C (cm^{-1}) in den Raman-Spektren der "freien" Moleküle GaR_3 , AsR_3 und in den Komplexen $\text{GaR}_3 \cdot \text{AsR}_3$

Колесание	GaMe ₃	GaEt ₃	AsMe ₃	AsEt ₃	GaMe ₃ ·AsMe ₃	A*	GaMe ₃ ·AsEt ₃	A*	GaEt ₃ ·AsEt ₃	Δ*
$\nu_s(\text{Ga-C})$	521 s p	485 s p			512 s p	-9	512 s p	-9	488 s p	+3
$\nu_{as}(\text{Ga-C})$	570 m dp	537 m dp			550 m dp	-20	550 m dp	-20	530 s dp	-7
$\nu_s(\text{As-C})$ (Konf. I)			569 s p	535 s p	586 s p	+17	551 s p	+16	551 s p	+10
$\nu_s(\text{As-C})$ (Konf. II)			583 m dp	549 s p	609 w dp	+26	585 m dp	+26	580 m dp	+24
$\nu_{as}(\text{As-C})$ (Konf. I)				570 m dp						
$\nu_{as}(\text{As-C})$ (Konf. II)										

*Δ- Differenz der Frequenzen in den Spektren der freien Moleküle und Komplexe.

Т а б е л л е 3.
 Frequenzen der Gerüstschwingungen (cm^{-1}) in den flüssigen Komplexen $\text{GaR}_3 \cdot \text{SbRt}_3$

GaMe ₃ ·SbEt ₃	GaEt ₃ ·SbEt ₃	Ga(ν-Pr) ₃ ·SbEt ₃	Ga(ν-Bu) ₃ ·SbEt ₃	Aufnahme
554 w sh dp	535 m dp	595 m sh p	610 w dp	$\nu_{as}(\text{Ga-C})$, Konf. T
515 s p	518 m dp	530 m dp	600 m sh p	$\nu_s(\text{Ga-C})$, Konf. T
498 s p	498 s p	510 s p	530 m dp	$\nu_{as}(\text{Ga-C})$, Konf. C
	487 m p	500 s sh p	540 s p	$\nu_s(\text{Ga-C})$, Konf. G, $\nu_{as}(\text{Sb-C})$, Konf. I
			500 s sh p	$\nu_s(\text{Sb-C})$
			410 vw sh dp	$\nu_s(\text{Ga-C})$
				$\delta(\text{CCC})_{\text{Ga}}$
282 w sh p	287 w dp	390 w sh p	390 vw sh p	$\delta(\text{GaCC})$, $\delta(\text{SbCC})$
278 w sh p	270 w sh p	292 m sh p	270 w sh p	$\delta(\text{GaCC})$, $\delta(\text{SbCC})$
250 w sh dp	250 w sh dp	270 m sh p	250 w sh p	$\delta(\text{SbCC})$, $\delta(\text{GaCC})$
		225 w sh p	220 vw sh p	$\delta(\text{GaCC})$
163 m sh dp				$\delta(\text{CGaC})$, $\delta(\text{CSbC})$

Tabelle 4.
Valenzschwingungsfrequenzen (ν , cm^{-1}) der Bindungen Ga-C und M-C in den Spektren der "freien" Moleküle und Komplexe $\text{X} \cdot \text{AsEt}_3$, $\text{X} \cdot \text{SbEt}_3$ ¹⁾

Schwingung	X							
	GaMe ₃	GaEt ₃	Me ₂ GaCl	Et ₂ GaCl	Ga(n-Pr) ₃	Ga(n-Bu) ₃	AsEt ₃	SbEt ₃
ν_s	521	485	545	520	520	520	535	485
ν_{as}	570	537	604	580	590	604	549	494
					542	542	559	500
					610	622	570	506

X·AsEt₃

Schwingung	X						
	GaMe ₃	GaEt ₃	Me ₂ GaCl	Et ₂ GaCl	Ga(n-Pr) ₃	Ga(n-Bu) ₃	
$\nu_s(\text{Ga-C})$	512 (-9)	488 (+3)	537 (-8)	515 (-6)	515 (-5)	518 (-3)	
$\nu_{as}(\text{Ga-C})$	550 (-20)	530 (-7)	585 (-19)	574 (-6)	583 (-7)	582 (-22)	
$\nu_s(\text{As-C})$	551 (+16)	551 (+16)	553 (+18)	553 (+18)	525 (-17)	527 (-15)	
$\nu_{as}(\text{As-C})$	585 (+26)	580 (+21)	585 (+26)	585 (+25)	600 (-10)	608 (-14)	
					550 (+15)	552 (+17)	
					583 (+24)	582 (+23)	

