

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT HỖN HỢP CỦA MỘT SỐ ĐẤT HIẾM VỚI NAPHTHOYLTRIFLOAXETON VÀ BIS-PYRIDIN

Đến tòa soạn 27 - 5 - 2013

Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Minh Hải, Nguyễn Hùng Huy

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Đinh Thị Hiền

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội

SUMMARY

SYNTHESES AND CHARACTERIZATIONS OF SOME TERNARY RARE EARTH METAL COMPLEXES OF NAPHTHOYL TRIFLUOROACETONE AND BIS-PYRIDINE

Ternary complexes of rare earth metals Y, Pr, Sm, Eu, Tb, Ho with naphthoyl trifluoroacetone and bis-pyridine were prepared. IR and NMR spectroscopies were utilized for structural characterizations of the complexes. The results confirmed that the coordinated water molecules were displaced by bis-pyridine and that the coordination of the central metal ion is through oxygen atoms of β -diketone ligand and nitrogen atoms of bis-pyridine.

Keyword(s): Đất hiếm; β -dixeton; vật liệu phát quang; phức chất.

1. MỞ ĐẦU

Các β -dixeton được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Chúng được sử dụng để xác định các ion kim loại trong dung dịch loãng bằng phương pháp trắc quang và trong phân tách sắc kí. Một số β -dixetonat đất hiếm đóng vai trò quan trọng là tác nhân dịch chuyển trong phổ cộng hưởng từ, trong y học, được ứng dụng để chế tạo diot phát quang cho các loại màn hình phẳng đa màu với giá

thành thấp [2,3,4]. Các β -dixetonat đất hiếm thường được phân lập với hai phân tử nước phối trí với nguyên tử trung tâm. Sự có mặt của phân tử nước làm giảm khả năng phát quang của ion đất hiếm do sự chuyển năng lượng của ion kim loại ở trạng thái kích thích đến liên kết OH của nước có tần số dao động cao. Một cách hiệu quả để giải quyết vấn đề này là thay thế các phân tử nước này bằng các phối tử phụ trợ có hiệu ứng ăngten. Vì vậy,

chúng tôi tiến hành tổng hợp và nghiên cứu phức chất hỗn hợp của một số đất hiếm (Y, Pr, Sm, Eu, Tb, Ho) với naphthoyltrifloaxeton (TNB) và bis-pyridin.

2. THỰC NGHIỆM

Chúng tôi chưa tìm thấy tài liệu nào nói về qui trình tổng hợp các phức chất hỗn hợp của Y, Pr, Sm, Eu, Tb, Ho với naphthoyltrifloaxeton và bis-pyridin. Việc tổng hợp các phức chất này được mô phỏng theo qui trình tổng hợp phức chất hỗn hợp 2-(2,2,2-Trifloethyl)-1-indonat của Eu, Sm với phen trong tài liệu [1].

2.1. Tổng hợp các naphthoyltrifloaxetonat đất hiếm

Hỗn hợp gồm 0,1 mmol naphthoyltrifloaxetonat đất hiếm (LnTNB) và 0,1 mmol bis-pyridin (Bpy) trong 30 ml metanol được khuấy đều trong 2h ở 50°C. Khi dung dịch còn khoảng 5ml, phức chất được tách ra. Lọc, rửa kết tủa bằng metanol và làm khô ở nhiệt độ phòng. Màu sắc của các

sản phẩm được mô tả trong bảng 1. Hiệu suất 70~80%.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Hàm lượng ion đất hiếm trong các phức chất được xác định bằng phương pháp chuẩn độ complexon dựa trên phản ứng tạo phức bền của ion đất hiếm với EDTA ở pH $\approx$ 5 và chất chỉ thị asenazo III.

Phổ hồng ngoại được ghi trên máy FTIR 8700, trong vùng 400-4000 cm^{-1} , theo phương pháp ép viên KBr tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ của $\text{Y}(\text{TNB})_3\text{Bpy}$ được ghi trên máy Bruker -500MHZ ở 300K, dung môi CDCl_3 , tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

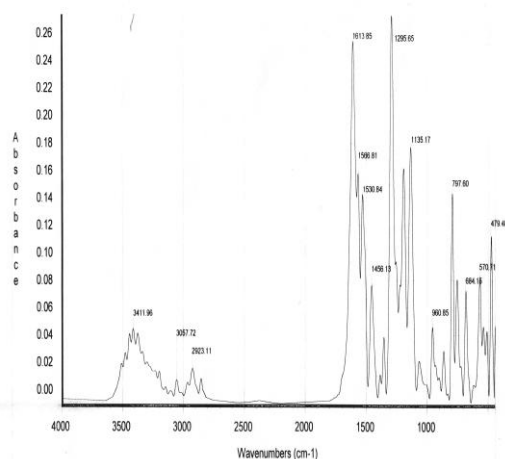
3.1. Kết quả phân tích hàm lượng kim loại trong phức chất

Kết quả ở bảng 1 cho thấy hàm lượng kim loại tính theo công thức giả định của các phức chất tương đối phù hợp với kết quả xác định bằng thực nghiệm.

