

文章编号: 1003-7837(2004)02-0118-06

## 稀散元素镓配合物的研究进展

刘兴芝<sup>1</sup>, 司伟<sup>1</sup>, 丁超<sup>2</sup>

(1. 辽宁大学化学科学与工程学院稀散元素化学研究所, 辽宁 沈阳 110036;

2. 沈阳市环境监测中心站, 辽宁 沈阳 110016)

**摘要:**近年来,镓的配位化学的研究发展迅速.对最近几年镓与主族元素、过渡元素及其他一些典型配体形成的有机镓配合物的研究进展作一概述.

**关键词:**稀散元素;镓化合物;有机镓配合物;进展

**中图分类号:** O627.32 **文献标识码:** A

我国的镓储量居世界首位.镓是稀散元素(Ga, In, Tl, Ge, Se, Te, Re)之一,为ⅢA族元素,氧化态表现为+1, +2, +3,而+3是最稳定的氧化态.镓及其化合物在化工、冶金、电子、光通讯与医药方面得到广泛应用,是当代高新技术的支撑材料.纵观近十几年国内外的大量文献,有关有机镓配合物的合成及表征研究较多.本文对最近几年具有应用前景的有机镓配合物的研究进展作一概述.

### 1 主族元素有机镓配合物

#### 1.1 碱金属(Li, Na, K, Cs)的镓配合物

碱金属一般充当镓有机配合物的外界.碱金属作为成分之一可使配合物的结构趋于多元化,有助于探讨配合物的形成条件及内部规律.近年来,关于钾作外界的配合物的研究较多,其结构表征较为深入.如乙二胺四乙酸与镓在酸性介质中相互作用形成氨羧配合物  $\text{GaHEdta}(\text{H}_2\text{O})^{[1]}$ .通过选择反应物及调节 pH 可获得结构不同的配合物如  $\text{K}[\text{GaHEdta}(\text{NCS})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}[\text{GaHEdta}(\text{F})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  等.在反应物相同的情况下,若改变 pH,也可合成多样的配合物,如  $\text{K}[\text{GaEdta}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2[\text{GaEdta}(\text{OH})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  等.关于锂作外界的配合物的研究有新进展,合成出具

有无限长链的  $\{\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2\text{GaMe}_3\}_\infty^{[2]}$ .钠作外界的有机镓配合物非常多,最新合成的多镓配合物如  $\text{Na}_2[\text{Ar}^*\text{GaGaAr}^*](\text{Ar}^* = \text{C}_6\text{H}_3-2,6-(\text{C}_6\text{H}_2-2,4,6-i\text{Pr}_3)_2)$ ,  $\text{Na}_2[\text{Ga}(\text{Ga}(\text{Trip}_2)_3)] \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$  ( $\text{Trip} = 2,4,6-i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ )<sup>[3]</sup>等,其结构新颖,值得人们进一步研究.铯作外界的配合物已被制备出  $\text{Cs}[\text{MeGaF}_2]$ ,  $[\text{Cs}\{\text{CN}(\text{GaMe}_3)_2\}_n]^{[4]}$ 等.

#### 1.2 ⅢA族元素(B, Al, In)的镓配合物

铝、镓、铟元素相互间可形成多元金属间化合物,如  $\text{GaInP}_2$ ,  $\text{Al}_{0.26}\text{Ga}_{0.74}\text{As}^{[5]}$ 等.由于金属间化合物具有层状结构、网状结构、笼状结构及多面体结构,因此在物理性质上有其特殊性,在应用上更为广泛.采用有机溶剂热生长技术制备的金属多碲化合物  $[\text{Ga}(\text{en})_3]\text{In}_3\text{Te}_7^{[6]}$ 为半导体材料,其中 Te 以  $\mu_2$  键与两个 In 原子相连并向上下伸展成长链,长链间以两两共棱的方式向左右伸展,构成网状结构.含硼元素的镓配合物如以羟基桥连的双核配合物  $[\text{Ga}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2)_2(\text{OH})]\text{B}(\text{CoF}_5)_4^{[7]}$ 已被合成,其 Ga 原子沿 N 和 H 原子与甲基上的 C 形成变形四面体的顶点配位.经 X-射线表征,该配合物为单斜晶体.含铝元素的镓配合物如  $[\text{Al}\{\mu(\text{OEt})_2\text{GaR}_2\}_3]$ 等,已被制备出.

