

12347350

二(μ -2-(2-吡啶基)乙氧基)·四乙基合二铟(III) 的合成及晶体结构

0627.32
0614.372

胡潜喆 杨敏 吴雪松 潘毅 刘永江 孙祥祯

(国家 863 新材料 MO 源研究开发中心, 南京大学化学化工学院, 南京 210093)

本文报道通过 1-(2-吡啶基)-2-丙醇与三乙基铟作用制备得到了一个新的配合物二(μ -2-(2-吡啶基)乙氧基)·四乙基合二铟(III)($C_{12}H_{20}NOIn$)₂。测定了化合物的晶体结构。化合物具有中心对称结构, 属单斜晶系, 空间群 $P2_1/n$, 晶胞参数为: $a=10.609(2) \text{ \AA}$, $b=10.680(3) \text{ \AA}$, $c=12.012(8) \text{ \AA}$, $\beta=95.57(5)^\circ$, $V=1354.5(10) \text{ \AA}^3$, $Z=2$, $F(000)=624$, $D_c=1.516 \text{ g/cm}^3$, $\mu=1.722 \text{ mm}^{-1}$; 铟以五配位形式存在, 两个 In-O 的键长分别为 2.129 \AA 和 2.249 \AA , $\angle InOIn=106.66^\circ$, $\angle OInO=73.34^\circ$ 。

吡啶基乙氧基

关键词: 1-(2-吡啶基)-2-丙醇 三乙基铟 铟配合物 晶体结构
分类号: O614.37

~~四乙基合二铟~~ 四乙基合二铟

近年来, Al、Ga、In 的金属有机化合物因其潜在的广泛用途而重新受到人们的重视, Al、Ga、In 的金属有机化合物是 III/V 族半导体材料金属有机化合物化学沉积(MOCVD)的支撑前体物^[1,2]; 也可作为陶瓷材料的前体物^[3]和烯烃聚合的高效辅助催化剂^[4,5], 在选择性有机合成反应中也有很广泛的应用^[6]。含有 O-M 或 N-M(M=Al、Ga、In)键的金属有机化合物不仅在结构上与 MAO 具有一定的类似性, 有可能作为高效的烯烃聚合辅助催化剂, 在有机电致发光材料制备方面也具有潜在的应用价值。目前, 对 Al、Ga 的金属化合物研究比较多, In 的化合物研究比较少。In 的化合物无论从结构还是从性能上讲, 都应该具有一定的特殊性。因此, 我们通过 1-(2-吡啶基)-2-丙醇与三乙基铟反应, 制备了相应的 In 配合物, 并对得到的晶体进行了结构测定。

1 实验部分

1.1 1-(2-吡啶基)-2-丙醇的合成^[7]

在 500 mL 三颈瓶中加入无水乙醚 160 mL, 搅拌下加入锂屑 2.76 g(0.4 mol), 在氮气氛下缓慢滴入含 31.6 g(0.2 mol)无水溴苯的 40 mL 无水乙醚溶液, 保持微沸至加料完毕, 再搅拌 8 小时, 至锂屑基本消失。缓慢滴入 α -甲基吡啶 18.62 g(0.2 mol)与 50 mL 无水乙醚配成的溶液, 搅拌 2 小时。将加热分解三聚乙醛生成的乙醛导入反应瓶至溶液由红变黄。在冰浴下加入

收稿日期: 1998-04-09。 收修改稿日期: 1998-05-13。

· 通讯联系人。

· 现在南京大学化学化工学院。

第一作者: 胡潜喆, 男, 27 岁, 硕士研究生, 研究方向: 金属有机化学。

50 mL 浓盐酸与 50 g 冰的混合物,调节 pH 值到 1,分去乙醚层,水层用乙醚洗涤 3 次。弃去乙醚层。水层用氢氧化钠溶液调节 pH 值到 9,用二氯甲烷萃取(5×30 mL),合并有机层,加入无水碳酸钠干燥,蒸去二氯甲烷,减压蒸馏,收集 120~122 C/5 mmHg 馏份,得淡黄色透明液体 10.5 g,产率 39.1%。

1.2 二乙基-(2-吡啶基)-2-丙醇合铟合成

反应在无氧无水操作箱中进行。在 50 mL 反应瓶中加入 0.6587 g 1-(2-吡啶基)-2-丙醇(0.005 mol),10 mL 无水环己烷,2 mL 无水苯,溶解后滴入溶有 0.6 mL 三乙基铟的 10 mL 苯-环己烷溶液(4:1),反应时有大量气泡产生,搅拌 1 小时后抽干溶剂,然后加入 1 mL 无水苯和 9 mL 无水环己烷,加热溶解,过滤,滤液在氯气氛中缓慢挥发,静置过液,在反应瓶中有晶体析出。