Bảng 1. Kết quả phân tích hàm lượng kim loại trong các phức chất

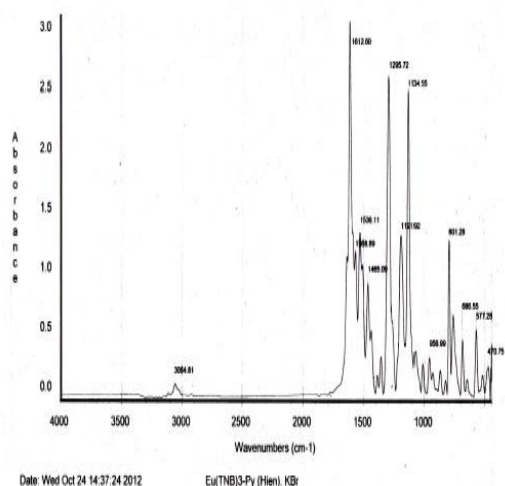
STT	Công thức giả định của phức chất	Màu sắc của phức chất	Hàm lượng ion kim loại trong phức chất (%)	
			Lý thuyết	Thực nghiệm
1	$\text{Y}(\text{TNB})_3\text{Bpy}$	Trắng	8,56	8,54
2	$\text{Pr}(\text{TNB})_3\text{Bpy}$	Xanh	12,91	12,90
3	$\text{Sm}(\text{TNB})_3\text{Bpy}$	Vàng nhạt	13,62	13,59
4	$\text{Eu}(\text{TNB})_3\text{Bpy}$	Hồng nhạt	13,78	13,76
5	$\text{Tb}(\text{TNB})_3\text{Bpy}$	Vàng nhạt	14,32	14,30
6	$\text{Ho}(\text{TNB})_3\text{Bpy}$	Vàng nhạt	14,69	14,68

3.2. Phổ hồng ngoại



(a)

Hình 1: Phổ hồng ngoại: a. $\text{Eu}(\text{TNB})_3(\text{H}_2\text{O})_2$



(b)

b. $\text{Eu}(\text{TNB})_3.\text{Bpy}$.

Bảng 2. Các dải hấp thụ đặc trưng trong phổ hồng ngoại của phức chất và phối tử (ν , cm^{-1})

STT	Hợp chất	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{sCH(Bpy+TNB)}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{sC-F}}$	$\nu_{\text{sM-O}}$	$\nu_{\text{s M-N}}$
1	Bis-pyridin	-	3045	-	-	-	-
2	$\text{Y}(\text{TNB})_3.\text{Bpy}$	-	3067	1615	1304	581	463
3	$\text{Pr}(\text{TNB})_3.\text{Bpy}$	-	3058	1612	1298	570	477
4	$\text{Sm}(\text{TNB})_3.\text{Bpy}$	-	3055	1611	1295	574	478
5	$\text{Eu}(\text{TNB})_3.\text{Bpy}$	-	3065	1613	1296	577	471
6	$\text{Tb}(\text{TNB})_3.\text{Bpy}$	-	3058	1615	1298	568	428
7	$\text{Ho}(\text{TNB})_3.\text{Bpy}$	-	3062	1614	1296	575	475

Trong phổ hồng ngoại của các phức chất hỗn hợp không xuất hiện các dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH trong vùng $3000\div 3500\text{ cm}^{-1}$, trong khi các dải này thể hiện rất rõ trong các phức chất bậc hai tương ứng, chứng tỏ nước đã bị đẩy ra khỏi cầu phối trí. Các

dải trong vùng $3060\text{--}3109\text{ cm}^{-1}$ thuộc về dao động hóa trị của nhóm $=\text{CH}$ của vòng thơm naphthalen của phối tử TNB và bis-pyridin. Dải hấp thụ tại $1610\div 1615\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm C=O của TNB phối trí. Các dải trong vùng $568\div 581$ được qui gán

