

TỔNG HỢP VÀ TÍNH CHẤT PHỨC HỖN HỢP PHỐI TỬ BENZOAT VÀ 1,10-PHENANTROLIN CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM NHẹ

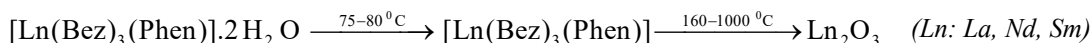
Đến tòa soạn 10-11-2019

Nguyễn Thị Hiền Lan, Đỗ Thị Tú Anh, Phạm Hồng Chuyên
Khoa Hóa học, trường ĐH Sư Phạm - ĐH Thái Nguyên

SAMMARY

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COMPLEXES OF SOME LIGHT RARE EARTH ELEMENTS BASED ON BENZOATE AND 1,10-PHENANTROLINE MIXED LIGANS

Some mixed ligands complexes of rare earth elements with benzoate and 1,10-phenantroline with the general formula $[Ln(Bez)_3(Phen)].2H_2O$ (Ln : La, Nd, Sm; Bez^- : benzoate; $Phen$: 1,10-phenantroline) have been prepared. The characterization of these complexes have been investigated by IR, thermal analysis and mass-spectroscopy methods. The coordination modes of the ligands to $Ln(III)$ centres have been investigated by IR spectra. Mass-spectroscopy showed that the complexes are monomes. TG- curves indicate that the complexes are unstable temperature. The thermal separation of the complexes was supposed as follows:



Keywords: rare earth, complexes, benzoate, 1,10-phenantrolin

1. MỞ ĐẦU

Phức chất hỗn hợp phối tử có vòng thơm với các ion đất hiếm có khả năng phát huỳnh quang rất mạnh mẽ, do có có sự truyền năng lượng một cách hiệu quả từ vòng thơm của hỗn hợp phối tử tới ion đất hiếm. Đây là hướng nghiên cứu nổi bật về các phức chất có phối tử vòng thơm [1,2,3]. Ở Việt Nam, số công trình nghiên cứu về phức chất hỗn hợp phối tử bezoat và 1,10 phenantrolin với các ion đất hiếm còn rất hạn chế. Công trình này trình bày kết quả tổng hợp và nghiên cứu tính chất phức chất tạo bởi hỗn hợp phối tử bezoat và 1,10 phenantrolin với một số nguyên tố đất hiếm nhẹ.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp phức chất

Các phức chất đất hiếm được tổng hợp mô phỏng theo quy trình ở tài liệu [4]. Cho 6.10^{-4} mol (0,0732g) axit benzoic (HBez) vào 5ml C_2H_5OH tuyệt đối, khuấy ở nhiệt độ phòng cho đến khi thu được dung dịch trong suốt. Cho

2.10^{-4} mol (0,036 g) 1,10-phenantrolin (Phen) vào 5 ml C_2H_5OH tuyệt đối, khuấy đều cho tan hết. Trộn hai dung dịch trên với nhau thu được dung dịch chứa hỗn hợp phối tử là 1,10-phenantrolin và axit benzoic trong etanol. Đổ từ từ dung dịch chứa 2.10^{-4} mol $LnCl_3$ (Ln : La, Nd, Sm) vào dung dịch hỗn hợp phối tử trên, tỉ lệ mol giữa muối $LnCl_3$: axit benzoic : 1,10-phenantrolin là 1 : 3 : 1. Khuấy hỗn hợp trên máy khuấy từ, nhiệt độ $60^\circ C$, $pH \approx 4 \div 5$. Sau 1,5h thấy có kết tủa tách ra, tiếp tục khuấy thêm khoảng 2h. Lọc, rửa phức chất bằng nước cất trên phễu lọc thủy tinh xốp. Làm khô phức chất đến khối lượng không đổi. Hiệu suất tổng hợp đạt 80 - 85%.

2.2. 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÷4000 cm⁻¹, thực hiện tại khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học Tự Nhiên – ĐHQG Hà Nội.

