

**TỔNG HỢP, TÍNH CHẤT PHỨC CHẤT HỖN HỢP
PHỐI TỬ AXETYSALIXYLIC VÀ 2,2'-DIPYRIDYL N,N'-DIOXIT
CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM NẶNG**

Đến tòa soạn 20-11-2019

Nguyễn Thị Hiền Lan, Dương Thị Tú Anh, Trần Như Quỳnh
Khoa Hóa học, trường ĐH Sư Phạm - ĐH Thái Nguyên

SAMMARY

**SYNTHESIS, PROPERTIES OF MIXED LIGANDS COMPLEXES
OF ACETYSALICYLIC AND 2,2'-DIPYRIDYL N,N'-DIOXIDE
WITH SOME HEAVY RARE EARTH ELEMENTS**

Some complexes of Ln (III) (Ln: Dy, Tm, Yb) with mixed ligands acetylsalicylic and 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxide have been synthesised. They have general formula is $Ln(Bez)_3(DipyO_2)$ (Ln: Dy, Tm, Yb; AcSa: acetylsalicylate, DipyO₂: 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxide). 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 and anhydrous state.

Keywords: rare earth, acetylsalicylic, 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxide complexes,

1. MỞ ĐẦU

Một trong những hướng phát triển mạnh mẽ của hóa học phức chất là phát hiện và nghiên cứu khả năng phát huỳnh quang của các phức chất. Sự phát quang của phức chất được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau, như: các đầu dò phát quang trong phân tích sinh học, trong vật liệu quang điện, trong đánh dấu huỳnh quang sinh y...[1,2,3]. Để có khả năng phát quang, các phức chất phải được tạo thành từ các phối tử có vòng thơm. Các phối tử này có hiệu ứng liên hợp, thuận lợi cho sự truyền năng lượng từ phối tử tới kim loại, đặc biệt là phức chất hỗn hợp phối tử có vòng thơm thì khả năng phát quang của chúng lại càng mạnh mẽ. Công trình này trình bày kết quả tổng hợp và tính chất phức chất tạo bởi hỗn hợp phối tử axetylsalixylat và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit của một số nguyên tố đất hiếm nặng.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp phức chất

Quy trình tổng hợp các phức chất hỗn hợp phối tử được mô phỏng theo tài liệu [4]. Cách tiến hành cụ thể như sau: Hòa tan phối tử axit axetylsalixylic (HAcSa) và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit (DipyO₂) trong C₂H₅OH tuyệt đối cho đến khi thu được dung dịch trong suốt. Cho từ từ dung dịch chứa LnCl₃ (Ln: Dy, Tm, Yb) vào dung dịch hỗn hợp phối tử trên. Tỷ lệ mol giữa LnCl₃ : axetylsalixylic : DipyO₂ là 1 : 3 : 1. Hỗn hợp được khuấy trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng, khoảng 3,5-4 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 - 85%. Các phức chất thu được có màu đặc trưng của ion đất hiếm.

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, thực hiện tại khoa Hóa học trường ĐH Sư phạm Thái Nguyên.

Phổ hồng ngoại của các chất được ghi trên máy Impact 410 hãng Nicolet (Mỹ) trong vùng từ $(400 \div 4000) \text{ cm}^{-1}$. Thực hiện tại khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học Tự Nhiên – ĐHQG Hà Nội.

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 với tốc độ đốt nóng $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$, thực hiện tại Viện Hóa học, Viện Hàn Lâm KH và CN Việt Nam.

.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

Bảng 1, 2 và 3 là kết quả phân tích hàm lượng ion trung tâm, phổ hồng ngoại và phân tích nhiệt tương ứng của các phức chất. Hình 1 là phổ hồng ngoại của HAcSa, DipyO₂ và Dy(AcSa)₃(DipyO₂), hình 2 là giản đồ phân tích nhiệt của Dy(AcSa)₃(DipyO₂) và Yb(AcSa)₃(DipyO₂), hình 3 là phổ khối lượng của Dy(AcSa)₃(DipyO₂) và Yb(AcSa)₃(DipyO₂), hình 4 là công thức cấu tạo giả thiết của phức chất.

Công thức giả thiết của các phức chất được dựa trên cơ sở kết hợp kết quả phân tích phổ hấp thụ hồng ngoại, phân tích nhiệt và phổ khối lượng.

