

# 二氯合铜(Ⅰ)酸四(三苯基氧磷)二氯合 希土(Ⅲ)配合物的合成和红外光谱研究

张明杰\* 王序昆 谢煦瑛 王积涛

土希  
(南开大学元素有机化学研究所, 天津 300071)

合成了通式为 $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{LnCl}_2][\text{CuCl}_2]$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$ ) 的新配合物共 12 个, 测定了它们的红外光谱 ( $100\sim 4600\text{ cm}^{-1}$ ) 和部分配合物的  $^{31}\text{P}$  NMR。比较了 $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{LnCl}_3]$ 、 $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{LnCl}_2]^+$  和  $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_5\text{LnCl}]^{2+}$  的  $\text{P}=\text{O}$  伸缩振动频率。结果表明希土配合物的正电荷越高,  $\text{P}=\text{O}$  基对希土离子配合能力越强,  $\text{P}=\text{O}$  伸缩振动频率更多地移向低波数,  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  的顺序为:  $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{LnCl}_3] > [(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{LnCl}_2]^+ \gg [(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_5\text{LnCl}]^{2+}$ 。讨论了希土配位键的共价性。

关键词: 希土 铜(Ⅰ)配合物 合成 红外光谱 三苯基氧化磷

## 前 言

氯化亚铜和碱金属氯化物反应, 生成线型 $[\text{CuCl}_2]^{(1)}$ 。三氯希土中的  $\text{Ln}-\text{Cl}$  键因有一定共价性, 在温和条件下和氯化亚铜没有类似的反应。三苯基氧化磷同三氯希土配位以后, 由于配体之间的相互排斥,  $\text{Ln}-\text{Cl}$  键的共价性减小, 可以同  $\text{CuCl}_2$  发生  $\text{Cl}^-$  负离子转移反应, 生成 $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{LnCl}_2][\text{CuCl}_2]$  配合物, X-射线衍射晶体结构分析证实其中的希土为六配位畸八面体形, 两个氯处于轴向反位<sup>(2)</sup>。本工作报道氯化亚铜和 $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{LnCl}_3]$ 之间的  $\text{Cl}^-$  负离子转移反应, 生成的配合物为 $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{LnCl}_2][\text{CuCl}_2]$ , 其中  $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$  和  $\text{Y}$ 。测定了这 12 个新配合物的红外光谱 ( $100\sim 4600\text{ cm}^{-1}$ ),  $^{31}\text{P}$  NMR 和 C、H、Cl、Cu 的元素分析, 比较了 $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{LnCl}_2][\text{CuCl}_2]$  和有关类似配合物的磷氧双键伸缩振动频率和希土氯键伸缩振动的频率。

## 实 验 部 分

### 1. 试剂

氧化希土  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (99.9%), 上海跃龙化工厂产品。用浓盐酸溶解, 制备成水合  $\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 在过量的氯化亚砷中回流, 得到无水  $\text{LnCl}_3$ 。三苯基氧化磷, Merck-Schuchardt 公司产品, 实验试剂, m.p.  $154\sim 157^\circ\text{C}$ 。二氯甲烷, 北京化工厂产品, 分析纯, 无水氯化钙干燥后蒸馏。

### 2. 仪器条件

本文于1988年3月30日收到。

\* 通讯联系人, 现在北京大学化学系希土中心。

红外光谱: FT-IR 5DX(400–4600 $\text{cm}^{-1}$ ), 溴化钾压片制样; FT-IR 170SX(100–500 $\text{cm}^{-1}$ ), 石蜡糊制样。

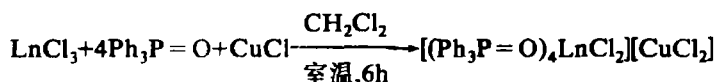
C、H 元素分析: CHN CORDER MT-3 自动分析仪。

Cu 定量分析: ICP Atomscan 2000 型, 甲醇和水混合溶剂。

$^{31}\text{P}$  NMR: JEOL NMR FX-90Q, 溶剂为  $\text{CDCl}_3$ , 外标为 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 。

### 3. 二氯合铜(I)酸四(三苯基氧磷)二氯合希土(III)配合物的合成

反应式如下:



