

镓的席夫碱配合物的合成及晶体结构

岳 爽^{1,2} 李 俊^{*2} 臧树良^{*3} 谷学军² 于英杰³ 金 浩²

(¹ 华东师范大学化学系, 上海 200062)

(² 辽宁大学稀疏元素化学研究所, 沈阳 110036)

(³ 辽宁石油化工大学化学与材料科学学院, 抚顺 113001)

摘要: 在无水无氧条件下, 合成了 3 个镓的席夫碱配合物 $\text{GaCl}_3(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO})$ (**1**)、 $\text{GaCl}_3(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2)$ (**2**) 和 $\text{GaCl}_3(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClNO})$ (**3**), 对它们进行了元素分析、核磁共振、红外光谱等表征, 并用 X 射线衍射测定了配合物的单晶结构。各配合物配位方式均为配体中酚羟基氧原子与中心镓原子配位, 在空间上形成畸变的四面体结构。配合物 **1** 属于正交晶系, $Pnma$ 空间群, 晶胞参数: $a=1.329\,5(3)$ nm, $b=0.701\,15(16)$ nm, $c=1.616\,4(4)$ nm, $V=1.506\,8(6)$ nm³, $Z=4$, $F(000)=744$, $R_1=0.029\,5$, $wR_2=0.065\,1$ 。配合物依靠分子间的氢键作用进一步联结成二维网状结构。配合物 **2** 属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 晶胞参数: $a=0.713\,03(18)$ nm, $b=1.715\,3(4)$ nm, $c=1.350\,3(4)$ nm, $\beta=91.891(5)^\circ$, $V=1.650\,7(7)$ nm³, $Z=4$, $F(000)=808$, $R_1=0.044\,3$, $wR_2=0.098\,8$ 。配合物依靠分子间的氢键作用进一步联结成二维网状结构。配合物 **3** 属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 晶胞参数: $a=0.698\,6(2)$ nm, $b=1.044\,9(4)$ nm, $c=1.136\,9(3)$ nm, $\alpha=78.58(3)^\circ$, $\beta=81.06(2)^\circ$, $\gamma=87.87(3)^\circ$, $V=0.803\,6(5)$ nm³, $Z=2$, $F(000)=402$, $R_1=0.051\,5$, $wR_2=0.124\,4$ 。配合物依靠分子间的氢键作用进一步联结成二维网状结构。

关键词: 席夫碱; 镓配合物; 合成; 晶体结构

中图分类号: O641.37⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)05-0763-06

Schiff Base Complex of Gallium: Synthesis and Crystal Structure

YUE Shuang^{1,2} LI Jun^{*2} ZANG Shu-Liang^{*3} GU Xue-Jun² YU Ying-Jie³ JIN Hao²

(¹Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062)

(²Institute of Rare and Scattered Elements, Liaoning University, Shenyang 110036)

(³School of Chemistry and Materials Science, Liaoning Shihua University, Fushun, Liaoning 113001)

Abstract: The new Schiff base complexes of gallium $\text{GaCl}_3(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO})$ (**1**), $\text{GaCl}_3(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2)$ (**2**) and $\text{GaCl}_3(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClNO})$ (**3**) were synthesized under argon atmosphere with the glove box and characterized by elemental analysis, ¹H NMR, IR, and the crystal structures were determined by single-crystal X-ray diffraction. In these complexes, the Ga center is four-coordinate with distorted tetrahedron geometry. The complex **1** crystallizes in an orthorhombic system, the space group $Pnma$ with $a=1.329\,5(3)$ nm, $b=0.701\,15(16)$ nm, $c=1.616\,4(4)$ nm, $V=1.506\,8(6)$ nm³, $Z=4$, $F(000)=744$, $R_1=0.029\,5$, $wR_2=0.065\,1$. And Intermolecular hydrogen bands link the molecules of the complex into two-dimensional network structure. The complex **2** crystallizes in a monoclinic system, the space group $P2_1/n$ with $a=0.713\,03(18)$ nm, $b=1.715\,3(4)$ nm, $c=1.350\,3(4)$ nm, $\beta=91.891(5)^\circ$, $V=1.650\,7(7)$ nm³, $Z=4$, $F(000)=808$, $R_1=0.044\,3$, $wR_2=0.098\,8$. And Intermolecular hydrogen bands link the molecules of the complex into two-dimensional network structure. The complex **3** crystallizes in a triclinic system, the space group $P\bar{1}$ with $a=0.698\,6(2)$ nm, $b=1.044\,9(4)$ nm, $c=1.136\,9(3)$ nm, $\alpha=78.58(3)^\circ$, $\beta=81.06(2)^\circ$, $\gamma=87.87(3)^\circ$, $V=0.803\,6(5)$ nm³, $Z=2$, $F(000)=402$, $R_1=0.051\,5$,