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

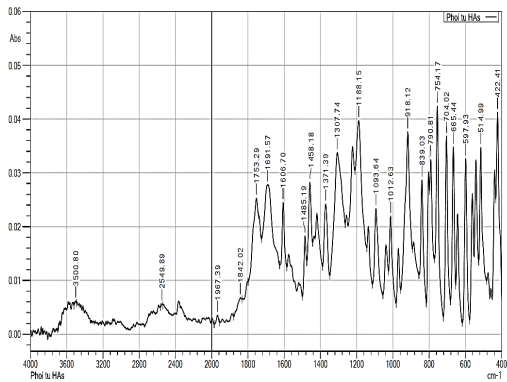
STT	Công thức giả định của các phức chất	Hàm lượng ion kim loại trong các phức chất (%)	
		Lý thuyết	Thực nghiệm
2	Dy(AcSa) ₃ (DipyO ₂)	18,30	18,35
3	Tm(AcSa) ₃ (DipyO ₂)	18,90	18,85
4	Yb(AcSa) ₃ (DipyO ₂)	19,26	19,21

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 tính toán lí thuyết, kết

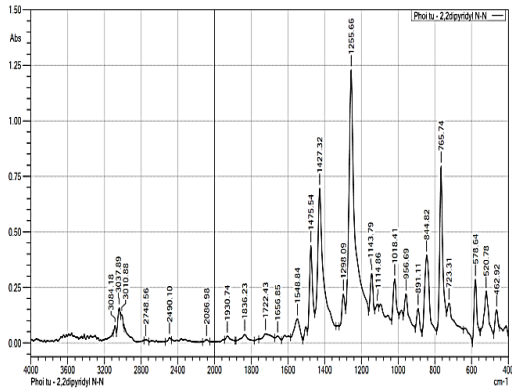
quả này khẳng định sự phù hợp của công thức giả định của các phức chất.

Bảng 2. Các số sóng hấp thụ đặc trưng trong phổ hồng ngoại của phối tử và phức chất (cm^{-1})

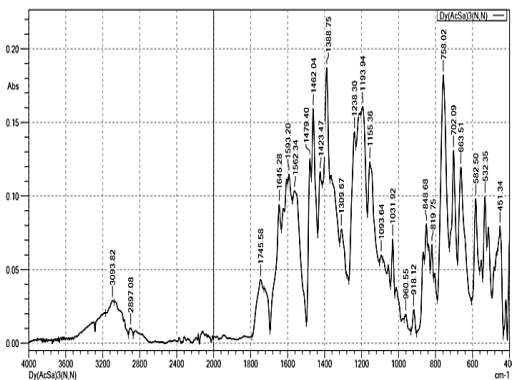
Stt	Hợp chất	ν_{COOH}	$\nu_{\text{as(COO}^-)}$	$\nu_{\text{s(COO}^-)}$	$\nu_{\text{(CH)}}$	$\nu_{\text{(C-C)}}$	$\nu_{\text{(NO)}}$	$\nu_{\text{(Li-O)}}$	$\nu_{\text{(OH)}}$
1	HAcSa	1753 1691	-	1458	2549	1606	-		3500
2	DipyO ₂	-	-	-	3037		1018		-
4	Dy(AcSa) ₃ (DipyO ₂)	-	1593 1562	1462	2897	1645	848	582	-
5	Tm(AcSa) ₃ (DipyO ₂)	-	1591 1560	1460	2897	1624	852	582	-
6	Yb(AcSa) ₃ (DipyO ₂)	-	1591 1564	1462	2897	1649	850	582	-



Hình 1a. Phổ hồng ngoại của HACsa



Hình 1b: Phổ hồng ngoại của DipyO₂



Hình 1c. Phổ hồng ngoại của Dy(AcSa)₃(DipyO₂)

Phổ hấp thụ hồng ngoại của axit axetylsalixylic xuất hiện dải hấp thụ kép ở 1691-1753 cm⁻¹ có cường độ rất mạnh được quy gán cho dao động hóa trị bất đối xứng của liên kết C=O trong nhóm -COOH.

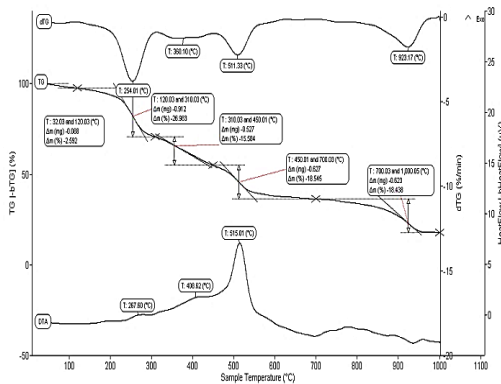
Phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất có dạng rất giống nhau, chứng tỏ cách phối trí trong các phức chất là tương tự nhau. Trên phổ hồng ngoại của các phức chất không xuất hiện dải hấp thụ trong vùng 3000 - 3500 cm⁻¹, chứng tỏ trong thành phần của các phức chất không có H₂O.