X·SbEt₃

Schwingung	X			
	GaMe ₃	GaEt ₃	Ga(n-Pr) ₃	Ga(n-Bu) ₃
$\nu_s(\text{Ga-C})$	515 (-6)	487 (+2)	510 (-10)	510 (-10)
$\nu_{as}(\text{Ga-C})$	554 (-16)	535 (-2)	595 (+5)	600 (-4)
$\nu_s(\text{Sb-C})$	498 (+13)	498 (+13)	530 (-12)	530 (-12)
$\nu_{as}(\text{Sb-C})$		518 (+18)	500 (+15)	610 (-12)
				500 (+15)

¹⁾ In Klammern ist die Differenz der Frequenzen in den Spektren der "freien" Moleküle und der Komplexe angegeben.

Interessant ist, daß es in den IR- und Raman-Spektren der Komplexe GaR_3 AsEt_3 im Unterschied zum "freien" AsEt_3 nur zwei Banden gibt, die zu den Valenzschwingungen As - C gehören: ν_s und ν_{as} . Eine derartige Vereinfachung der Spektren hängt damit zusammen, daß in diesen Komplexen offensichtlich die Rotationsisomerie bezüglich der Bindung As - C verschwindet, und AsEt_3 als ein einziges Konformer übrigbleibt. Dieses Konformer entspricht dem Konformer I des "freien" AsEt_3 [4]. Tatsächlich wird der

Übergang vom freien AsMe_3 , bei dem keine Rotationsisomerie vorkommen kann und das nur auf der einzigen Frequenz $\nu_s(\text{As} - \text{C})$ und $\nu_{\text{as}}(\text{As} - \text{C})$ festgestellt wird, zum Komplex $\text{GaMe}_3 \cdot \text{AsMe}_3$ begleitet von einer Zunahme der Frequenz $\nu_s(\text{As} - \text{C})$ um 17 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{As} - \text{C})$ um 26 cm^{-1} (Tab. 2). Da man annehmen kann, daß analog die Frequenzen $\nu(\text{As} - \text{C})$ auch bei den Komplexen mit der Base AsEt_3 zunehmen, kann man die polarisierte Raman-Linie 551 cm^{-1} , die in den Spektren all dieser Komplexe festzustellen ist, logischerweise mit der Frequenz 535 cm^{-1} des freien AsEt_3 verglichen, d.h. von $\nu_s(\text{As} - \text{C})$ des Konformers I.

Die für die Komplexe mit der Base AsEt_3 ermittelten Ergebnisse lassen einige Aussagen über die Struktur der Konformere I und II des freien AsEt_3 zu. In [4] wurde von uns eine theoretische Gruppenanalyse der Schwingungen $\nu(\text{M} - \text{C})$ aller möglichen Konformere in den Verbindungen MEt_3 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) durchgeführt und die Schlußfolgerung gezogen, daß das Konformer I im Komplex entweder TTT (Gerüstsymmetrie C_{3v}) oder GGG (Gerüstsymmetrie C_3) sein kann, da es bei ihm im Bereich $\nu(\text{M} - \text{C})$ eine einzige polarisierte und eine einzige depolarisierte Raman-Linie gibt. Andererseits besitzt das Konformer II des "freien" AsEt_3 , das im Kristall bleibt, ebenfalls eine Symmetrieachse dritter Ordnung, d.h. es ist ebenfalls entweder ein TTT- oder ein GGG-Konformer. Die Untersuchung der Stewart-Briegleb-Modelle zeigt, daß nach sterischen Vorstellungen bei der Komplexbildung für das Molekül AsEt_3 eher die TTT-Konformation anzunehmen ist, um das Herangehen des voluminösen Gallium-Atoms an das Arsen-Atom zu erleichtern, wohingegen im "freien" AsEt_3 die GGG-Konformation vollkommen realisierbar ist. Deshalb ist sehr wahrscheinlich, daß das im Komplex verbleibende Konformer I das TTT-Konformer ist. Dann hat das Konformer II des "freien" AsEt_3 offensichtlich GGG-Konformation.

Komplexe $\text{GaR}_3 \cdot \text{AsEt}_3$ ($\text{R} = \text{n-Pr}, \text{n-Bu}$).

