

**TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT CỦA EUROPIUM(III)
VÀ TERBIUM(III) VỚI HỖN HỢP PHỐI TỬ L-PHENYLALANINE
VÀ O-PHENANTHROLINE**

Đến tòa soạn 4 - 1 - 2016

Lê Hữu Thiêng, Nguyễn Ngọc Khiêm

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

**SYNTHESIS, CHARACTERIAL THE COMPLEXES OF EUROPIUM(III)
AND TERBIUM(III) WITH MIXTURE LIGAND L-PHENYLALANINE AND
O-PHENANTHROLINE**

The complexes $Ln(Phe)_3PhenCl_3.3H_2O$ (Phe: L-phenylalanine; Phen: o-phenanthroline; Ln: Eu, Tb) have been synthesized and characterized by the elemental analysis, IR spectra, thermal analysis and fluorescence spectra methods. IR spectra indicated that the rare earth ions are coordinated by both the oxygen atom from the COO^- group and the nitrogen atom from the NH_3^+ group from L-phenylalanine and the nitrogen atom o-phenanthroline. The complexes were also compared in terms of fluorescent properties.

Keywords: Complex, Europium, Terbium, L-phenylalanine, o-phenanthroline.

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây phức chất của nguyên tố đất hiếm (NTĐH) với hỗn hợp các phối tử hữu cơ khác nhau đang thu hút sự chú ý của nhiều nhà khoa học. Phức chất của Eu(III), Y(III) với hỗn hợp phối tử axit salicylic và o-phenantrolin được tổng hợp, nghiên cứu tính chất trong [1], phức chất của

Eu(III) với hỗn hợp phối tử β -diketon và 2,2-dipyridin hoặc o-phenantrolin được tổng hợp và nghiên cứu tính chất trong [2], phức chất của một số NTĐH và hỗn hợp các phối tử hữu cơ khác cũng đã được tổng hợp và nghiên cứu tính chất trong [3,4,5,6]. Trong bài báo này chúng tôi thông báo kết quả tổng hợp, nghiên cứu phức chất của Eu(III),

Tb(III) với hỗn hợp phối tử L-phenylalanin(phe) và o-phenantrolin(phen)

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Muối EuCl_3 , TbCl_3 được điều chế từ các oxit tương ứng Eu_2O_3 và Tb_4O_7 (loại 99,9% của hãng WAKO, Nhật Bản), L-phenylalanin, etanol, o-phenantrolin, HCl (Merck).

2.2. Tổng hợp phức chất của Eu(III), Tb(III) với hỗn hợp phối tử L-phenylalanin và o-phenantrolin

Cân chính xác khối lượng L-phenylalanin và o-phenantrolin theo tỉ lệ mol 3:1. Hòa tan hỗn hợp bằng dung dịch etanol, đun nóng đến khi hỗn hợp tan hoàn toàn. Thêm từ từ dung dịch LnCl_3 trong etanol theo tỷ lệ mol Ln^{3+} : Phe = 1: 3 (Ln^{3+} : Eu^{3+} , Tb^{3+}) vào hỗn hợp trên, dùng dung dịch NaOH loãng để điều chỉnh pH đến 6,5 ÷ 7,0. Đun hồi lưu hỗn hợp phản ứng trong 6 giờ ở 70÷80°C. Cô dung dịch cho đến khi xuất hiện váng bề mặt thì dừng lại. Để nguội, sau vài ngày các tinh thể phức chất sẽ tách ra. Lọc, rửa phức chất bằng axeton và bảo quản trong bình hút ẩm [3]. Phức chất tạo thành có màu hồng nhạt, tan trong nước, không tan trong axeton, etanol

3. Phương pháp nghiên cứu

- Hàm lượng Ln^{3+} được xác định theo phương pháp chuẩn độ complexon với chất chuẩn DTPA, chỉ thị asenazo (III), dung dịch đệm pH= 4,0.
- Hàm lượng N xác định theo phương pháp Kendan.
- Hàm lượng Cl xác định theo phương pháp Morh với chất chuẩn AgNO_3 0,01M, chỉ thị K_2CrO_4 5%.
- Phổ hấp thụ hồng ngoại (IR) của các phối tử và các phức chất được ghi trên máy Mangna IR 760 spectrometer ESP Nicinet (Mỹ) trong vùng tần số 400÷4000 cm^{-1} . Các mẫu được trộn, nghiền nhỏ và ép viên với KBr.
- Giải đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy Labsys Evo (Pháp) trong môi trường không khí trong khoảng nhiệt độ 30°C÷1000°C, tốc độ gia nhiệt 10°C/phút.

