

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT PHỨC CHẤT 2-HIDROXYNICOTINAT CỦA Eu(III), Gd(III) VÀ PHỨC CHẤT HỖN HỢP CỦA CHÚNG VỚI O-PHENANTROLIN

Đến tòa soạn 29 - 1 - 2016

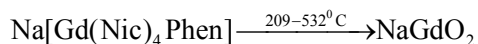
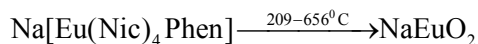
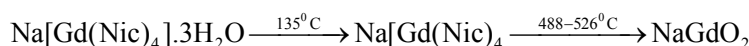
Nguyễn Thị Hiền Lan, Vũ Thị Vân Anh

Khoa Hóa học, trường ĐH Sư Phạm - ĐH Thái Nguyên

SUMMARY

SYNTHESES AND STUDY ON CHARACTERIZATION OF 2-HIDROXYNICOTINATE OF Eu (III), Gd (III) COMPLEXES AND THEIR MIXED COMPLEXES WITH O-PHENANTROLIN

The 2-hydroxynicotinat of Eu(III) and Gd(III) and their mixed complexes with o-phenantrolin have been synthesized. The characteristics of these complexes have been performed by IR, elemental analysis, thermal analysis and mass-spectroscopy methods. The coordination modes of the ligands to Ln(III) centres (Ln(III): Eu(III), Gd(III)) have been investigated by IR spectra. Mass-spectroscopy showed that the complexes are monomes. TG- curves indicate that the complexes are less heatstable. The thermal separation of the complexes were supposed as follows:



(Nic⁻: 2-hydroxynicotinate; Phen: o-phenantroline)

Keywords: complex, rare earth, 2-hydroxynicotinic acid, 2-hydroxynicotinate, o-phenantroline

1. MỞ ĐẦU

Các phức chất đất hiếm tạo bởi axit cacboxylic thơm và tạo bởi hỗn hợp phối tử là lĩnh vực nghiên cứu nhiều

hứa hẹn vì những giá trị của chúng trong học thuật và trong nghiên cứu ứng dụng [1, 2, 3]. Các phức chất này được nghiên cứu nhiều vì các tính chất quý

bầu của nó trong việc tìm ra ứng dụng để đánh dấu huỳnh quang sinh y, chế tạo điốt phát quang...[5, 6]. Công trình này trình bày kết quả tổng hợp và nghiên cứu tính chất phức chất 2-hydroxynicotinat của Eu(III), Gd(III) và phức chất hỗn hợp của chúng với o-phenantrolin.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp các phức chất của Eu(III), Gd(III) với axit 2-hydroxynicotinic

Các 2-hydroxynicotinat đất hiếm được tổng hợp mô phỏng theo tài liệu [2]. Cách tiến hành cụ thể như sau:

Hòa tan $8 \cdot 10^{-4}$ mol axit 2-hydroxynicotinic (HNic) trong dung dịch NaOH 0,1M theo tỉ lệ mol HNic: NaOH = 1:1, hỗn hợp được khuấy và đun nóng ở 60°C cho đến khi thu được dung dịch natri 2-hydroxynicotinat (NaNic) trong suốt (Nic⁻: hydroxynicotinat). Thêm từ từ $2 \cdot 10^{-4}$ mol LnCl_3 (Ln: Eu, Gd) vào dung dịch NaNic. Hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ phòng, pH $\approx 4-5$, khoảng 2,5-3 giờ tinh thể phức chất từ từ tách ra. Lọc, rửa phức chất bằng nước cất trên phễu lọc thủy tinh xốp. Làm khô phức chất trong bình hút ẩm đến khối lượng không đổi. Hiệu suất tổng hợp đạt $80 \div 85\%$. Sản phẩm có công thức chung $\text{Na}[\text{Ln}(\text{Nic})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Các phức chất thu được có màu đặc trưng của ion đất hiếm.