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 1000°C, tốc độ đốt nóng 10°C/phút, thực hiện tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

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 325°C, 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

Kết quả phân tích hàm lượng ion trung tâm, phổ hồng ngoại và phân tích nhiệt của các phức chất được trình bày ở các bảng 1, 2 và 3 tương ứng. Hình 1 là phổ hồng ngoại của HBez, 1,10-phenantrolin và phức chất [Nd(Bez)₃(Phen)], hình 2 là giản đồ phân tích nhiệt của [Nd(Bez)₃(Phen)] và [Sm(Bez)₃(Phen)], hình 3 là phổ khối lượng của [Nd(Bez)₃(Phen)] và [Sm(Bez)₃(Phen)], hình 4 là công thức cấu tạo của các ion mảnh

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

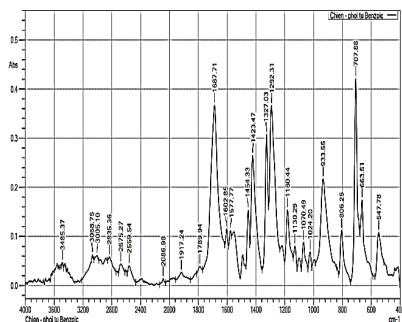
STT	Công thức giả định của các phức chất	Hàm lượng ion kim loại trong các phức chất (%)	
		Lý thuyết	Thực nghiệm
1	[La(Bez) ₃ Phen].2H ₂ O	19,35	19,21
2	[Nd(Bez) ₃ Phen].2H ₂ O	19,91	19,87
3	[Sm(Bez) ₃ Phen].2H ₂ O	20,57	20,43

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

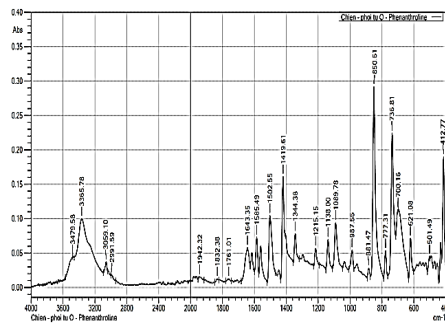
nghiệm tương đối phù hợp với công thức giả định của phức chất.

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

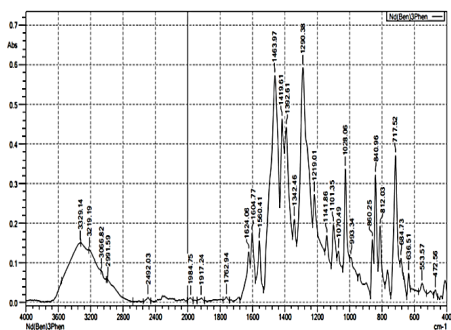
Stt	Hợp chất	V _i (COOH)	V _{as} (COO ⁻)	V _s (COO ⁻)	V _i (CH)	V _i (C-C)	V _i (CN)	V _i (OH)
1	HBez	1687	-	1454	2835	1602	-	3485
2	Phen	-	-	-	3061	1616	1587	3387
3	[La(Bez) ₃ Phen].2H ₂ O	-	1600	1444	3062	1622	1556	3356
4	[Nd(Bez) ₃ Phen].2H ₂ O	-	1604	1463	3066	1624	1560	3329
5	[Sm(Bez) ₃ Phen].2H ₂ O	-	1604	1463	3066	1625	1560	3321



