

⑩ 336-340

第3期
1999年5月无机化学学报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 15, No. 3
May, 1999

N-(2-吡啶基)-伯胺·二甲基合镓(Ⅲ)的制备及表征

郑 昊 沈应中 顾宏伟 潘 毅*

(南京大学化学化工学院, 南京 210093)

顾伟瑾 ✓

(南京师范大学化学系, 南京 210097)

通过 2-甲酰基吡啶与胺缩合制得 Schiff 碱, 经 NaBH_4 还原得到四个 N-(2-吡啶甲基)芳胺(芳基 = 苯基, 邻甲氧基苯基, 对甲苯基及 2-吡啶基), 得到的芳胺及 N-(2-吡啶乙基)甲胺与三甲基镓反应生成相应的 N-(2-吡啶基)伯胺·二甲基合镓(Ⅲ)配合物。用元素分析、红外光谱、质子核磁共振、质谱等手段对配合物进行了结构鉴定和表征。

半导体薄膜

关键词: 三甲基镓 配合物 合成 氯化镓 单一源
分类号: O614.37

GaN 半导体薄膜材料由于具有从可见到紫外波段连续可调的直接带隙和优越的抗辐射及耐高温的特性, 所以是制备蓝光及紫外波段发光器件及高速、大功率光电器件的理想材料。GaN 半导体薄膜材料的研究是当前光电材料领域研究的热点之一。GaN 半导体薄膜材料的 MOCVD 外延生长, 目前主要采用的是将三甲基镓或三乙基镓在高温下 ($>900^\circ\text{C}$) 与氨气进行反应。用高温生长的方法, 晶体在冷却过程中容易产生内应力, 使材料产生缺陷。GaN 材料的高温生长, 主要与氨的分解有关, 研究表明即使在 1000°C 左右的高温下进行生长, 晶体中氮的含量也往往偏低。为了解决这一问题, 人们期望用单一源即分子内既含镓又含氮的化合物^[1]来替代镓、氮双源。初步研究表明^[2,3], 用单一源不仅可以使生长温度降低到 600°C 左右, 得到的材料中 Ga/N 比也比较适宜。已知的烷基镓与胺的加合物和烷基镓的氨基化物很多^[4], 但是, 烷基镓与胺的加合物不能用作单一源, 因为在加热过程中, 配位的 Ga-N 键将首先发生解离, 而已知的各种烷基镓的胺基化物基本上都以二聚或多聚体形式存在^[2,3,5,6], 化合物的蒸气压极低, 很难真正用于 MOCVD 生长。为了探索有一定蒸气压的单体烷基镓氨基化物, 我们通过 N-烷基-N-2-吡啶甲基或乙基胺与三甲基镓的反应, 制备得到了一系列的烷基镓的氨基化物。并对得到的化合物用元素分析、红外光谱、核磁共振及质谱等多种手段进行了结构鉴定和表征工作。

1 实验部分

1.1 溶剂及使用的主要仪器

制备过程中使用的苯、环己烷和石油醚等溶剂均经二苯甲酮钠回流处理。市售的 2-甲酰

收稿日期: 1998 04 05 收修改稿日期: 1998 05 25

通讯联系人。

第一作者: 郑 昊, 男, 24 岁, 硕士研究生, 研究方向: 金属有机化学。

基吡啶经乙醇重结晶处理,三甲基镓由南京大学(国家 863 高技术新材料 Mo 源研究开发中心)提供,N-甲基-2-吡啶乙胺参照文献[7]的方法合成。配合物的合成均在水无氧惰性气体手套箱中进行。质子核磁共振光谱使用 JEOLPMX-60SI 核磁共振仪和 BRUCKERAM-500 型核磁共振仪测定,TMS 为内标,溶剂为氘代氯仿或氘代苯。元素含量由 PERKIN ELMER240C 型元素分析仪测定。质谱分析使用 VG-ZAB-HS 型反置双聚高分辨有机质谱仪,电离方式为 EI 或 FAB。红外光谱由 NICOLET FTIR170SX 记录 KBr 压片。