2.2. Tổng hợp các phức chất hỗn hợp phối tử của Eu(III), Gd(III) với 2-hydroxynicotinic và o-phenantrolin

Các phức chất hỗn hợp phối tử được tổng hợp mô phỏng theo tài liệu [4]. Cách tiến hành cụ thể như sau:

Hòa tan hoàn toàn $1 \cdot 10^{-4}$ mol $\text{Na}[\text{Ln}(\text{Nic})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln: Eu, Gd) trong $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ tuyệt đối, đun nóng ở 60°C . Dung dịch này được thêm từ từ bởi o-phenantrolin đã hòa tan trong $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ tuyệt đối, tỉ lệ mol của $\text{Na}[\text{Ln}(\text{Nic})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và o-phenantrolin là 1:1. Hỗn hợp được đun hồi lưu trong bình cầu chịu nhiệt đáy tròn trong $1,5 \div 2$ giờ. Để nguội, tinh thể phức chất từ từ tách ra. Lọc, rửa kết tủa và làm khô các sản phẩm trong bình hút ẩm đến khối lượng không đổi. Hiệu suất tổng hợp đạt 80-85 %. Sản phẩm có công thức chung là $\text{Na}[\text{Ln}(\text{Nic})_4 \cdot \text{Phen}]$ (Ln: Eu, Gd; Nic: 2-hydroxynicotinat; Phen: o-phenantrolin).

2.3. Các phương pháp nghiên cứu

Hàm lượng đất hiếm được xác định bằng phương pháp chuẩn độ complexon với chất chỉ thị Arsenazo III.

Tính chất liên kết của phức chất được xác định bởi phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại. Phổ hấp thụ hồng ngoại được ghi trên máy Impact 410 – Nicolet (Mỹ), trong vùng $400 \div 4000 \text{ cm}^{-1}$, thực hiện tại Viện Hóa học, Viện Hàn Lâm KH và CN Việt Nam.

Độ bền nhiệt được xác định bởi giản đồ phân tích nhiệt. Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy SETARAM Labsys TG trong môi trường không khí. Nhiệt độ được nâng từ nhiệt độ phòng đến 800°C , tốc độ đốt nóng 10°C/phút , thực hiện tại Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN-ĐHQG Hà Nội.

Công thức phân tử và công thức cấu tạo giả thiết cũng như độ bền ion mảnh của các phức chất được xác định bởi phương pháp phổ khối lượng. Phổ khối lượng được ghi trên máy LC/MS – Xevo TQMS, hãng Water (Mỹ), nguồn ion: ESI, nhiệt độ khí làm khô 325⁰C, áp suất khí phun: 30 psi, thực hiện tại Viện Hóa học, Viện Hàn Lâm KH và CN Việt Nam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

stt	Công thức giả định của các phức chất	Hàm lượng ion kim loại trong các phức chất	
		Lý thuyết (%)	Thực nghiệm (%)
1	Na[Eu(Nic) ₄].3H ₂ O	19,46	19,34
2	Na[Gd(Nic) ₄].3H ₂ O	19,97	19,86
3	Na[Eu(Nic) ₄ .Phen]	16,75	16,67
4	Na[Gd(Nic) ₄ .Phen]	17,21	17,11

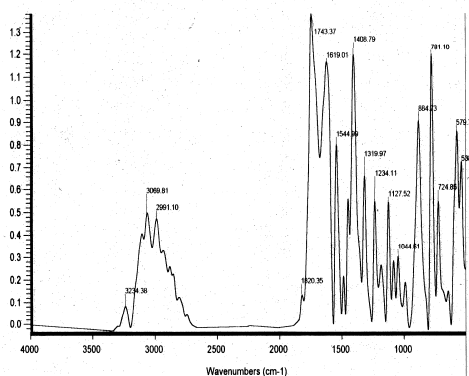
Các kết quả ở bảng 1 cho thấy hàm lượng đất hiếm trong các phức chất xác định bằng thực nghiệm tương đối phù

Kết quả phân tích nguyên tố, phổ hấp thụ hồng ngoại, phân tích nhiệt và phổ khối lượng của các phức chất được trình bày ở các bảng 1, 2, 3 và 4 tương ứng. Hình 1 là phổ hấp thụ hồng ngoại của HNic và Na[Eu(Nic)₄].3H₂O, hình 2 là giản đồ phân tích nhiệt của Na[Eu(Nic)₄].3H₂O và Na[Eu(Nic)₄.Phen], hình 3 là phổ khối lượng của Na[Eu(Nic)₄].3H₂O và Na[Eu(Nic)₄.Phen].