收稿日期: 2010-02-06。收修改稿日期: 2010-04-15。

*通讯联系人。E-mail: junli@lnu.edu.cn, slzang@lnu.edu.cn

第一作者: 岳 爽, 女, 30 岁, 助理研究员; 研究方向: 稀疏元素化学。

$wR_2=0.1244$. And Intermolecular hydrogen bands link the molecules of the complex into two-dimensional network structure. CCDC: 649105, 1; 649104, 2; 763895, 3.

Key words: Schiff base; gallium complex; synthesis; crystal structure

镓是一种地壳中含量极少的低熔点稀散金属,它本身不单独形成矿物,通常以类质同晶进入其他矿物中^[1].近年来,ⅢA族元素铝、镓、铟的金属有机化合物由于在很多领域具有重要的应用价值而受到人们的广泛关注,含有 O-M 或 N-M(M=Ga, In)键的金属有机化合物不仅在半导体材料方面用作材料生长的前体^[2-4],在烯烃的金属催化聚合中用作辅助催化剂^[5],同时在选择性有机合成^[6-7]和电致发光材料的制备方面^[8-9]也具有潜在的应用价值.席夫碱金属配合物是一类具有独特结构和广泛催化活性的化合物.自 19 世纪以来,席夫碱及其金属配合物在有机化学、生物化学、无机化学等学科中一直起着非常重要的作用:如催化烯烃环氧化、环丙化等重要有机合成反应.含席夫碱的金属配合物还具有抑菌、抗菌、防酶催化等活性,在仿生催化领域中具有重要意义^[10].因此,合成新的席夫碱配体及配合物,研究它们的性质及应用,对配位化学的发展具有重要意义.有关稀散元素镓的席夫碱配合物的报道很多^[11-14],但三氯化镓与席夫碱形成的配合物报道很少^[15-17].本文利用三氯化镓分别与水杨醛缩苯胺、水杨醛缩对甲氧基苯胺及水杨醛缩邻氯苯胺反应合成了镓的水杨醛缩苯胺席夫碱配合物、镓的水杨醛缩对甲氧基苯胺席夫碱配合物和镓的水杨醛缩邻氯苯胺席夫碱配合物,X 射线单晶衍射表明各配合物为畸变的四面体结构.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

水杨醛(2-羟基苯甲醛)、苯胺、邻氯苯胺、对甲氧基苯胺、甲醇、无水乙醇、苯、二氯甲烷、甲苯、三氯化镓等均的分析纯.溶剂均按标准方法进行干燥,并使用 4A 分子筛在充有 Ar 气的条件下保存.

配体的合成参照文献^[18]的方法,配合物的合成参照文献^[19-20]的方法,晶体培养参照文献^[19]的方法.配合物的合成与制备过程均在无水无氧条件下于手套箱中操作.元素分析用 Flash EA 1112 型元素分析仪测定;红外光谱用 Perkin Elmer FTTR 光谱仪(KBr 压片)测定;核磁共振用 varian 公司 mercury-

Vx300 核磁共振仪测定(TMS 为内标,DMSO 为溶剂);晶体结构用 Bruker Smart 1000 CCD 型 X 射线单晶衍射仪测定;熔点用 WRS-1B 数字熔点仪测定.