1.2 N-(2-吡啶甲基)-2-甲氧基苯胺(2)的制备及 N-(2-吡啶甲基)芳胺的制备通法

搅拌下,向苯胺的乙醇溶液(苯胺 1.85 g, 15 mmol; 无水乙醇 20 mL)中,缓慢滴入 2-甲酰基吡啶的乙醇溶液(2-甲酰基吡啶 1.6 g, 15 mmol; 无水乙醇 15 mL),然后加入 10 mL 环己烷,加热回流 1.5 h。旋转蒸发溶液至干,将残存物溶于 20 mL 甲醇中,冰浴下分批加入 NaBH_4 (0.75 g, 20 mmol),继续搅拌 30 分钟,逐渐升温至室温,继续反应 1 h。蒸去溶液,向残余物中加入 50 mL 乙醚和 50 mL 水,振摇,分出醚层,再用乙醚萃取水层(3×30 mL)。合并醚溶液,加入无水硫酸镁干燥过夜。蒸去乙醚,用硅胶(GF254, 38 μm)柱进行层析,淋洗液为乙酸乙酯:石油醚(1:2),得到 2.61 g(12 mmol)N-(2-吡啶甲基)-2-甲氧基苯胺(2)纯品,产率 80%。

N-(2-吡啶甲基)苯胺(1)、N-(2-吡啶甲基)-4-甲基苯胺(3)、N-(2-吡啶甲基)-邻胺基吡啶(4)均按此法合成。

1.3 N-(2-吡啶甲基)-苯胺·二甲基合镓(6)的合成;配合物的合成通法

将 N-(2-吡啶甲基)苯胺(1, 0.37 g, 2 mmol)溶于 10 mL 无水苯中,搅拌下滴加三甲基镓的无水苯溶液(三甲基镓 0.25 g, 2.2 mmol; 苯 5 mL),溶液中有气泡放出,反应 2 h 后,基本停止放出气泡,加热回流 5 min,减压下抽去溶剂,残余的黄色固体用无水苯:无水环己烷(体积比 1:2)重结晶,得到 N-(2-吡啶甲基)苯胺·二甲基合镓(6)无色晶体,0.45 g,产率 78%。

配合物 7-10 均按相似方法合成。

2 结果与讨论

2.1 配体化合物的制备

本文报道使用的 N-(2-吡啶甲基)芳胺虽然都是已知物,但文献^[8-10]的合成方法从反应步骤上来讲不够简便,产率也不很理想。因此,我们参照了文献^[11]上类似化合物的制备方法,采用 2-甲酰基吡啶作为起始原料,与有关的胺进行缩合,制得 Schiff 碱,然后用 NaBH_4 还原,得到四个 N-(2-吡啶甲基)芳胺(Scheme 1),反应产率较高。另外,从 2-乙烯基吡啶与甲胺的反应制备得到了 N-(2-吡啶乙基)甲胺(5)^[7]。得到的胺与文献报道的性状一致。其红外和核磁数据见表 1。所有化合物在红外的 3400 cm^{-1} 左右处都有明显的 N-H 伸缩振动吸收峰。

Scheme 1

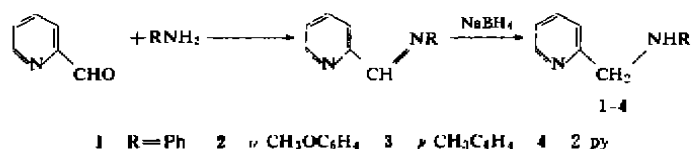


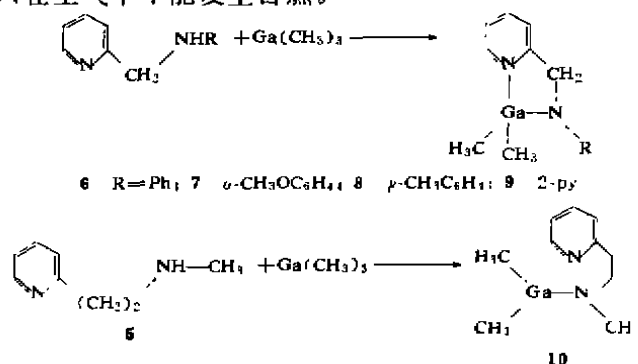
表1 配体化合物的红外和核磁数据
Table 1 IR and ^1H NMR Data for the Ligands

ligands	IR data/ cm^{-1}	^1H NMR data (δ /ppm, CDCl_3)
1	3411 3050 3020 2922 1603 1570 1507 1427 1324 750 693 514	4.36(s, 2H); 4.92(s, 1H); 6.55~6.67(m, 3H); 7.00~7.43(m, 5H); 8.47(d, 1H, $J=4.2$)
2	3402 3063 3007 1602 1569 1514 1343 738	3.73(s, 3H); 4.41(s, 2H); 5.21(s, 1H); 6.47~7.46(m, 7H); 8.58(d, 1H, $J=4.2$)
3	3387 3012 2917 2862 1617 1591 1569 1521 1434 1321 808 756 512	2.16(s, 3H); 4.32(s, 2H); 4.94(s, 1H); 6.47~7.43(m, 7H); 8.46(d, 1H, $J=4.2$)
4	3339 3055 2927 1602 1571 1521 1436 1330 1304 1149 772	4.38(s, 2H); 5.92(s, 1H); 6.34~7.45(m, 6H); 8.06(d, 1H, $J=4.8$); 8.43(d, 1H, $J=4.2$)
5	3440 3296 3063 3008 2931 1590 1568 1474 1381 752	2.45(s, 3H); 2.99(s, 4H); 7.07~7.18(m, 2H); 7.56(m, 1H); 8.30(d, 1H, $J=4.2$)

