

文章编号:1673-9981(2009)03-0187-05

## 镓的邻香草醛缩对氯苯胺希夫碱配合物的合成及表征

李俊<sup>1</sup>, 孟博<sup>1</sup>, 岳爽<sup>1</sup>, 于振华<sup>1</sup>, 李青<sup>1</sup>, 臧树良<sup>1,2</sup>

(1. 辽宁大学稀散元素化学研究所, 辽宁 沈阳 110036; 2. 辽宁石油化工大学, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要:**用邻香草醛缩对氯苯胺希夫碱配体与三氯化镓在无水无氧的环境中进行配位反应,合成出新的配合物  $C_{14}H_{12}Cl_4GaNO$ ,并采用红外光谱、核磁共振测试手段,对其进行了表征。

**关键词:**希夫碱; 镓配合物; 合成; 表征

**中图分类号:** O627.32

**文献标识码:** A

希夫碱金属配合物是具有独特结构及催化活性的化合物<sup>[1-4]</sup>,近年来希夫碱金属配合物的研究已成为配位化学研究的热点.自19世纪以来,希夫碱及其金属配合物被广泛地应用于有机化学、无机化学、分析化学、生物化学、药物化学、电化学及染料化学等诸多行业中<sup>[5]</sup>,如制备半导体材料、特种陶瓷及电致发光材料<sup>[6]</sup>,在烯烃的金属催化聚合中用作辅助催化剂<sup>[7-8]</sup>,在有机合成中作为重要的反应试剂等<sup>[9-10]</sup>.所以,研究金属离子和希夫碱配体之间的相互作用、合成反应机理,所合成的新希夫碱配体及配合物的结构、性质及应用,对配位化学的发展有重要意义.稀散元素镓的希夫碱配合物的报道很多<sup>[11-12]</sup>,但三氯化镓的希夫碱配合物的报道却很少.本文通过单希夫碱配体(邻香草醛缩对氯苯胺)与三氯化镓在无水乙醇中反应,合成得到了一个新的配合物( $C_{14}H_{12}Cl_4GaNO$ ),并对它进行了表征.

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

三氯化镓、邻香草醛(2-羟基-3-甲氧基苯甲醛)、对氯苯胺及无水乙醇等均为分析纯,这些试剂均按标准方法进行干燥.

采用KBr压片法用Perkin Elmer FT-TR型红外光谱仪测定配体及配合物的红外光谱;用Varian

公司生产的Mercury-Vx300型核磁共振仪测定配体及配合物的核磁氢谱,其中TMS(四甲基硅)作内标,DMSO(二甲亚砜)为溶剂;用WRS-1B型数字熔点仪测定熔点,用DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器进行搅拌,用DZF-6020型真空干燥箱进行干燥,配合物的合成与制备过程均是在无水、无氧条件下进行的.

#### 1.2 配体的合成<sup>[13]</sup>

量取约0.7607 g(或 $5 \times 10^{-3}$  mol)的邻香草醛,用5 ml无水乙醇溶解,称取约0.6378 g(或 $5 \times 10^{-3}$  mol)的对氯苯胺,用5 ml无水乙醇溶解,室温下将对氯苯胺溶液缓慢滴加到邻香草醛溶液中,首先溶液的颜色变为橙色,2 min后有大量橙色沉淀生成,待反应30 min后,将其放置并抽滤出沉淀,然后用水乙醇洗涤沉淀物数次,再在室温下真空干燥24 h,最后得到橙色晶体即希夫碱配体( $C_{14}H_{12}ClNO$ ).所得配体的产率为81%,熔点为108.9~109.5 °C.