Die IR- und Raman-Spektren dieser Komplexe sind sich im Bereich der Valenzschwingung von Element Kohlenstoff ähnlich und es lassen sich sowohl in den Raman- als auch in den IR-Spektren fünf

Linien feststellen (Tab. 1, Abb.: e). Daß drei polarisierte und zwei depolarisierte Linien in den Raman-Spektren vorhanden sind, hängt damit zusammen, daß GaR_3 ($\text{R} = \text{n-Pr}, \text{n-Bu}$) im Komplex wie im freien Zustand [2] aufgrund der behinderten Drehung um die Bindung C - C als Gemisch verschiedener Konformere vorkommt. Die Übertragung der festgestellten Linien auf die Schwingungen der verschiedenen Konformere macht keine Schwierigkeiten und wurde auf der Basis des Vergleichs mit den Spektren der freien GaR_3 durchgeführt. Die polarisierte niederfrequente Raman-Linie im Bereich 515 cm^{-1} beziehen wir auf die Schwingungen ν_G , die polarisierte hochfrequente Raman-Linie im Bereich 583 cm^{-1} auf die Schwingungen ν_T . Ausführlich wurde von uns der Bereich der Valenzschwingung Ga - C für alle möglichen Konformere in [2] untersucht und diskutiert. Die Frequenzen ν_{as} (Ga - C) der verschiedenen Konformere sind in den IR-Spektren deutlich zu erkennen. Die dritte polarisierte Raman-Linie 550 cm^{-1} wurde von uns - wie bei den oben untersuchten Komplexen $\text{GaR}_3 \cdot \text{AsEt}_3$ - auf die symmetrische Valenzschwingung der Bindung As - C von nur einem einzigen Konformer I bezogen, wobei die Frequenzverschiebung ν_{as} (As - C) bei der Komplexbildung um 17 cm^{-1} berücksichtigt wurde. Die entartete Valenzschwingung As - C des Konformers I hat die Frequenz $559 + 26 = 585 \text{ cm}^{-1}$ (Tab. 2). Durch diese starke Linie wird offensichtlich die breite Raman-Linie $\sim 583 \text{ cm}^{-1} - \nu_s$ (Ga - C) des Konformers T maskiert. In den flüssigen Komplexen $\text{GaR}_2 \cdot \text{AsEt}_3$ ($\text{R} = \text{n-Pr}, \text{n-Bu}$) wird somit im Akzeptorteil GaR_3 die Drehisomerie beibehalten, da der Donorteil (AsEt_3) offensichtlich nur als ein einziges TTT-Konformer übrigbleibt. Wie aus Tab. 4 ersichtlich, liegen die Frequenzen der Valenzschwingung Ga - C im Akzeptorteil um $5 - 22 \text{ cm}^{-1}$ niedriger, die Valenzschwingungsfrequenzen des Donor um $15 - 25 \text{ cm}^{-1}$ höher, wobei beide Schwingungsfrequenzen der Bindung As - C nicht von der Art des Radikals R der den Komplex mit AsEt_3 bildenden Lewis-Säure abhängen.

Über die Schwingungen der Donor-Akzeptorbindung. Besondere Sorgfalt beim Aufzeichnen der Spektren wurde auf den Langwellenbereich gelegt, wo neue Banden erwartet wurden, die durch das Auftreten der Donor-Akzeptorbindung (DA) Ga - As bedingt sind: $\nu(\text{As} - \text{Ga})$, A_1 ; $\delta(\text{AsGa})$, E; $\delta(\text{CGaAs})$, E und der Torsionsschwingung.

Mit dem Aufzeichnen der Spektren wurde bei 50 cm^{-1} begonnen. Bemerkenswert sei, daß sich bei allen oben aufgezählten Komplexen der Alkylderivate von Gallium mit Triäthylarsen die Raman-Spektren im Bereich der Deformationsschwingungen des Gerüsts kaum ändern. In den Raman-Spektren der Komplexe $\text{GaMe}_3 \cdot \text{AsEt}_3$, $\text{Me}_2\text{GaCl} \cdot \text{AsEt}_3$, $\text{Et}_2\text{GaCl} \cdot \text{AsEt}_3$ tritt nur eine einzige neue Linie $\sim 125 \text{ cm}^{-1}$ auf, die nicht eindeutig auf $\nu(\text{Ga} - \text{As})$ bezogen werden kann, da ihr Depolarisationsgrad ($\approx 0,7$) einen zu hohen Wert besitzt und analoge Linien in den Spektren der anderen Komplexe $\text{GaR}_3 \cdot \text{AsEt}_3$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{n-Pr}, \text{n-Bu}$) fehlen. Am ehesten kann diese Linie auf die Deformationsschwingung des Komplexgerüsts bezogen werden. In den Schwingungsspektren der Komplexe $\text{GaR}_3 \cdot \text{AsEt}_3$ und $\text{R}_2\text{GaX} \cdot \text{AsEt}_3$ läßt sich keine Schwingungsübergangsfrequenz feststellen, die man mit Sicherheit auf die Valenzschwingung DA der Bindung Ga - As beziehen könnte.

