

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT CỦA LANTAN (III) VỚI NAPHTHOYLTRIFLOAXETON VÀ O-PHENANTROLIN

Đến tòa soạn 12 – 5 – 2014

Đinh Thị Hiền

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội

Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Minh Hải, Nguyễn Hùng Huy, Vũ Thị Thu Thủy,

Nguyễn Thu Hà, Nguyễn Thị Huyền

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

SUMMARY

SYNTHESES AND CHARACTERIZATIONS OF LANTAN (III) COMPLEXES OF NAPHTHOYL TRIFLUOROACETONE AND O-PHENANTHROLINE

The complexes of rare earth metal La(III) with naphthoyl trifluoroacetone and o-phenanthroline was prepared. IR and NMR spectroscopies were utilized for structural characterizations of the complex. The results confirmed that the coordinated water molecules were displaced by o-phenanthroline and that the coordination of the central metal ion is through oxygen atoms of β -diketone ligand and nitrogen atoms of o-phenanthroline.

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

1. MỞ ĐẦU

Họ phối tử β -dixeton được nghiên cứu rộng rãi nhất trong số các phức chất của các nguyên tố đất hiếm. Các β -dixeton rất nhạy sáng, còn được gọi là hiệu ứng “ăngten” giúp cho sự phát xạ của các ion đất hiếm đạt hiệu quả cao. Nguyên nhân là do sự chuyển năng lượng hiệu quả từ β -dixetonat đến

cation Ln^{3+} . Do đó, các phức chất β -dixetonat đất hiếm được phát triển nhanh chóng và thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học. Ưu điểm của các β -dixeton đất hiếm là: tổng hợp đơn giản và hứa hẹn ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau từ vật liệu đến phân tích sinh được. Nhiều β -dixetonat đất hiếm đã được ứng dụng trong thiết bị vi điện tử thay đổi ánh

sáng, thiết bị quang điện hữu cơ, vật liệu tinh thể lỏng, laze diốt, sợi quang học, ...[1-3]. Trong các nguyên tố đất hiếm, lantan(III) có bán kính nguyên tử lớn nhất do đó lực hút tĩnh điện của chúng với phối tử yếu hơn, khả năng tạo phức của lantan(III) khó hơn các nguyên tố đất hiếm khác. Tuy nhiên, phức chất của La(III) lại là phức chất nghịch từ còn các phức chất đất hiếm khác thuận từ, nên phức của La(III) thường được làm đại diện cho các phức chất của các nguyên tố đất hiếm để nghiên cứu bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân. Trong công trình này, chúng tôi tiến hành tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc các phức chất hỗn hợp của La(III) với naphthoyltrifloaxeton (HTNB) và o-phenantrolin (Phen).

2. THỰC NGHIỆM

Chúng tôi tiến hành tổng hợp phức chất của La(III) với HTNB theo tài liệu [4] và tổng hợp phức chất hỗn hợp của La(III) với HTNB và Phen theo tài liệu [5].

2.1. Tổng hợp các phức chất

Tổng hợp phức chất của La(III) với HTNB [4]

Hỗn hợp gồm 0,6 mmol natrihidroxit và 0,6 mmol naphthoyltrifloaxeton (HTNB) trong 30 ml etanol được khuấy đều trong 15 phút. Thêm từ từ 0,2 mmol $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vào hỗn hợp trên, khuấy đều trong 24h ở nhiệt độ phòng. Sau đó, thêm khoảng 10ml CCl_4 vào hỗn hợp, phức chất được tách ra. Lọc, rửa kết tủa bằng CCl_4 và làm khô ở nhiệt độ phòng. Phức

chất có màu trắng. Hiệu suất ~75%.

Tổng hợp phức hỗn hợp của La(III) với HTNB và Phen [5]

Hỗn hợp gồm 0,1 mmol naphthoyltrifloaxetonat đất hiếm $(\text{La}(\text{TNB})_3(\text{H}_2\text{O})_2)$ và 0,1 mmol o-phenantrolin 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. Phức chất có màu trắng. Hiệu suất ~70%.

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 $\text{pH} \approx 5$ và chất chỉ thị asenazo III.

Phổ hồng ngoại được ghi trên máy FTIR 8700, trong vùng $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, 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 $\text{La}(\text{TNB})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ dung môi CH_3OD và $\text{La}(\text{TNB})_3\text{Phen}$ dung môi CDCl_3 ghi trên máy Bruker-500MHz ở 300K tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

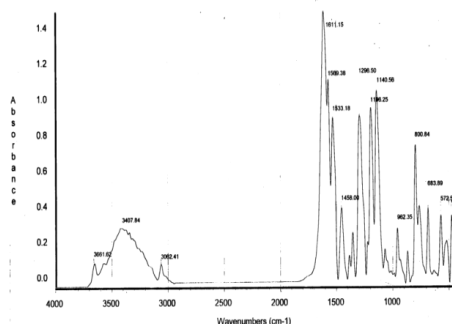
3.1. Kết quả phân tích hàm lượng kim loại trong phức chất

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.