Phổ huỳnh quang của các phức chất được ghi trên thiết bị PL Horiba Yvon iHR320 (AIST – HUST).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Thành phần của phức chất

Kết quả phân tích hàm lượng (%) các nguyên tố (Ln, N, Cl) của các phức chất được đưa ra ở bảng 1

Bảng 1. Hàm lượng % (Ln, N, Cl) của các phức chất

Công thức giả định	%Ln		%Cl		%N	
	LT	TN	LT	TN	LT	TN
$\text{Eu}(\text{Phe})_3\text{PhenCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$	15.12	14.82	10.59	10.35	6,91	6,78
$\text{Tb}(\text{Phe})_3\text{PhenCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$	15.70	15.45	10.52	10.41	6,96	6,73

Trong công thức giả định của các phức chất số phân tử H_2O được xác định theo phương pháp phân tích nhiệt ở phần sau.

Kết quả trên cho thấy hàm lượng % (Ln, Cl, N) xác định bằng thực nghiệm tương đối phù hợp với công thức giả định đưa ra.

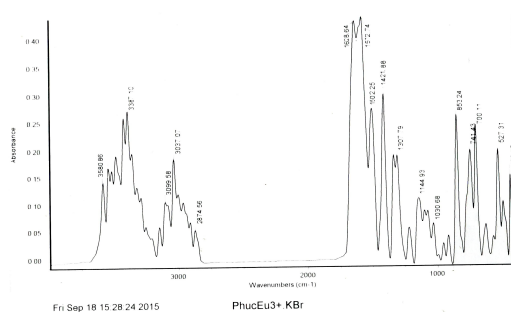
3.2. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại(IR).

Kết quả chụp phổ IR của các phối tử và các phức chất được đưa ra ở bảng 2. Hình 1,2 là phổ IR của $Eu(Phen)_3PhenCl_3.3H_2O$ và của $Tb(Phen)_3PhenCl_3.3H_2O$

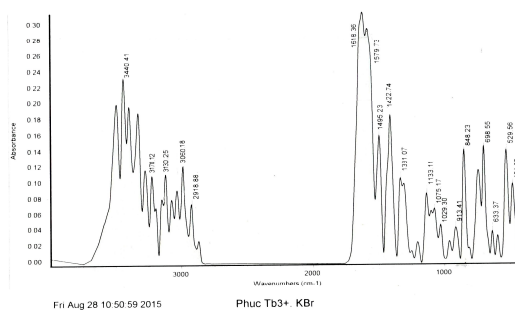
Bảng 2. Các số sóng đặc trưng (cm^{-1}) của các phối tử và các phức chất

Hợp chất	Phe	Phen	$Eu(Phen)_3PhenCl_3.3H_2O$	$Tb(Phen)_3PhenCl_3.3H_2O$
ν_{OH^-}	-	3399,28	3387,10	3440,41
$\nu_{as}^{NH_3^+}$	3071,97	-	3099,58	3130,25
$\nu_s^{NH_3^+}$	2981,48	-	3037,07	3060,18
$\nu_{as}^{COO^-}$	1560,18	-	1572,74	1579,73
$\nu_s^{COO^-}$	1408,00	-	1421,88	1422,74
$\nu^{C=N}$	-	1584,01	1502,25	1495,23
$\nu^{C=C}$	-	1642,38	1628,64	1618,36