1.3 结构测定

在氯气氛中挑出大小为 0.52 mm×0.41 mm×0.38 mm 的晶体,用少量无水环己烷洗涤后装入石英毛细管,密封。在 Siemens P4 四圆衍射仪上,用石墨单色化的 MoK α ($\lambda=0.71073$ Å)射线,在 293K 下,以 $2\theta-\omega$ 扫描方式,在 $2.45^\circ<\theta<25^\circ$ 范围内共收集 2372 个独立衍射点,其中可观测点为 2084 个[$I>2\sigma(I)$]。强度数据经 LP 校正和 psi-scan 经验吸收校正^[8]。结构用直接法解出,并用全矩阵最小二乘法进行修正,非氢原子全部各向异性修正(其中 C(11)和 C(11')处于无序位置,占有率为 0.50),氢原子用理论加氢,并固定其温度因子为其所连接原子温度因子的 1.2 倍(甲基为 1.5 倍)。最终偏差因子 $R=0.0349$, $R_w=0.0440$, $W^{-1}=\sigma^2(F_o^2)+(0.0403p)^2+1.4461p$, $p=(F_o^2+2Fc^2)/3S=1.195$, $(\Delta/\sigma)_{max}=0.000$,最终差值电子密度图的最高峰为 $0.941e\cdot\text{\AA}^{-3}$,最低峰为 $-0.724e\cdot\text{\AA}^{-3}$ 。全部计算工作在 586 微机上用 SHEXTL 程序完成^[9]。

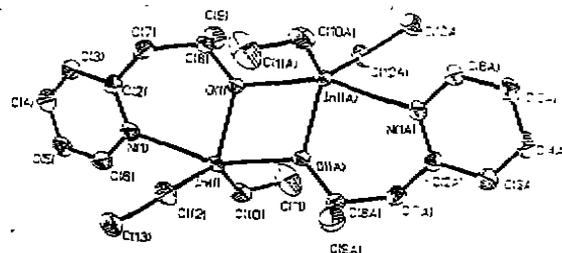


图 1 二(μ-2-(2-吡啶基)乙氧基)·四乙基合铟(Ⅲ)的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of tetraethyl-bis(μ-2-(2-pyridyl)ethoxy)-O-diindium

表 1 原子坐标和等效温度因子

Table 1 Nonhydrogen Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Factors ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	(eq)
In(1)	780(1)	5956(1)	9095(1)	53(1)
N(1)	-94(4)	6134(4)	7072(4)	72(1)
O(1)	-843(3)	4791(3)	9150(2)	57(1)
C(2)	-915(5)	5327(6)	6557(4)	67(1)
C(3)	-1453(6)	5565(7)	5483(5)	84(2)
C(4)	-1118(6)	6598(7)	4921(5)	91(2)
C(5)	-259(6)	7415(7)	5433(5)	92(2)
C(6)	237(6)	7145(6)	6505(5)	84(2)
C(7)	-1221(7)	4164(5)	7200(5)	80(2)
C(8)	-1773(5)	4431(5)	8294(4)	69(1)
C(9)	-2848(6)	5372(9)	8152(6)	105(2)
C(10)	276(7)	7890(5)	9385(6)	88(2)
C(11)	290(39)	8218(23)	10399(22)	112(10)
C(11')	-724(46)	8042(32)	10013(52)	189(10)
C(12)	2454(5)	4995(6)	8613(5)	87(2)
C(13)	3135(6)	5534(8)	7717(6)	101(2)

表 2 配合物的部分键长和键角数据
Table 2 Selected Bond Distances(Å) and Angles(°) of the Complex

bond	dist	bond	dist
In(1)-O(1)	2.131(3)	In(1)-C(10)	2.170(6)
In(1)-C(12)	2.177(5)	In(1)-O(1)#1	2.248(3)
In(1)-N(1)	2.523(5)	O(1)-C(8)	1.408(6)
O(1)-In(1)#1	2.248(3)	C(10)-C(11)	1.371(3)
C(10)-C(11)	1.451(2)	C(12)-C(13)	1.471(6)
angle	(°)	angle	(°)
O(1)-In(1)-C(10)	109.8(2)	O(1)-In(1)-C(12)	114.6(2)
C(10)-In(1)-C(12)	135.5(3)	O(1)-In(1)-O(1)#1	73.40(13)
C(10)-In(1)-O(1A)	99.9(2)	C(12)-In(1)-O(1)#1	97.6(2)
O(1)-In(1)-N(1)	81.51(13)	C(10)-In(1)-N(1)	90.5(2)
C(12)-In(1)-N(1)	90.7(2)	O(1)#1-In(1)-N(1)	154.81(11)
O(1)-C(8)-C(7)	112.6(5)	O(1)-C(8)-C(9)	111.2(5)
C(7)-C(8)-C(9)	112.5(5)		

symmetry operation, #1: $-x, -y+1, -z+2$

2 结果与讨论

标题化合物非氢原子坐标等效温度因子见表 1, 部分键长和键角数据见表 2。晶体为单斜晶体, $P2_1/n$ 空间群, 晶胞参数: $a=10.609(2)$ Å, $b=10.680(3)$ Å, $c=12.012(8)$ Å, $\beta=95.57(5)^\circ$, $V=1354.5(10)$ Å³, $Z=2$, $F(000)=624$, $D_c=1.516$ g/cm³, $\mu=1.722$ mm⁻¹。

