

有机镓、铟芳酰肼配合物的制备与结构表征

朱善威 袁 方 杨 敏 朱成建 潘 毅*

(南京大学化学化工学院, 南京 210093)

通过芳酰肼与三甲基镓或三甲基铟的反应, 制备得到了七个有机镓或铟的芳酰肼配合物, 在配合物中金属直接与芳酰肼的氧和烯胺氮成键, 形成五元环状分子内配合物。对得到的化合物通过元素分析、红外光谱、质子核磁共振和质谱进行了结构表征。

关键词: 烷基镓 烷基铟 芳酰肼配合物

分类号: O614.37+1 O614.37+2

金属原子与 15 和 16 族元素共价键合的有机铝、镓、铟化合物的制备、结构和应用研究近年来受到特别的关注, 这类化合物不仅结构内涵丰富, 而且在许多领域具有极其重要的应用价值, 如与 15 族元素共价键合的有机铝、镓、铟化合物是许多重要的化合物半导体材料如 GaN, AlGaAs 等的前体物^[1-3], 与 16 族元素共价键合的化合物可以作为陶瓷材料的前体物^[4], 在烯烃的催化过程中是重要的辅助催化剂^[5-7], 同时有关的化合物在选择性有机合成^[8,9]和有机电致发光材料的制备方面^[10,11], 也具有重要的作用价值。到目前为止, 有关的研究比较多的集中在有机铝化合物方面, 相应的有机镓和有机铟化合物的研究相对偏少。通过 13 族金属烷基化合物与含活性氢的化合物的反应是制备 13-15 和 13-16 族有机金属配合物的主要方法之一。文献报道的活性氢化合物, 主要是一些很简单的化合物如水^[12]、醇^[7,13]、酚^[7,14]等。本文希望报道三甲基镓和三甲基铟化合物与酰肼类化合物的反应。酰肼类化合物分子中既含有 NH 基团, 又是潜在的 OH 供体, 是一类很好的配体化合物。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

制备过程中使用的苯、甲苯等溶剂经二苯甲酮钠回流处理。三甲基镓、三甲基铟由南京大学国家

863 计划新材料 MO 源研究开发中心提供。制备芳酰肼的芳甲酰肼由相应的酯与水合肼反应得到^[15], 生成肼的缩合反应在乙醇中进行。配合物的合成均在无氧无水惰性气氛操作箱中进行。质子核磁共振光谱使用 BRUCKER-300 型核磁共振仪测定, 溶剂为氘氯仿。元素含量由 PERKIN ELEMER240C 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 BRUCKER FTIR 测试, KBr 压片。熔点测定使用 X4 型显微熔点测定仪, 温度计未校正。

1.2 化合物的合成

1.2.1 芳酰肼的制备通法(以苯甲酰苯甲醛肼为例)

将苯甲醛 2.12g(0.02mol)溶于 70mL 无水乙醇中, 加入 2mL HOAc, 将上述溶液滴加到溶有 2.72g(0.02mol) 苯甲酰肼的 200mL 60% 乙醇溶液中, 回流 2h 后蒸去大部分乙醇, 冷却过滤干燥得白色固体 4.26g, 产率 95%。用乙醇重结晶。

1.2.2 苯甲酰苯甲醛肼合二甲基镓(6)的合成

称取苯甲酰苯甲醛肼 0.224g(1mmol), 加入 15mL 无水苯, 得白色悬浊液。室温剧烈搅拌下缓慢滴加内含 1.1mmol $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 的 5mL 无水苯溶液。白色浑浊变成黄绿色并逐渐变澄清, 有大量气泡产生。滴加完毕后继续反应 15min。抽干溶液得白色固体 0.32g, 熔点 $> 200^\circ\text{C}$ 。产率约 100%。元素分析值