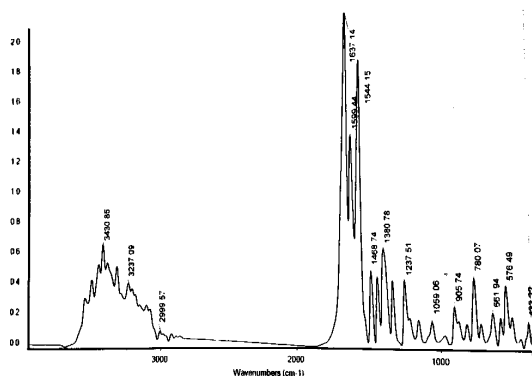
hợp với công thức giả định của phức chất.

Bảng 2. Các số sóng hấp thụ đặc trưng trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các hợp chất (cm⁻¹)

STT	Hợp chất	$\nu(\text{COOH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{OH})$	ν_{CN}	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{CH})$
1	HNic	1743	-	1408	3069	1544	1619	2991
	Phen	-	-	-	3418	1558		3069
	Na[Eu(Nic) ₄].3H ₂ O	-	1637	1468	3430	-	1599	2999
	Na[Gd(Nic) ₄].3H ₂ O	-	1640	1462	3436	-	1594	2923
	Na[Eu(Nic) ₄ .Phen]	-	1666	1467	-	1549	1595	2976
	Na[Gd(Nic) ₄ .Phen]	-	1668	1465	-	1550	1591	2980



Hình 1a: Phổ hấp thụ hồng ngoại của HNic



Hình 1b: Phổ hồng ngoại của $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Nic})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

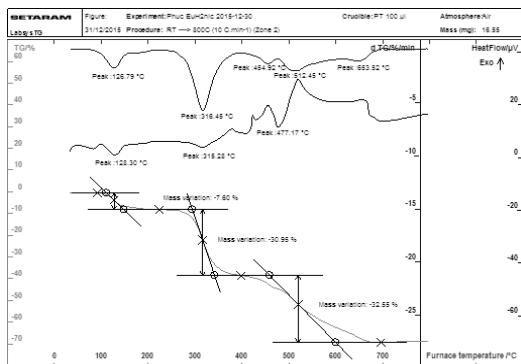
Việc quy kết các dải hấp thụ trong phổ hồng ngoại của các sản phẩm dựa trên việc so sánh phổ của các phức chất với phổ của phối tử tự do.

Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất 2-hydroxynicotinat xuất hiện các dải có cường độ mạnh ở vùng $1637 - 1640 \text{ cm}^{-1}$ được quy cho dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm $-\text{COO}^-$. Các dải này đã dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn so với vị trí tương ứng của nó trong phổ hấp thụ hồng ngoại của axit HNic (1743 cm^{-1}), chứng tỏ trong các phức chất không còn nhóm $-\text{COOH}$ tự do mà đã hình thành sự phối

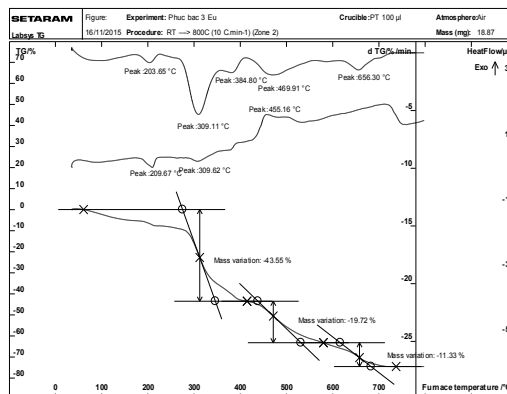
trí của phối tử với ion đất hiếm qua nguyên tử oxi của nhóm $-\text{COO}^-$ làm cho liên kết $\text{C}=\text{O}$ trong phức chất bị yếu đi.

Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất 2-hydroxynicotinat đều có các dải hấp thụ rộng trong vùng $3430 \div 3436 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH trong phân tử nước, chứng tỏ các phức chất này đều có nước trong phân tử.

Phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất hỗn hợp phối tử của Eu(III), Gd(III) với 2-hydroxynicotinic và o-phenantrolin đều xuất hiện các dải có cường độ mạnh ở vùng ($1666 \div 1668$) cm^{-1} , được quy gán cho dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm $-\text{COO}^-$. Các dải này đã dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn so với vị trí tương ứng của nó trong phổ hấp thụ hồng ngoại của axit HNic (1688 cm^{-1}), nhưng lại cao hơn vị trí tương ứng của nó trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất 2-hydroxynicotinat đất hiếm, chứng tỏ trong các phức chất hỗn hợp phối tử, Phen đã đẩy nước ra khỏi phức chất bậc hai ban đầu và tham gia phối trí với ion đất hiếm qua nguyên tử N của vòng thơm. Sự phối trí này đã làm cho dao động của nhóm $-\text{CN}$ xuất hiện ở 1558 cm^{-1} trong Phen bị dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn ($1549 - 1550 \text{ cm}^{-1}$) trong các phức chất hỗn hợp. Như vậy trong phức chất hỗn hợp phối tử, ion đất hiếm được phối trí bởi hai nguyên tử oxi trong 2-hydroxynicotinat và bởi hai nguyên tử N trong o-phenantrolin.



Hình 2a: Giản đồ phân tích nhiệt của $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Nic})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



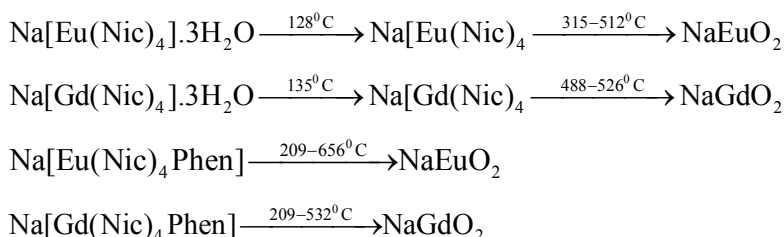
Hình 2b: Giản đồ phân tích nhiệt của $\text{Na}[\text{Eu}(\text{Nic})_4]\text{Phen}$

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

STT	Phức chất	Nhiệt độ tách cấu tử (°C)	Hiệu ứng nhiệt	Cấu tử tách	Phần còn lại	Khối lượng mất (%)	
						Lý thuyết	Thực nghiệm
1	$\text{Na}[\text{Eu}(\text{Nic})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	128	Thu nhiệt	H_2O	$\text{Na}[\text{Eu}(\text{Nic})_4]$	6,91	7,6
		315	Thu nhiệt	Phân hủy	NaEuO_2	66,59	63,5
		477	Thu nhiệt				
		512	Tỏa nhiệt	Cháy			
2	$\text{Na}[\text{Gd}(\text{Nic})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	135	Thu nhiệt	H_2O	$\text{Na}[\text{Gd}(\text{Nic})_4]$	6,87	7,16
		488	Tỏa nhiệt	Cháy	NaGdO_2	66,15	64,09
		526					
3	$\text{Na}[\text{Eu}(\text{Nic})_4]\text{Phen}$	209	Thu nhiệt	Phân hủy	NaEuO_2	77,18	74,60
		309	Thu nhiệt	Phân hủy			
		545	Tỏa nhiệt	Cháy			
		656					
4	$\text{Na}[\text{Gd}(\text{Nic})_4]\text{Phen}$	209	Thu nhiệt	Phân hủy	NaGdO_2	76,75	76,86
		532	Tỏa nhiệt	Cháy			