其中  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$ 。氮气保护下, 在 50ml 支管瓶中, 分别加入 40mmol 三苯基氧化膦、1.2mmol 无水三氯希土和 1.2mmol 氯化亚铜, 再加入 20ml 二氯甲烷。室温搅拌 6h, 溶液变成粉红色。过滤除去固体物, 在滤液中加入 40ml 石油醚 (30–60 $^{\circ}\text{C}$ ), 静置 8h, 析出大量粉红色固体。离心收集固体粗产物, 再溶于 10ml 二氯甲烷中, 弃去不溶物, 再加入 20ml 石油醚, 静置后收集浅红色固体。在放有五氧化二磷的干燥器中室温真空干燥 24 小时, 收率 79–82%。m.p. 7200 $^{\circ}\text{C}$ 。这些配合物可溶解在二氯甲烷或氯仿中, 在水和甲醇中分解, 对空气稳定。测量它们的 C、H、Cl、Cu 元素分析, 测量值与理论计算值相差小于 0.5% (数据略)。

## 结 果 和 讨 论

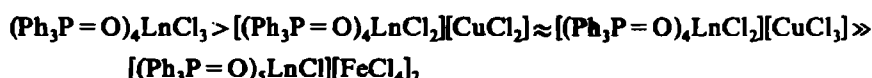
### 1. $^{31}\text{P}$ NMR

三苯基氧化膦  $^{31}\text{P}$  NMR 谱的化学位移为 29.0ppm(s),  $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{LaCl}_2][\text{CuCl}_2]$  和  $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{YCl}_2][\text{CuCl}_2]$  的  $^{31}\text{P}$  NMR 谱化学位移分别为 37.0(s) 和 37.1(s)。生成配合物后  $^{31}\text{P}$  NMR 化学位移向低场移动, 说明  $\text{P}=\text{O}$  键的氧原子同希土配位, 氧原子的电荷密度减小, 对磷原子的拉电子能力增加。配合物的  $^{31}\text{P}$  NMR 谱为单峰, 说明 4 个  $\text{P}=\text{O}$  基具有相同的化学环境。文献<sup>(2)</sup>中报道  $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{LaCl}_2][\text{CuCl}_3]$  和  $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{YCl}_2][\text{CuCl}_3]$  的  $^{31}\text{P}$  NMR 谱化学位移分别为 36.8ppm(s) 和 36.6ppm(s), 与这里的两个配合物化学位移值非常接近, 表明  $[\text{CuCl}_2]^-$  或  $[(\text{CuCl}_3)]^-$  对于  $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{LnCl}_2]^+$  的配位几何影响很小, 后者在  $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{LnCl}_2][\text{CuCl}_2]$  配合物中可能仍然保持六配位畸变八面体形, 四个  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  分子位于赤道平面上。

### 2. 红外光谱

$\text{P}=\text{O}$  伸缩振动: 表 1 列出了  $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{LnCl}_2][\text{CuCl}_2]$  及有关配合物  $(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{LnCl}_3$ ,  $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{LnCl}_2][\text{CuCl}_3]$  和  $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_5\text{LnCl}][\text{FeCl}_4]_2$  的  $\text{P}=\text{O}$  伸缩振动频率<sup>(2)</sup>。三苯基氧化膦的  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  为 1190、1164 $\text{cm}^{-1}$ , 它与三氯希土配位以后,  $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{LnCl}_3]$  的  $\text{P}=\text{O}$  键减弱,  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  合并为单峰移向低波数。  $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{LnCl}_2][\text{CuCl}_2]$  的  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  有同样的变化,  $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{LnCl}_2][\text{CuCl}_3]$  的  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  也有相应非常接近的  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  值, 表明  $[\text{CuCl}_2]^-$  或  $[\text{CuCl}_3]^-$  并不影响  $\text{P}=\text{O}$  的伸缩振动频率。在同一系列配合物中, 随希土原子序数的增加,  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  有向高波数位移的趋势, Giesbrecht 认为这里由于希土随原子序数增加, 对氧原子形成反馈键能力增加的结果<sup>(3)</sup>。  $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_5\text{LnCl}][\text{FeCl}_4]_2$  的  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  也有随希土原子序数增加而向高波数位移的趋