收稿日期: 2002-09-04。收修改稿日期: 2002-11-07。

江苏省自然科学基金资助项目(No. BK99028), 感谢江苏省青蓝工程和教育部跨世纪人才计划支持。

* 通讯联系人。E-mail: yipan@nju.edu.cn

第一作者: 朱善威, 男, 29 岁, 硕士研究生; 研究方向: 金属有机化学。

(理论值, %): C: 59.48(59.44), H: 5.20(5.26), N: 8.52(8.67); IR (KBr, cm^{-1}): 2968.9(s), 1598.9(s), 1515.5(s), 1439.2(s), 1386.7(s), 1363.0(s), 1197.9(m), 1007.1(s), 849.5(s), 749.9(s); ^1H NMR(δ , ppm): 8.89(s, 1H, $-\text{CH}=\text{N}$), 8.17~8.19(d, 2H, Ar-H), 7.42~7.67(m, 8H, Ar-H), -0.08(s, 6H, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$); MS (m/e): 324.1(1.7%), 323.1(1.0%), 322.0(2.7%), 307.1(97.0%), 293.1(1.2%), 291.1(1.7%), 223.1(2.1%), 163.0(22.2%), 161.0(33.7%), 105.0(63.6%), 99.0(39.6%), 77.0(61.2%), 70.9(65.2%), 68.9(100%)。

1.2.3 间氯苯甲酰苯甲醛腙合二甲基镓(7)的合成

称取 0.259g(1mmol) 配体 3 与 15mL 无水苯混合得白色悬浊液。剧烈搅拌下缓慢滴加内含 1.1mmol $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 的 5mL 无水苯溶液。白色浑浊变成黄绿色并逐渐变澄清, 有大量气泡产生。滴加完毕后继续反应 15min。抽干溶液得棕色油状液体 0.35g, 产率约 100%。元素分析值(理论值, %): C: 53.77(53.75), H: 4.62(4.48), N: 7.73(7.84); IR (KBr, cm^{-1}): 3447.9(w), 2960.7(s), 1610.7(s), 1578.8(m), 1510.7(s), 1474.1(s), 1448.6(s), 1360.6(s), 1202.7(s), 1009.6(s), 898.9(m), 734.8(s); ^1H NMR(δ , ppm): 8.89(s, 1H, $-\text{CH}=\text{N}$), 8.18(s, 1H, Ar-H), 8.08(d, 1H, Ar-H), 7.36~7.67(m, 7H, Ar-H), -0.08(s, 6H, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$); MS (m/e): 357.8(1.8%), 355.8(1.8%), 344.7(23.1%), 342.8(100%), 341.7(17.4%), 340.7(98.3%), 198.8(1.3%), 187.9(1.7%), 139.0(19.8%), 125.9(2.6%), 111.0(13.9%), 100.9(16.8%), 99.0(17.7%), 84.9(9.7%), 70.9(30.2%), 68.9(43.9%)。

1.2.4 对甲苯甲酰苯甲醛腙合二甲基镓(8)的合成

称取 0.238g(1mmol) 配体 4 与 15mL 无水苯混合得白色悬浊液。剧烈搅拌下缓慢滴加内含 1.1mmol $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 的 5mL 无水苯溶液。白色浑浊变成黄绿色并逐渐变澄清, 有大量气泡产生。滴加完毕后继续反应 15min。抽干溶液得棕色油状液体 0.34g, 产率约 100%。元素分析值(理论值, %): C: 60.58(60.59), H: 5.80(5.64), N: 8.36(8.32); IR

(KBr, cm^{-1}): 3209.2(w), 3030.7(s), 2958.9(s), 1639.7(s), 1611.2(s), 1555.3(s), 1490.0(s), 1447.8(s), 1364.0(s), 1289.3(m), 1205.3(s), 1120.0(s), 1020.6(s), 962.7(s), 832.4(s), 745.7(s); ^1H NMR(δ , ppm): 8.88(s, 1H, $-\text{CH}=\text{N}$), 8.06(d, 2H, Ar-H), 7.52~7.67(m, 7H, Ar-H), 2.43(s, 3H, Ar- CH_3), -0.086(s, 6H, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$); MS (m/e): 338.0(2.1%), 337.1(0.5%), 323.1(67.5%), 321.0(100%), 177.0(4.5%), 175.0(6.6%), 119.1(42.3%), 91.1(20.9%), 86.9(5.4%), 70.9(16.1%), 68.9(23.0%)。

