

文章编号: 1003—7837(2002)Dissipated Metals Special—0012—04

稀散元素镓铟铊配合物的研究进展

宋玉林, 刘兴芝, 武荣成, 臧树良

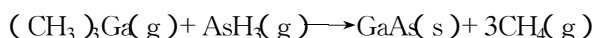
(辽宁大学稀散元素研究所, 辽宁 沈阳 110036)

摘 要: 概述了稀散元素镓、铟和铊配合物的研究进展和目前研究动向。

关键词: 稀散元素; 镓; 铟; 铊; 络合物

中图分类号: TF843.1 文献标识码: A

在化学元素周期表中, 由ⅢA(13)和ⅤA(15)族元素相化合生成的化合物半导体, 有着特殊的重要意义, 如 GaAs, AlGaAs, GaN, InP 等. 制备这些化合物半导体和将半导体材料制成单晶薄膜较好的工艺有金属有机蒸气外延(MOVPE)、化学束外延(CBE)和金属有机化学蒸气相沉积(MOCVD). 使用金属有机化合物沉积成半导体材料, 对 13 族元素 Al, Ga, In 来说, 用它们的烷基金属 MR_3 (M 为 Al, Ga, In, R 为 CH_3 —, C_2H_5 —) 能够作为易挥发前体物或母体, 例如固体 GaAs 能够用三甲基镓蒸气, 在 AsH_3 存在下, 用高温加热分解的方法制得^[1]:



为了获得高质量的半导体材料, 镓分族的金属有机化学、有机金属配位化学必然要迅速地发展, 合成越来越多的适合沉积化合物半导体的易挥发的金属有机化合物, 包括改进合成方法、纯化技术及性质和结构表征. 最近, 有人发现化合物 $(Me_3(CH_2)_2Ga(C_5H_5))$ 在室温下于戊烷溶液中与 $HPEt_2$ 和 $H_2P(C_6H_5)_2$ 反应, 消除 C_5H_6 , 分别生成相应的化合物 $[(Me_3)(CH_2)_2GaPEt_2]_2$ 和 $[Me_3C(CH_2)_2GaP(H)(C_6H_{11})]_2$. 另一个新化合物 $[Me_3CCH_2)_2GaP(C_6H_{11})_2]_2$ 是由 $Ga(CH_2CMe_3)_2Cl$ 和 $LiP(C_6H_{11})_2$ 在乙醚中复分解反应制得的. 其中两个化合物 $[(Me_3CCH_2)_2GaPEt_2]_2$ 和 $[(Me_3CCH_2)_2GaP(C_6H_{11})_2]_2$ 经 X 射线结构表征, 确定了空间群、晶格参数、键长和键角等结构参数^[2]. η -Bu₂GaCl₂ 与电化当量的 $P(SiMe_3)_3$ 进行脱除代硅烷反应, 以高的产率制取了 $[\eta$ -Bu₂GaP(SiMe₃)₂]₂. 在 η -BuGaCl₂ 和 $P(SiMe_3)_3$ 之间的类似反应得到 $[\eta$ -Bu(Cl)GaP(SiMe₃)₂]₂. 该化合物用 X 射线结晶学做了表征, 含有近似正方平面 Ga₂P₂ 分子的中心. 在 400℃ 热分解产生 GaP 和 BuSiMe₃. 化合物 $[(\eta$ Bu)₂InP(SiMe₃)₂]₂ 是由 $(\eta$ Bu)₂InCl 同 $P(SiMe_3)_3$ 反应所制取, 于 400℃ 在氮气下热分解产生丁烯、丁烷和由丁基三甲基硅烷有机物、InP 和金属铟组成的黑灰色固体^[3].

总之, 13 和 15 族元素之间以 σ 键连接为特点的有机金属化合物和金属有机配合物的合成与表征是一个非常活跃的研究领域, 吸引了众多的化学家和材料科学家从事这一领域的研究, 因此, 也是有发展前景的科研方向.