#### 1.3 配合物的合成<sup>[14-15]</sup>

配合物的合成反应是在无水无氧的手套箱中进行的.首先称取0.1308 g(或 $0.5 \times 10^{-3}$  mol)的希夫碱配体于圆底烧瓶中,用约15 ml的无水乙醇溶解,然后在室温下逐滴加入等摩尔的 $GaCl_3$ 无水乙醇溶液,产生黄色沉淀,待反应4 h后放置抽滤出沉淀,用无水乙醇洗涤沉淀物数次,再在室温下真空干燥

收稿日期:2009-03-16

作者简介:李俊(1964-),男,辽宁沈阳人,副教授,硕士.

24 h, 得到黄色粉末即配合物 ( $C_{14}H_{12}Cl_4GaNO$ )。配合物的产率为 64%, 熔点为 242.1~243.6  $^{\circ}C$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

将样品与溴化钾磨匀、压片, 测量波长范围为 400~4000  $cm^{-1}$ 。配体及配合物的主要红外光谱数据列于表 1。由表 1 可知, 配合物的红外光谱数据与配体的相比, 有很大的不同, 表明形成了新的化合物。

表 1 化合物的主要红外光谱数据  
Table 1 Main IR data of the compounds

化合物	$\gamma_{C-N}/cm^{-1}$	$\gamma_{C-O}/cm^{-1}$	$\delta_{C-OH}/cm^{-1}$	$\gamma_{O-H}/cm^{-1}$
配体	1614.16	1256.44	1196.71	3462.41
配合物	1643.98	1259.73	1191.01	3457.52

图 1 和图 2 分别为配体及配合物的红外光谱图。从图 1 及图 2 可见, 配体在 1614.16  $cm^{-1}$  处出现较强的  $C=N$  的伸缩振动峰, 而在配合物中标识为  $C=N$  的伸缩振动峰移至 1643.98  $cm^{-1}$  处, 形成配合物后  $C=N$  的伸缩振动峰向高波数移动了约 29

$cm^{-1}$ 。这是由于 Ga 原子与酚羟基中 O 原子配位, 导致酚羟基中 H 原子向 N 原子转移, 形成分子内氢键后使  $C=N$  官能团发生改变。

配合物在 1259.73  $cm^{-1}$  处的吸收峰属于苯环与酚羟基相连的  $C-O$  键的伸缩振动吸收峰, 而配体的  $C-O$  键的伸缩振动吸收峰在 1256.44  $cm^{-1}$  处, 二者相比, 配合物的  $C-O$  键的伸缩振动吸收峰移向了高波数。这进一步说明, 配合物是通过酚羟基中 O 原子和 Ga 原子配位生成的。

配体在 3462.41  $cm^{-1}$  处出现吸收峰, 标识为  $O-H$  的伸缩振动峰, 而配合物在 3457.52  $cm^{-1}$  处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 原子未脱落。与配体比较, 配合物的  $O-H$  的伸缩振动吸收峰向低波数移动, 说明配体酚羟基中的 O 原子参加了配位。

### 2.2 核磁氢谱分析

以氘代 DMSO 为溶剂, 室温下测定了配体及配合物的  $^1H-NMR$  谱。配体及配合物的主要  $^1H-NMR$  数据列于表 2。由表 2 可知, 配合物  $^1H-NMR$  谱的化学位移与配体相比有变化, 在化学位移 8.935 处为配体  $CH=N$  中 H 质子的谱峰, 而配合物  $CH=N$  中 H 质子的谱峰移至化学位移 8.962 处, 说明形成配合物后 N 原子未参与配位。

