

研究简报

二甲基·[4-硝基-2-(氮杂苯并-15-冠-5)-1-酚氧基] 合镓(Ⅲ)配合物的晶体结构

毕武 张进琪* 沈曦 田敬智

(南京大学化学化工学院, 南京 210093)

邹惠仙

(环境科学与工程系, 污染控制与资源再利用国家重点实验室, 南京 210093)

关键词: 三甲基镓 氮杂冠醚 晶体结构

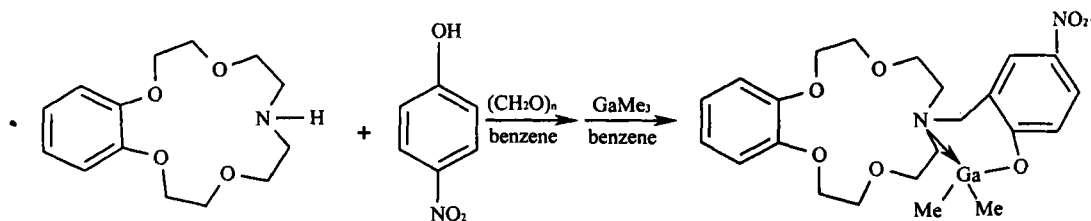
分类号: O614.37

目前ⅢA族金属有机化合物在半导体材料、特种陶瓷和电致发光材料等领域内有着广泛的应用^[1]。对含酚结构的氮杂冠醚衍生物与三甲基镓反应生成的配合物,我们一直有着浓厚的兴趣,这对寻找新MO源和MOCVD技术的发展有着重要作用。田敬智等合成了八个这样的新型配合物^[2],并用元素分析、红外、质谱和核磁进行了结构表征。在此基础上,我们培养出配合物二甲基·[4-硝基-2-(氮杂苯并-15-冠-5)-1-酚氧基]合镓(Ⅲ)的单晶,本文将对其结构进行深入的研究。

1 实验

1.1 配合物的合成

配合物参照文献^[2]在氮气氛围操作箱中制备,其反应方程式如下:



所得淡黄色粉末溶于无水苯和石油醚的混合溶剂内,在氮气氛围操作箱中室温放置并自然挥发得到单晶。

1.2 晶体结构的测定

将 $0.40 \times 0.30 \times 0.30 \text{ mm}^3$ 的淡黄色单晶封于毛细管中,置于 Rigaku RAXIS-IV 衍射仪上,在 288K 下用单色化 $\text{Mo K}\alpha$ 射线和 $\omega/2\theta$ 扫描方式收集 $1^\circ < \theta < 27.5^\circ$ 范围内的衍射数据,共

收稿日期:2000-12-12。收修改稿日期:2001-02-08。

国家 863 高新技术研究项目(No. 715-001-0060)。

* 通讯联系人。

第一作者:毕武,男,25岁,硕士研究生;研究方向:金属有机化学。

获得独立衍射点 6686 个, 其中 $I > 2\sigma(I)$ 的独立衍射点 5397 个, 衍射强度经 LP 校正。晶体结构采用直接法和 Fourier 合成技术定出原子位置, 并经全矩阵最小二乘法修正, 最终偏离因子 $R = 0.051$, $R_w = 0.064$, 最终差值电子密度图上最高峰为 $1.10\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, 最低峰为 $-0.51\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 。

2 结果与讨论

配合物的结构见图 1, 配合物中非氢原子坐标和热参数列于表 1, 主要键长和键角列于表 2。晶体结构分析表明晶体属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 分子式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_7\text{Ga}$, $M = 517.23$, 晶胞参数: $a = 1.4501(2)$, $b = 1.5090(2)$, $c = 1.3865(6)$ nm, $\alpha = 105.58(1)$, $\beta = 117.26(2)$, $\gamma = 66.812(8)^\circ$, $V = 2.464546\text{nm}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.39\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 11.6\text{cm}^{-1}$, $F(000) = 1080$, $R = 0.051$, $R_w = 0.064$ 。配合物分子以单体形式存在, 分子间不存在强的范德华相互作用。三甲基

