

Алкоголяты галлия - предшественники материалов на основе Ga₂O₃

Суслова Е.В., Митяев А.С.

аспирант, аспирант

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: suslova_genya@mail.ru

Интерес к органическим производным галлия связан с их использованием в качестве предшественников ряда окисных композиций – газовых сенсоров, люминофоров, твердых электролитов, а также каталитических систем на базе цеолитов. В качестве наиболее удобных исходных соединений в «золь-гель технологии» материалов в настоящее время рассматриваются алкоголяты металлов. Применение алкоголятов галлия в настоящее время ограничено в связи с их малой доступностью – описанные методы синтеза не приводят к высоким выходам Ga(OR)₃, а часто оказываются невозпроизводимыми.

В настоящей работе изучались следующие методы синтеза Ga(OR)₃:

1) анодное окисление мелаллического Ga в среде спиртов (R= Me, Et, Buⁿ, C₂H₄OMe); 2) обменные реакции GaCl₃ +NaOR (R=Et, Prⁱ); 3) реакции переэтерификации Ga(OPrⁱ)₃ + ROH (R=Me, Et). В качестве оптимальных «предшественников» предложены Ga(OPrⁱ)₃ и Ga(OC₂H₄OMe)₃, полученные соответственно методами 2 и 1.

В результате рентгенографического исследования порошка Ga(OEt)₃ установлено существование полимерной цепочечной структуры Ga(μ-OR)_{4/2}(OR). Среди побочных продуктов реакции GaCl₃ с NaOEt в растворе EtOH были впервые выделены многоядерные оксоалкоксохлориды - Ga₅(μ₅-O)(μ-OEt)₈Cl₅ (1) и [Ga₁₂(μ₄-O)₂(μ₃-O)₅(μ-OEt)₁₀Cl₁₂Py₄]Py (2). Монокристаллы 1 – выращены из раствора в толуоле + MeCN, 2 - из толуола + Py.

Молекула 1 представляет собой сплюснутую тетрагональную пирамиду с μ₅-O в центре экваториальной плоскости, образованной 4 тригонально-бипирамидальными атомами Ga, аксиальный атом Ga имеет октаэдрическую координацию. Вдоль 8 ребер пирамиды расположены μ-OEt –группы, все атомы Cl – концевые. Молекула 2 состоит из двух фрагментов [Ga₅(μ₄-O)(μ₃-O)₂(μ-OEt)₅Cl₅Py], связанных циклической группой [Ga₄(μ₃-O)₅Cl₂Py₂] с (μ₃-O) – в центре. В ее состав входят 3 тетраэдрических атома Ga, 7 тригонально-бипирамидальных и 2 октаэдрических. В масс-спектре 1 присутствуют пента- и тетраядерные фрагменты, в спектре 2 - гептаядерные. ионы и фрагменты молекулы 1.