Bereich $600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$

In diesem Bereich liegen die Frequenzen der Valenz- und Deformationsschwingungen der Methyl- und Methylengruppen, die mit den Gallium- und Arsen-Atomen verbunden sind; sowie die Valenzschwingungen der Bindungen C - C. Bemerkenswert sei, daß die Veränderungen, die in den Komplexen für die Schwingungsfrequenzen der Alkyldikale, welche mit den Gallium- und Arsen-Atomen verbunden sind, bei allen von uns untersuchten Komplexen ähnlich sind. Die Frequenzen der Valenzschwingungen von CH in den Methyl- und Methylengruppen, die mit den Ga- und As-Atomen verbunden sind, liegen bei der Komplexbildung um 10 cm^{-1} höher, analog ändern sich die Frequenzen der Deformationsschwingungen der CH_3 - und CH_2 -Gruppen, die Frequenzen der Pendelschwingungen der CH_2 -Gruppen und die Frequenzen der C - C-Valenzschwingungen. Die Frequenzen der oberen Schwingungen der CH_2 -Gruppen, die mit dem Arsen-Atom verbunden sind, liegen um $8 - 14 \text{ cm}^{-1}$ höher, und die mit dem Gallium-Atom verbundenen um $6 - 20 \text{ cm}^{-1}$ niedriger.

K o m p l e x e $\text{GaR}_3 \cdot \text{SbEt}_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{n-Pr}, \text{n-Bu}$). Bei den Komplexen GaR_3 mit Triäthylantimon wurden nur die Raman-Spek-

tren aufgezeichnet. Aufgrund der äußerst großen Instabilität ließen sich die IR-Spektren der nichtoxidierten Proben nicht ermitteln. In Tab. 3 sind die experimentell ermittelten Frequenzen angegeben, die in den Raman-Spektren der untersuchten Komplexe festgestellt wurden, sowie ihre Zuordnung, die durch Vergleich mit den Spektren der freien GaR_3 [2] und SbEt_3 [4] zustande kam. Hinzuweisen ist auf die vollständige Analogie der Raman-Spektren der Komplexe $\text{GaR}_3 \cdot \text{SbEt}_3$ und $\text{GaR}_3 \cdot \text{AsEt}_3$ sowohl im Bereich der Gerüstschwingungen als auch im Schwingungsbereich der Alkylgruppen. In diesem Zusammenhang gilt alles, was oben über die Komplexe mit der Base AsEt_3 gesagt wurde, auch für die Komplexe GaR_3 mit Triäthylantimon, und eine detaillierte Diskussion ist deshalb nicht notwendig. Wir vergleichen nur die Frequenzen der Valenzschwingungen des Skeletts der freien Moleküle GaR_3 und SbEt_3 und der Komplexe $\text{GaR}_3 \cdot \text{SbEt}_3$ (Tab. 4). Im Vergleich mit den freien Molekülen treten bei der Komplexbildung folgende Veränderungen ein:

