NGHIÊN CỨU CÂU TRÚC PHỨC CHẤT HỐN HỢP NAPHTHOYLTRIFLOAXETON VÀ O-PHENANTROLIN CỦA Y(III)

Đến toà soạn 8 - 7 - 2015

Đinh Thị Hiền, Lê Thị Hồng Hải Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Minh Hải Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

SUMMARY

STRUCTURAL STUDY OF YTRIUM(III) COMPLEX WITH NAPHTHOYLTRIFLUOROACETONE AND O-PHENANTROLINE

A tetrakis ytrium(III) complex $Y(TFNB)_3$ Phen has been synthesized, in which TFNB is 4,4,4tri- fluoro-1(2-naphthyl)-1,3-butanedionate and Phen is 1,10-phenanthroline. Its crystallographic structure was successfully determined and investigated. X-ray crystallographic analysis reveals that the complex is of mononuclear structure comprising three TFNB ligands with one ancillary ligand and one lanthanide ion.

Keywords: Rare earth, β -dixetone, luminescent materials, metal complexes.

1. MỞ ĐẦU

Trong số β -dixetonat của các nguyên tố đất hiếm, nếu như β -dixetonat của các nguyên tố đất hiếm phức chất của Pr(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III) được nghiên cứu rộng rãi do khả năng phát quang trong vùng nhìn thấy [1,2,4,6] thì phức chất của Y(III) cũng được quan tâm nhờ đặc điểm nghịch từ của chúng. Nghiên cứu cấu trúc của phức Y(III) góp phần rất lớn vào khẳng định cấu trúc của các phức đất hiếm khác. Vì vậy, trong bài báo này, chúng tôi tiến hành tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc phức chất hỗn hợp naphthyoltrifloaxeton (TFNB) và ophenantrolin (Phen) của Y(III).

2. THỰC NGHIỆM

Qui trình tổng hợp phức chất Y(TFNB)₃Phen được mô phỏng theo qui trình tổng hợp phức chất Pr(TFNB)₃Phen của nhóm tác giả [6].

2.1. Tổng hợp các

naphthoyltrifloacetonat đất hiếm

Hỗn hợp gồm 0,1 mmol naphthoyltrifloaxetonat đất hiếm (Y-TFNB) và 0,1 mmol o-phenantrolin trong 30 ml metanol được khuấy đều trong 2 giờ ở 50^{0} 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. Sản phẩm có màu trắng. Hiệu suất ~ 82%. Tinh thể màu trắng thu được bằng cách kết tinh lại trong hỗn hợp dung môi $CHCl_3/$ *n*-hexan.

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 ≈ 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.

Dữ liệu nhiễu xạ tia X đơn tinh thể của phức chất được đo trên máy nhiễu xạ tia X (Bruker D8) ở nhiệt độ 200K tại Bộ môn Hóa Vô cơ- Khoa Hóa học –ĐHKHTN -ĐHQGHN. Đối âm cực Mo với bước sóng K_a ($\lambda = 0,71073$ Å). Cấu trúc được tính toán và tối ưu hóa bằng phần mềm SHELXS-97. 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUÂN

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 phức chất tương đối phù hợp với kết quả xác định bằng thực nghiệm.

3.2. Phổ hồng ngoại

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	
61	Y(TFNB) ₃ Phen	Trắng	9,70	9,50	

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



Số sóng (cm⁻¹) Hình 1: Phổ hồng ngoại của $Y(TFNB)_3(H_2O)_2$



Số sóng (cm⁻¹) Hình 2: Phổ hồng ngoại của Y(TFNB)₃Phen.

Bång 2:	Các dải hấp thụ đặc trưng trong phổ hồng ngoại của phức ch	ât
	và phối tử (v, cm ⁻¹)	

STT	Hợp chất	$\nu_{sO\text{-}H}$	$\nu_{sCH(phen+TNB)}$	v _{c=0}	$\nu_{sC\text{-}F}$	ν_{sM-O}	$\nu_{s\ M-N}$
1	Phen	3392	3070	-	-	-	-
2	Y(TFNB) ₃ Phen	-	3067	1611	1301	582	478