1.2 配合物 $\text{GaCl}_3(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO})$ (1) 的合成

称取席夫碱配体(0.0985 g, 0.5 mmol)于圆底烧瓶中,用 15 mL 甲醇溶解,逐滴加入等物质的量的 GaCl_3 甲醇溶液,室温反应 2 h 后,过滤,用甲醇洗涤 3 次,得到黄色粉末.取少量粉末,用二氯甲烷和甲苯的混合溶剂溶解,过滤,滤液在氮气中缓慢挥发,室温放置 2~3 d 有黄色晶体析出.组成: $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{GaNO}$ (373.30),熔点:265.9~266.7 °C.元素分析实测值(% , 计算值):C,40.78(40.71);H,2.8(2.87);N,3.63(3.65).¹H NMR (ppm): $\delta=6.966\sim7.680$ (m, 8H, Ph), 8.970(s, 1H, -CH=N), 13.159(s, 1H, O...H-N). IR (KBr, cm^{-1}): 3 422.99 (w)(O...H-N), 1 645.02(s)(CH=N), 1 286.14(s)(C-O).

1.3 配合物 $\text{GaCl}_3(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2)$ (2) 的合成

将席夫碱配体(0.1135 g, 0.5 mmol)加入到圆底烧瓶中,用 15 mL 无水苯溶解后,逐滴加入等物质的量的 GaCl_3 无水苯溶液,立刻产生黄色沉淀,室温反应 2 h 后,过滤,用无水苯洗涤 3 次,固体真空干燥,得黄色粉末.取少量粉末,用二氯甲烷和甲苯的混合溶剂溶解,过滤,滤液在氮气中缓慢挥发,静置过夜,有黄色晶体析出.组成: $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{GaNO}_2$ (403.32),熔点:265.6~267 °C.元素分析实测值(% , 计算值):C,41.68(41.65);H,3.23(3.22);N,3.45(3.47).¹H NMR (ppm): $\delta=3.766\sim3.797$ (s, 3H, -OCH₃), 6.935~7.634(m, 8H, Ph), 8.948(s, 1H, -CH=N), 13.317(s, 1H, O...H-N). IR (KBr, cm^{-1}): 3 418.22 (w)(O...H-N), 1 647.45(s)(CH=N), 1 267.89(s)(C-O).

1.4 配合物 $\text{GaCl}_3(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClNO})$ (3) 的合成

称取席夫碱配体(0.1153 g, 0.5 mmol)于圆底烧瓶中,用 15 mL 甲醇溶液溶解,逐滴加入等物质的量的 GaCl_3 甲醇溶液,室温反应 2 h 后,过滤,用甲醇洗涤 3 次,得到黄色粉末.取少量粉末,用二氯甲烷和甲苯的混合溶剂溶解,过滤,滤液在氮气中缓慢挥发,室温放置 2~3 d 有黄色晶体析出.组成: $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_4\text{GaNO}$ (406.73),熔点:170.8~170.9 °C.元素分

析实测值(% , 计算值):C, 38.37(38.36); H, 2.22(2.21); N, 3.45(3.44)。 ^1H NMR(ppm): δ =6.693~7.680(m, 8H, Ph), 9.034(s, 1H, -CH=N), 12.850(s, 1H, O $\cdots$ H-N)。IR (KBr, cm^{-1}): 3 443.94 (w)(O $\cdots$ H-N), 1 638.54 (s)(CH=N), 1 272.05(s)(C-O)。

1.5 晶体结构测定

将配合物晶体置于 Bruker Smart 1000 CCD 型 X 射线单晶衍射仪上, 用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ ($\lambda=$

0.071 073 nm) 辐射为光源, 以 ω/φ 扫描方式, 晶体结构由直接法解出, 非氢原子坐标和氢原子坐标分别采用各向异性和各向同性热参数用全矩阵最小二乘法进行修正。全部结构分析计算工作采用 SHELXTL-97^[21]程序系统完成。配合物晶体学数据见表 1。配合物的主要键长和键角数据见表 2, 配合物的氢键数据见表 3。

CCDC: 649105, 1; 649104, 2; 763895, 3。

表 1 配合物 1、2 和 3 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of complexes 1, 2 and 3