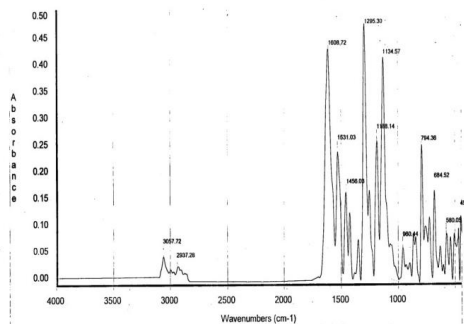
Bảng 1: Kết quả phân tích hàm lượng kim loại trong các phức chất

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
11	$\text{La}(\text{TNB})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	Trắng	14,32	14,30
22	$\text{La}(\text{TNB})_3\text{Phen}$	Trắng	12,48	12,45

3.2. Phổ hồng ngoại



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



b. Phổ hồng ngoại của $\text{La}(\text{TNB})_3\text{Phen}$

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

STT	Hợp chất	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{sCH(phen+TNB)}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{SC-F}}$	$\nu_{\text{SM-O}}$	$\nu_{\text{S M-N}}$
1	HTNB	3459	3067	1601	1191	-	-
2	Phen	3392	3070	-	-	-	-
3	$\text{La}(\text{TNB})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	3427	3074	1617	1296	572	-
4	$\text{La}(\text{TNB})_3\text{Phen}$	-	3057	1608	1295	580	454

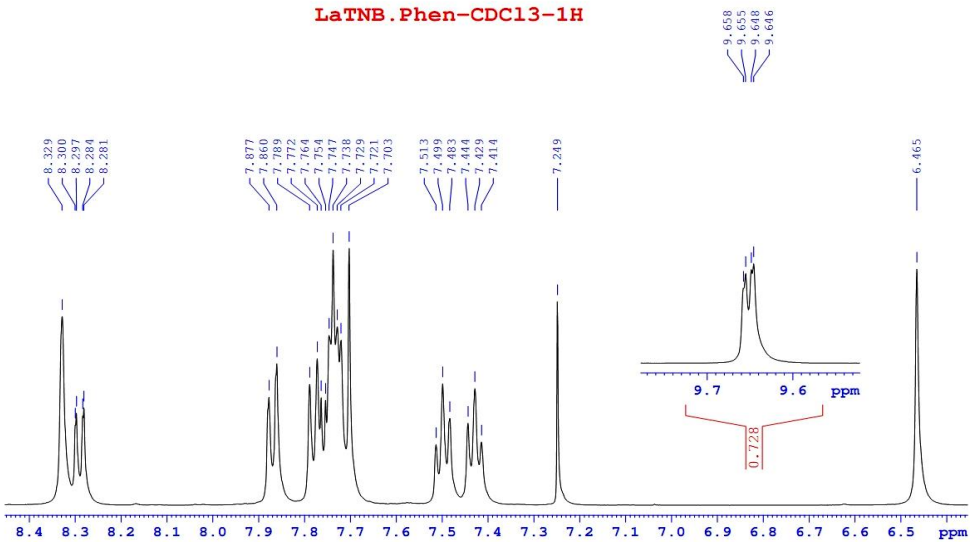
Trên phổ hồng ngoại của phối tử HTNB, dải có số sóng tại 3459 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH của phối tử ở dạng enol. Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của phen xuất hiện dải rộng, cường độ mạnh trong vùng 3392 cm^{-1} thuộc về dao động hóa trị của nhóm OH do nước kết tinh trong phân tử Phen. Trên phổ của phức chất $\text{La}(\text{TNB})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, các dải phổ hấp thụ từ

và rộng có cường độ trung bình ở 3427 cm^{-1} được quy gán cho dao động hóa trị của nhóm $-\text{OH}$ trong phân tử H_2O phối trí. Trong phổ hồng ngoại của phức chất hỗn hợp các dải này đã biến mất, chứng tỏ nước đã bị đẩy ra khỏi cầu phối trí. Các dải trong vùng $3074 \div 3057\text{ cm}^{-1}$ thuộc về dao động hóa trị của nhóm $=\text{CH}$ vòng thơm. Dải hấp thụ tại 1601 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm

La(TNB)₃(H₂O)₂, tín hiệu singlet ở 6,57 ppm với tỉ lệ tích phân 3,0 đặc trưng cho proton của đixeton được qui gán cho 3H của 3 nhóm CH. Các tín hiệu ở 8,51÷7,40 ppm với tỉ lệ tích phân xấp xỉ 3:3:3:3:3:3 đặc trưng cho proton của vòng thơm, chúng tôi qui gán cho 21H của vòng naphtalen. Việc qui gán chủ yếu dựa vào sự phân tách của các tín hiệu và tỉ lệ tích phân thu được. Tín hiệu

của proton ứng với các H của nước trong phức chất không quan sát được có thể do chúng trùng với tín hiệu proton của nước có trong dung môi ở 4,85ppm.