Trên giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất 2-hydroxynicotinat đều xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt và hiệu ứng mất khối lượng ở khoảng (128 - 135)⁰C , chứng tỏ rằng các phức chất đều chứa nước hydrat. Đối với phức chất hỗn hợp phối tử ở dưới 209⁰C không xuất hiện các hiệu ứng này, chứng tỏ các phức chất hỗn hợp phối tử ở trạng thái khan. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với dữ liệu phổ hồng ngoại của các phức chất. Trên đường DTA của giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất phức chất 2-hydroxynicotinat, sau hiệu ứng thu nhiệt của quá trình mất nước, xuất hiện các hiệu ứng thu nhiệt và tỏa nhiệt xen kẽ trong khoảng (315⁰C – 526⁰C). Đối

với phức chất hỗn hợp phối tử, các hiệu ứng nhiệt này xuất hiện trong khoảng (209⁰C – 656⁰C). Tương ứng với các hiệu ứng nhiệt trên đường DTA là các hiệu ứng mất khối lượng trên đường TGA. Chúng tôi giả thiết, ở khoảng (315⁰C – 526⁰C) đối với phức chất bậc hai và ở khoảng (209⁰C – 656⁰C) đối với phức chất hỗn hợp phối tử, đã xảy ra quá trình phân hủy và cháy các phức chất tạo ra sản phẩm cuối cùng là các muối NaLnO₂ (Ln: Eu, Gd). Kết quả ở bảng 3 cho thấy phần trăm mất khối lượng theo thực nghiệm khá phù hợp với kết quả tính toán lý thuyết. Trên cơ sở đó sơ đồ phân hủy nhiệt của các phức chất được giả thiết như sau:



(Nic⁻: 2-hydroxynicotinat; Phen: o-phenantrolin)

Trong phổ khối lượng, giả thiết về các mảnh ion được tạo ra trong quá trình bắn phá dựa trên quy luật chung về quá trình phân mảnh của các cacboxylat đất hiếm [7].

Trên phổ khối lượng của bốn phức chất đều xuất hiện pic có m/z lớn nhất lần lượt bằng 704; 710; 884 và 889. Các giá trị này ứng đúng với khối lượng các ion phân tử của các phức chất: [Eu(Nic)₄]⁻;

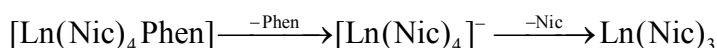
[Gd(Nic)₄]⁻; [Eu(Nic)₄Phen]⁻ và [Gd(Nic)₄Phen]⁻. Điều đó chứng tỏ, trong điều kiện ghi phổ bốn phức chất này đều tồn tại ở trạng thái monome [Ln(Nic)₄]⁻ và [Ln(Nic)₄Phen]⁻ (Ln: Eu, Gd), các ion phân tử này bền trong điều kiện ghi phổ.

Bảng 4: Các mảnh ion giả thiết trong phổ khối lượng của các phức chất

STT	Phức chất	m/z	Mảnh ion	Tần suất (%)
1	Na[Eu(Nic) ₄].3H ₂ O	704	[Eu(Nic) ₄] ⁻	100
		566	[Eu(Nic) ₃] ⁻	82
2	Na[Gd(Nic) ₄].3H ₂ O	710	[Gd(Nic) ₄] ⁻	100
		571	[Gd(Nic) ₃] ⁻	65
3	Na[Eu(Nic) ₄ .Phen]	884	[Eu(Nic) ₄ Phen] ⁻	40
		704	[Eu(Nic) ₄] ⁻	80
		566	[Eu(Nic) ₃] ⁻	100
4	Na[Gd(Nic) ₄ .Phen]	889	[Gd(Nic) ₄ Phen] ⁻	35
		710	[Gd(Nic) ₄] ⁻	100
		571	[Gd(Nic) ₃] ⁻	44

Thành phần pha hơi của hai phức chất 2-hydroxynicotinat là tương tự nhau, tương đối đơn giản, đều gồm chủ yếu hai dạng ion mảnh [Ln(Nic)₄]⁻ và [Ln(Nic)₃]⁻ (Ln: Eu, Gd). Thành phần pha hơi của hai phức chất hỗn hợp