Complex	1	2	3
Empirical formula	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{GaNO}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{GaNO}_2$	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_4\text{GaNO}$
Formula weight	373.30	403.32	406.73
Wavelength / nm	0.071 073	0.071 073	0.071 073
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Triclinic
Space group	$Pnma$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
a / nm	1.329 5(3)	0.713 03(18)	0.698 6(2)
b / nm	0.701 15(16)	1.715 3(4)	1.044 9(4)
c / nm	1.616 4(4)	1.350 3(4)	1.136 9(3)
α / ($^\circ$)			78.58(3)
β / ($^\circ$)		91.891(5)	81.06(2)
γ / ($^\circ$)			87.87(3)
V / nm^3	1.506 8(6)	1.650 7(7)	0.803 6(5)
Z	4	4	2
D_c / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.646	1.623	1.681
μ / mm^{-1}	2.347	2.154	2.369
$F(000)$	744	808	402
Crystal size / mm	0.20 $\times$ 0.14 $\times$ 0.12	0.22 $\times$ 0.16 $\times$ 0.12	0.37 $\times$ 0.32 $\times$ 0.27
θ range / ($^\circ$)	1.98~25.01	1.92~25.02	1.85~27.50
Reflections collected	7 364	8 290	4 572
Independent reflections (R_{int})	1 445 (0.041 6)	2 918 (0.058 0)	3 666 (0.034 8)
T / K	294(2)	294(2)	275(2)
Goodness-of-fit on F^2	1.044	0.967	1.029
Data / restraints / parameters	1 445 / 0 / 112	2 918 / 1 / 195	3 666 / 0 / 181
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] ^a	$R_1=0.029\ 5$, $wR_2=0.065\ 1$	$R_1=0.044\ 3$, $wR_2=0.098\ 8$	$R_1=0.051\ 5$, $wR_2=0.124\ 4$
R indices (all data)	$R_1=0.046\ 7$, $wR_2=0.074\ 0$	$R_1=0.094\ 8$, $wR_2=0.120\ 1$	$R_1=0.093\ 8$, $wR_2=0.161\ 5$
Largest diff. peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	359, -261	659, -461	617, -931

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|; wR_2 = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]^{1/2}.$$

表 2 配合物 1、2 和 3 的主要键长和键角

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angels ($^\circ$) for complexes 1, 2 and 3

Complex 1					
Ga(1)-O(1)	0.185 6(3)	N(1)-C(8)	0.143 0(5)	C(5)-C(6)	0.139 7(6)
Ga(1)-Cl(1)	0.213 89(15)	N(1)-C(7)	0.129 2(5)	C(6)-C(7)	0.142 8(5)
Ga(1)-Cl(2)	0.215 49(9)	O(1)-C(1)	0.133 3(5)		
Ga(1)-Cl(2) ^a	0.215 49(9)	C(1)-C(6)	0.141 8(5)		