Hình 1a. Phổ hấp thụ hồng ngoại của HBez



Hình 1b. Phổ hấp thụ hồng ngoại của Phen



Hình 1c. Phổ hấp thụ hồng ngoại của $[Nd(Bez)_3(Phen)].2H_2O$

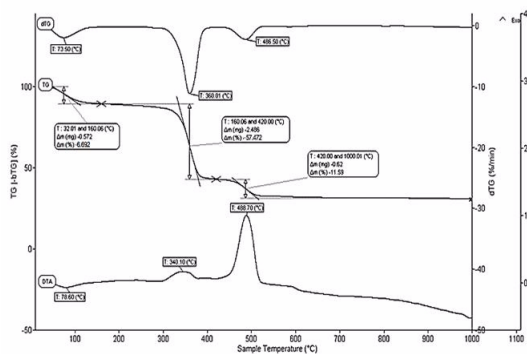
Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của axit benzoic xuất hiện dải hấp thụ ở 1687 cm^{-1} có cường độ rất mạnh được quy cho dao động hóa trị bất đối xứng của liên kết $C=O$ trong nhóm $-COOH$. Đối với 1,10-phenantrolin dải hấp thụ ở 1585 cm^{-1} được quy gán cho dao động của liên kết $C=N$. Phổ hấp thụ hồng ngoại các phức chất hỗn hợp phối tử benzoat và 1,10-phenantrolin của La(III), Nd(III), Sm(III) đều xuất hiện các dải có cường độ mạnh ở vùng ($1600 \div 1604$) cm^{-1} được quy gán cho dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm $-COO-$. 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 benzoic (1687 cm^{-1}), chứng tỏ trong các phức chất hỗn hợp phối tử không còn nhóm $-COOH$ tự do mà đã hình thành sự phối trí của ion đất hiếm qua nguyên tử oxi của nhóm $-COO-$. Các dải có cường độ mạnh ở vùng ($1444 \div 1463$) cm^{-1} được quy gán cho dao động hóa trị đối xứng của nhóm $-COO-$. Đồng thời trong các phức chất hỗn hợp phối tử đều xuất hiện dải ở vùng ($1556 \div 1560$) cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết $C=N$, dải này đã bị dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn so với vị trí tương ứng của nó trong phổ hấp thụ hồng ngoại của 1,10-phenantrolin (1585 cm^{-1}), điều này chứng tỏ 1,10-phenantrolin đã tham gia phối trí với ion đất hiếm qua hai nguyên tử N và việc phối trí của 1,10-phenantrolin đã làm thay đổi mật độ electron trong cầu nội phối trí. Như vậy, trong phức chất hỗn hợp phối tử, ion đất hiếm được phối trí với phối tử qua nguyên tử oxi trong benzoat và qua nguyên tử N trong 1,10-phenantrolin.

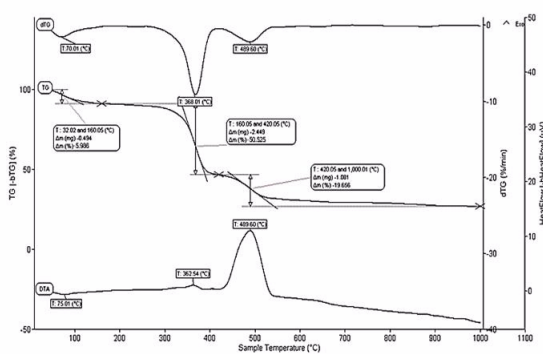
Các phức chất hỗn hợp phối tử của La(III), Nd(III), Sm(III) đều xuất hiện dao động hóa trị trong vùng ($3321-3356$) cm^{-1} đặc trưng cho sự có mặt của nhóm $-OH$ trong phân tử nước, chứng tỏ 3 phức chất đều chứa nước.

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

TT	Phức chất	Nhiệt độ xuất hiện hiệu ứng nhiệt ($^{\circ}\text{C}$)	Hiệu ứng nhiệt	Quá trình xảy ra	Khoảng nhiệt độ mất khối lượng	Phần còn lại	Khối lượng mất (%)	
							Lý thuyết	Thực nghiệm
1	$[La(Bez)_3Phen].2H_2O$	80	Thu nhiệt	Tách H_2O	31-160	$[La(Bez)_3Phen]$	5,01	6,27
		354	Tỏa nhiệt	Cháy	160-450	La_2O_3	77,20	75,62
		499	Tỏa nhiệt	Cháy	450-1000			
2	$[Nd(Bez)_3Phen].2H_2O$	78	Thu nhiệt	Tách H_2O	32-160	$[Nd(Bez)_3Phen]$	4,97	6,69
		340	Tỏa nhiệt	Cháy	160-420	Nd_2O_3	76,76	75,75
		488	Tỏa nhiệt	Cháy	420-1000			
3	$[Sm(Bez)_3Phen].2H_2O$	75	Thu nhiệt	Tách H_2O	32-160	$[Sm(Bez)_3Phen]$	4,93	5,986
		362	Tỏa nhiệt	Cháy	160-420	Sm_2O_3	76,13	76,16
		489	Tỏa nhiệt	Cháy	420-1000			