#### 1.3 ⅣA族元素(Si)的镓配合物

近年来,用  $\text{SiMe}_3$  基团作为结构框架制备新的

收稿日期: 2003-09-15

作者简介: 刘兴芝(1946-),女,辽宁大连人,教授.

硅镓配合物的研究较多, 并已合成出  $[\text{Bu}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ,  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{GaOSbEt}_2]_2$ <sup>[8]</sup> 等。脘类配体通过改变 C, N 原子上的取代基, 使空间结构发生变化, 它与镓形成的配合物具有理论研究和应用价值。如具有  $\gamma$ -侧胺基的三齿苯脘配体  $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{N}^-$  与镓形成的配合物  $[\text{Ga}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{C}(\text{Ph})\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2\}\text{Cl}_2]$ <sup>[9]</sup>, 在烯炔聚合方面具有显著的催化活性, 受到人们的广泛关注。甲硅烷氨基化合物配体与镓形成的配合物可作为 GaN 的 CVD 前体, 能够减少多碳材料的污染, 如  $[\text{Cl}_2\text{Ga}\{\mu\text{-N}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{Ph}\}]_2$ <sup>[10]</sup> 等。以多镓化合物为原料, 可获得平面或立体结构的配合物, 使其具有不同的结构特点。如  $\text{Ga}_2\text{Br}_4 \cdot 2$  噁烷与双-三甲基硅烷甲基锂快速反应, 可得到含 Ga—Ga 键的、稳定性高的、具有平面结构的配合物。改变原料配比可制备出具有四面体  $\text{Ga}_4$  骨架的  $[\text{Ga}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}]_4$ <sup>[11]</sup>, 并已对该类配合物进行了红外光谱、核磁共振光谱及 X-射线衍射光谱的研究。

#### 1.4 VA 族元素(N,P)的镓配合物

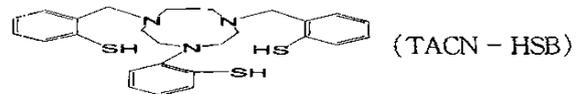
GaN 是重要的工业材料, 尤其是在光电子装置领域。GaN 薄膜可通过  $\text{R}_3\text{Ga}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) 与氨在双源化学蒸气沉积条件下制备, 但条件苛刻。近年来, 人们在探索 GaN 薄膜生长条件方面进行了大量研究, 并合成出一系列单源前体, 如  $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ ,  $\text{Ga}\{\text{NDipp}(\text{Me})_2\text{CH}\}$  ( $\text{Dipp} = \text{C}_6\text{H}_3 - 2, 6 - \text{iPr}_2$ ),  $\text{Me}_2(\text{H})\text{NGaH}_3$ <sup>[12]</sup> 等。研究发现, 前体的稳定性及 GaN 生长性质是关键问题。对此, McMurrin Jeff 等人<sup>[13]</sup> 使用  $\text{LiGaH}_4$  与  $\text{Br}_2\text{GaN}_3$  合成了一种简单而稳定的分子源  $\text{H}_2\text{GaN}_3$ , 在低温下即能迅速脱去  $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$ , 制得纯的 GaN 薄膜。单源前体含有预先形成的 Ga—N 键, 具有传统路线不可比拟的优点。使用叠氮镓烷能将由碳产生的污染降至最低, 因此该类配合物被广泛合成, 如  $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Ga}(\text{N}_3)_2$ ,  $\text{Na}[\text{Ga}(\text{N}_3)_4]$  等。

Parise 首次报道微孔磷酸镓化合物之后, 人们发现空旷磷酸镓骨架化合物具有丰富的连接方式, 能够形成新型拓扑结构。使用非水溶剂热合成法向体系中引入氟离子可获得磷酸镓—CLO 与磷酸镓 MIL-31。研究认为, 氟原子可以同磷酸镓骨架中的镓原子配位, 进而改变骨架拓扑连接方式与电荷分布, 使该类配合物的结构富于变化。如  $[\text{Ga}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}_2]\text{H}_3\text{O} \cdot (\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$  的结构单元为  $[\text{Ga}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}_2]^{2-}$ ,  $\text{Ga}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}_3 \cdot \text{N}_2\text{C}_3\text{H}_{12} \cdot$