势, 但与 $[\text{CuCl}_2]$ 和 $[\text{CuCl}_2]^-$ 的两个系列配合物相比,  $\nu_{\text{P=O}}$  值相应低  $7\text{--}14\text{cm}^{-1}$ , 说明 $[(\text{Ph}_3\text{P=O})_5\text{LnCl}]^{2+}$ 中的希土离子上分布了较多的正电荷, 其中的 $\text{P=O}$ 基对希土离子的配位能力强,  $\nu_{\text{P=O}}$ 更多地移向低波数。表1数据清楚地表明几个系列配合物中的 $\nu_{\text{P=O}}$ 有如下递变规律:



这里, 希土原子的配位数变化, 对 $\nu_{\text{P=O}}$ 的影响也是明显的。通常金属原子配位数高时, 配体之间相互排斥作用加强,  $\text{M-X}$ 键被减弱<sup>[4,5]</sup>。在这几个系列配合物中,  $(\text{Ph}_3\text{P=O})_4\text{LnCl}_3$ 是七配位, 其他为六配位。 $(\text{Ph}_3\text{P=O})_4\text{LnCl}_3$ 中 $\text{P=O}$ 基同希土配位能力因而较弱, 同配体三苯基氧化磷相比 $\nu_{\text{P=O}}$ 较少地移向低波数, 较其他几个系列配合物的 $\nu_{\text{P=O}}$ 为高。

表1  $[(\text{Ph}_3\text{P=O})_4\text{LnCl}_2][\text{CuCl}_2]$ 及其类似物的 $\text{P=O}$ 伸缩振动频率( $\text{cm}^{-1}$ )

Table 1  $\text{P=O}$  Stretching Frequency of  $[(\text{Ph}_3\text{P=O})_4\text{LnCl}_2][\text{CuCl}_2]$  and Its Resembling Compounds ( $\text{cm}^{-1}$ )

| Ln                   | La   | Ce   | Pr   | Nd   | Sm   | Eu   | Gd   | Tb   | D:   | Ho   | Er   | Y    |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\text{LnTPPO}$      | 1144 | 1143 | 1143 | 1144 | 1146 | 1146 | 1147 | 1149 | 1151 | 1153 | 1154 | 1149 |
| $\text{LnCu(Ⅰ)TPPO}$ | 1141 | 1141 | 1141 | 1142 | 1142 | 1143 | 1144 | 1146 | 1147 | 1148 | 1150 | 1148 |
| $\text{LnCu(Ⅱ)TPPO}$ | 1141 | 1141 | 1141 | 1142 | 1143 | 1143 | 1144 | 1146 | 1147 | 1148 | 1149 | 1148 |
| $\text{LnFe(Ⅲ)TPPO}$ | 1132 | 1133 | 1134 | 1133 | 1134 | 1134 | 1134 | 1134 | 1134 | 1135 | 1135 | 1136 |

表2  $[(\text{Ph}_3\text{P=O})_4\text{LnCl}_2][\text{CuCl}_2]$ 的 $\nu_{\text{Ln-Cl}}$ ,  $\nu_{\text{Cu-Cl}}$ 和 $\delta_{\text{Cu-Cl}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

Table 2  $\nu_{\text{Ln-Cl}}$ ,  $\nu_{\text{Cu-Cl}}$  and  $\delta_{\text{Cu-Cl}}$  of  $[(\text{Ph}_3\text{P=O})_4\text{LnCl}_2][\text{CuCl}_2]$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

| Ln                      | La  | Ce  | Pr  | Nd  | Sm  | Eu  | Gd  | Tb  | Dr  | Ho  | Er  | Y   |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $\nu_{\text{Ln-Cl}}$    | 234 | 235 | 236 | 238 | 238 | 239 | 238 | 239 | 239 | 240 | 241 | 266 |
| $\nu_{\text{Cu-Cl}}$    | 412 | 412 | 410 | 409 | 409 | 410 | 410 | 410 | 411 | 410 | 412 | 412 |
| $\delta_{\text{Cu-Cl}}$ | 110 | 111 | 112 | 111 | 114 | 114 | 114 | 112 | 111 | 113 | 108 | 110 |

$\text{Ln-Cl}$ 伸缩振动: 表2列出了 $[(\text{Ph}_3\text{P=O})_4\text{LnCl}_2][\text{CuCl}_2]$ 的 $\text{Ln-Cl}$ 伸缩振动频率, 与已报道的<sup>[22]</sup> $[(\text{Ph}_3\text{P=O})_4\text{LnCl}_2][\text{CuCl}_3]$ 的 $\text{Ln-Cl}$ 伸缩振动频率  $230\text{--}241\text{cm}^{-1}$ (当 $\text{Ln}=\text{La-Er}$ )和  $266\text{cm}^{-1}$ ( $\text{Ln}=\text{Y}$ )十分相近, 说明两个在 $[(\text{Ph}_3\text{P=O})_4\text{LnCl}_2]$ 中的氯原子也是处于反位, 因而两个 $\text{Ln-Cl}$ 伸缩振动中只有一个是红外活性的, 只有一个吸收峰<sup>[6]</sup>。