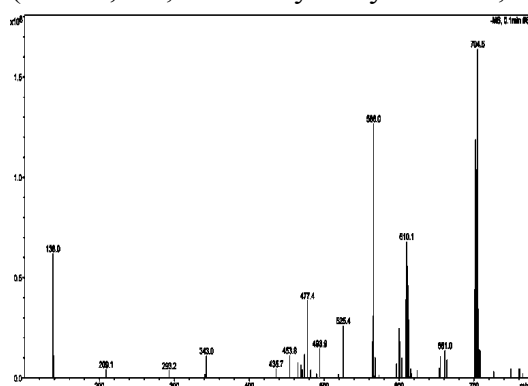
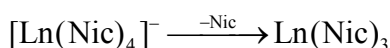
- Đối với phức chất 2-hydroxynicotinat:
- Đối với phức chất hỗn hợp phối tử:



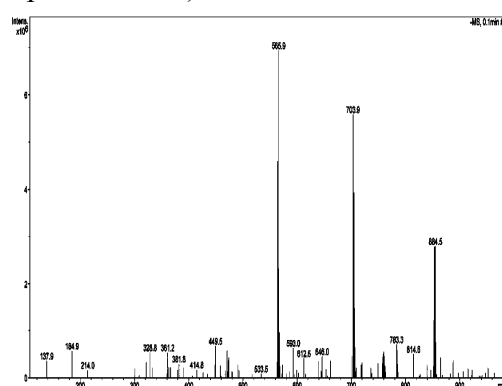
(Ln: Eu, Gd; Nic⁻: 2-hydroxynicotinat; Phen: o-phenantrolin)

phối tử cũng tương tự nhau, đều gồm chủ yếu ba dạng ion mảnh [Ln(Nic)₄Phen]⁻, [Ln(Nic)₄]⁻ và [Ln(Nic)₃]⁻ (Ln: Eu, Gd).

Trên cơ sở này chúng tôi giả thiết sơ đồ phân mảnh của các phức chất như sau:

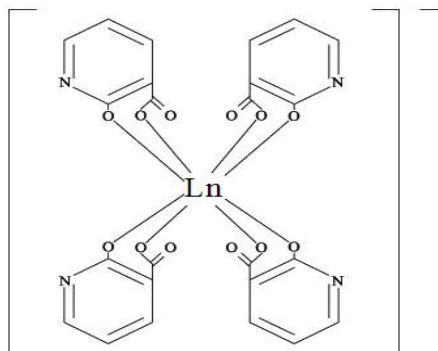


Hình 3a: Phổ khối lượng của Na[Eu(Nic)₄].3H₂O

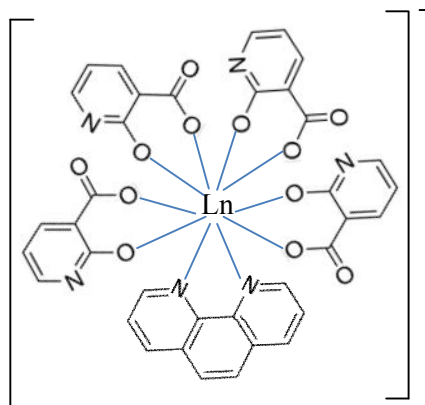


Hình 3b: Phổ khối lượng của Na[Eu(Nic)₄Phen]

Từ kết quả phổ khối lượng, kết hợp với các dữ kiện của phổ hấp thụ hồng ngoại chúng tôi giả thiết rằng hai phức chất đơn phối tử có số phối trí 8, hai phức



chất hỗn hợp phối tử có số phối trí 10, chúng có công thức cấu tạo giả thiết như sau:



(Ln: Eu, Gd)