近些年来, 过渡金属与 13 族元素 Al, Ga, In, Tl 生成的有机金属配合物也受到人们的特别

关注.这类化合物不仅能够作为 MOCVD 的前体物,生成新材料,而且结构上表现出形成金属—金属键的特点.一些混合过渡金属——镓和铟的化合物 $(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2\text{Fe-Ga}(\text{Bu})_2$ (1), $(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{GaBu})_2$ (2)和 $(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2\text{FeGa}(\text{Bu})_2(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2\text{Fe}_2$ (3)已经合成, $\text{Fe} \cdots \text{Ga}$ 平均距离在(1)(2)和(3)中分别为 0.2413, 0.2411, 0.2417(1) nm.新的稳定的和挥发性的有机铟过渡金属配合物 $[\text{L}(\text{CO})_n\text{M}]_d[\text{InR}_{3-a}(\text{D})]_e$ (M 为 Mo, W, Re, Mn, Fe, Co, Ni; L 为 $\eta^5\text{-CpCO}$; R 为 CH_2SiMe_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{NMe}_2$; D 为 O, N 给予体; $n=1\sim 4$; $a=1\sim 2$)以高的产率被制备出来.过渡金属镓的化合物由于在 MOCVD 工艺中有很大的应用潜力,倍受人们的重视.研究了反式 $(\text{Ph}_3\text{P})(\text{CO})_3\text{Co-Ga}[(\text{CH}_2)_3\text{NEt}]\text{R}$ (R 为 Cl, Me)和 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe-GaCl}_2(\text{NMe}_3)$ 的合成和光谱,完成了低压下的试验,制得了分析纯的合金薄膜^[4].

有机镓卤化物与过渡金属羰基单阴离子化学.近几年有一些研究成果是有重要价值的.如过渡金属取代的镓烷,一般形式为 $[\text{L}(\text{CO})_n\text{M}]_d[\text{GaR}_{3-a}(\text{Do})]_e$ (Do 为路易斯给予配体)化合物.其代表性的化合物 $(\text{CO})_n\text{M-GaEt}_2(\text{NMe}_3)$ (M 为 Co; $n=4, 5$) $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]\text{Fe-Ga}[(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2][\text{BH}_4]$,它们可以作为采用 MOCVD 方法制作相应的金属间的合金^[5],如 CoGa, MnGa 和 FeGa 单源前体物.还研究了较重的 13 族元素铟和铊的卤化物同过渡金属羰基二阴离子化学,如配合物 $(\text{CO})_5\text{Gr-In}(\text{Cl})\text{Gr}(\text{CO})_5\text{I}^-$, $(\text{CO})_5\text{Gr-Tl-Cl}(\text{CO})_5\text{I}^-$.不久又报导了 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 同 Ga_2Cl_4 在金属镓存在下,于甲苯中回流反应,随后从四氢呋喃中结晶,制备出了 $\text{Ru}\{\text{GaCl}(\text{THF})_2\}\{\text{GaCl}_2(\text{THF})_2(\text{CO})_3 \cdot 0.5\text{THF}\}$ 和 $\text{Ru}_2\{\text{GaCl}_2(\text{THF})_2(\text{CO})_3\}$ 两个配合物 (THF 为四氢呋喃).在 $\text{Ru}\{\text{GaCl}(\text{THF})_2\}\{\text{GaCl}_2(\text{THF})_2(\text{CO})_3 \cdot 0.5\text{THF}\}$ 中钌原子有近似八面体的配位环境,羰基配体和镓原子以子午线方式排列. $\text{GaCl}(\text{THF})_2$ 基团是一个 $\text{GaCl}_2(\text{THF})$ 基团的相反的位置上, $\text{Ga}(1)$ 物种是末端配位到过渡金属上去,是单斜晶系,空间群 $\text{PZ}/(\text{C}(\text{NO.14}))$ $a=1.7367(3)$ nm, $b=1.2054(2)$ nm, $c=1.6049(3)$ nm, $\beta=95.18(1)^\circ$, $Z=4$, $R=0.0527$, $R_w=0.0718^\circ$. $\text{Ru}_2\{\text{GaCl}_2(\text{THF})_2(\text{CO})_3\}$ 的晶体结构是金属原子的线性排列^[6],两个 $\text{GaCl}_2(\text{THF})$ 基团是在轴向位置上,相对于 $\text{Ru}_2(\text{CO})_8$ 单元的金属—金属键.其晶体数据为 $\text{PZ}/(\text{C}(\text{NO.14}))$ $a=1.1980(1)$ nm, $b=0.6944(1)$ nm, $c=1.6097(3)$ nm, $\beta=96.81(1)(1)^\circ$, $Z=2$, $R=0.0300$, $R_w=0.0510^\circ$.这两个配合物是首次被合成的含有钌—镓键的化合物.它们的晶体结构如图 1 所示.