2.2 配合物的合成及表征

合成反应在无氧无水惰性气氛操作箱中进行,无水苯作为溶剂。由于配体化合物 1-4 中 N 上的氢为芳胺质子,具有一定的酸性,所以与三甲基镓的反应比较剧烈,反应时发出大量的气体(甲烷)并放热,因此要控制滴加三甲基镓的速度,以使反应顺利进行,化合物 5 与三甲基镓的反应相对来说比较平稳。所有反应在 2 小时内基本完成(Scheme 2)。由于反应时,三甲基镓过量,而其沸点很低,所以反应的后处理相对比较简单。得到的化合物,在苯和环己烷的混合溶剂中很易析出晶体。产物对氧气和水汽虽然仍然比较敏感,在空气中易发生分解,但较之三甲基镓来讲要稳定得多,在空气中不能发生自燃。

Scheme 2



得到的配合物均经元素分析、红外光谱、质子核磁共振和质谱进行了表征。配合物的元素分析数据见表 2,所有化合物的 C、H、N 的实测值,除配合物 7 的碳的含量稍大外,都与理论值相符。配合物的红外、核磁及质谱数据见表 3。

表2 配合物的元素分析结果

Table 2 Elemental Analysis Data

compounds	C(found/calc.)	H(found/calc.)	N(found/calc.)
6	59.23/59.41	6.31/6.05	9.90/9.96
7	56.96/57.55	6.30/6.12	9.02/8.95
8	60.32/60.65	6.53/6.45	9.32/9.43
9	54.78/54.97	5.51/5.68	14.62/14.80
10	50.96/51.11	7.03/7.29	11.80/11.92

从 IR 光谱可见, 3400 cm^{-1} 附近的 N-H 振动峰已经消失, 证明 N 上的活性氢已经与 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 反应, 生成了 Ga-N 键。产物中由于 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 基团的存在, 2900 cm^{-1} 左右的峰的相对强度增强。配位后, 芳环面外振动频率发生较大变化, 尤其是 1600 cm^{-1} 左右的峰均向高频方向发生程度不同的移动, 这说明吡啶环上的氮原子参与了配位。从 ^1H NMR 数据中可见, 配合物 6-10 中与金属镓相连的甲基质子峰均出现在高场, 且比三甲基镓中甲基质子的化学位移 (-0.10)^[12] 出现在更高场, 这说明吡啶参与了配位, 吡啶对镓中心提供电子, 使镓周围的电荷密度提高, 因而, 对周围的质子起到了屏蔽作用。同时 N-H 峰消失, 也进一步证明了与氮相连的氢已与三甲基镓作用。在配合物 7 中, 苯环邻位的甲氧基处在比较合适的位置, 若与镓成键将生成比较稳定的五元环, 从核磁上可以看出, 与镓相连的甲基质子的化学位移向高场移动很多, 同时配合物中苯环邻位的甲氧基的质子与配体相比向低场也有较大移动, 这与结构的推测相一致, 说明苯环邻位的甲氧基参与了对镓的配位, 形成了五配位的镓的结构, 当然, 这一推测有待于晶体结构分析证实。配合物 9 中虽然有具有配位能力的 *N*-(2-吡啶基) 存在, 但如果吡啶基上的氮参与配位, 将形成不稳定的四元环结构, 从波谱数据也不能肯定有这种配位形式的存在, 在类似的镓的配合物 *N*-吡啶基水杨亚胺·二甲基合镓的晶体结构^[13] 中, *N*-(2-吡啶基) 确未参与配位, 因此, 基本可以认为在配合物 9 中 *N*-(2-吡啶基) 上的氮没有参与对镓原子的配位。在配合物的质谱中, 配合物 7、8 和 10 均出现了一定强度的分子离子峰, 由于 Ga-C 键相对较弱, 一般很难观察到这类化合物的分子离子峰, 分子离子峰的出现也证实了得到的配合物以单体形式存在。这与文献^[14] 上类似的五元环结构的有机镓氮化合物以单体形式存在的报道相一致。配合物的质谱都出现了较强的配体离子峰, 这说明在失去电子后, 化合物可以发生解配作用。有关配合物的性质研究工作正在进行中。