Trong phổ hồng ngoại của phức $Y(TFNB)_3$.Phen không xuất hiện các dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH trong vùng $3000\div3500$ cm⁻¹, trong khi các dải này thể hiện rất rõ trong phức bậc hai tương ứng, chứng tỏ nước đã bị đẩy ra khỏi cầu phối trí [6]. Các dải trong vùng 3067 cm⁻¹ thuộc về dao động hóa trị của nhóm = CH của vòng thơm napthalen của phối tử TFNB và Phen. Dải hấp thụ tại 1611 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của nhóm C=O của TFNB phối trí. Sự xuất hiện

của dải v_{M-N} ở vùng 478cm⁻¹ chứng tỏ Phen đã tham gia phối trí với nguyên tử trung tâm qua N

3.3. Nhiễu xạ tia X đơn tinh thể

Cấu trúc của Y(TFNB)₃Phen được trình bày ở hình 3. Để tiện theo dõi và nghiên cứu, chúng tôi đánh số các nguyên tử trong phân tử của phức chất Y(TFNB)₃ Phen như trong hình 3. Các thông số thực nghiệm quan trọng thu được từ cấu trúc đơn tinh thể Y(TFNB)₃ Phen trình bày ở bảng 3 và 4.



Hình 3: Cấu trúc đơn tinh thể của phức chất Y(TFNB)₃Phen

	,	`	2	,
Rana 2. Môt	cô thông tin v	à câu triúc ci	'a tinh thô nhức	chât V(TENR) Dhou
Dung J. Moi S	so inong iin v	ε сий пис сі	и ипп те рпис	$C \Pi U I (I I I N D) $ $I \Pi U I$

Công thức phân tử	$C_{57}H_{35}Cl_9F_9N_2O_6Y$		
Hệ tinh thể	Đơn tà (Monoclinic)		
Kiểu mạng không gian	P2 ₁ /c		
	a= 12.4964(9)		
	b= 41.860(3)		
Thâng cấ mạng	c= 11.4684(8)		
	$\alpha = 90^{\circ}C$		
	β= 107.210(2)		
	γ = 90°C		
Xác suất	$R_1 = 0.0975, wR_2 = 0.2624$		

	Bảng 4: Một sơ	ố độ dài liên	kết và góc liên	kết trong phức chỉ	ất Y(TFNB)₃Phen
--	----------------	---------------	-----------------	--------------------	-----------------

Độ dài liên kết (Å) trong phức chất Y(TFNB) ₃ .Phen					
Y1-N1	2.572(5)	O5 – C30	1.264 (7)		
Y1-N2	2.535(5)	O6 – C32	1.275 (7)		
Y1-O1	2.320(4)	C2 - C3	1.382 (8)		
Y1-O2	2.302(4)	C3 – C4	1.416 (8)		
Y1-O3	2.319(4)	C16 – C17	1.386 (8)		
Y1-O4	2.318(4)	C17 – C18	1.432 (8)		

Độ dài liên kết (Å) trong phức chất Y(TFNB) ₃ .Phen					
Y1-O5	2.337(4)	C31 - C30	1.386 (8)		
Y1-O6	2.268(4)	C31 - C32	1.419 (7)		
O1 – C2	1.251 (7)	N1-C54	1.351 (7)		
O2 – C4	1.261 (7)	N1-C43	1.330 (7)		
O3 – C16 1.267 (7)		N2 – C53	1.365 (7)		
O4 – C18 1.252 (7)		N2 – C52	1.325 (7)		
Góc liên kết trong Y(TFNB) ₃ .Phen					
01-	- Y1- O2	72.48 (14)			
O3-	- Y1- O4	71.99 (15)			
05	- Y1- O6	72.13 (14)			
N1	-Y1-N2	64.43 (15)			

Cấu trúc đơn tinh thể của phức chất cho thấy ion trung tâm Y^{3+ +} thể hiện số phối trí 8, thông qua sự tạo thành liên kết với 6 nguyên tử O của 3 phối tử TFNB và 2 nguyên tử N của 1 phối tử Phen. Phức có dạng lăng trụ đáy vuông bị vặn méo, có hai mặt vuông và các phối tử hai càng nối các cạnh đối diện của hai mặt vuông. Độ dài liên kết của Y-O là 2.26÷2.32 Å. Độ dài liên kết của Y(III) với các nguyên tử nitơ trong Phen là 2.53÷2.57 Å. Góc liên kết O-Y-O gần như nhau và nằm trong khoảng 71- 72⁰ còn góc liên kết N-Ln-N bé hơn (64⁰). Số đo đô dài liên kết và góc liên kết tương tự các phức chất cùng loại đã được công bố [1]. Trong phức chất Y(III)), độ dài liên kết C-C = $1.37 \div 1.43$ Å trong vòng đi xeton của phức chất Y(TFNB)₃.Phen ngắn hơn đô dài của liên kết đơn C–C (1,54 A^e) nhưng dài hơn so với liên kết đôi C=C (1,34 A^{\bullet}). Tương tự, đô dài liên kết C-O = 1.26÷1.28 Å trong vòng đixeton của phức Y(TFNB)₃.Phen là 1.25÷1.27Å cũng ngắn hơn độ dài của liên kết đơn C-O nhưng dài