1.2.5 苯甲酰邻氯苯甲醛腙合二甲基镓(9)的合成

称取 0.259g(1mmol) 配体 5 与 15mL 无水苯混合得白色悬浊液。剧烈搅拌下缓慢滴加内含 1.1mmol $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 的 5mL 无水苯溶液。白色浑浊变成黄绿色并逐渐变澄清, 有大量气泡产生。滴加完毕后继续反应 15min。抽干溶液得白色固体 0.35g, 熔点 120~122℃。产率约 100%。元素分析值(理论值, %): C: 53.79(53.75), H: 4.57(4.48), N: 7.82(7.84); IR (KBr, cm^{-1}): 3185.6(w), 3010.2(w), 1645.9(s), 1592.9(s), 1560.7(s), 1508.7(s), 1434.6(s), 1362.5(s), 1297.0(s), 1146.8(s), 1048.8(s), 850.9(s), 759.5(s); ^1H NMR(δ , ppm): 9.22(s, 1H, $-\text{CH}=\text{N}$), 8.21(d, 2H, Ar-H), 7.71(d, 1H, Ar-H), 7.38~7.51(m, 6H, Ar-H), -0.15(s, 6H, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$); MS (m/e): 357.2(0.3%), 346.1(4.0%), 345.1(23.3%), 344.2(16.9%), 343.1(100%), 342.1(18.1%), 341.1(98.4%), 196.9(2.8%), 195.0(2.9%), 105.1(58.1%), 77.1(31.7%)。

1.2.6 苯甲酰对甲氧基苯甲醛腙合二甲基镓(10)的合成

称取 0.254g(1mmol) 配体 6 与 15mL 无水苯混合得白色悬浊液。剧烈搅拌下缓慢滴加内含 1.1mmol $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 的 5mL 无水苯溶液。白色浑浊变成黄绿色并逐渐变澄清, 有大量气泡产生。滴加完毕后继续反应 15min。抽干溶液得黄色固体 0.35g, 熔点 114~116℃。产率约 100%。元素分析值(理论值, %): C: 57.86(57.79), H: 5.49(5.38), N: 7.96(7.93); IR (KBr, cm^{-1}): 2963.7(w), 2329.3(w), 1600.2(s), 1511.2(s), 1443.1(s), 1361.9(s),

1262.4(s), 1070.3(s), 1000.2(s), 964.5(s), 859.8(s), 790.2(s); ^1H NMR(δ , ppm): 8.88(s, 1H, -CH=N), 8.17(d, 2H, Ar-H), 7.61(d, 2H, Ar-H), 7.02~7.50(m, 5H, Ar-H), 3.91(s, 3H, Ar-OCH₃), -0.07(s, 6H, Ga(CH₃)₂); MS(m/e): 354.0(2.7%), 352.1(3.6%), 340.0(12.9%), 337.0(100%), 190.9(8.1%), 163.0(3.2%), 161.0(4.7%), 77.0(18.5%)。