$\text{NC}_2\text{H}_7$ <sup>[14]</sup> 的结构单元为  $[\text{Ga}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}_3]^{3-}$ 。不含氟离子的层状磷酸镓化合物  $[\text{Ga}_3(\text{PO}_4)_4]^- (\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ,  $[\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]\text{Ga}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot (\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  及链状结构的  $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{OH})(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)$ <sup>[15]</sup> 也已被合成。第一个含有手性胺的金属磷酸盐  $[(1R, 2R) - \text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NH}_3)_2][\text{Ga}(\text{OH})(\text{HPO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[16]</sup> 的合成方法简单, 拥有对映选择性, 可作为固体催化剂。

#### 1.5 VIA 族元素(S, Se, Te)的镓配合物

S, Se, Te 可与镓形成金属间化合物, 如  $\text{CoGaInS}_4$ ,  $\text{Cd}_{0.5}\text{Ga}_2\text{InS}_2$ ,  $(\text{LaO})_4\text{Ga}_{1.88}\text{S}_{4.82}$ ,  $(\text{AgGa})_{1-2}\text{M}_{22}\text{Te}_2$ <sup>[17]</sup> 等。近年来, 一些结构新颖的含硫配体镓配合物被合成, 如具有  $\text{Ga}_4\text{S}_4$  骨架的  $(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{GaNS})_4$ , 结构高度对称, 较具代表性, 见图 1。研究表明, 在该类配合物中, 仅凭 N, O 配位基并不能够预测含有硫基供体镓配合物的稳定性。如  $[\text{Ga}(\text{S}_3\text{N})(1-\text{Me-imid})]$  的  $\text{S}_3\text{N}$ ,  $\text{GaS}_3$  及  $\text{NC}_3$  单元中 S—Ga—N—C 扭角很大, 有较明显的旋转, 三硫原子离开单齿咪唑配体, 导致镓原子移出平面向胺上的氮原子接近, 使整个配合物的稳定性降低。该类配体吸引了研究者的广泛关注。含巯基的



与镓的配合物<sup>67</sup>  $\text{Ga}-\text{TACN}-\text{HSB}$  也颇具代表性。多个供体原子的存在、反应条件的不同皆可导致配位数及配位性质的变化。该类配体的稳定性、结构及应用等都值得深入研究。

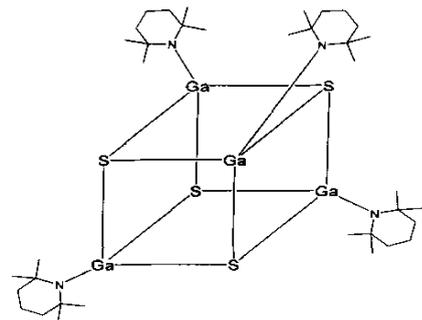


图 1  $(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{GaNS})_4$  的结构

Fig. 1 Structure of  $(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{GaNS})_4$

三甲基镓与二甲基硫属元素的 1:1 路易斯碱加合后, 其二元金属硫属元素加合物可用作材料的单

源前体.多年来,人们已经制备出单、双、四核配合物<sup>[18]</sup>.含有硫属配体阴离子  $ER^-$  的单核配合物可以是三配价的,如  $[Ga\{Se(2,4,6-{}^tBu_3C_6H_2)\}_3]$  及  $[Ga\{TeSi(SiMe_3)_3\}_3]$ ,或四配价的  $[Me_3NGa(ER)_3]$  ( $E=Se$  或  $Te$ ;  $R=Et, Ph$ , 或  $CH_2Ph$ ).双核配合物中含有硫属元素配体的  $\mu$  桥与两个镓中心相连,如含有  $Ga_2Se_2$  四元环的  $trans-[GaCl(\mu-Se)\{P(C_6H_{11})_3\}]_2$ .四核簇合物含有  $\mu_3$  桥硫属元素,如  $[(R)_4Ga_4(\mu_3-E)_x(\mu-Te)_{4-x}]$  ( $R=$  烷基;  $E=S, Se$ ;  $X=0, 4$ ).对六核及八核较高齐聚物也已开展了研究.