表 3 配合物的红外、核磁及质谱数据

Table 3 IR, ^1H NMR and MS Data for the Complexes

compounds	IR data/ cm^{-1}	^1H NMR data/ $(\delta/\text{ppm}, \text{CDCl}_3)$	MS data
6	3054 2960 2923 1620 1591 1562 1492 1384 709 536	-0.20(s, 6H); 4.80(s, 2H); 6.67~ 6.80(m, 2H); 7.20~8.10(m, 6H); 8.50(d, 1H, $J=5.0$)	184.01(89.06) 106.1(100.00) 78.1(12.91)
7	3054 2925 2900 2864 1619 1591 1491 1436 1384 710 534	-0.37(s, 6H); 4.27(v, 3H); 5.03(s, 2H); 6.83~8.34(m, 5H); 8.80(d, 1H, $J=5.0$)	313.0(2.16, M^+) 214.1(100.00) 136.1(57.33) 78.0(49.34)
8	3017 2957 1617 1596 1571 1522 1320 809 757 738 580 530	-0.27(s, 6H); 2.53(s, 3H); 4.90(s, 2H); 6.90~7.03(m, 2H); 7.37~8.43 (m, 5H); 8.33(d, 1H, $J=5.0$)	297.1(4.30, M^+) 281.2(100.00) 198.2(33.20) 120.1(41.27)
9	3095 2958 1603 1571 1527 1512 1435 773 759 587 532	-0.23(s, 6H); 4.73(s, 2H); 6.17~ 6.44(m, 2H); 7.20~8.10(m, 5H); 8.33 (d, 1H, $J=5.0$)	185.0(57.70) 107.1(100.00) 78.0(31.28)
10	2937 1595 1571 1534 1479 1460 1436 1186 769 726 543	-0.20(s, 6H); 2.03(s, 3H); 3.60(m, 4H); 6.34~7.03(m, 3H); 8.10(d, 1H, $J=5.0$)	235.0(2.17, M^+) 136.1(3.84) 93.0(100.00) 68.9(60.32)

参 考 文 献

- [1] Cowley A. H., Jones R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, **28**, 1208.
- [2] Neumayer D. A., Cowley A. H., Decken A., Jones R. A., Lakhota V., Ekerd J. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **117**, 5893.
- [3] Ho K-L., Jensen K. F., Hwang J-W., Gladfelter W. L., Evans J. F. *J. Crystal Growth*, **1991**, **107**, 376.
- [4] Tuck D. G., Wilkinson G., Abel E. A., Stone F. G. A. (Eds) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 11, Pergamon Press, Oxford, **1983**.
- [5] Barry S. T., Richeson D. S. *J. Organomet. Chem.*, **1990**, **510**, 103~108.
- [6] Nutt W. R., Murray K. J., Gulick J. M., Odom J. D., Ding Y., Lebioda L. *Organometallics*, **1990**, **15**, 1728.
- [7] Peich H. E. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, **77**, 5434.
- [8] Miyano S. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **1985**, **13**, 1135.
- [9] Miyano S., Uno A., Abe N. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **1987**, **15**, 515.
- [10] *U. S.* 2797224 June 25, **1997**.
- [11] Horlein U. *Ber.* **1954**, **87**, 1135.
- [12] Storr A. et al *Can. J. Chem.*, **1970**, **48**, 3667.
- [13] ZHENG Hao(郑昊) *Master Degree Thesis of Nanjing University*(南京大学硕士毕业论文), **1998**.
- [14] Gerstner F., Hausen H. D., Weidlein J. *J. Organomet. Chem.*, **1980**, **197**, 135.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF N-(2-PYRIDYLMETHYL)-N-ARYLAMIDO(DEMETHYL)GALLIUM COMPLEXES

ZHENG Hao, SHENG Ying-Zhong GU Hong-Wei PAN Yi*

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

GU Wei-Jing

(Department of Chemistry, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

Five intramolecular pyridyl coordinated amidogallium complexes, (2-pyridyl)CH₂NRGa(CH₃)₂ (R=C₆H₄-, *p*-CH₃C₆H₄-, *o*-CH₃OC₆H₄-, 2-pyridyl-) and (2-pyridyl)CH₂CH₂N(CH₃)Ga(CH₃)₂, have been synthesized and characterized by IR, ¹H NMR, MS and elemental analysis. Molecular ion peaks of the complexes are visible in their MS spectra.

Keywords: dimethylgallium complex syntheses gallium nitride
single source precursors