hơn so với liên kết đôi C=O. Điều này có thể được giải thích bởi sự giải tỏa electron π trong vòng β-đixetonat khi ion Y^{3+} tạo phức với phối tử TFNB. Đối với các liên kết C–N trong vòng chelat 5 cạnh trong phức chất Y(TFNB)₃.Phen (tạo thành qua sự phối trí giữa ion Y^{3+} và Phen) tương ứng lần lượt (C- N = 1.36÷1.37 Å) cũng dài hơn so với liên kết đôi C=N trong vòng Phen của phức chất tương ứng (1,327 Å). Điều đó chứng tỏ đã có sự giải tỏa electron π trong vòng chelat này khi Phen tham gia tạo phức.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được phức chất Y(TFNB)₃ Phen và nghiên cứu các sản phẩm thu được bằng phương pháp phổ hồng ngoại. Đã nghiên cứu cấu trúc của phức chất Y(TFNB)₃Phen bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể. Kết quả cho thấy có sự phối trí giữa phối tử và ion kim loại qua các nguyên tử oxi của xeton và qua hai nguyên tử nitơ của phen, Y có số phối trí 8.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Jing Wu, Hong-Yan Li, Qui-Lei Xu, Yu-Cheng Zhu, Yun-Mei Tao, Huan-Rong Li, You-Xuan Zheng, Jing-Lin Zuo, Xiao-Zeng You, (2010) Inorganica Chimica Acta. Synthesis and photoluminescent properties lanthanide Sm(III), ternary *(Eu(III),* Nd(III), Er(III), Yb(III)complexes containing 4,4,4-trifluoro-1-(-2-naphthyl)-*1,3-butanedionate* and carbazolefunctionalized ligand, Inorganica chimica acta, 368, 2394-2400.

2. Jose A. Fernandes, Rute A. Sá Fereira, Martyn Pillinger, Luis D. Carlos, Josua Jepsen, Alan Hazell, Paulo Ribeiro-Claro, Isabel S.Goncalves. (2005) *Investigation of europium(III) and gadolium(III) complexes with naphthoytrifluoroacetone and bidentate heterocyclic amines*, Journal of Luminescence, **113**, 50-63.

3. Duarte, Adriana P.; Gressier, Marie; Menu, Marie-Joelle; Dexpert-Ghys, Jeannette; Caiut, Jose Mauricio A.; Ribeiro, Sidney J. L. (2012) Structural and Luminescence Properties of Silica-Based Hybrids Containing New Silylated-Diketonato Europium(III) Complex, Journal of Physical Chemistry C, **116(1)**, 505-515.

4. Jingya Li, Hongfeng Li, Pengfei Yan, Peng Chen, Guangfeng Hou, and Guangming Li. Synthesis, (2012) rystal Structure, and Luminescent Properties of 2-(2,2,2-Trifluoroethyl)-1-indone Lanthanide Complexes, Inorganic Chemistry, **51(9)**, 5050-5057

5. P.P.Lima, F. A. A. Paz, C. D. S. Brites, W.G.Quirino, C. Legnani, M. Costa e Silva, R.A.S. Ferreira, S.A. Júnior, O.L. Malta, M. Cremona, L.D. Carlos. (2014) *White OLED based on a temperature sensitive* $Eu3+/Tb^{3+}$ *b-diketonate comple*, Oganic Electronic **15**, 798-808.

[6] Jangbo Yu, Hongjie Zhang, Lianshe Fu, Ruiping Deng, Liang Zhou, Huarong Li, Fengyi Liu, Huili Fu. (2003) *Synthesis, strcture and luminescent properties of a new praseodymium(III) complex with \beta-diketone, Inorganic chemistry communication 6, 852-854*