### 1.6 VIIA族元素(F,Cl)的镓配合物

将VIIA族元素用于CVD领域主要是新型前体的制备及研究.近年来,对含氟有机配体  $Hf(hfac)$  ( $hfac=1,1,1,5,5,5$ -六氟戊烷-2,4-二烷)与镓配合物的研究较多,如  $Ga(hfac)_3$ ,  $Me_2Ga(hfac)NC_5H_5$ <sup>[19]</sup>等,其在气相时可能成为CVD有用的前体.大量文献表明,有机镓氯化物主要通过三种方法制备:(i)  $GaCl_3$  与锂或格氏试剂反应;(ii)  $GaCl_3$  与  $GaR_3$  反应;(iii)  $GaR_3$  与  $HCl$  反应.指导合成常使用第一种方法,如  $GaCl_3$  与  ${}^tBuLi$  在  ${}^iPrOH$  存在的条件下反应,制备  $({}^tBu)_2Ga(\mu-Cl)_2Li(O{}^iPr)_2$ ;  $GaCl_3$  与  $Ph_2POONa$  在苯中反应获得  $[GaCl_n(O_2PPh_2)_{3-n}]$  ( $n=0, 1$  或  $2$ ).  $GaCl_3$  与  $N(SiMe_3)_3$  反应合成的有机镓氯化物  $[MeGaCl_2]_2$ ,以ABCABC方式沿  $ab$  平面排列成六方层状,为典型的立方密堆积结构,如图2所示.

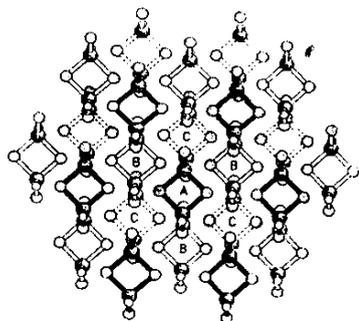


图2  $[MeGaCl_2]_2$  的ABC层状分布图

Fig.2 Distribution of ABC laminate of  $[MeGaCl_2]_2$

人们在用非水溶剂稀释氯化镓水溶液时,发现水的存在可使冠醚的水合氢离子的离子配合物形成,如  $[H_3O \cdot 2(\text{苯并}-15\text{-冠}-5)][GaCl_4]$ <sup>[20]</sup>.该配合物中,镓原子只与四面体离子  $GaCl_4^-$  中的氯离

子相连,阳离子是两分子冠醚的水合氢离子的夹层配合物,镓并没有进入到大环空腔中.冠醚以形成离子对  $\{Cat^+ \text{冠醚}\} \cdots \{GaCl_4^-\}$  来稳定四配位离子  $GaCl_4^-$ .该发现有助于探讨冠醚在水溶液中形成液状笼合物的原因.

## 2 过渡金属的镓配合物

### 2.1 过渡金属与镓的羰基配合物

镓与铁形成的羰基配合物如  $Ar^*GaFe(CO)_4$ ,  $[HB(3,5-Me_2Pz)_3]GaFe(CO)_4$  ( $Pz=$  吡唑),  $Fe(Cp^*Ga)(CO)_4$  ( $Cp^*=Me_5C_5$ )<sup>[21]</sup>等皆已合成.将  $Cp^*GaCl_2$  与扩展的过渡金属羰基阴离子作用,可制得一系列过渡金属配合物,如  $[\{Co_2(CO)_6(\mu-CO)\}(\mu-GaCl)\{Co(CO)_4\}]$ ,  $[Cp^*GaW(CO)_5]$ <sup>[22]</sup>等.  $H_2(DPA)[Ga(OMe)]$  与  $Ru_3(CO)_{12}$  反应,得到  $(DPA)[Ga(OH)-Ru(CO)]$ ,其结构中的  $Ga-OH-Ru$  桥位于两个卟啉大环之间.该配合物结构新颖,可用作路易斯酸,且是良好的发射体,因而受到广泛的关注.