续表 2

O(1)-Ga(1)-Cl(1)	100.65(9)	O(1)-Ga(1)-Cl(2) ^a	109.29(5)	O(1)-C(1)-C(6)	117.8(3)
O(1)-Ga(1)-Cl(2)	109.29(5)	Cl(1)-Ga(1)-Cl(2) ^a	113.39(4)	Cl(2) ^a -Ga(1)-Cl(2)	110.32(5)
Cl(1)-Ga(1)-Cl(2)	113.39(4)	O(1)-C(1)-C(2)	123.9(4)	C(1)-O(1)-Ga(1)	129.8(2)
Complex 2					
Ga(1)-O(1)	0.184 6(3)	O(1)-C(1)	0.134 3(5)	N(1)-C(8)	0.141 5(6)
Ga(1)-Cl(1)	0.214 06(17)	O(2)-C(11)	0.136 4(6)	C(1)-C(6)	0.140 7(6)
Ga(1)-Cl(2)	0.215 40(16)	O(2)-C(14)	0.144 2(7)	C(5)-C(6)	0.139 1(6)
Ga(1)-Cl(3)	0.214 88(16)	N(1)-C(7)	0.129 1(5)	C(6)-C(7)	0.142 4(6)
O(1)-Ga(1)-Cl(1)	100.59(11)	O(1)-Ga(1)-Cl(3)	110.51(12)	C(1)-O(1)-Ga(1)	130.2(3)
O(1)-Ga(1)-Cl(2)	110.12(11)	Cl(1)-Ga(1)-Cl(3)	113.87(7)		
Cl(1)-Ga(1)-Cl(2)	113.21(7)	Cl(2)-Ga(1)-Cl(3)	108.34(6)		
Complex 3					
Ga(1)-O(1)	0.187 7(3)	O(1)-C(1)	0.134 1(5)	C(5)-C(6)	0.141 5(7)
Ga(1)-Cl(1)	0.215 24(17)	N(1)-C(7)	0.129 0(6)	C(6)-C(7)	0.143 1(7)
Ga(1)-Cl(2)	0.214 71(19)	N(1)-C(8)	0.142 2(6)		
Ga(1)-Cl(3)	0.215 17(17)	C(1)-C(6)	0.141 5(7)		
C(1)-O(1)-Ga(1)	125.0(3)	O(1)-Ga(1)-Cl(3)	107.15(11)	Cl(1)-Ga(1)-Cl(3)	108.84(8)
O(1)-Ga(1)-Cl(1)	109.62(12)	Cl(1)-Ga(1)-Cl(2)	111.85(8)		
O(1)-Ga(1)-Cl(2)	107.24(13)	Cl(2)-Ga(1)-Cl(3)	112.00(9)		

Symmetry code: 1: ^a $x, -y+1/2, z$.

表 3 配合物 1、2 和 3 的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and angles for complexes 1, 2 and 3

D-H...A	D-H / nm	H...A / nm	D...A / nm	∠ D-H...A / (°)
Complex 1				
N(1)-H(1) ...O(1)	0.086	0.195	0.262 8(4)	134.4
C(2)-H(2) ...Cl(1) ^b	0.093	0.294	0.377 6(4)	151.1
C(7)-H(7) ...Cl(2) ^c	0.093	0.295	0.372 9(4)	142.7
C(7)-H(7) ...Cl(2) ^d	0.093	0.295	0.372 9(4)	142.7
Complex 2				
N(1)-H(1) ...O(1)	0.089	0.192	0.262 0(5)	132.9
C(7)-H(7) ...Cl(2) ^e	0.093	0.279	0.365 0(5)	153.3
C(7)-H(7) ...Cl(3) ^f	0.093	0.286	0.345 9(5)	123.0
C(2)-H(2) ...C(14) ^g	0.093	0.303	0.389 1(8)	154.1
Complex 3				
N(1)-H(1) ...O(1)	0.090	0.195	0.266 4(9)	133.6
C(4)-H(4A) ...Cl(3) ^h	0.093	0.287	0.362 8(6)	139.5
C(4)-H(4A) ...Cl(4) ^h	0.093	0.292	0.375 8(6)	150.7
C(7)-H(7A) ...Cl(1) ⁱ	0.093	0.291	0.366 3(5)	138.7

Symmetry code: 1: ^b $x+1/2, y, -z+1/2$; ^c $-x+1, y+1/2, -z+1$; ^d $-x+1, -y, -z+1$; 2: ^e $-x, -y, -z$; ^f $-x+1, -y, -z$; ^g $x, y, z-1$;3: ^h $x, y-1, z$; ⁱ $-x+2, -y+1, -z+1$.

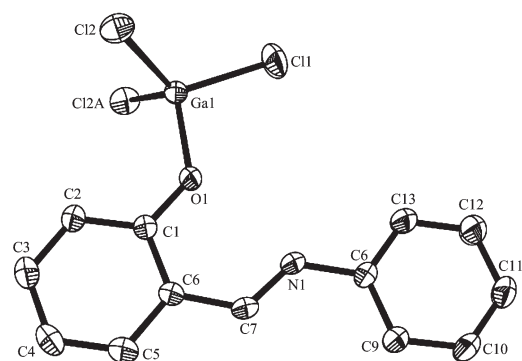
2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