Hình 3 là phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H của phức chất La(TNB)₃Phen sự qui gán các tín hiệu được trình bày ở bảng 4. Số thứ tự, kí hiệu các H của naphtalen và phen được chỉ ra trong hình 5



Hình 3: Phổ ¹H-NMR của La(TNB)₃Phen

Bảng 4. Các tín hiệu trên phổ ¹H-NMR của La(TNB)₃Phen

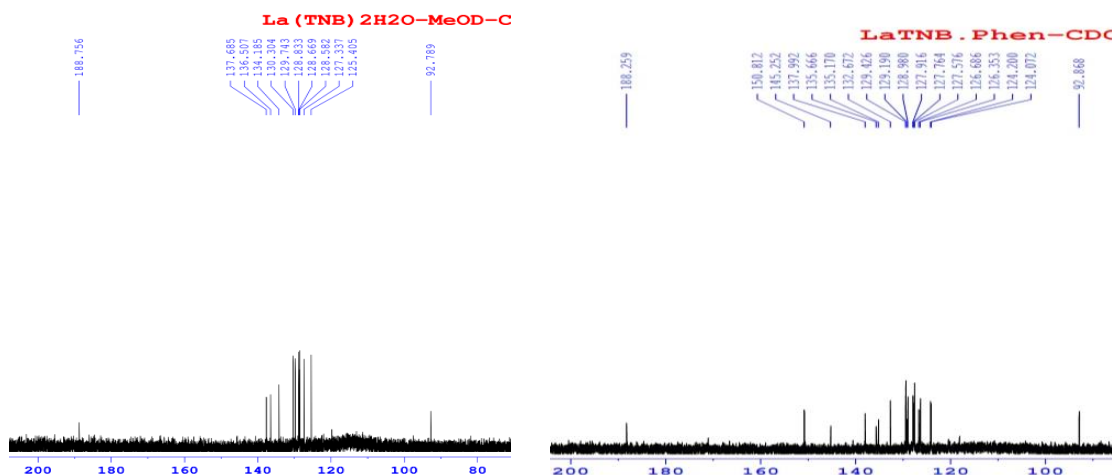
STT	Vị trí (ppm)	Đặc điểm	Tích phân	Qui gán
1	9,65	Doublet	2,0	H1, H8 của Phen
2	8,32	Singlet	3,0	H1 naphtalen
3	8,29	quartet	2,0	H7, H2 của Phen
4	7,87	Doubet	3,0	H3 naphtalen
5	7,76÷7,7	Các vân cộng hưởng với nhau hoặc trùng nhau được qui kết cho H4 ,H8, H5 của naphtalen và H3, H4, H5, H6 của Phen		
6	7,50	Triplet	3,0	1H của C ₆ vòng naphtalen
7	7,40	Triplet	3,0	1H của C ₇ vòng naphtalen
8	6,46	Singlet	3,0	1H của nhóm CH

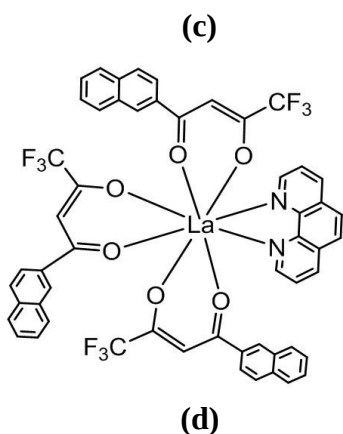
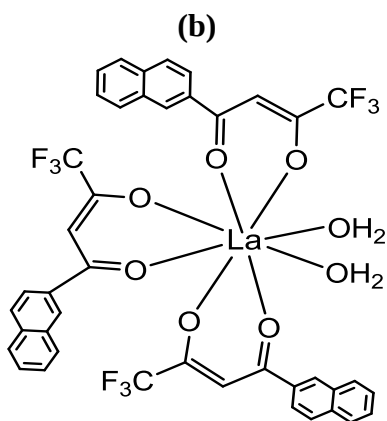
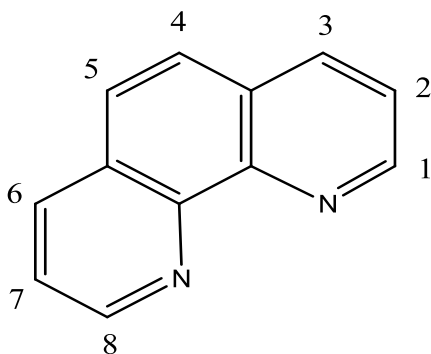
Trên phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H của La(TNB)₃Phen ngoài các tín hiệu proton như của phức bậc hai: 6,46 ppm(s,