### 2.2 含镓的杂多酸

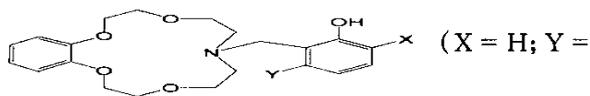
具有Keggin骨架的配体1:11系列的镓杂多酸盐是一类介稳的、具有配位反应活性的不饱和杂多配合物,在催化、抗病毒药物、阻燃防腐、分析等方面得到广泛应用.通过合成1:9系列不饱和钨镓杂多阴离子,再引入两个钼原子便得到  $M_aH_b[GaW_9Mo_2O_{39}] \cdot nH_2O$  ( $M=Na^+, K^+, NH_4^+, Me_4N^+, Et_4N^+, a+b=9$ )<sup>[23]</sup>.1:11 锗钨酸与镓的配合物  $GeGaMo_{11}$  及类似配合物  $K_5[(H_2O)Ga(ZrW_{11}O_{39})] \cdot 11H_2O$  也已合成.六配位的杂多离子与镓的杂多酸盐具有热活性,可作为高温下有机合成的催化剂,因而日益受到重视.已合成的有  $Ga[RhMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 16H_2O$ ,  $Ga[CrMo_6O_{18}(OH)_6] \cdot 16H_2O$ <sup>[24]</sup>等.

## 3 典型配体的有机镓配合物

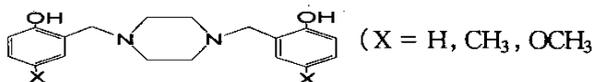
### 3.1 $GaMe_3$ 与有机配体配合物

$GaMe_3$  是MOCVD的传统MO源,利用其与不同有机配体的反应,不但可探索新MO源,而且能大大推动MOCVD技术的进程.国内外学者已经合成表征了大量的新配合物,如  $[Me_2Ga-\mu-N(H)NMe_2]$ ,  $[\{Me_2Ga-\mu-HN(PhNH)\}_3]$ ,  $[Me_2Ga-\mu$

-N(H)NPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>[25]</sup>等. 自 Atwood 首次使用冠醚制备 M[Al<sub>2</sub>R<sub>6</sub>X] 以来, III A 族金属有机化合物与冠醚反应的研究得到蓬勃发展. 如使用



H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, Br 等)与 GaMe<sub>3</sub> 制备的分子间配合物<sup>[26]</sup>, 其结构中的镓原子达到配位饱和, 增加了 GaMe<sub>3</sub> 的化学稳定性, 使其可能成为新 MO 源. 对含双酚羟基氨基亚甲基酚配体与镓配合物也已开展了研究. 如结构与双臂套索冠醚类似的



等)与 GaMe<sub>3</sub> 形成双核配合物后, 可模拟酶的活性部分, 因此具有广阔的应用前景.

### 3.2 胺类配体镓配合物

具有一定蒸气压的单体烷基镓胺基化合物, 有利于 GaN 半导体薄膜材料的 MOCVD 外延生长, 如 N-(2-吡啶基)-伯胺·二甲基合镓(III)、烷基-N, N', N'-二(水杨)-1, 2-苯二甲胺<sup>[27]</sup>等. 低价碳的二氮杂丁二烯衍生物作为合成子及配体具有良好潜力, 如有 η<sup>5</sup> 配位卡宾环的 (N, N, N', N'-四甲基乙二胺) 钾 [顺式-乙烯-1, 2-二叔丁胺] 镓(I)<sup>[28]</sup>等. 用 2-(2-苯并咪唑)苯酚类配体与 13 族烷基金属得到的配合物如二甲基[2-(2-苯并咪唑)苯酚氧基]镓, 这类配合物在有机电致发光(OEL)方面有好的应用前景.

镓放射性同位素与多元胺聚羧酸盐配体形成的配合物, 可用于临床放射性治疗的磁性共振成像, 因而倍受瞩目. 对多元胺二、三、四、五、六羧酸盐配体与镓配合物的合成、表征已广泛开展<sup>[29]</sup>. 近年来, 对三氮杂三乙酸镓配合物的研究较多, 如 TACHTA (顺, 顺-1, 3, 5-三氨基环己烷-N, N', N''-三乙酸)与镓形成的 [Ga(tachta)] 等. Hongyan Luo 等人对该类配体的制备方法进行了改进, 克服了合成繁琐、原料剧毒的缺点, 为该类配体的进一步研究提供了反应模式. 通过对一系列三氮杂三乙酸配体与镓形成的配合物的研究<sup>[30]</sup>发现, 大环空腔越大, 所形成的配合物的稳定性越低. 对镓与二乙酸配体 IDA (亚氨基二乙酸) 生成的 KGa(ida)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 以及与六乙酸配体 TTHA (三乙烯四胺-N, N, N', N'', N''', N'''-六乙酸) 生成的 [Ga<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(TTHA)][Na<sub>2</sub>

(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]·2H<sub>2</sub>O 都已进行了表征.