1.2.7 苯甲酰苯甲醛肼合二甲基镉(11)的合成

称取 0.224g(1mmol) 配体 **1** 与 15mL 无水苯混合得白色悬浊液。剧烈搅拌下缓慢滴加内含 1.1mmol In(CH₃)₃ 的 5mL 无水苯溶液。白色浑浊变成黄绿色并逐渐变澄清, 有大量气泡产生。滴加完毕后继续反应 15min。抽干溶液得白色固体 0.37g, 熔点 > 200℃。产率约 100%。元素分析值(理论值, %): C: 52.23(52.17), H: 4.87(4.62), N: 7.62(7.61); IR(KBr, cm⁻¹): 2970.3(w), 2357.7(w), 1607.5(s), 1576.4(s), 1515.5(s), 1338.6(s), 1135.8(s), 1006.5(s), 851.3(s), 714.1(s); ^1H NMR(δ , ppm): 8.89(s, 1H, CN=N), 8.12(d, 2H, Ar-H), 7.38~7.52(m, 8H, Ar-H), -0.01(s, 6H, In(CH₃)₂); MS(m/e): 368.1(0.7%), 353.1(22.9%), 337.1(4.5%), 235.0(2.7%), 218.0(7.4%), 205.0(4.2%), 144.9(30.5%), 129.9(8.3%), 114.9(100%), 105.1(45.1%), 77.0(37.2%)。

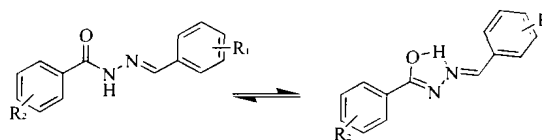
1.2.8 间氯苯甲酰苯甲醛肼合二甲基镉(12)的合成

称取 0.259g(1mmol) 配体 **3** 与 15mL 无水苯混合得白色悬浊液。剧烈搅拌下缓慢滴加内含 1.1mmol In(CH₃)₃ 的 5mL 无水苯溶液。白色浑浊变成黄绿色并逐渐变澄清, 有大量气泡产生。滴加完毕后继续反应 15min。抽干溶液得黄色固体 0.40g, 熔点 > 200℃。产率约 100%。元素分析值(理论值, %): C: 47.84(47.76), H: 4.08(3.98), N: 6.94(6.97); IR(KBr, cm⁻¹): 2988.4(w), 2921.6(s), 1652.8(s), 1611.3(s), 1575.9(s), 1489.1(s), 1374.1(s), 1164.9(s), 1023.8(s), 952.9(s), 801.7(s), 741.1(s); ^1H NMR(δ , ppm): 8.89(s, 1H, -CH=N), 8.19(s, 1H, Ar-H), 8.08(d, 1H, Ar-H), 7.37~7.65(m, 7H, Ar-H), -0.01(s, 6H, In(CH₃)₂);

MS(m/e): 403.9(0.2%), 401.9(0.7%), 389.0(8.59%), 387.0(27.7%), 343.0(7.9%), 157.0(14.1%), 155.0(38.1%), 139.0(100%), 114.9(27.2%), 113.0(11.7%), 77.0(9.5%)。

2 结果与讨论

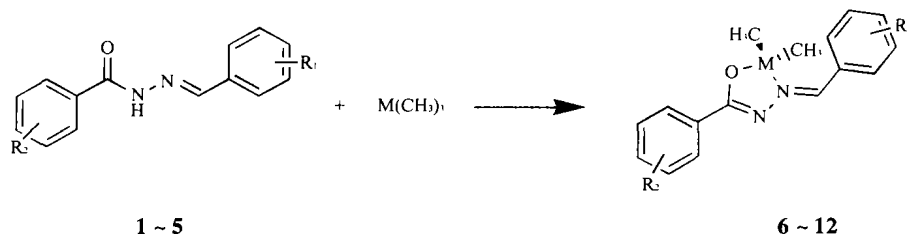
芳酰肼类化合物中酰肼基团的活泼氢具有比较强的酸性, 在芳酰肼类化合物中羰基结构与烯醇结构存在平衡 (Scheme 1), 在溶液中烯醇结构占有相当大的比例, 这主要是因为烯醇化后, 分子形成大 π 共轭体系, 能量上有利。所以, 一般酰肼类化合物与金属作用时, 多以烯醇结构参与, 同时由于烯胺键的氮原子具有比较好的配位性能, 一般易与金属形成五元螯合结构。