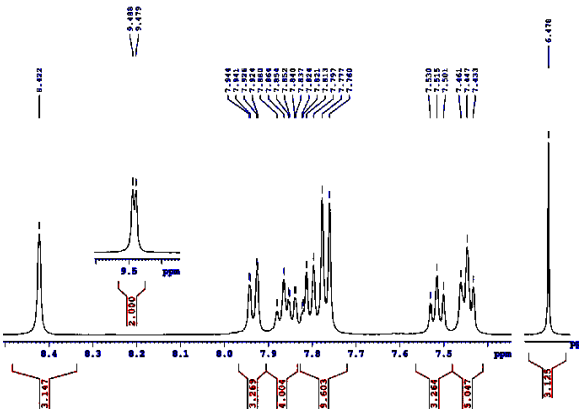
cho dao động hóa trị của liên kết M-O. Sự xuất hiện của dải ν_{M-N} ở vùng $428\div 478\text{ cm}^{-1}$ chứng tỏ bis-pyridin đã tham gia phối trí với nguyên tử trung tâm qua N.

3.3. Cộng hưởng từ hạt nhân

Để nghiên cứu kĩ hơn cấu trúc của phức chất, chúng tôi chọn một phức chất đại diện là phức chất của Y(III) để nghiên cứu bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H và ^{13}C .

Hình 2 là phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H của phức chất $\text{Y}(\text{TNB})_3\cdot\text{Bpy}$, sự qui gán các tín hiệu được trình bày ở bảng 3. Số

thứ tự, kí hiệu các H của naphtalen và phen được chỉ ra trong hình 4.



Hình 2. Phổ ^1H -NMR của $\text{Y}(\text{TNB})_3\cdot\text{Bpy}$

Bảng 3. Sự qui gán các tín hiệu trên phổ ^1H -NMR của $\text{Y}(\text{TNB})_3\cdot\text{Bpy}$

STT	Vị trí (ppm)	Đặc điểm	Tích phân	Qui gán
1	8.40	singlet	3,0	3H của 3C_1
2	7.93	doublet	3,0	3H của 3C_5
3	9.48	doublet	2,0	2H của 2C_d
4	7.76÷7.88	multiplet	13,0	9H của 3C_8 , 3C_4 , 3C_3 và 4H của 2C_a , 2C_b
5	7.51	triplet	3,0	3H của 3C_7
6	7.44	trip et	5,0	3H của C_6 và 2H của C_c
7	6.47	singlet	3,0	3H của 3 nhóm C-H

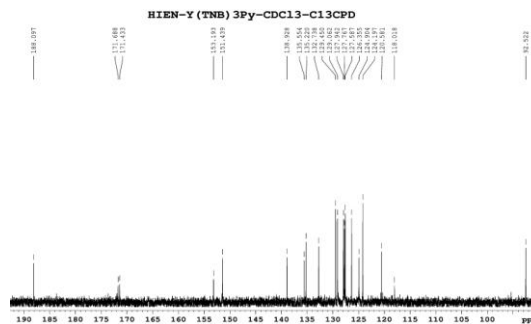
Trên phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H của $\text{Y}(\text{TNB})_3\cdot\text{Bpy}$, tín hiệu singlet ở 6,47ppm với tỉ lệ tích phân 3,0 đặc trưng cho proton của dixeton được qui gán cho 3H của CH trong 3 phối tử TNB. Các tín hiệu ở $7,76\div 7,88$ đặc trưng cho proton vòng thơm, chúng tôi qui gán cho các H

của vòng naphtalen và vòng Bpy. Ở đây có sự xen phủ giữa các tín hiệu proton của vòng naphtalen và vòng Bpy.

Việc qui gán chủ yếu dựa trên sự phân tách của các tín hiệu và tỉ lệ tích phân thu được. Như vậy, trên phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H của $\text{Y}(\text{TNB})_3\cdot\text{Bpy}$ ngoài các

tín hiệu cộng hưởng xuất hiện như trong phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H của $\text{Y}(\text{TNB})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ còn có thêm các tín hiệu cộng hưởng của các nguyên tử H của phối tử Bpy.

Để khẳng định thêm về cấu trúc của $\text{Y}(\text{TNB})_3\cdot\text{Bpy}$, chúng tôi sử dụng phương pháp cộng hưởng từ ^{13}C (Hình 3, bảng 4).