### 3.3 多镓骨架配合物

多镓骨架配合物与无机-有机混合物构成的开放式框架材料, 广泛用于离子交换催化剂、吸附剂. [NH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>][Ga<sub>4</sub>(HPO<sub>4</sub>)-(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]、含手性胺的金属磷酸草酸盐 (R-C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Ga<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O 和 (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Ga<sub>4</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>[31]</sup>作为新材料已合成. 对体系中不含 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 配体、结构单元发生变化的 [K<sub>5</sub>[Et<sub>4</sub>N]<sub>7</sub>Ga<sub>4</sub>L<sub>6</sub>]·8H<sub>2</sub>O (H<sub>4</sub>L = 1, 5-二[2, 3-二羟基苯胺]萘), [R<sub>4</sub>Ga<sub>4</sub>I<sub>3</sub>]<sup>-[32]</sup>等已制备出. 在具有网状结构的 [Ga<sub>16</sub>P<sub>16</sub>O<sub>60</sub>(OH)<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O<sub>4</sub>][H<sub>2</sub>Tmp]<sub>4</sub> (Tmp = N, N, N', N'-四甲基-1, 3-丙二胺)中, 有机离子与骨架的氧原子以短键相连, 体系拥有三维骨架、二维管道. 已被合成及表征的配合物 [Ga<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]·C<sub>14</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>, [Ga<sub>2</sub>(OH)(C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·5.5H<sub>2</sub>O 的结构也较为新颖.

## 4 结 语

新型镓配合物的广泛用途, 使人们积极探索合成更多的性能优异的镓配合物. 随着温和合成条件的引入, 新型配体不断出现, 层状结构含镓配合物、杂环多镓化合物也成为研究的活跃领域. 近年来, 镓配位化学空前发展, 拥有广阔的研究空间, 势必推动稀散元素的研究进程.

### 参考文献:

- [1] Петросяц С П, Илюхин А Б, Буслаев Ю А. Структура этилендиаминтетраацетата аквагаллата (III) и реакции замещения лигандов [J]. Журнал Неорганической Химии, 1998, 43(11): 1816-1826.
- [2] Niemeyer M, Power P P. Synthesis and structural characterization of [LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>GaMe<sub>3</sub>]<sub>∞</sub> (M = Al, Ga): Amido ligands isoelectronic to the alkyl group - C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [J]. Organometallics, 1995, 14(12): 5488-5489.
- [3] Wehmschulte R J, Power P P. Multiple Ga-Ga bonding character in Na<sub>2</sub>[Ga(Ga(Trip)<sub>2</sub>)] and a comparison with neutral Ga(Ga(Trip)<sub>2</sub>) (Trip = 2, 4, 6-iPr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) [J]. Angewandte Chem Int Ed Engl, 1998, 37(22): 3152-3154.
- [4] Kopp Mike R, Neumüller B. Die reaktion von cyanid-ionen mit trimethylgallium, die Kristallstrukturen von [Cs{CN(GaMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>n</sub> und [Cs(Toluol)<sub>2</sub>{CN(GaMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>n</sub> [J]. Z Anorg AC, 1998, 624(10): 1642-1646.