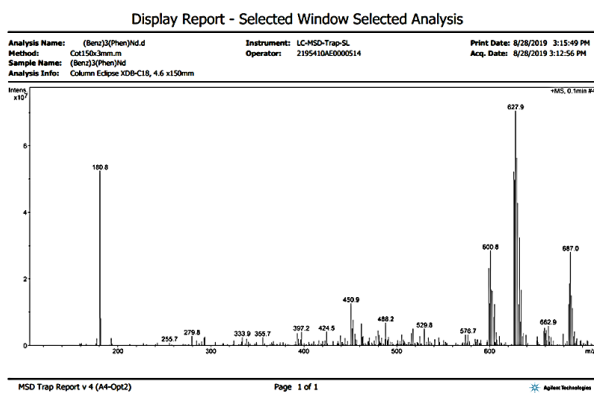
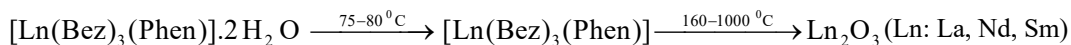
Hình 2a. Giảm đồ phân tích nhiệt của $[Nd(Bez)_3(Phen)].2H_2O$



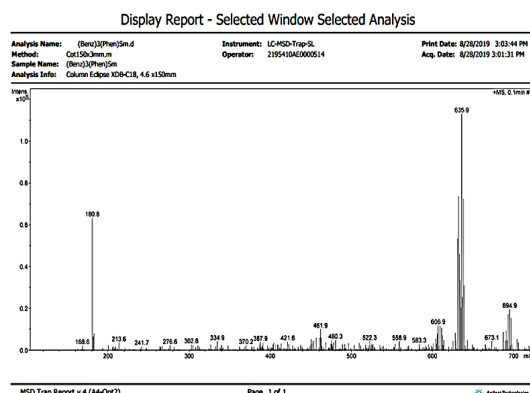
Hình 2b. Giảm đồ phân tích nhiệt của $[Sm(Bez)_3(Phen)].2H_2O$

Trên giảm đồ phân tích nhiệt của các phức chất thấy rằng, trên đường DTA đều xuất hiện một hiệu ứng thu nhiệt và hiệu ứng mất khối lượng ở khoảng (75-80) °C, tương ứng với quá trình mất nước hydrat. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với dữ liệu của phổ hấp thụ hồng ngoại. Trong khoảng (340-488) °C trên đường DTA của các phức chất đều xuất hiện 2 hiệu ứng tỏa nhiệt, ứng với hai hiệu ứng tỏa nhiệt này là hai

hiệu ứng mất khối lượng trên đường TGA, xảy ra trong khoảng (160-420) °C và (420-1000) °C. Chứng tỏ khi bị đốt nóng, các phức chất đã bị cháy cho sản phẩm cuối cùng là các oxit đất hiếm Ln₂O₃. Kết quả tính toán lý thuyết tương đối phù hợp với số liệu thực nghiệm thu được. Từ kết quả ở bảng 2 có thể giả thiết sơ đồ phân hủy nhiệt của các phức chất như sau:



Hình 3a. Phổ khối lượng của $[Nd(Bez)_3(Phen)].2H_2O$

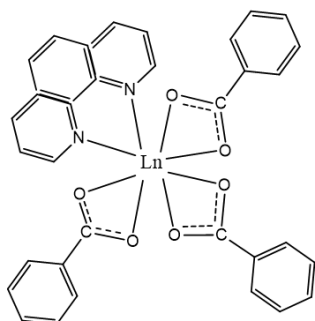


Hình 3b. Phổ khối lượng của $[Sm(Bez)_3(Phen)].2H_2O$

Trong phổ khối lượng của các phức chất, các mảnh ion giả thiết được tạo ra trong quá trình bắn phá dựa trên quy luật chung về quá trình phân mảnh của các cacboxylat đất hiếm [5]. Trên phổ khối lượng các phức chất hỗn hợp phối tử benzoat và 1,10-phenantrolin của La(III), Nd(III), Sm(III) đều xuất hiện pic có m/z lớn nhất có cường độ mạnh lần lượt đạt