1. Die Frequenzen $\nu_s(\text{Ga} - \text{C})$ und $\nu_{as}(\text{Ga} - \text{C})$ liegen um $6 - 16 \text{ cm}^{-1}$ niedriger und hängen von der Art des Radikals R der GaR_3 -Säure ab.
2. Die Frequenz $\nu_s(\text{Sb} - \text{C})$ liegt um 15 cm^{-1} höher und hängt nicht von der Art des Radikals R von GaR_3 ab. Die Frequenz $\nu_{as}(\text{Sb} - \text{C})$ im Raman-Spektrum wurde nicht festgestellt, eine analoge Erscheinung tritt jedoch in den Molekülen SbMe_3 und GaMe_3 auf.
3. SbEt_3 , das im freien Zustand als Gemisch der beiden Konformere I und II vorkommt, bleibt in den Komplexen als ein einziges Konformer I übrig. Die polarisierte Raman-Linie $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ wurde auf die Valenzschwingung $\nu_s(\text{Sb} - \text{C})$ des Konformers I übertragen, wobei von der Tatsache ausgegangen wurde, daß bei der Bildung des Komplexes $\text{GaMe}_3 \cdot \text{SbMe}_3$ die Frequenz $\nu_s(\text{Sb} - \text{C})$ um 12 cm^{-1} höher liegt, verglichen mit dem freien Molekül SbMe_3 . Ebenso wie für das Molekül SbEt_3 können auch keine definitiven Aussagen über die Struktur des Konformers I in den Komplexen $\text{GaR}_3 \cdot \text{SbEt}_3$ gemacht werden.

4. $\text{Ga}(\text{n-Pr})_3$ und $\text{Ga}(\text{n-Bu})_3$, die im freien Zustand ein Gemisch verschiedener Konformere darstellen, behalten in den Komplexen mit SbEt_3 die Drehisomerie bei.
5. In den Raman-Spektren der Komplexe $\text{GaR}_3 \cdot \text{SbEt}_3$ gibt es keine Schwingungsübergangsfrequenz, die mit Sicherheit auf die charakteristische Schwingung DA der Bindung Ga - Sb bezogen werden könnte.
6. Die Veränderungen, welche bei der Komplexbildung für die Schwingungsfrequenzen der mit den Ga- und Sb-Atomen verbundenen Alkylradikale beobachtet werden, sind analog zu den in den Spektren der entsprechenden Komplexe $\text{GaR}_3 \cdot \text{AsEt}_3$ vorkommenden Veränderungen.

L i t e r a t u r

1. А. П. Курбакова, Л. М. Голубинская, Л. А. Лейтес, В. Т. Алексанян, В. И. Брегадзе. Ж. структ. химии, 14, 941 (1973).
Kurbakova, A.P., Golubinskaja, L.M., Lejtes, L.A., Aleksanjan, V.T., Bregadze, V.I.: Issledovanie strojenija geksametildialjuminija metodom kolebatel'noj spektroskopii.
In: Žurnal strukturnoj chimii. Moskva, 14 (1973), Nr 5, S. 941 bis 943.
Engl.: Investigation of the structure of hexamethyldialuminum by vibrational spectroscopy.
In: Journal of structural chemistry. New York, 14 (1973), Nr 5, S. 886 - 888.
2. А. П. Курбакова, Л. А. Лейтес, В. Т. Алексанян, Л. М. Голубинская, Е. Н. Зорина, В. И. Брегадзе. Ж. структ. химии, 15, 1083 (1974).
Kurbakova, A.P., Lejtes, L.A., Aleksanjan, V.T., Golubinskaja, L.M., Zorina, E.N., Bregadze, V.I.: Kolebatel'nye spektry i stroenie alkil'nych proizvodnych gallija.
In: Žurnal strukturnoj chimii. Moskva, 15 (1974), Nr 6, S. 1083 bis 1092.
Engl.: Vibrational spectra and structure of alkyl gallium derivatives.
In: Journal of structural chemistry. New York, 15 (1974), Nr 6, S. 961 - 969.