- [5] Cole M W, Han W Y, Casas L M, et al. A materials study of Pt - Ti - Ge - Pd ohmic contacts to  $p^+$  - AlGaAs as a function of annealing temperature[J]. *J Appl Phys*, 1995, 77(10):5225 - 5230.
- [6] 陈震, Li J, Proserpio D M, 等. 金属碲化物  $[Ga(en)_3]In_3Te_7$  晶体结构和性质的研究[J]. *化学学报*, 2000, 58(7):835 - 839.
- [7] Guzei Ilia A, Dagorne S, Jordan R F, et al. A cationic hydroxobridged dinuclear gallium complex[J]. *Acta Crystallogr C*, 2001, 57(2):143 - 144.
- [8] Breunig H J, Stancin M, Rösler R, et al. Reaktionen von  $R_4Sb_2$  ( $M = Me, Et$ ) mit  $(Me_3SiCH_2)_3M$  ( $M = Ga, In$ ) und Kristallstrukturen von  $[(Me_3SiCH_2)_2InSbMe_2]_3$  und  $[(Me_3SiCH_2)_2GaOSbEt_2]_2$  [J]. *Z Anorg AC*, 1998, 624(12):1965 - 1968.
- [9] Doyle D, Gun' Ko Y, Hitchcock P B, et al. Synthesis and structures of lithium, aluminium, gallium and lanthanide amidinates containing a  $\gamma$ -pendant amine functionality[J]. *J Chem S Da*, 2000, 22:4093 - 4097.
- [10] Carmalt C J, Miceham J D, White Andrew J P, et al. Synthesis and characterization of gallium silylamido complexes [J]. *Inorg Chem*, 2001, 40(23):6035 - 6038.
- [11] Werner Uhl, Wolfgang H, Marcus L, et al.  $[Ga_4\{C(SiMe_3)_3\}_4]$  with a tetrahedral  $Ga_4$  skeleton[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1992, 31(10):1364 - 1366.
- [12] Tang C Y, Coxall R A, Downs A J, et al. Oligomeric structures of the crystalline dimethylamine adducts  $Me_2(H)N \cdot MH_3$  ( $M = Al$  or  $Ga$ ) and the dimethylamido derivative  $[Me_2NGaH_2]$  [J]. *J Chem S Da*, 2001, 14:2141 - 2147.
- [13] Mcmurrin J, Dai D, Balasubramanian K, et al.  $H_2GaN_3$  and derivatives: A facile method to gallium nitride[J]. *Inorg Chem*, 1998, 37(26):6638 - 6644.
- [14] Paulet C, Loiseau T, Férey G. Hydrothermal synthesis (in water - dimethylformamide) and crystal structure of MIL - 30, a new layered fluorinated gallium phosphate with 1, 3 - diaminopropane and dimethylamine as templates[J]. *J Mater Chem*, 2000, 10(5):1225 - 1229.
- [15] Lii K H, Wang S L.  $Na_3M(OH)(HPO_4)(PO_4)$ ,  $M = Al, Ga$ : Two phosphates with a chain structure [J]. *J Solid State Chem*, 1997, 128(1):21 - 26.
- [16] Liu H M, Lii K H. Synthesis and structure of  $\{[(1R, 2R) - C_6H_{10}(NH_3)_2][Ga(OH)(HPO_4)_2] \cdot H_2O$ , the first metal phosphate containing a chiral amine [J]. *Inorg Chem*, 1998, 37(17):4220 - 4222.
- [17] 宋玉林. 稀散元素化学研究进展[J]. *化学通报*, 1995, 8:17 - 22.
- [18] Fahlman B D, Barron A R. Reaction of  $[(^1Bu)Ga(\mu_3 - Te)]_4$  with elemental sulfur and selenium: a facile chalcogenide exchange reaction [J]. *Organometallics*, 1998, 17(24):5310 - 5314.
- [19] Beachley O T (Jr), Gardinier J R, Churchill M R, et al. Diorganogallium  $\beta$ -diketonates and their lewis acid-base adducts, crystal and molecular structures of  $Me_2S_2Ga(hfac)$  and  $Me_2Ga(hfac)NC_5H_5$  [J]. *Organometallics*, 1998, 17(6):1101 - 1108.
- [20] Петросяц С П, Шпирт А М, Илюхин А Б. Влияние растворителя на образование ионных комплексов в системе хлорид галлия-краун-эфир. Кристаллическая структура  $[H_3O \cdot 2(B15_5)] [GaCl_4]$  [J]. *Журнал Неорганической Химии*, 2000, 45(6):954 - 960.
- [21] Jutzi P, Neumann B, Reumann G, et al. Pentamethylcyclopentadienylgallium ( $Cp^* Ga$ ): alternative synthesis and application as a terminal and bridging ligand in the chemistry of chromium, iron, cobalt, and nickel [J]. *Organometallics*, 1998, 17(7):1305 - 1314.
- [22] Leiner Eva, Scheer Manfred.  $Cp^*$  - Migration - an approach to novel group 13 element complexes [J]. *Phosph, Sulfur and Silicon and Relat Elem*, 2001, 168 - 169:489 - 492.
- [23] 毕丽华, 胡莹, 于永章. 九钨二钨杂多酸盐的合成及性质[J]. *吉林工业大学学报*, 1998, 28(1):66 - 70.
- [24] Казиев Г З, Сауль О К, Бельский В К, и др. Синтез, исследование гексамолибденохромата (III) галлия [J]. *Журнал Неорганической Химии*, 2002, 47(3):389 - 395.
- [25] Cho D, Park J E, Bae Byoung-Jae, et al. Trans - cis isomerization and structure of dimeric  $[Me_2M - \mu - N(H)NPh_2]_2$  ( $M = Al, Ga$ ) [J]. *J Organomet Chem*, 1999, 592(2):162 - 167.
- [26] 田敬智, 张进琪, 杨军民, 等. 三甲基镓与氮杂冠醚配合物的合成与表征 (I) [J]. *无机化学学报*, 1999, 15(4):462 - 466.
- [27] Shen Y Z, Pan Y, Wang L Y, et al. Synthesis and characterization of alkyl - N, N' - bis(salicylidene) ethylenediamino - and alkyl - N, N' - bis(salicylidene) - 1, 2 - phenylenediaminogallium or indium complexes: Crystal structure of methyl - N, N' - bis(salicylidene) - 1, 2 - phenylene diamino indium [J]. *J Organomet Chem*, 1999, 590(2):242 - 247.
- [28] Schmidt Eva S, Schier A, Schmidbanr H, et al. In further pursuit of the carbene analogy: Preparation and crystal structure of (N, N, N', N' - tetra methylethylenediamine) potassium [cis - ethene - 1, 2 - di(tert - butylamido)] gallate (I) [J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2001, 5:505 - 507.
- [29] Achour B, Costa J, Delgado R, et al. Triethylenetetramine