Scheme 1

由于三甲基镓、三甲基镉对空气极其敏感, 所有反应均应在无氧无水惰性气氛操作箱中进行。以无水的苯或甲苯作为溶剂, 由于配体在苯或甲苯中的溶解度不是很好, 同时为了控制反应的进行, 以免反应过于激烈, 发生不必要的副反应, 反应过程中是将三甲基镓或三甲基镉配置成溶液, 然后滴加到配体的悬浮溶液中。研究表明, 芳酰肼类化合物与三甲基镓、三甲基镉的反应能够顺利地进行, 反应时放热, 且有大量气泡放出, 随着反应的进行, 体系逐渐由悬浊液变为黄绿色澄清溶液。经分离分析, 发现芳酰肼配体(**1**~**5**)与三甲基镓或三甲基镉以摩尔比 1:1 的比例发生反应, 生成相应的二甲基金属配合物。推测产物(**6**~**12**)的结构为分子内配位的五元螯合结构 (Scheme 2)。反应均以近乎定量的产率生成所期望的产物, 所有配合物的 C、H、N 元素分析测试值均与理论值很好相符。尽管使用的配体物性差别并不大, 但得到的配合物在物性上相差很大, 部分化合物以油状物出现, 部分为高熔点的固体。

在配合物的红外光谱中, 配体中 1650cm⁻¹ 附近的羰基伸缩振动峰消失, 与推测的酰肼以烯醇式参与反应的设想相符合。所有配合物, 均在 2950cm⁻¹ 左右出现了比较强的 C-H 伸缩振动, 显然与金属相



Scheme 2

	1	2	3	4	5	6
R ₁	H	H	H	<i>o</i> -Cl	<i>p</i> -OCH ₃	H
R ₂	H	<i>m</i> -Cl	<i>p</i> -CH ₃	H	H	H
M	—	—	—	—	—	Ga

	7	8	9	10	11	12
R ₁	H	H	<i>o</i> -Cl	<i>p</i> -OCH ₃	H	H
R ₂	<i>m</i> -Cl	<i>p</i> -CH ₃	H	H	H	<i>m</i> -Cl
M	Ga	Ga	Ga	Ga	In	In

连的甲基相关, 在 1440 和 1380cm⁻¹ 左右出现特征的甲基 C-H 面外和面内振动吸收, 肯定了甲基基团的存在。化合物 6~12 的 ¹H NMR 数据与推测结构相符合, 亚胺上质子的化学位移出现在 9.0ppm 左右, 与未配位前配体化合物中亚胺质子的 9.4ppm 左右的化学位移相比, 稍稍移向高场, 这说明亚胺氮参与对金属的配位后, 甲基金属基团的屏蔽作用使亚胺质子周围的电荷密度增加。与金属相连的甲基质子的化学位移出现在 -0.15ppm 到 -0.01ppm 之间, 均为单峰, 其化学位移与纯粹的三甲基镓 (-0.1ppm) 和纯粹的三甲基铟 (-0.18ppm) 基本相近。所有得到的化合物的质谱中均出现了一定丰度的分子离子峰, 这在类似的化合物中比较少见, 可能由于形成了比较稳定的环状结构, 使得配合物比较稳定。对于镓的配合物, 由于自然界存在 ⁶⁹Ga 和 ⁷¹Ga 两种同位素, 且后者的丰度为前者的 66%, 所以在质谱中很容易跟踪。

参 考 文 献

[1] Cowley A. H., Jones R. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*,

1989, 28, 1208.