从图 1、2 和 3 的结构式得知, 中心 Ga 原子与

来自席夫碱配体酚羟基上的 O(1)原子配位, 形成畸变的四面体结构, 其中配合物 **1** 和 **2** 角 O(1)-Ga(1)-Cl(1) 分别为 100.65(9)°、100.59(11)°, 配合物 **3** 角 O(1)-Ga(1)-Cl(3) 107.15(11)°, 明显偏离理想的四面

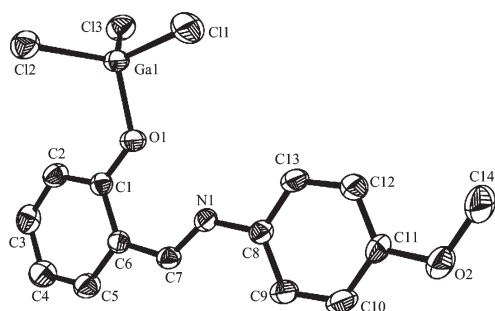
体结构 (109.5°)。3 种配合物中 Ga(1)-O(1) 键长 (0.185 6(3)、0.184 6(3)、0.187 7(3) nm) 比一般文献报道的 Ga-O 配位键要短, 例如, 在配合物 $[\text{Ga}(\text{CH}_3)_2][\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_4][\text{Ga}(\text{CH}_3)_3]_2$ 中的 2 个 Ga-O 键的键长分别为 0.245 0(5) 和 0.227 8(5) nm^[22]; 配合物 $[(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)\text{Ga}(\text{CH}_3)_2]$ 中的 Ga-O 键键长为 0.197 2 nm^[23], 这表明配合物中的 Ga-O 键较强。由于席夫碱配体中 2 个苯环与 $\text{CH}=\text{N}$ 形成共轭大 π 键, 共轭大 π 键的形成使分子内的单双键的键长平均化, 因而 3 种配合物的 C(6)-C(7) 键长 (0.142 8(5)、0.142 4(6)、0.143 1(7) nm) 与苯环内的 C-C 键长相当。而配合物分子中 2 个苯环处于同一平面内 (C(6)-C(7)-N(1)-C(8)) 的二面角分别为 180.0° 、 $178.6(4)^\circ$ 、 $177.6(5)^\circ$, 同样证明了共轭大 π 键的形成。并且席夫碱酚羟基上的 O 原子与 Ga 原子配位, 导致羟基上的 H 向 N 转移形成 $\text{CH}=\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ 分子内氢键, 组成了一个稳定的六元环状结构, 氢在 π 电子的流动中起到桥梁作用, 增强了体系 π 电子的离域性, 使整个共轭体系的键长平均化^[24]。配合物 **1** 和 **3** 的分子间存在 C-H $\cdots$ Cl 氢键作用, 并依靠分子间的这种 C-H $\cdots$ Cl 氢键作用将配合



Probability of ellipsoid is 30%, Symmetry code: * $x, -y+1/2, z$

图 1 配合物 **1** 的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the complex **1**