- N, N', N'', N''', N'''' - hexaacetic acid (TTHA) and TTHA - bis(butanamide) as chelating agents relevant to radiopharmaceutical applications[J]. *Inorg Chem*, 1998, 37(11):2729 - 2740.
- [30] Rita D, Sun Y Z, Motekaitis R J, et al. Stabilities of divalent and trivalent metal ion complexes of macrocyclic triazatrizacetic acids [J]. *Inorg Chem*, 1993, 32: 3320 - 3326.
- [31] Hsien M C, Kao H M, Lii K H, et al. Synthesis, crystal structure, and solid - state NMR spectroscopy of (4 - HAP)<sub>2</sub>[Ga<sub>4</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](AP = a minopyridine), a gallophosphate containing discrete double - four - ring units[J]. *Chem Mater*, 2001, 13(8):2584 - 2588.
- [32] Köstler W, Linti G. Synthesis and structure of a tetragallane [R<sub>4</sub>Ga<sub>4</sub>I<sub>3</sub>] - and a polyhedral nonagallane [R<sub>6</sub>Ga<sub>9</sub>] [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1997, 36(23):2644 - 2646.
- [31] Hsien M C, Kao H M, Lii K H, et al. Synthesis, crystal

## Advance in the complex gallium of scattered elements

LIU Xing-zhi<sup>1</sup>, SI Wei<sup>1</sup>, DING Chao<sup>2</sup>

(1. *Institute of Rare and Scattering Elements, Institute of Chemical Science and Engineering, Liaoning University, Shenyang 110036, China*; 2. *Shenyang Environmental Monitoring Central, Shenyang 110016, China*)

**Abstract:** The coordination chemistry of gallium is a rapidly developing area of research in recent years. This paper gives a review on the research work of organogallium complexes formed by gallium and main group element, transition element as well as typical ligands.

**Key words:** scattered elements; gallium compounds; organogallium complex; advancement

## GYZD 系列数控自动加药机

广州有色金属研究院选矿所设备中心生产的 GYZD 系列数控自动加药机采用微机控制, 每台主机可同时控制 128 个加药点. 每点的给药量范围每分钟数千毫升到零点几毫升, 误差小于 5%. 该机利用微机的强大功能, 设计出极好的用户界面, 全中文提示, 使用简单方便; 具有年月日统计和打印功能, 便于总结生产经验, 提高作业指标.

该机各种控制电路均采用集成器件设计而成, 集成度高, 性能可靠. 执行机构采用高质量的新型给药专用电磁阀, 保证加药机长期安全运行, 并具有防腐能力, 可用于酸碱溶液的添加.

地址: 广州市天河区长兴街广州有色金属研究院选矿所

邮编: 510651

网址: <http://www.gzrinm.com>

电话: 020 - 37239066, 61086392, 37239220, 37239221

传真: 020 - 37238535

### GYZD 自动加药机