表 1 非氢原子坐标和热参数

Table 1 Positional and Thermal Parameters with ESD

atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> / $\text{\AA}^2$	atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> / $\text{\AA}^2$
Ga1	0.24342(5)	-0.58547(4)	0.22096(5)	4.13(2)	C14	0.1220(5)	-0.1228(4)	0.5217(6)	5.9(2)
Ga2	0.49408(4)	0.06332(4)	0.26151(5)	4.02(1)	C15	0.3143(4)	-0.4419(4)	0.1897(4)	4.0(1)
O1	0.0313(3)	-0.1586(3)	0.4613(3)	6.0(1)	C16	0.4314(4)	-0.4969(3)	0.2469(4)	3.5(1)
O2	-0.0616(3)	-0.2949(3)	0.3791(3)	5.1(1)	C17	0.5114(4)	-0.4534(4)	0.2862(4)	3.7(1)
O3	0.0418(3)	-0.4425(3)	0.2372(4)	5.4(1)	C18	0.6205(4)	-0.5074(4)	0.3371(4)	3.7(1)
O4	0.2288(4)	-0.2526(3)	0.4518(4)	8.0(1)	C19	0.6510(4)	-0.6039(4)	0.3513(4)	4.0(1)
O5	0.3860(3)	-0.6396(3)	0.2179(3)	5.3(1)	C20	0.5716(4)	-0.6475(4)	0.3119(5)	4.3(1)
O6	0.8012(3)	-0.5114(3)	0.4141(4)	6.7(1)	C21	0.4601(4)	-0.5957(4)	0.2585(4)	3.8(1)
O7	0.6770(3)	-0.3751(3)	0.3656(4)	6.6(1)	C22	0.1456(5)	-0.6173(5)	0.0735(6)	7.0(2)
O8	0.4426(3)	-0.3326(3)	0.0554(3)	4.82(10)	C23	0.2643(6)	-0.6200(5)	0.3568(6)	7.3(2)
O9	0.3046(3)	-0.2185(3)	0.1452(3)	4.36(9)	C24	0.3333(4)	-0.3191(4)	-0.0080(4)	3.9(1)
O10	0.6429(3)	-0.2933(3)	0.1534(3)	5.1(1)	C25	0.2928(5)	-0.3608(4)	-0.1145(5)	5.2(2)
O11	0.4149(3)	-0.0736(3)	0.2831(3)	4.70(10)	C26	0.1811(6)	-0.3448(5)	-0.1705(5)	6.1(2)
O12	0.5821(3)	0.1156(3)	0.2368(4)	6.3(1)	C27	0.1096(5)	-0.2875(5)	-0.1221(6)	6.0(2)
O13	0.9978(4)	-0.1425(4)	0.1511(5)	9.0(2)	C28	0.1498(5)	-0.2445(4)	-0.0172(5)	5.1(2)
O14	0.9540(4)	-0.0194(4)	0.0716(5)	8.5(2)	C29	0.2602(4)	-0.2587(4)	0.0395(4)	3.7(1)
N1	0.2419(3)	-0.4404(3)	0.2405(3)	3.59(9)	C30	0.2484(4)	-0.1193(4)	0.1694(5)	5.2(1)
N2	0.7048(4)	-0.4615(5)	0.3746(4)	4.9(1)	C31	0.3190(5)	-0.0815(4)	0.2770(5)	5.6(2)
N3	0.6014(3)	-0.0810(3)	0.2531(3)	3.31(9)	C32	0.5031(4)	-0.1627(4)	0.2946(5)	4.1(1)
N4	0.9376(4)	-0.0623(4)	0.1220(5)	5.9(2)	C33	0.6060(4)	-0.1391(4)	0.3278(4)	3.9(1)
C1	-0.0159(4)	-0.1720(4)	0.5200(5)	5.0(2)	C34	0.5663(4)	-0.1225(4)	0.1355(4)	3.7(1)
C2	-0.0222(5)	-0.1141(5)	0.6149(6)	6.4(2)	C35	0.6375(5)	-0.2201(4)	0.1046(5)	4.9(2)
C3	-0.0743(6)	-0.1291(6)	0.6673(6)	7.1(2)	C36	0.6291(4)	0.3798(4)	0.0847(5)	5.2(2)
C4	-0.1226(6)	-0.2008(7)	0.6236(7)	7.4(2)	C37	0.5168(5)	-0.3718(4)	0.0021(5)	4.9(2)
C5	-0.1169(5)	-0.2600(5)	0.5289(6)	6.1(2)	C38	0.7158(4)	-0.0747(4)	0.2986(4)	3.7(1)
C6	-0.0649(4)	-0.2448(4)	0.4763(5)	4.6(1)	C39	0.7340(3)	-0.0231(3)	0.2335(4)	3.2(1)
C7	-0.0522(5)	-0.3956(5)	0.3602(6)	6.3(2)	C40	0.8221(4)	-0.0661(4)	0.2043(4)	3.8(1)
C8	-0.0519(5)	-0.4353(5)	0.2507(7)	6.7(2)	C41	0.8444(4)	-0.0153(4)	0.1528(4)	3.8(1)
C9	0.0446(4)	-0.3544(4)	0.2215(5)	5.0(1)	C42	0.7794(4)	0.0787(4)	0.1284(4)	4.3(1)
C10	0.1280(4)	-0.3766(4)	0.1755(5)	4.7(1)	C43	0.6920(4)	0.1219(4)	0.1568(5)	4.4(1)
C11	0.2820(4)	-0.4030(4)	0.3585(4)	4.1(1)	C44	0.6661(4)	0.0719(4)	0.2084(5)	3.9(1)
C12	0.2869(5)	-0.3007(4)	0.3868(5)	5.5(2)	C45	0.3586(5)	0.0891(5)	0.1304(6)	6.6(2)
C13	0.1863(5)	-0.1495(4)	0.4552(6)	6.5(2)	C46	0.5122(5)	0.1082(5)	0.4122(5)	6.0(2)