(-) Không xác định



Hình 1. Phổ IR của $Eu(Phen)_3PhenCl_3.3H_2O$



Hình 2. Phổ IR của $Tb(Phen)_3PhenCl_3.3H_2O$

So sánh phổ IR của các phức chất với phổ IR của L-phenylalanin ở trạng thái tự do cho thấy: Dải hấp thụ ở 3071,97

cm^{-1} và 2981,48 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng và đối xứng của nhóm NH_3^+ trên phổ của L-

phenylalanin tự do chuyển dịch về vùng số sóng cao hơn ($3099,58 \div 3130,25 \text{ cm}^{-1}$) và ($3037,07 \div 3060,18 \text{ cm}^{-1}$) trong phổ của các phức chất. Điều này chứng tỏ L-phenylalanin đã phối trí với ion Ln^{3+} (Ln^{3+} : Eu^{3+} , Tb^{3+}) qua nguyên tử nitơ của nhóm amin. Các dải hấp thụ ở $1560,18 \text{ cm}^{-1}$ và $1408,00 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng và đối xứng của nhóm COO^- trên phổ của L-phenylalanin tự do cũng dịch chuyển về vùng số sóng cao hơn ($1572,74 \div 1579,73 \text{ cm}^{-1}$) và ($1421,88 \div 1422,74 \text{ cm}^{-1}$) trong phổ của các phức chất. Điều này chứng tỏ L-phenylalanin đã phối trí với ion Ln^{3+} qua nguyên tử oxi của nhóm cacboxyl. So sánh phổ IR của các phức chất với phổ IR của o-phenantrolin ở trạng thái tự do cho thấy: Dải hấp thụ ở $1642,38 \text{ cm}^{-1}$ và $1584,01 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao

động hóa trị của nhóm $\text{C}=\text{C}$ ($\nu^{\text{C}=\text{C}}$) và nhóm $\text{C}=\text{N}$ ($\nu^{\text{C}=\text{N}}$) đã dịch chuyển về vùng số sóng thấp hơn ($1628,64 \div 1618,36 \text{ cm}^{-1}$) và ($1502,25 \div 1495,23 \text{ cm}^{-1}$). Điều này chứng tỏ o-phenantrolin đã phối trí với các ion Ln^{3+} qua hai nguyên tử nitơ của dị vòng.

Ngoài ra, trong phổ IR của các phức chất xuất hiện dải hấp thụ ở vùng ($3387,10 \div 3440,41 \text{ cm}^{-1}$) đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH^- (ν^{OH^-}) của nước. Điều này chứng tỏ trong các phức chất có chứa nước.

3.3. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt.

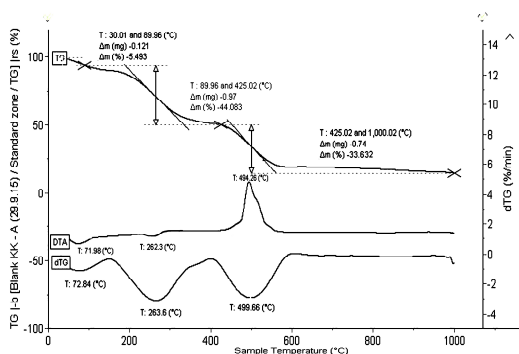
Kết quả phân tích giản đồ nhiệt của các phức chất được đưa ra ở bảng 3 và các hình 3,

Bảng 3. Kết quả phân tích giản đồ nhiệt của các phức chất

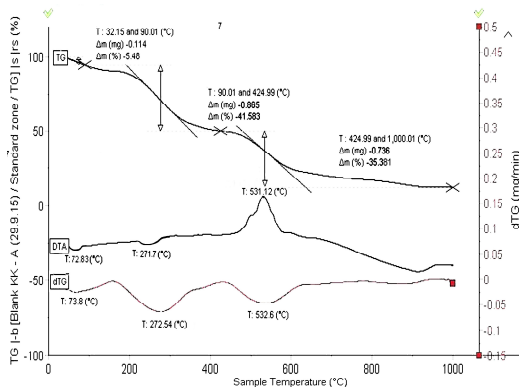
Phức chất	Nhiệt độ phản ứng của hiệu ứng ($^{\circ}\text{C}$)	Hiệu ứng nhiệt	Độ giảm Khối lượng (%)		Dự đoán cấu tử tách ra hoặc phân hủy	Dự đoán sản phẩm cuối cùng
			LT	TN		
$\text{Eu}(\text{Phe})_3\text{PhenCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	71,98	Thu nhiệt	5,408	5,493	$3\text{H}_2\text{O}$	-
	262,3		-	44,083	Phân hủy và cháy	-
	494,26	Tỏa nhiệt	-	33,632		-
			17,504	16,792		Eu_2O_3
$\text{Tb}(\text{Phe})_3\text{PhenCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	72,83	Thu nhiệt	5,333	5,480	$3\text{H}_2\text{O}$	-
	271,7		-	41,583	Phân hủy	-