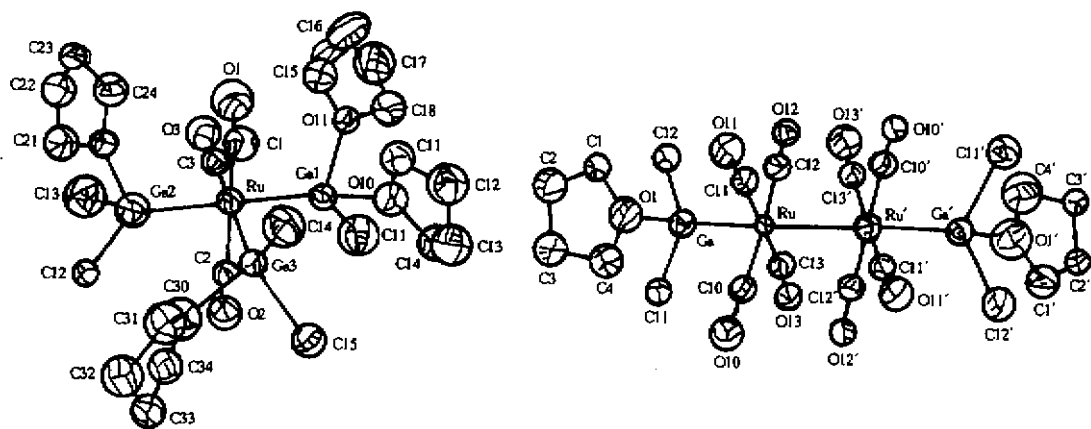
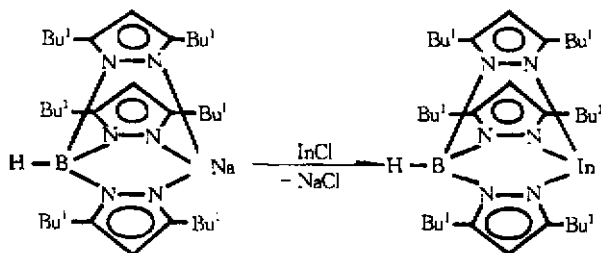


图 1 含有钌—镓键的化合物的晶体结构

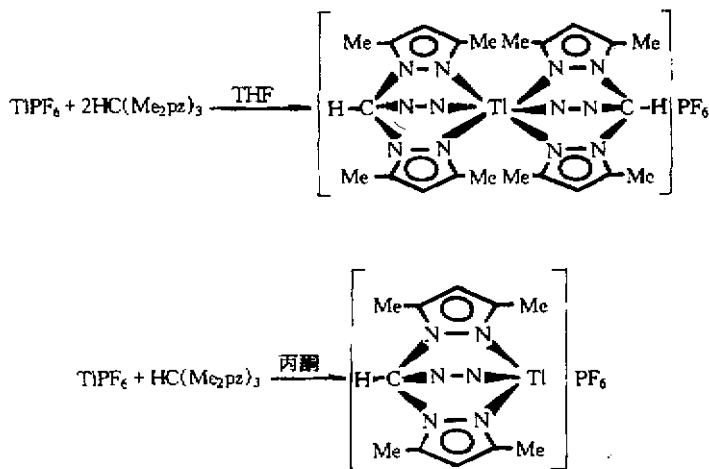
最近有人报告了被炔基—铊和铂—铊键相互作用稳定的多聚 $\text{Pt}(\text{II})-\text{Tl}(\text{I})$ 配合物的合成^[7],并用 X 射线单晶表征了含 $\text{Pt}-\text{Tl}$ 的多聚配合物反,反,反- $[\text{PtTl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I} \equiv (\text{Bu})_2\text{I}(\text{丙酮})_2]_n$,它们是由炔基桥配体和 $\text{Pt}-\text{Tl}$ 金属—金属键相互作用所稳定的,对其光谱和光致发光性质也进行了研究.