4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được 04 phức chất, gồm 02 phức chất 2-hydroxynicotinat đất hiếm $\text{Na}[\text{Ln}(\text{Nic})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và 02 phức chất hỗn hợp phối tử $\text{Na}[\text{Ln}(\text{Nic})_4\text{Phen}]$ (Ln: Eu, Gd; Nic⁻: 2-hydroxynicotinat; Phen: o-phenantrolin)
2. Đã nghiên cứu các sản phẩm bằng phương pháp phổ hồng ngoại, kết quả xác nhận, trong phức chất 2-hydroxynicotinat, ion đất hiếm được phối trí bởi oxi của nhóm COO^- và oxi của OH^- ; trong phức chất hỗn hợp phối tử, ion đất hiếm được phối trí bởi oxi của nhóm COO^- , oxi của OH^- và nitơ của Phen.
3. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt, kết quả cho thấy, các phức chất 2-hydroxynicotinat đều ở dạng hydrat, các phức chất hỗn hợp ở trạng thái khan,

chúng đều kém bền nhiệt, đã đưa ra sơ đồ phân hủy nhiệt của chúng.

4. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ khối lượng, kết quả cho thấy, pha hơi các phức chất 2-hydroxynicotinat chỉ gồm hai loại ion mảnh $[\text{Ln}(\text{Nic})_4]^-$ và $[\text{Ln}(\text{Nic})_3]$; pha hơi các phức chất hỗn hợp phối tử gồm chủ yếu 3 loại ion mảnh $[\text{Ln}(\text{Nic})_4\text{Phen}]^-$, $[\text{Ln}(\text{Nic})_4]^-$ và $[\text{Ln}(\text{Nic})_3]$, chúng đều tồn tại ở dạng monome và rất bền trong điều kiện ghi phổ.
5. Đã đưa ra công thức cấu tạo giả thiết của các phức chất, trong đó ion đất hiếm có số phối trí 8 trong phức chất 2-hydroxynicotinat và số phối trí 10 trong phức chất hỗn hợp phối tử.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Fernandes, J. Jaud, J. Dexpert-Ghys, C. Brouca-Cabarrecq, (2003) "Study of

- new lanthanide complexes of 2,6-pyridinedicarboxylate: synthesis, crystal structure of Ln(Hdipic)(dipic) with Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, luminescence properties of Eu(Hdipic)(dipic)", Polyhedron, Vol. 20, pp. 2385-2391.*
2. Paula C. R. Soares-Santos, Helena I. S. Nogueira, et. al. (2006), "*Lanthanide complexes of 2-hydroxynicotinic acid: synthesis, luminescence properties and the crystal structures of [Ln(HnicO)₂(μ-HnicO)(H₂O)]·nH₂O (Ln = Tb, Eu)", Polyhedron, Vol. 22, pp. 3529-3539.*
 3. Sun Wujuan, Yang Xuwu, et. al. (2006), "Thermochemical Properties of the Complexes RE(HSal)₃·2H₂O (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm)", *Journal of Rare Earths*, Vol. 24, pp. 423-428.
 4. Xiang-Jun Zheng, Lin-Pei Jin, Zhe-Ming Wang, Chun-Hua Yan, Shao-Zhe Lu, (2003) "*Structure and photophysical properties of europium complexes of succinamic acid and 1,10-Phenanthroline*", *Polyhedron*, Vol. 22, pp. 323-33.
 5. Cunjin Xu, (2006) "*Luminescent and thermal properties of Sm³⁺ complex with salicylate and o-Phenanthroline incorporated in Silica Matrix*", *Journal of Rare Earths*, Vol. 24, pp. 429-433.
 6. Ling Lui, Zheng Xu, Zhindong Lou, et. al. (2006), "*Luminescent properties of a novel terbium complex Tb(o-BBA)₃(phen)*", *Journal of Rare Earths*, Vol. 24, pp. 253-256 .
 7. Kotova O. V., Eliseeva S. V., Lobodin V. V., Lebedev A. T., Kuzmina N. P. (2008), "*Direct laser desorption/ionization mass spectrometry characterization of some aromatic lanthanide carboxylates*", *Journal of Alloys and Compound*, Vol. 451, pp. 410-413.