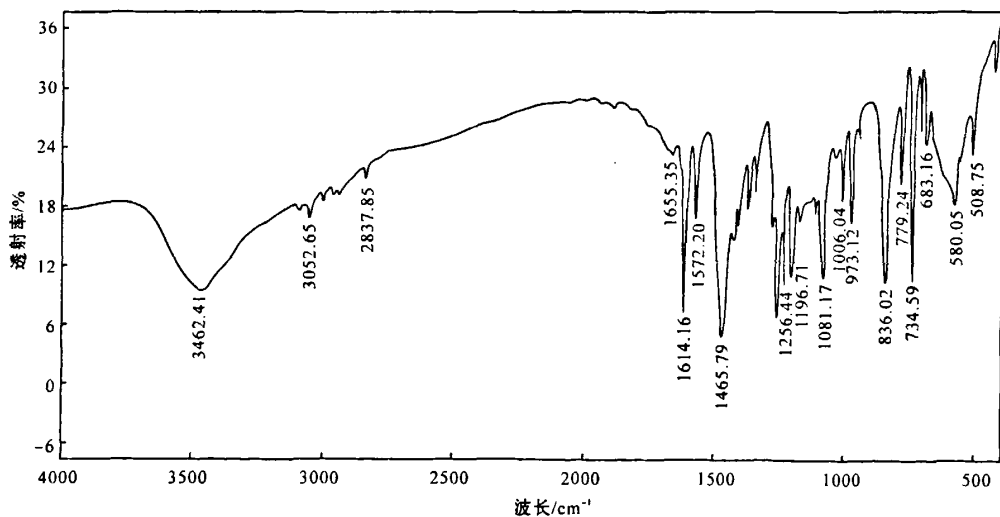


图 1 配体的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of ligand

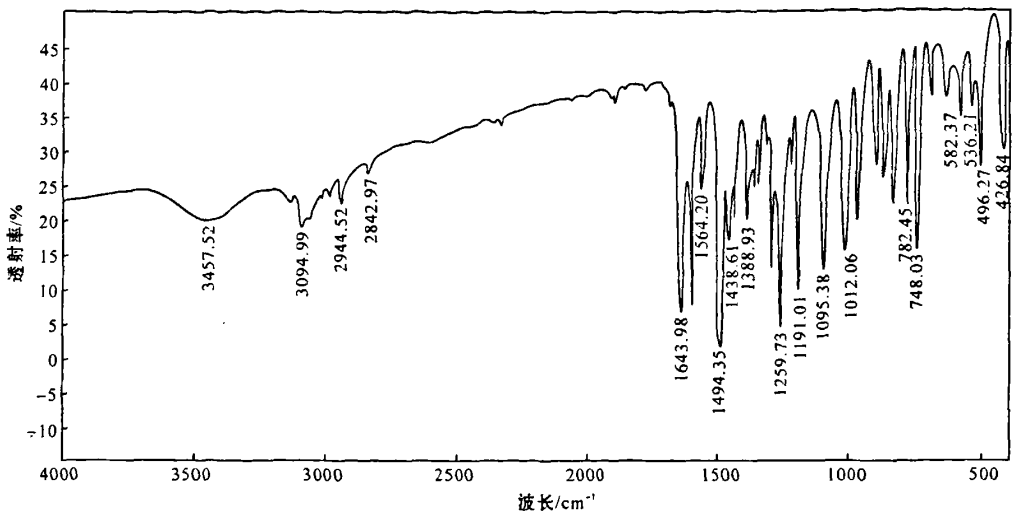


图 2 配合物的红外光谱图

Fig. 2 IR spectrum of complex

表 2 化合物的<sup>1</sup>H-NMR 数据

Table 2 <sup>1</sup>H-NMR data of the compounds

化合物	化学位移 $\delta(\times 10^{-6})$			
	Ar—OCH <sub>3</sub>	Ar—H	CH=N	Ar—OH
配体	3.826~3.847	6.898~7.506	8.935	12.910
配合物	3.829~3.852	6.898~7.536	8.962	12.909

图 3 和图 4 分别为配体及配合物的核磁共振谱图。从图 3 和图 4 可见,配体中 Ar—H(Ar 代表苯基)的谱峰在化学位移为 6.898~7.506 处,而配合物中 Ar—H 的谱峰在化学位移为 6.898~6.536

处;配体中—OCH<sub>3</sub> 的谱峰在化学位移为 3.826~3.847 处,而配合物中—OCH<sub>3</sub> 的谱峰在化学位移为 3.829~3.852 处。