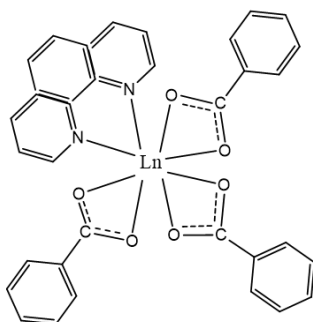
các giá trị là: 682; 687; 694 tương ứng với các phức hỗn hợp phối tử của La(III), Nd(III), Sm(III). Các giá trị này ứng đúng với khối lượng của mảnh ion phân tử monome $[Ln(Bez)_3(Phen) + H]^+$, chứng tỏ phân tử phức chất có công thức cấu tạo giả thiết như hình 4a. Trên phổ khối lượng của các phức chất còn xuất hiện pic thứ hai có cường độ rất mạnh có

m/z lần lượt là 622; 627; 635 tương ứng với khối lượng mảnh ion monome $[Ln(Bez)_4 + 2H^+]^+$ của các phức chất La(III), Nd(III) và



Hình 4a. Công thức cấu tạo giả thiết của $[Ln(Bez)_3(Phen)]$

Ngoài ra trên phổ khối lượng của các phức chất còn xuất hiện pic có m/z bằng 181, giá trị này được quy gán cho sự có mặt của $[Phen + H^+]^+$ trong các phức chất của La(III), Nd(III), Sm(III). Từ kết quả phổ khối lượng, kết hợp với các dữ kiện của phổ hấp thụ hồng ngoại chúng tôi giả thiết rằng các phức chất ở dạng monome, trong đó ion đất hiếm có số phối trí 8. Trên cơ sở này chúng tôi giả thiết công thức cấu tạo của phức chất như sau:

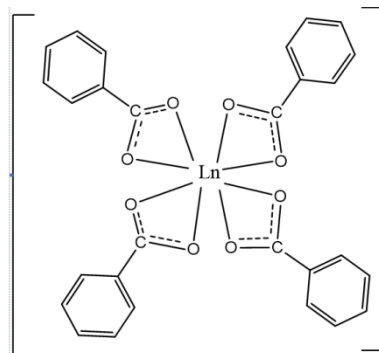


(Ln: La, Nd, Sm)

4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được 03 phức chất đơn nhân của La(III), Nd(III), Sm(III) với hỗn hợp phối tử benzoat và o-phenantrolin.
2. Phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại đã xác nhận sự tạo thành liên kết giữa ion đất hiếm với benzoat và 1,10-phenantrolin; Các phức

Sm(III), ion mảnh này có công thức cấu tạo giả thiết như hình 4b.



Hình 4b. Công thức cấu tạo giả thiết của $[Ln(Bez)_4]^-$

chất có cùng công thức phân tử $[Ln(Bez)_3(Phen)].2H_2O$

3. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt, kết quả cho thấy, 03 phức chất đều ở dạng hydrat, các phức chất tương đối 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 03 phức chất đều tồn tại ở dạng monome, chúng tương đối bền trong điều kiện ghi phổ. Thành phần pha hơi của các phức chất đơn giản và tương tự nhau, đều gồm sự có mặt của 3 loại ion mảnh.

5. Đã đưa ra công thức cấu tạo giả thiết của ion mảnh và ion phân tử của các phức chất, trong phức chất monome ion đất hiếm có số phối trí 8.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Linyan Yang, Yanping Zhang, Liwei Hu, Yunhe Zong, Ruili Zhao, Tianming Jin, WenGu (2018), "Synthesis, characterization and cell imaging properties of rare earth compounds based on hydroxamate ligand, *Journal of Rare Earths*", Volume 36, Issue 4, April 2018, Pages 418-423.

(Xem tiếp Tr. 29)