3H, 3CH), 7,40-8,32 ppm (các proton của vòng thơm), còn xuất hiện tín hiệu ở 9,65 ppm được qui cho H1,H8 của Phen và tín hiệu ở vị trí 8,29 ppm được qui cho H2, H7 của Phen. Như vậy, chúng tôi

khẳng định phen đã tham gia phối trí với La^{3+} .

Để khẳng định thêm về cấu trúc của các phức chất, chúng tôi sử dụng phương pháp cộng hưởng từ ^{13}C (Hình 4).





Hình 5: Phối tử phen (a), TNB (b), phức chất La-TNB (c), La-TNB-Phen(d)
4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được 2 phức chất $\text{La}(\text{TNB})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ và $\text{La}(\text{TNB})_3\text{Phen}$. Đã nghiên cứu các sản phẩm thu được bằng phương pháp phổ hồng ngoại và cộng hưởng từ hạt nhân ^1H . Kết quả cho thấy

có sự phối trí giữa phối tử và các ion kim loại qua các nguyên tử oxy của xeton và qua hai nguyên tử nitơ của Phen, phân tử phen 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. *Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Properties of 2-(2,2,2-Trifluoroethyl)-1-indone Lanthanide Complexes*, Jingya Li, Hongfeng Li, Pengfei Yan, Peng Chen, Guangfeng Hou, and Guangming Li, *Inorganic Chemistry* (2011).
2. *Highly Luminescent Poly(Methyl Methacrylate)-Incorporated Europium Complex Supported by a Carbazole-Based Fluorinated β -Diketone Ligand and a 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene Oxide Co-Ligand*, D. B. Ambili Raj, Biju Francis, M. L. P. Reddy, Rachel R. Butorac, Vincent M. Lynch, and Alan H. Cowley *Inorganic Chemistry* 49 (19), 9055-9063 (2010)
3. Siedle, A. R. *Diketones and Related Ligands*. In *Comprehensive Coordination Chemistry*; Wilkinson, G., Gillard, R. D., McCleverty, J. A., Eds.; Pergamon: Oxford, UK, pp 365–412 (1987).

4. *Tổng hợp và nghiên cứu phức chất naphthoyltrifloaxetonat của một số nguyên tố đất hiếm*, Triệu Thị Nguyệt, Đinh Thị Hiền, Nguyễn Minh Hải, Nguyễn Hùng Huy, Cao Thị Ly, Tạp chí hóa học, T51(6), 672-676.

5. *Tổng hợp và nghiên cứu phức chất hỗn hợp của một số đất hiếm với*

naphthoyltrifloaxeton và o-phenantrolin, Triệu Thị Nguyệt, Đinh Thị Hiền, Nguyễn Minh Hải, Nguyễn Hùng Huy, Tạp chí hóa học, T51(3AB/2013), tr 369-372.

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA MỘT SỐ ION.....(tiếp theo tr.19)

2. Michael Berg, Pham Thi Kim Trang, Caroline Stengel, Johanna Buschmann, Pham Hung Viet, Nguyen Van Dan, Walter Giger, Doris Stüben (2008), *Hydrological and sedimentary controls leading to arsenic contamination of groundwater in the Hanoi area, Vietnam: The impact of iron-arsenic ratios, peat, river bank deposits, and excessive groundwater abstraction*, Chemical Geology, Vol. 249(1), pp. 91-112.

3. Pham Thi Minh Hanh, Suthipong Sthiannopkao, Kyoung-Woong Kim, Dang The Ba, Nguyen Quang Hung (2010), *Anthropogenic influence on surface water quality of the Nhue and Day sub-river systems in Vietnam*,

Environmental geochemistry and health, Vol. 32(3), pp. 227-236.

4. Dieke Postma, Flemming Larsen, Nguyen Thi Minh Hue, Mai Thanh Duc, Pham Hung Viet, Pham Quy Nhan (2007), Søren Jessen, *Arsenic in groundwater of the Red River floodplain, Vietnam: controlling geochemical processes and reactive transport modeling*, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 71(21), pp. 5054-5071.

5. Từ Văn Mặc, Nguyễn Trọng Biều (2002), *Thuốc thử hữu cơ*, Nhà xuất bản Khoa học-Kỹ thuật, Hà Nội.