镓与配体中的酚羟基发生消去反应,脱去一分子甲烷,形成 Ga-O 键,而氮杂苯并-15-冠-5 上的 N 原子则以配键与 Ga 原子相连。所以 Ga 原子是四配位的,而 N1-Ga1-O5 键角为 93.2° ,远小于理想的 109.5° ,这主要是由六元环 Ga1-N1-C15-C16-C21-O5-Ga1 的张力造成的,而 C22-Ga1-C23 的键角增至 128.1° ,由此可看出 Ga 原子处于一个扭曲的四面体中。Ga1-N1, Ga2-N3 的键长分别为 0.2125nm 和 0.2112nm ; Ga1-O5, Ga2-O12 的键长分别为 0.1918nm 和 0.1926nm ,这都与文献报导的平均 Ga-N 和 Ga-O 键长接近^[3,4]。

表2 主要键长和键角

Table 2 Selected Bond Distances and Bond Angles

bond	distance/nm	bond	distance/nm	bond	distance/nm
Ga1-N1	0.2125(4)	Ga1-C23	0.1947(7)	Ga2-C45	0.1955(6)
Ga1-O5	0.1918(4)	Ga2-N3	0.2130(4)	Ga2-C46	0.1941(6)
Ga1-C22	0.1943(6)	Ga2-O12	0.1926(4)		
angle	($^\circ$)	angle	($^\circ$)	angle	($^\circ$)
O5-Ga1-N1	93.2(1)	N1-Ga1-C22	109.8(2)	C45-Ga2-C46	127.7(3)
O5-Ga1-C23	104.3(2)	C22-Ga1-C23	128.1(3)	N3-Ga2-C46	109.1(2)
N1-Ga1-C23	110.7(2)	O12-Ga2-C45	102.5(3)	O12-Ga2-C46	105.3(2)
O5-Ga1-C22	104.5(2)	N3-Ga2-C45	113.1(2)	O12-Ga2-N3	92.3(1)