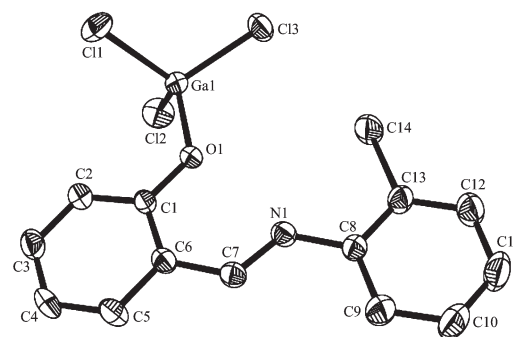


Probability of ellipsoid is 30%

图 2 配合物 **2** 的分子结构图

Fig.2 Molecular structure of the complex **2**

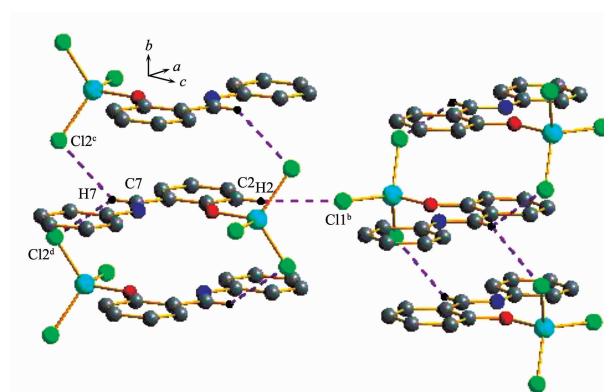
物联结成二维网状结构(见图 4、图 6)。配合物 **2** 分子间存在 C-H $\cdots$ Cl 和 C-H $\cdots$ C 氢键作用, 并依靠分子间的这种氢键作用将配合物 **2** 联结成二维网状结构(见图 5)。



Probability of ellipsoid is 30%

图 3 配合物 **3** 的分子结构图

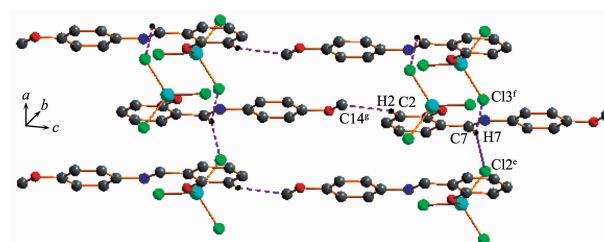
Fig.3 Molecular structure of the complex **3**



Symmetry code: ^b $x+1/2, y, -z+1/2$; ^c $-x+1, y+1/2, -z+1$; ^d $-x+1, -y, -z+1$

图 4 分子间 C-H $\cdots$ Cl 氢键作用将配合物 **1** 联结成二维网状结构

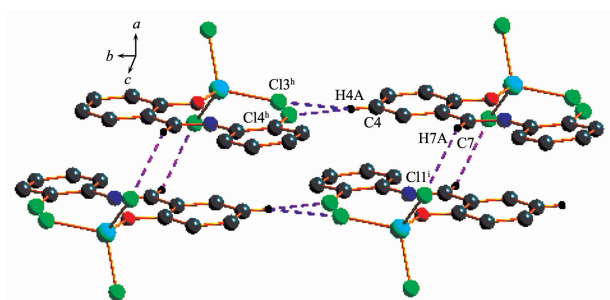
Fig.4 Intermolecular C-H $\cdots$ Cl hydrogen bonds link the molecules of the complex **1** into 2D network structure



Symmetry code: ^e $-x, -y, -z$; ^f $-x+1, -y, -z$; ^g $x, y, z-1$

图 5 分子间 C-H $\cdots$ Cl 和 C-H $\cdots$ C 氢键作用将配合物 **2** 联结成二维网状结构

Fig.5 Intermolecular C-H $\cdots$ Cl and C-H $\cdots$ C hydrogen bonds link the molecules of the complex **2** into 2D network structure



Symmetry code: $^h x, y-1, z; ^i -x+2, -y+1, -z+1$

图 6 分子间 C-H...Cl 氢键作用将配合物 **3** 联结成二维网状结构

Fig.6 Intermolecular C-H...Cl hydrogen bonds link the molecules of the complex **3** into 2D network structure

2.2 红外光谱分析

由 IR 谱图可知,配体在 $1613.55\sim 1621.65\text{ cm}^{-1}$ 区间分别出现较强的 C=N 伸缩振动峰,在配合物中标识为 C=N 的伸缩振动峰移到 $1638.54\sim 1647.45\text{ cm}^{-1}$,形成配合物后均向高波数移动,移动约 $20\sim 30\text{ cm}^{-1}$,这是由于配体酚羟基氢原子向 N 原子转移,形成分子内氢键后所致。

配体的 O-H 伸缩振动峰出现在 $3420.03\sim 3448.83\text{ cm}^{-1}$ 区间,而相对应的配合物中,在 $3418.22\sim 3443.94\text{ cm}^{-1}$ 区间出现宽而强的吸收峰,标识为 O-H 的伸缩振动峰,表明酚羟基上的 H 未脱落。与配体比较,配合物此带都移向了低波数,说明配体酚羟基中的氧原子参与了配位。