- [2] Schumann H., Hartmann U., Dietrich A., Pickardt J. *Angew. Chem.*, **1988**, **100**, 1119.
- [3] Schumann H., Just O., Nickel S., Weimann R., Gottschalch V., Keller B. P., Schwabe R. *Adv. Mater.*, **1994**, **6**, 768.
- [4] Robinson G. H. *Coordination Chemistry of Aluminum*, VCH: New York, **1993**.
- [5] Mason M. R., Smith J. M., Bott S. G., Barron A. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**, 4971.
- [6] Harlan C. J., Mason M. R., Barron A. R. *Organometallics*, **1994**, **13**, 2957.
- [7] Schumann H., Frick M., Heymer B., Girgsdies F. *J. Organomet. Chem.*, **1996**, **512**, 117.
- [8] Miller J. A. in Downs A. J. (eds.) *Chemistry of Aluminum, Gallium, Indium and Thallium*, Chapman & Hall: London, **1993**, Chapter 7.
- [9] Blum J., Gelman D., Baidossi W., Shakh E., Rosenfeld A., Aizenshtat Z., Wassermann B. C., Frick M., Heymer B., Schutte S., Wernik S., Schumann H. *J. Org. Chem.*, **1997**, **62**, 8681.
- [10] Liu W., Hassan A., Wang S. *Organometallics*, **1997**, **16**, 4257.
- [11] Shen Y. -Z., Pan Y., Wang L. -Y., Dong G., Jin X. -P., Huang X. -Y., Hu H. *J. Organometal. Chem.*, **1999**, **590**, 242.
- [12] Roesky H. W., Walawalkar M. G., Murugavel R. *Acc. Chem. Res.*, **2001**, **34**, 201.
- [13] Benn R., Rufinska A., Lehmkuhl H., Janssen E., Kruger C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1983**, **22**, 779.
- [14] Hendershot D. G., Barber M., Kumar R., Oliver J. P. *Organometallics*, **1991**, **10**, 3302.
- [15] Curtius H. *J. Prakt. Chem.*, **1904**, **69**, 486.

Synthesis and Characterization of Organogallium or Indium Complexes of Aroylhydrazones

ZHU Shan-Wei YUAN Fang YANG Min ZHU Cheng-Jian PAN Yi*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Organometallic compounds of Group 13 metals are potential precursors for MOCVD and ceramic materials, important co-catalysts for polymerization of olefins. Five dimethylgallium and two dimethylindium complexes of aroylhydrazones, prepared by condensation of aroylhydrazines with substituted benzaldehydes, have been obtained by the reactions of aroylhydrazones with trimethylgallium or trimethylindium in benzene in nearly quantitative yields. All the compounds obtained have been fully characterized by IR, ^1H NMR, Mass spectroscopy and elemental analysis. In the complexes, the metal is directly bonded to the oxygen of the hydrazone group and enaminic nitrogen to form intramolecular coordinated five-member ring structure.

Keywords: alkylgallium alkylindium aroylhydrazone complex

南京大学 无机化学博士后流动站 招聘博士后研究人员 配位化学国家重点实验室

研究方向	配位化学	生物无机化学	固体无机化学	生物分析与功能材料
研究内容	(1) 功能配位化学 (2) 超分子化学	(1) 无机药物化学 (2) 金属生物大分子及模拟物	(1) 纳米材料的制备及性质 (2) 多孔材料的组装	(1) 生物分析化学 (2) 功能材料
相关导师	游效曾院士 孟庆金教授 苟少华教授 孙为银教授 段春迎教授	唐雯霞教授 罗勤慧教授 朱龙根教授 陈慧兰教授 郭子建教授 王志林教授	徐正教授 郑丽敏教授 肖守军教授	陈洪渊院士 薛奇教授 潘毅教授 毕树平教授 鞠焜先教授

招收条件:

1. 国内外大学获得上述相关专业博士学位、发表过相关论文者。
2. 热爱无机化学研究工作、身体健康。
3. 年龄一般不超过 37 周岁。

待遇:

工资待遇从优,同时享受人事部规定的博士后优惠政策。

招收程序:

- ①与导师联系 → ②面试 → ③填写正式申请书 → ④南京大学无机化学博士后流动站批准、上报 → ⑤录用与进站