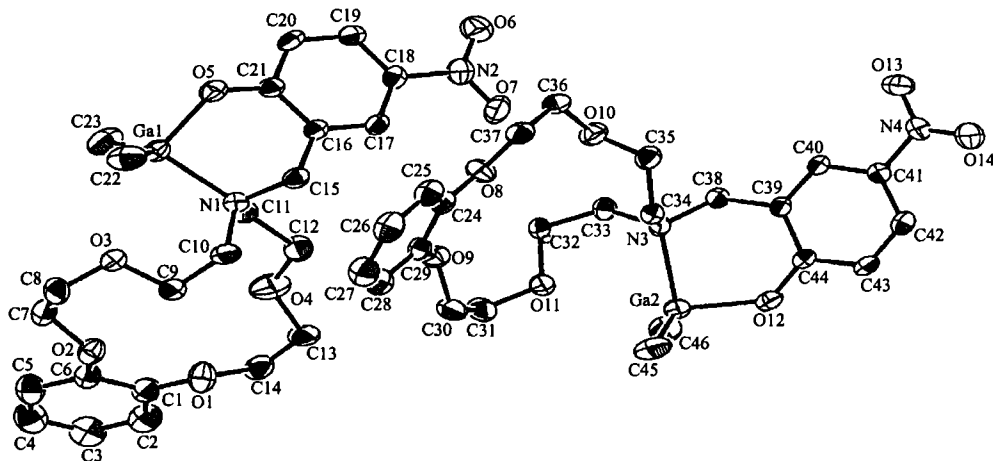


图1 配合物的晶体结构

Fig. 1 Molecular structure of complex

参 考 文 献

- [1] Barron A. R. *Polyhedron*, **1990**, *9*, 149.
- [2] TIAN Jing-Zhi(田敬智), ZHANG Jin-Qi(张进琪), YANG Min-Min(杨民民), SHEN Xi(沈 曦), ZOU Hui-Xian(邹惠仙) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**, *15*(4), 462.
- [3] Robinson G. H., Hunter W. E., Bott S. G., Atwood J. L. *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *326*, 9.
- [4] Schumann H., Frick M., Heymer B., Girgsdies F. *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *512*, 117.

Crystal Structure of Complex Dimethylgallium -[4-nitro-2-(N-benzo-15-crown-5)-1-phenoxide]

BI Wu ZHANG Jin-Qi* SHEN Xi TIAN Jing-Zhi

(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093*)

ZOU Hui-Xian

(*Department of Environment Science and Engineering, State Key Laboratory of Pollution and Resource Reuse,
Nanjing University, Nanjing 210093*)

The complex dimethylgallium-[4-nitro-2-(N-benzo-15-crown-5)-1-phenoxide] ($\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_7\text{Ga}$) has been synthesized by the method reported. The crystal X-ray diffraction analysis shows that the crystal belongs to the triclinic with space group $P\bar{1}$, $M = 517.23$ and the unit cell parameters: $a = 1.4501(2)$, $b = 1.5090(2)$, $c = 1.3865(6)\text{nm}$, $\alpha = 105.58(1)$, $\beta = 117.26(2)$, $\gamma = 66.812(8)^\circ$, $V = 2.464546\text{nm}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.39\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 11.6\text{cm}^{-1}$, $F(000) = 1080$, $R = 0.051$, $R_w = 0.064$. The coordination number of Ga is four and the gallium atom is located in a distorted tetrahedron structure.

Keywords: trimethylgallium azacrown ether crystal structure