图 1 是化合物在非氢原子的骨架透视图。由图 1 可见, 分子以二聚体形式存在, 配体 1-(2-吡啶基)-2-丙醇与三乙基铟反应, 消去了一分子乙烷, 形成了 O-In 共价键, 由于作用后氧原子具有空余的孤对电子, 进一步与另一金属中心配位, 所以形成了以两个氧原子和两个铟原子 (In₂O₂) 构成的平行四边形中心结构, 两个 In 原子之间的距离约 3.196 Å, 分子呈中心对称, 对称中心为 (0, 0.5, 1)。In 原子呈五配位, 分别与羟基原子 O(1), 吡啶氮原子 N(1), 两个乙基碳原子 C(10) 和 C(12) 及另一对称配体的羟基氧原子 O(1A) (对称操作为 $-x, -y+1, -z-2$), 形成严重扭曲的四方锥结构, 拓扑指数 $\tau=0.33^{[10]}$ 。化合物中 In(1)-O(1) 和 In(1)-O(1A) 的键长分别为 2.129(3) 和 2.249(3), 比 Alcock 等^[11]报道的二甲基(水杨醛)铟二聚体中 In-O 键的键长(分别为 2.188(3) Å 和 2.383(3) Å)要短 3%~6%, 说明得到的化合物的中心四元环的结构比较稳定。而 In-N 的键长为 2.523(6) Å, 比 Arif 等^[12]报道的甲基[双(2-甲基吡啶)]铟化合物中 In-N 键的键长(分别为 2.354(6) 和 2.333(6) Å)要长得多, 这说明在得到的化合物中 In-N 键相对较弱。

参 考 文 献

- [1] Stringfellow G. B. *Organometallic Vapor Phase Epitaxy: Theory and Practice*, Academic Press, San Diego, 1989.
- [2] Jones A. C. *Chemical Society Reviews*, 1997, 101.
- [3] Mole T., Jeffer R. A. *Organometallic Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 1972.
- [4] Maruoka K. J., Banno H., Yamamoto H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 7791.
- [5] Schumann H., Frick M. *J. Organometallic Chem.*, 1996, 512, 117.

- [6] Downs A. J. *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*, Blackie Academic & Professional, London, 1993.
- [7] Finkelstein J. *J. Org. Chem.*, 1939, 4, 365.
- [8] XMCANS, version 4. 0, 1994, User's Manual of Siemens comp.
- [9] SHEXTL, version 5. 0, 1995, User's Manual of Siemens comp.
- [10] Addison A. W., Rao T. N., Reedijk J., Rijn J. V., Verschor G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1984, 1349.
- [11] Alcock N. W., Degnan I. A., Roe S. M., Wallbridge M. G. H. *J. Organometallic Chem.* 1991, 414, 285.
- [12] Arif A. M., Bradley D. C., Frigo D. M., Houshouse M. B., Hussain B., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1985, 783.

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF TETRAETHYL-BIS(μ -2-(2-PYRIDYL)ETHOXYL-O)-DIINDIUM(II)

HU Jun-Ze YANG Ming WU Xue-Song Pan Yi LIU Yong-Jiang SUN Xiang-Zhen

(National MO Precursor R&D center, Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

A new dimeric tetraethyl-bis(μ -2-(2-pyridyl)ethoxy-O)-diindium(II) complex ($C_{12}H_{20}NOIn_2$) was synthesized from the reaction of 1-(2-pyridyl)-2-propanol with triethylindium. Crystal structure of the complex was determined by X-ray analysis. The compound is central symmetric. The crystal data are as follow: Monoclinic, $P2_1/n$, $a=10.609(2)\text{ \AA}$, $b=10.680(3)\text{ \AA}$, $c=12.012(8)\text{ \AA}$, $\beta=95.57(5)^\circ$, $V=1354.5(10)\text{ \AA}^3$, $Z=1$, $F(000)=624$, $D_c=1.516\text{ g/cm}^3$, $\mu=1.722\text{ mm}^{-1}$, Indium is five coordinate. In-O bond distances are 2.131 \AA and 2.248 \AA . $\angle InOIn=106.66^\circ$, $\angle OInO=73.34^\circ$.

Keywords: 1-(2-pyridyl)-2-propanol triethylindium indium complex crystal structure