表2数据还表明, 随着希土原子序数的增加,  $\nu_{\text{Ln-Cl}}$ 向高波数位移。这里由于希土原子序数增加, 原子半径减小,  $\text{Ln-Cl}$ 键的共价性增加,  $\text{Ln-Cl}$ 伸缩振动力常数变大, 导致 $\nu_{\text{Ln-Cl}}$ 向高波数位移, 而 $\nu_{\text{Y-Cl}}$ 升高至  $266\text{cm}^{-1}$ , 主要是由于 $\text{Y}$ 原子质量较小。

$\text{Cu-Cl}$ 伸缩和变形振动: 从表2可以看到,  $[(\text{Ph}_3\text{P=O})_4\text{LnCl}_2][\text{CuCl}_2]$ 在  $409\text{--}412\text{cm}^{-1}$ 有一较强吸收峰, 在  $108\text{--}114\text{cm}^{-1}$ 有一弱吸收峰, 它们不随希土原子序数的变化而有规律地变化, 表明它们与希土直接相连的基团无关。而配体 $\text{Ph}_3\text{P=O}$ 在这附近没有吸收峰。所以  $409\text{--}412\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰可归属为 $[\text{CuCl}_2]^-$ 的 $\text{Cu-Cl}$ 伸缩振动,  $108\text{--}114\text{cm}^{-1}$ 的谱带归属为 $\text{Cu-Cl}$ 变形振动<sup>[11]</sup>。

## 参考文献

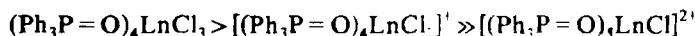
- [1] Waters, D. N., Basak, B., *J. Chem. Soc.*, **A4**, 33(1971).  
 [2] 张明杰,南开大学博士研究生论文,(1988).  
 [3] Giesbrecht, E., *Pure and Appl. Chem.*, **51**, 635(1979).  
 [4] Avery, J. S., Burbridge, C. D., Goodgame, D. M. L., *Spectrochim. Acta*, **24A**, 1721(1968).  
 [5] Konya, K., Nakamoto, K., *Spectrochim. Acta*, **29A**, 1965(1973).  
 [6] Cousins, D. R., Hart, F. A., *Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 3009(1968).

## SYNTHESIS AND INFRARED STUDIES OF TETRAKIS(TRIPHENYLPHOSPHINE OXIDE) DICHLOROCUPROSDICHLOROLANTHANIDES

Zhang Mingjie      Wang Xukun      Jing Xuying      Wang Jitao

(Institute of Elementoorganic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

A series of new complexes with the general formula of  $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{LnCl}_2][\text{CuCl}_2]$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{and Y}$ ) has been prepared and characterized. The  $^{31}\text{P}$  NMR showed a chemical shift for coordinated  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  at 37.0 ppm in lower field compared to the chemical shift for free  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ . The  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  in IR of these complexes were compared with those for  $(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{LnCl}_3$ ,  $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_4\text{LnCl}_2]^+$  and  $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{O})_3\text{LnCl}]^{2+}$ . It was observed that the more the positive charge was on the lanthanide complex, the stronger the coordination of  $\text{P}=\text{O}$  group to lanthanide was, and the  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  moved to lower wave number. The  $\nu_{\text{P}=\text{O}}$  for these complexes were arranged in the following order:



It was observed also that the  $\text{Ln}-\text{Cl}$  stretching frequency appeared at  $230-241\text{cm}^{-1}$  (for  $\text{Ln} = \text{La}-\text{Er}$ ) and at  $265\text{cm}^{-1}$  (for Y) and the  $\text{Cu}-\text{Cl}$  stretching and distortion frequencies appeared at  $409-412$  and  $108-114\text{cm}^{-1}$ , respectively.

**Keywords:**      lanthanide cuprous complex      synthesis      infrared spectrum  
triphenylphosphine oxide