在碱金属和第 IIIA 族镓、铟、铊体系研究中,发现了许多新物质,它们具有新型的结构特征和不同的性质,这开拓了镓分族化学新奇的活跃领域,就是镓、铟、铊的簇合物化学.在一些网状的相中,发现了含有典型的三角面多面体簇合物单元,如内部桥连的八面体 In_6 ,二十面体 Ga_{12} ,类似于硼烷化学的簇合物.还有其它类型的规则的三角形多面体,如 In_3^{7-} 和 $\text{Tl}_3^{9-}(\text{C}_{2\text{V}})$ 等.在电子数与结构相关联上,Wades 规则对某些镓、铟、铊的簇合物也是成功的.最近,有人在钽管中,按元素化学计量 $\text{K}(99.9\%),\text{Tl}(99.998\%)$,在氩气保护下,首先加热到 600°C ,保持 24 h,然后缓慢冷却,再经过一些处理,制得了新化合物 $\text{K}_8\text{Tl}_{10}\text{Zr}^{[8]}$.

有人研究了用 $\text{Tp}^{\text{Bu.z}}\text{Na}$ 同 InCl 反应合成了 $\text{In}(\text{I})$ 的配合物 $\text{Tp}^{\text{Bu.z}}\text{In}[\text{Tp}^{\text{Bu.z}}]=\text{三}(3,5\text{-二叔丁基吡唑})\text{硼氢化物}$,其合成反应为^[9]:



另外又有人研究了六配位的三(3,5-二甲基-1-吡唑)甲烷-铊(1)配合物的合成与固体结构.两个配合物 $[\text{HC}(\text{3,5-Me}_2\text{PZ})_3]\text{Tl}(\text{PF}_6)$ 和 $[\text{HC}(\text{3,5-Me}_2\text{PZ})_3]\text{Tl}(\text{PF}_6)$ (PZ 为吡唑基)^[10]其合成反应为:



此外,化合物 $\text{GaO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$,环状的金属卟啉配合物 $(2\text{-OH-TPP})\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl} \cdot [\text{HC}(\text{2-O-TPP})\text{Ga}^{\text{III}}]_n[\text{2-O-TPP}]\text{Fe}^{\text{III}}]_{3-n}$, $[\text{HC}(\text{2-O-TPP})\text{Ga}^{\text{III}}]_n[\text{2-O-TPP}]\text{Mn}^{\text{III}}]_{3-n}$,有机金属 $\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_5]_4 \cdot \text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-InR})_2 \cdot \text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-InR})_2 \cdot \text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-InR})_2$ (R 为

$(\text{SiMe}_3)_3$ 和四- $\{3,5\text{-二(三-氟甲基)苯}\}$ 硼酸铊盐 $\text{Tl}^+ \text{TFPB}^-$ 等也都进行了研究^[11~14]。

参考文献:

- [1] Anthony C, Jones. Developments in metalorganic precursors for semiconductor growth from the Vapour Phase[J]. Chemical Society Reviews, 1997:101–110.
- [2] Beachley O T, Jr, John P Maloney, Robin D Rogers, *et al.* Cyclopentadiene Elimination Reaction as a Route to Bis(neopentyl)gallium Phosphides. Crystal and Molecular structure of $[(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_2\text{GaPEt}_2]_2$ and $[(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_2\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]_2$ [J]. Organometallics, 1997, 16(15): 3267–3272.
- [3] Sean T Barny, Stephanine Belhumer, Darrin S Richeson. Thermally-Induces Transformation of Gallium and Indium Alkyl-Phosphido Complexes: Dealkylsilylation Routes to $\text{MP}(\text{M} = \text{Ga}, \text{In})$ [J]. Organometallics, 1997, 16(16): 3588–3596.
- [4] Maher J P. 4Aluminum, Gallium, Indium and Thallium[Z]. Annual Reports, 1995: 92: 41–51.
- [5] Rcland A Fischer, Markus M Schulte, Eberhardt Herdtweck, *et al.* Reactions of Transition Metal Carbonyl Dianions with (organo)gallium chlorides: Anionic gallium Complexes of Chromium, Iron, and Manganese Structure of $[\text{PPN}]_2[\text{C}(\text{CO})_4\text{Fe-Ga}(\text{CH}_3)_2\text{Fe}(\text{CO})_4]$ [J]. Inorg Chem, 1997, 36(10): 2010–2017.
- [6] George N Harakas, Bruce R Whittlesey. Terminal coordination of Gallium(I) Species to a Transition metal. Syntheses and Crystal Structures of $\text{Ru}\{\text{GaCl}(\text{THF})_2\}_2\{\text{GaCl}_2(\text{THF})_2(\text{CO})_3\} \cdot 5\text{THF}$ and $\text{Ru}_2\{\text{GaCl}_2(\text{THF})_2(\text{CO})_2\}_2$ [J]. Inorg Chem, 1997, 36(13): 2704–2707.
- [7] Irene Ara, Jesus R Berenguer, Juan Fornies, *et al.* A Polymeric Platinum(II)-Thallium(I) Complex stabilized by Alkynyl-Thallium and Platinum-Thallium Bonding Interactions D Corbet[J]. Inorg Chem, 1997, 36(27): 6461–6464.
- [8] Zhen-Chao Dong, Robert W Henning, John D Corbett. $\text{K}_8\text{Tl}_{10}\text{Zn}$: A Zintl Phase Containing the Zinc-Centered Thallium polyanion $\text{Tl}_{10}\text{Zn}^{8-}$ [J]. Inorg Chem, 1997, 36(16): 3559–3561.
- [9] Matthew C Kuchta, H V Rasika Dias, Simong Bott, *et al.* Synthesis and structure of $[\text{TpBut}_2]\text{In}$, a Highly Twisted $[\text{Tri}(\{3,5\text{-di-tert-butylpyrazolyl}\})\text{hydroborato}]\text{indium(I)}$ complex: Comparison with the Re-evaluated Ordered Structure of $[\text{TpBut}]\text{In}$ [J]. Inorg Chem, 1996, 35(4): 943–948.
- [10] Daniel L Regeer, James E Collins, Ralph Layland, *et al.* A Six-Coordinate $\text{Tris}(\{3,5\text{-dimethyl-1-pyrazolyl}\})\text{methane-Thallium(I)}$ Complex with a Stereochemically Inactive Lone Pair: Syntheses and Solid State Structures of $[\text{HC}(\{3,5\text{-Me}_2\text{PZ}\})_3]_2\text{Tl}[\text{PF}_6]$ and $[\text{HC}(\{3,5\text{-Me}_2\text{PZ}\})_3]\text{Tl}[\text{PF}_6]$ ($\text{PZ} = \text{Pyrazolyl}$) [J]. Inorg Chem, 1996, 35(5): 1372–1376.

Study progress on the complex of scattered elements such as gallium, indium and thallium

SONG Yu-lin, LIU Xing-zhi, WU Rong-cheng, ZANG Shu-liang

(Institute of Rare and Scattering Elements' Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Abstract: The study progress and research trend at present on the complex of scattered elements involving gallium, indium and thallium have been described.

Key words: Scattered elements; Gallium; Indium; Thallium; Compound