Phức chất	Nhiệt độ phản ứng của hiệu ứng ($^{\circ}\text{C}$)	Hiệu ứng nhiệt	Độ giảm khối lượng (%)		Dự đoán cấu tử tách ra hoặc phân hủy và cháy	Dự đoán sản phẩm cuối cùng
			LT	TN		
	531,12	Tỏa nhiệt	-	35,381		-
			18,074	17,556		Tb_2O_3

(-) Không xác định



Hình 3. Giải đồ phân tích nhiệt của $\text{Eu}(\text{Phe})_3\text{PhenCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Hình 4. Giải đồ phân tích nhiệt của $\text{Tb}(\text{Phe})_3\text{PhenCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Trên đường DTA của các phức chất xuất hiện 2 hiệu ứng thu nhiệt và 1 hiệu ứng tỏa nhiệt. Nhiệt độ của hiệu ứng thu nhiệt thứ nhất trong khoảng ($71,98 \div 72,83^{\circ}\text{C}$); hiệu ứng thứ hai trong

khoảng ($262,3 \div 271,7^{\circ}\text{C}$); hiệu ứng tỏa nhiệt trong khoảng ($494,26 \div 531,12^{\circ}\text{C}$).

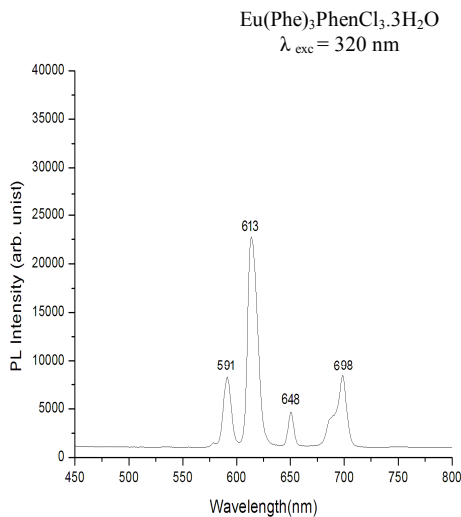
Ở hiệu ứng thu nhiệt thứ nhất ứng với sự tách xấp xỉ 3 phân tử H_2O trong mỗi phức chất. Nhiệt độ của hiệu ứng thu nhiệt thứ nhất nằm trong khoảng nhiệt độ mất nước kết tinh của các hợp chất. Chứng tỏ nước trong các phức chất là nước kết tinh.

Ở hiệu ứng thu nhiệt thứ hai và hiệu ứng tỏa nhiệt kèm theo sự giảm khối lượng ứng với quá trình phân hủy và đốt chất phức chất. Ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ của hiệu ứng tỏa nhiệt thì độ giảm khối lượng của phức chất không đáng kể, giả thiết đã có sự hình thành sản phẩm cuối cùng là các oxit Ln_2O_3 (Ln: Eu, Tb).

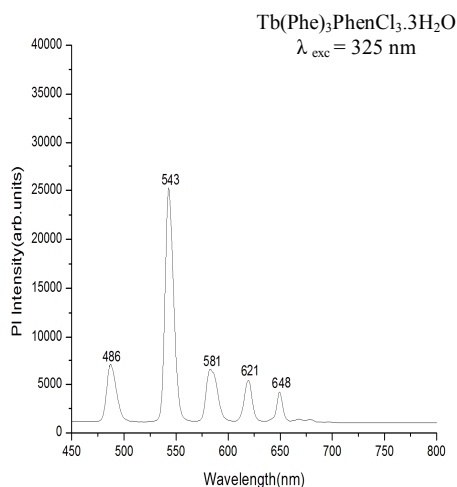
Nhiệt độ phân hủy thấp, chứng tỏ các phức chất tổng hợp được kém bền nhiệt.