同时,配合物的碳氧伸缩振动带 $\nu_{\text{C-O}}$ 与配体相比向低波数移动,这也说明配体中的氧原子参与了配位,形成了 Ga-O 键。

3 结 论

用席夫碱配体与三氯化镓在无水无氧条件下反应,合成了 3 种新的镓的席夫碱配合物 $\text{GaCl}_3(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO})$ (**1**)、 $\text{GaCl}_3(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2)$ (**2**)和 $\text{GaCl}_3(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClNO})$ (**3**)。单晶结构表明中心 Ga 原子与来自席夫碱配体的 O 原子配位,形成畸变的四面体结构。各配合物依靠分子间的作用力联结成二维网状结构。所合成的 3 种配合物都具有良好的稳定性,能够在空气中稳定存在,这将为它们以后的催化或其他性能的测试提供有利条件。

参考文献:

[1] YANG Zhi-Min(杨志民), LI Xiao-Ping(李晓萍), WU Xiao-

Mei(郭晓梅). *Light Metals(Qing Jinshu)*, **2002**(2):3-5

- [2] Jones A C. *Chem. Soc. Rev.*, **1997**,**26**:101-110
- [3] Cowley A H, Jones R A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**,**28**(9):1208-1215
- [4] LIU Jian(刘建), YAN Ying-Tao(闫英桃), HU Xiao-Ling(胡小玲). *Chinese Journal of Rare Metals(Xiyou Jinshu)*, **2000**,**24**(2):157-160
- [5] Schumann H, Frick M, Heymer B, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1996**,**512**(1/2):117-126
- [6] Blum J, Gelman D, Baidossi W, et al. *J. Org. Chem.*, **1997**, **62**(25):8681-8686
- [7] Harlan C J, Mason M R, Barron A R. *Organometallics*, **1994**, **13**(8):2957-2969
- [8] Liu W, Hassan A, Wang S. *Organometallics*, **1997**,**16** (20): 4257-4259
- [9] Shen Y Z, Pan Y, Wang L Y, et al. *J. Organomet. Chem.*, **1999**,**590**(2):242-247
- [10] Dutt N K, Nag K. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1968**,**30**(9):2493-2499
- [11] Gu W J, Shen Y Z, Pan Y. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**,**359**(5): 1339-1343
- [12] Kushwah N P, Pal M K, Wadawale A P, et al. *J. Organomet. Chem.*, **2009**,**694**(15):2375-2379
- [13] Lewiński J, Zachara J, Justyniak I, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2005**,**249**(11/12):1185-1199
- [14] Harpstrite S E, Prior J L, Rath N P, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2007**,**101**(10):1347-1353
- [15] Hill M S, Atwood D A. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**(1):67-72
- [16] Darendbourg D J, Billodeaux D R. *C. R. Chimie*, **2004**,**7**(8/9):755-761
- [17] JIN Hao(金浩), YU Yang(于洋), ZHAO Xiao-Feng(赵晓峰), et al. *Chinese Journal of Rare Metals(Xiyou Jinshu)*, **2006**,**30**:7-9
- [18] ZHU Shan-Wei(朱善威), YUAN Fang(袁方), YANG Min(杨敏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**,**18**(12):1221-1225
- [19] ZHENG Hao(郑昊), SHEN Ying-Zhong(沈应中), GU Hong-Wei(顾宏伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **1999**,**15**(3):336-340
- [20] TIAN Jing-Zhi(田敬智), ZHANG Jin-Qin(张进琪), YANG Min-Min(杨民民), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **1999**,**15**(4):462-466
- [21] Sheldrick G M. *SHELXTL97*. University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [22] Lee B, Pennington W T, Robinsin G H. *Organometallics*, **1990**,**9**(6):1709-1711
- [23] Rettig S A, Storr A, Trotter J. *Can. J. Chem.*, **1984**,**62**(9): 1705-1708
- [24] LIN Bin-Bin(蔺彬彬), QIU Yong-Qing(仇永清), SU Zhong-Min(苏忠民), et al. *Chemical Journal of Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2001**,**22**(9):1551-1554