3. А. П. Курбакова, Л. А. Лейтес, В. Т. Алексанян, Л. М. Голубинская, Е. Н. Зорина, В. И. Брегадзе. Тезисы VII Всесоюзного семинара по применению колебательных спектров к исследованию координационных и неорганических соединений, 1975, с. 36.
Kurbakova, A.P., Lejtes, L.A., Aleksanjan, V.T., Golubinskaja, L.M., Zorina, E.N., Bregadze, V.I. -
In: Tezisy. VII Vsesojuznyj seminar po primenenij kolebatel'nych spektrov k issledovaniju koordinacionnyh i neorganičeskich soedinenij. 1975, s. 36.
[nicht zu ermitteln]
4. А. П. Курбакова, Л. А. Лейтес, С. С. Букалов, В. Т. Алексанян, Е. Н. Зорина. Ж. структ. химии, 19, 86 (1978).
Kurbakova, A.P., Lejtes, L.A., Bukalov, S.S., Aleksanjan, V.T., Zorina, E.N.: Issledovanie povorotnoj izomerii étil'nych proizvodnyh myš'jaka i sur'my metodom kolebatel'noj spektroskopii.
In: Žurnal strukturnoj chimii. Moskva, 19 (1978), Nr 1, s. 86 bis 90.
Engl.: Study of the rotational isomerism of ethyl derivatives of arsenic and antimony by vibrational spectroscopy.
In: Journal of structural chemistry. New York, 19 (1978), Nr 1, s. 70 - 74.
5. Г. А. Разуваева, Б. Г. Грибов, Г. А. Домрачев, Б. А. Саламатин. Металлоорганические соединения в электронике. «Наука», М., 1972.
Razuvaeva, G.A., Gribov, B.G., Domračev, G.A., Salamatin, B.A. Metalloorganičeskije soedinenija v élektronike.
Moskva: verlag "Nauka", 1972.
<Metallorganische Verbindungen in der Elektronik; russ.>
6. Б. Г. Грибов, Б. И. Козыркин, Е. Н. Зорина. Докл. АН СССР, 204, 350, (1972).
Gribov, B.G., Kozyrkin, B.I., Zorina, E.N.: Koordinacionnye soedinenija alkil'nych proizvodnyh gallija s alkil'nymi soedinenijami élementov VA grupy.
In: Doklady. Akademija nauk SSSR. Moskva, 204 (1972), Nr 2, s. 350 - 351.
Engl.: Coordination compounds of alkyl derivatives of gallium with alkyl compounds of elements of group VA.
In: Doklady chemistry. Proceedings of the Academy of sciences of the USSR. Chemistry section. New York, 204 (1972), s. 414 - 415.
7. В. Г. Цветков, Н. В. Новоселова, Б. Г. Грибов. Труды по химии и химической технологии (Горький), 2, 65 (1972).
Cvetkov, V.G., Novoselova, N.V., Gribov, B.G.: Éntal'pija smešeniya nekotoryh alkil'nych soedinenij gallija s étil'nymi soedinenijami azota, myš'jaka, sur'my i kislороda.
In: Trudy po chimii i chimičeskoj tehnologii. Gor'kij, 2 (1972), s. 65 - 67.
8. Durig, J.R., Hudgens, B.A., Odom, J.D.: Microwave, Infrared, Raman, and Nuclear magnetic resonance spectra and structure of trimethylsine-borane.
In: Inorganic chemistry. Easton, Pa., 13 (1974), Nr 10, s. 2306 bis 2312.

9. Odom, J.D., Barnes, J.A., Hudgens, B.A., Durig, J.R.: Spectra and structure of boron-nitrogen compounds. II. Infrared and Raman spectra of trimethylamine-borane.
In: Journal of physical chemistry. Washington, D.C., 78 (1974), Nr 15, S. 1503 - 1509.
10. Odom, J.D., Hudgens, B.A., Durig, J.R.: Spectra and structure of phosphorus-boron compounds. III. Vibrational studies of trimethylphosphine-borane and trimethylphosphine-borane-d₃.
In: Journal of physical chemistry. Washington, D.C., 77 (1973), Nr 16, S. 1972 - 1977.
11. Durig, J.R., Riethmiller, S., Kalasinsky, V.F., Odom, J.D.: Spectra and structure of phosphorus-boron compounds. VI. Vibrational spectra and structure of some phosphine-trihaloboranes.
In: Inorganic chemistry. Easton, Pa., 13 (1974), Nr 11, S. 2729 bis 2735.
12. Odom, J.D., Riethmiller, S., Witt, J.D., Durig, J.R.: Spectra and structure of phosphorus-boron compounds. II. A vibrational and nuclear magnetic resonance spectral investigation of phosphine-trichlorborane.
In: Inorganic chemistry. Easton, Pa., 12 (1973), Nr 5, S. 1123 bis 1127.
13. Laswick, P.H., Taylor, R.C.: Spectroscopic studies of Lewis acid-base complexes. IV. An infrared study of oriented single crystals and normal coordinate analyses of trimethylamine-boron halide adducts.
In: Journal of molecular structure. Amsterdam, 34 (1976), S. 197 bis 218.
14. Taylor, R.C., Rudolph, R.W., Wyma, R.J., Dunning, V.D.: Spectroscopic studies of Lewis acid-base complexes.

Institut für metallorganische
Verbindungen der Akademie der
Wissenschaften der UdSSR

Redaktionseingang
31. Mai 1978

Stuttgart, den 28. Februar 1984

Übersetzt von

Ottmar Pertschi
(Ottmar Pertschi)
Dipl.-Übersetzer