3.4. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ huỳnh quang

Kết quả chụp phổ phát xạ huỳnh quang các phức chất được đưa ra ở hình 5, 6



Hình 5. Phổ phát xạ huỳnh quang của Eu (Phe)₃PhenCl₃.3H₂O



Hình 6. Phổ phát xạ huỳnh quang của Tb(Phe)₃PhenCl₃.3H₂O

Phức chất Eu(Phe)₃PhenCl₃.3H₂O khi được kích thích bởi bức xạ 320 nm phát ra ánh sáng tím với 4 giải phát xạ ở 591 nm(cường độ 8225 au), 613 nm(cường độ cực đại 22760 au), 648 nm (cường độ 4784 au) và 698 nm (cường độ 8285 au)

tương ứng chuyển các mức năng lượng $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ của ion Eu³⁺[3], ở bước sóng 613 nm là đỉnh điểm phát xạ mạnh nhất.

Phức chất Tb(Phe)₃PhenCl₃.3H₂O khi được kích thích bởi bức xạ 325 nm phát ra ánh sáng tím với 5 giải phát xạ ở 486 nm(cường độ 7092au), 543 nm(cường độ cực đại 25428 au), 581 nm(cường độ 6503 au), 621 nm (cường độ 5390 au) và 648 nm (cường độ 4243 au) tương ứng chuyển các mức năng lượng $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ của ion Tb³⁺[4,6], ở bước sóng 543 nm là đỉnh điểm phát xạ mạnh nhất.

Như vậy các phức chất đều có khả năng phát huỳnh quang khi nhận được năng lượng kích thích thông qua trường phối tử.

4. KẾT LUẬN

- Đã tổng hợp được phức chất của Eu, Tb với hỗn hợp phối tử L-phenylalanin và o-phenantrolin.
- Bằng phương pháp phân tích nguyên tố, quang phổ hồng ngoại, phân tích nhiệt có thể kết luận:

- Phức chất có thành phần là

Ln(Phe)₃PhenCl₃.3H₂O: (Ln : Eu, Tb).

- Mỗi phân tử L-phenylalanin chiếm 2 vị trí phối trí trong phức chất, liên kết với ion Ln³⁺ qua nguyên tử oxy của nhóm cacboxyl và nguyên tử nitơ của nhóm amin, phân tử o-phenantrolin liên kết với ion Ln³⁺ qua 2 nguyên tử nitơ của dị vòng.

- Các phức chất kém bền nhiệt.

- Các phức chất đều có khả năng phát huỳnh quang khi được kích thích bởi các năng lượng phù hợp. Khả năng phát huỳnh quang của Tb(Phe)₃PhenCl₃.3H₂O mạnh hơn của Eu(Phe)₃PhenCl₃.3H₂O.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cun-Jin Xu, Fei Xie, Xing-Zhong Guo, Hui Yang (2005), “*Synthesis and cofluorescence of Eu(Y) complexes with salicylic acid and o-phenanthroline*”, *Spectrochimica Acta Part A*, Vol. 61, PP. 2005-2008.
2. Dunjia Wang, Chunyang Zheng, Ling Fan, Jing Zheng, Xianhong Wei(2012), “*Preparation and fluorescent properties of europium(III) complexes with β -diketone ligand and 2,2-dipyridine or 1,10-phenanthroline*”, *Synthetic Metals*, Vol. 162, PP. 2063-2068.
3. He Qizhuang, Yang Jing, Min Hui, Li Hexing (2006), “*Studies on the spectra and antibacterial properties of rare earth dinuclear complexes with L-phenylalanine and o-phenanthroline*”, *Materials letters*, Vol. 60, PP. 317-320.
4. Wen-Xian Li, Yu-Shan Zheng, Lahu Saiji, Ying-Jie Li, Jing Zhang, Bo-Yang Ao (2013), “*Fluorescence enhancement of terbium(III) perchlorate by 1,10-phenanthroline on acetophenonylcarboxymethylsulfoxide complex and luminescence mechanism*” *Journal of Luminescence*, Vol. 134, PP. 847-852.
5. Ye Chen, Wei-Min Cai (2005), “*Synthesis and fluorescence properties of rare earth (Eu³⁺ and Gd³⁺) complexes with α -naphthylacetic acid and 1,10-phenanthroline*”, *Spectrochimica Acta Part A*, Vol. 62, PP. 863-868.
6. Zhao Yongliang, Zhao Fengying, Li Qiang, Gao Deqing(2006), “*Synthesis, Characterization and Fluorescence properties of Europium, Terbium Complexes with Biphenyl-4- Carboxylic Acid and o-phenanthroline*”, *Journal of rare earths*, Vol. 24, PP.18.