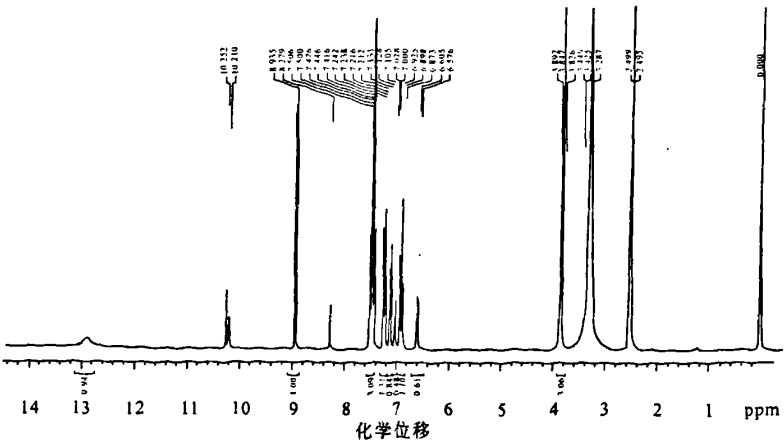


图 3 配体的核磁共振谱图

Fig. 3 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of ligand

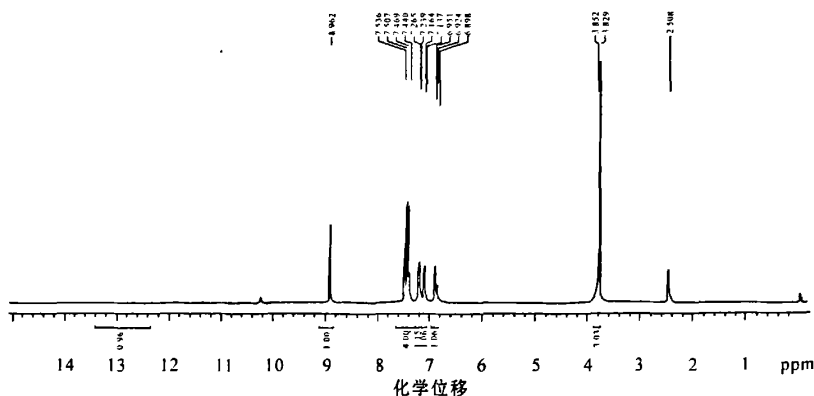


图4 配合物的核磁氢谱图

Fig. 4  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of complex

配体中酚羟基的质子峰出现在化学位移为 12.910 处, 而配合物中酚羟基的质子峰出现在化学位移为 12.909 处. 这表明, 形成配合物后酚羟基上的氢没有脱去, 且酚羟基上的氧参加了配位<sup>[16-17]</sup>. 此外, 由于希夫碱配体中存在分子内氢键, 使得酚羟基的质子峰变低、变宽, 当酚羟基上的 O 原子与中心 Ga 原子配位后, 在  $^1\text{H}$ -NMR 谱上出现了一个更弱的宽峰, 需将信号放大多倍才能观察到.  $^1\text{H}$ -NMR 谱分析结果与红外光谱分析结果一致, 充分证明了新配合物的生成.

### 3 结 论

利用邻香草醛缩对氯苯胺希夫碱配体与三氯化镓在无水无氧条件下反应, 合成了新的镓的配合物  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{GaNO}$ , 对所得的配合物进行了红外光谱、核磁氢谱测试, 从对谱图的分析中, 得出中心原子 Ga 可与希夫碱配体的酚羟基 O 原子配位.