Hình 3: Phổ ^{13}C -NMR của $\text{Y}(\text{TNB})_3\cdot\text{Bpy}$

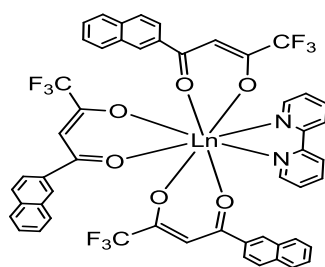
Bảng 4: Các tín hiệu trên phổ ^{13}C -NMR của $\text{Y}(\text{TNB})_3\cdot\text{Bpy}$

STT	Vị trí (ppm)	Đặc điểm	Qui gán
1	188,1	Singlet	2C của C=O nhóm xeton
2	171,6	Quartet	
3	118,0	Quartet	C của CF_3
4	92,5	singlet	C_{11} của C-H của xeton
5	120,6÷153,2	singlet	10C của vòng naphtalen, 5C của vòng phen

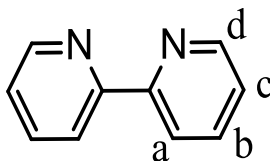
Trên phổ ^{13}C -NMR xuất hiện 19 tín hiệu cộng hưởng ứng với bộ khung cacbon của phân tử $\text{Y}(\text{TNB})_3\cdot\text{Bpy}$. Hai tín hiệu ở 188,1ppm và 171,6ppm được qui gán cho 2 nguyên tử C của nhóm C=O. Tín hiệu quartet ở 118 ppm ứng với C của nhóm C-F, tín hiệu đơn bội ở 92,5ppm ứng với C của nhóm CH vùng xeton. Các tín hiệu ở 120,6-153,2 ppm đặc trưng cho cacbon vòng thơm được qui gán cho 15 cacbon của vòng thơm, trong đó 10 tín hiệu của

C vòng naphtalen và 5 tín hiệu của C vòng Bpy. Do việc qui gán từng tín hiệu là phức tạp và không cần thiết nên chúng tôi không qui gán cụ thể từng tín hiệu cho C của vòng naphtalen và vòng Bpy.

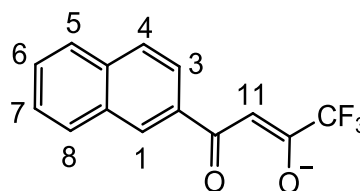
Từ các kết quả thu được bằng phân tích nguyên tố, phương pháp phổ hồng ngoại và phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân, chúng tôi đưa ra giả thiết về công thức cấu tạo của các phức chất (Hình 4).



(a)



(b)



(c)

Hình 4. Phức chất (a), Bpy (b), TNB (c)

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được 6 phức chất $\text{Ln}(\text{TNB})_3\text{Bpy}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}$), và nghiên cứu các sản phẩm thu được bằng phương pháp phổ hồng ngoại. Đã nghiên cứu phức chất $\text{Y}(\text{TNB})_3\text{Bpy}$ bằng phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân ^1H và ^{13}C . Kết quả cho thấy có sự phối trí giữa phối tử và các ion kim loại qua các nguyên tử oxi của xeton và qua hai nguyên tử nitơ của Bpy, phân tử Bpy đã đẩy các phân tử H_2O ra khỏi cầu phối trí của các phức chất bậc hai.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài, mã số 104.02-2011.31.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Jingya Li, Hongfeng Li, Pengfei Yan, Peng Chen, Guangfeng Hou, and Guangming Li, Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Properties of 2-(2,2,2-Trifluoroethyl)-1-indone Lanthanide Complexes, *Inorganic Chemistry* (2011).
2. D. B. Ambili Raj, Biju Francis, M. L. P. Reddy, Rachel R. Butorac, Vincent M. Lynch, and Alan H. Cowley, Highly Luminescent Poly(Methyl Methacrylate)–Incorporated Europium Complex Supported by a Carbazole-Based Fluorinated β -Diketonate Ligand and a 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene Oxide Co-Ligand *Inorganic Chemistry* 49 (19), 9055-9063 (2010).
3. Wilkinson, G., Gillard, R. D., McCleverty, J. A., Eds.; Siedle, A. R. *Diketones and Related Ligands*. In *Comprehensive Coordination Chemistry*; Pergamon: Oxford, UK, pp 365–412 (1987).
4. Duarte, Adriana P.; Gressier, Marie; Menu, Marie-Joelle; Dexpert-Ghys, eannette; Caiut, Jose Mauricio A.; Ribeiro, Sidney J. L. Structural and Luminescence Properties of Silica-Based Hybrids Containing New Silylated-Diketonato Europium(III) Complex *Journal of Physical Chemistry C*, 116(1), 505-515 (2012).
5. Nguyễn Đình Triệu, *Các phương pháp phân tích vật lý và hóa học – tập 1 và tập 2*, NXB khoa học và kỹ thuật (2001).
6. Vũ Đăng Độ, *các phương pháp vật lý trong hóa học*, NXB ĐHQGHN (2006)