#### 参考文献:

- [1] 肖珊美, 杨晓东. 配位化学的沿革与进展[J]. 鸡西大学学报, 2001, 1(4): 56-57.
- [2] BAH R G, BURBA P. Methoden zur herstellung und umwandlung galliumorganisscher verbindungen[J]. Organic Chem, 1970, 13: 319-341.
- [3] ZWEIFEL G. Organic compounds of group 3 metal in comprehensive organic chemistry[M]. Oxford: Pergamon Press, 1979: 1013-1041.
- [4] 申国瑞, 何玉凤, 段宗范. 高分子希夫碱金属配合物活性中心对催化活化分子氧性能的影响[J]. Journal of Molecular Catalysis, 2007(2): 182-185.
- [5] 孟庆金, 戴安邦. 配位化学的创始与现代化[M]. 北京: 高等教育出版社, 1998.
- [6] JONES A C. Developments in metalorganic precursors for semiconductor growth from the vapour phase[J]. Chemical Society Reviews, 1997, 26: 101-110.
- [7] MASON M R, SMITH J M, BTOO S G, et al. Hydrolysis of Tri-tert-butylaluminum: The first structural characterization of alkylalumoxanes  $[(\text{R}_2\text{Al})_2\text{O}]_n$  and  $(\text{RAIO})_n$ [J]. J Am Chem Soc, 1993, 115: 4971.
- [8] SZPOGANICZ B, MARTELL A E. Gallium(III), Aluminum(III), and Zinc(II) pyridoxal 5'-phosph-ate catalyzed transamination and dephosphonylation of 2-amino-3-phosphonopropionic acid[J]. Inorg Chem, 1986, 25(3): 327-32.
- [9] MILLER J A, DOWNS A J. Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium[M]. London: Blackie Glasgow, 1993.
- [10] BLUM J, GELMAN D, BAIDOUSSI W, et al. Palladium-catalyzed methylation of aryl and vinyl halides by stabilized methylaluminium and methylgallium complexes[J]. J Org Chem, 1997, 62: 8681-8686.
- [11] 沈曦, 陈化冰, 张进琪, 等. 三甲基镓与氨基亚甲基酚配合物的合成与表征[J]. 无机化学学报, 2000, 16(5): 973.
- [12] 郑昊, 沈应中, 顾宏伟, 等. N-(2-吡啶基)-伯胺二甲基合镓(III)的制备及表征[J]. 无机化学学报, 1999, 15(3): 336.

- [13] 朱善威,袁方,杨敏,等. 有机镓、铟芳腙配合物的制备与结构表征[J]. 无机化学报, 2002, 18(12): 1221-1225.
- [14] 刘国发,那崇武,李彬. 稀土氯化物与邻香兰素缩对甲苯胺 Schiff 碱配合物的合成和表征[J]. 高等学校化学学报, 1991, 12 (1) : 11-12.
- [15] 刘国发,赵永年,刘晓勋. 2-羟基-3-甲氧基苯甲醛与  $\alpha$ -萘胺 Schiff 碱硝酸稀土配合物的合成与表征[J]. 化学学报, 1992, 50 (5) : 473.
- [16] 宋玉林,刘兴芝,武荣成,等. 稀土元素镓铟配合物的研究进展[J]. 广东有色金属学报, 2002, 12 : 12-15.
- [17] 赵国良,冯云龙,温一航. 邻香兰素缩对甲苯胺 Schiff 碱稀土配合物的合成、晶体结构和热分解动力学机制[J]. 中国稀土学报, 2006, 24(2): 139-145.

## Synthesis and characterization of gallium complex with o-vanillin-p-chloroaniline

LI Jun<sup>1</sup>, MENG Bo<sup>1</sup>, YUE Shuang<sup>1</sup>, YU Zhenhua<sup>1</sup>, LI Qing<sup>1</sup>, ZANG Shuliang<sup>1,2</sup>

(1. *Institute of Rare and Scattered Elements, Liaoning University, Shenyang 110036, China;*

2. *Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001, China*)

**Abstract:** A new compound ( $C_{14}H_{12}ClGaNO$ ) was synthesized using gallium chloride and o-vanillin-p-chloroaniline under the argon atmosphere and characterized by IR,  $^1H$ -NMR spectroscopy.

**Key words:** schiff base; gallium complex; synthesis; characterization