Trong phổ hồng ngoại của các phức chất, trong vùng 1560 - 1593 cm⁻¹ xuất hiện các dải hấp thụ có cường độ rất mạnh, được quy gán cho dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm -COO⁻, dải này đã bị dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn so với vị trí tương ứng của nó trong HACsa (1691-1753 cm⁻¹), chứng tỏ trong các phức chất đã hình thành liên kết kim loại - phối tử làm cho liên kết CO trong phức chất bị yếu đi. Trong các phức chất, hiệu các số sóng của dao động hóa trị bất đối xứng và đối xứng của nhóm COO⁻ ($\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)$) trong

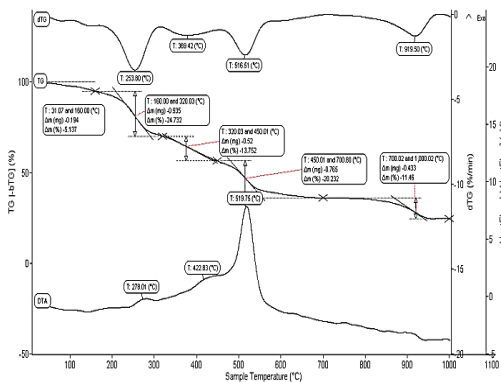
khoảng (100 - 131) cm⁻¹, chứng tỏ khuynh hướng phối trí của AcSa⁻ với Ln³⁺ trong các phức chất theo kiểu vòng hai càng [4]. Dải hấp thụ tại 1018 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của nhóm NO trong phối tử DipyO₂ đã dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn trong các phức chất (848-867 cm⁻¹). Điều này chỉ ra rằng trong các phức chất liên kết Ln³⁺ và DipyO₂ đã được hình thành qua các nguyên tử O của nhóm NO làm cho liên kết N-O trong phức chất bị yếu đi. Chứng tỏ trong phức chất hỗn hợp phối tử, ion đất hiếm đã đồng thời phối trí với O của COO⁻ trong AcSa⁻ và với O của NO trong DipyO₂.

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

TT	Phức chất	Nhiệt độ tách cấu tử (°C)	Hiệu ứng nhiệt	Các quá trình xảy ra	Phần còn lại	Khối lượng mất (%)	
						Lý thuyết	Thực nghiệm
1	Dy(AcSa) ₃ (DipyO ₂)	267	Tỏa nhiệt	Cháy	Dy ₂ O ₃	78,97	82,03
		408	Tỏa nhiệt	Cháy			
		515	Tỏa nhiệt	Cháy			
2	Tm(AcSa) ₃ (DipyO ₂)	317	Tỏa nhiệt	Cháy	Tm ₂ O ₃	78,41	75,97
		403	Tỏa nhiệt	Cháy			
		519	Tỏa nhiệt	Cháy			
		570	Tỏa nhiệt	Cháy			
3	Yb(AcSa) ₃ (DipyO ₂)	278	Tỏa nhiệt	Cháy	Yb ₂ O ₃	78,06	75,26
		422	Tỏa nhiệt	Cháy			
		519	Tỏa nhiệt	Cháy			

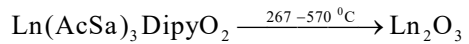


Hình 2a. Giản đồ phân tích nhiệt của Dy(AcSa)₃(DipyO₂)



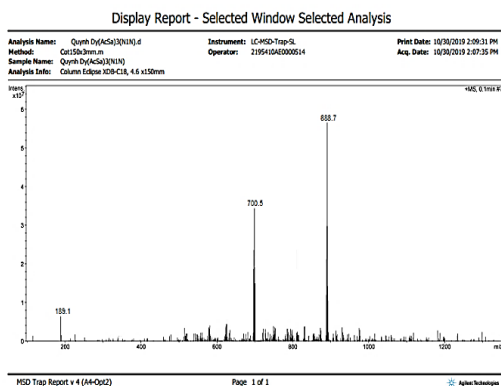
Hình 2b. Giản đồ phân tích nhiệt của Yb(AcSa)₃(DipyO₂)

Giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất cho thấy, dưới 267 °C không xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt và hiệu ứng mất khối lượng, chứng tỏ các phức chất ở trạng thái khan. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả phổ hồng ngoại của các phức chất. Trên đường DTA của giản đồ nhiệt các phức chất, xuất hiện ba hoặc bốn hiệu ứng tỏa nhiệt rất mạnh trong khoảng (267–570) °C, ứng với các hiệu ứng tỏa nhiệt này là các hiệu ứng mất khối lượng trên đường TGA. Điều đó chứng tỏ khi bị đốt nóng, các phức chất đã bị cháy rất mạnh 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. Trên cơ sở đó có thể giả thiết sơ đồ phân hủy nhiệt của các phức chất như sau:

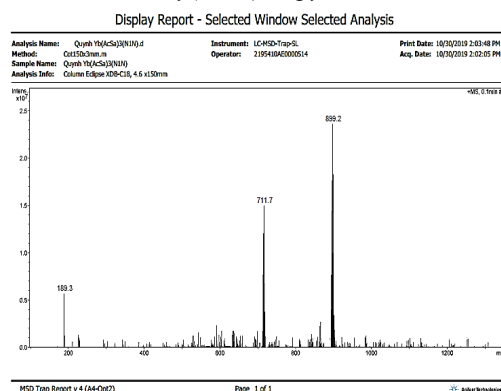


(Ln: Dy, Tm, Yb)

Đối với phổ khối lượng của các phức chất, các mảnh ion tạo ra trong quá trình bắn phá được giả thiết dựa trên quy luật chung về quá trình phân mảnh của các cacboxylat đất hiếm [5].



Hình 3a. Phổ khối lượng của $Dy(AcSa)_3DipyO_2$

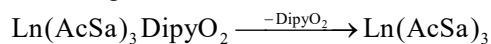


Hình 3b. Phổ khối lượng của $Yb(AcSa)_3DipyO_2$

Phổ khối lượng của các phức chất cho thấy pha hơi của các phức chất có thành phần rất đơn giản và tương tự nhau, đều gồm sự có mặt của 3 loại ion mảnh tương ứng với sự xuất hiện của 3 pic có cường độ rất mạnh. Pic thứ nhất có cường độ mạnh, có m/z lớn nhất lần lượt đạt các giá trị là: 888; 895 và 899 tương ứng với các phức chất của Dy(III), Tm(III) và Yb(III). Các giá trị này ứng đúng với khối lượng của mảnh ion phân tử monome $[Ln(AcSa)_3DipyO_2 + H]^+$ (Ln: Dy, Tm, Yb). Pic thứ hai có cường độ rất mạnh có m/z lần lượt là 700; 707 và 711, các giá trị này ứng đúng với khối lượng mảnh ion monome $[Ln(AcSa)_3 + H]^+$ của các phức chất Dy(III), Tm và Yb(III).

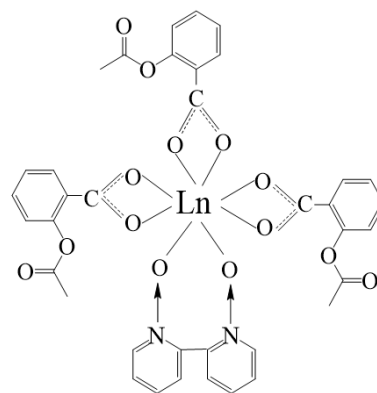
Ngoài ra trên phổ khối lượng của 03 phức chất còn xuất hiện pic có m/z = 189, pic này được quy gán cho sự có mặt của ion phối tử $[DipyO_2 + H]^+$

Trên cơ sở trên sự phân mảnh của các phức chất được giả thiết như sau:



(Ln: Dy, Tm, Yb).

Kết hợp kết quả phổ khối lượng với các dữ kiện của phổ hấp thụ hồng ngoại, công thức cấu tạo của phức chất đã được đưa ra, đó là các monome hai càng, trong đó ion đất hiếm có số phối trí 8, chúng có dạng như sau:



Hình 4. Công thức cấu tạo giả thiết của phức chất

4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được 03 phức chất đơn nhân của Dy(III), Tm(III), Yb(III) với hỗn hợp phối tử axetylsalisylat.
2. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại, kết quả đã xác nhận sự tạo thành liên kết giữa ion đất hiếm với axetylsalisylat và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit; Các phức chất có cùng công thức phân tử $Ln(AcSa)_3DipyO_2$.
3. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt, kết quả cho thấy, 03 phức chất đều ở dạng khan, 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 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, RuiliZhao, TianmingJin, 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.
2. Desheng Zhu, Congkai Wang, FengJiang, (2018), “White light-emitting $Ba_{0.05}Sr_{0.95}WO_4:Tm^{3+} Dy^{3+}$ phosphors”, *Journal of Rare Earths*, Vol. 36 (4), pp 346-352.
3. Seira Shintoyo, Takeshi Fujinami, Naohide Matsumoto, Masanobu Tsuchimoto, Marek Weselski, Alina Bieńko, Jerzy Mrozinski (2015), “Synthesis, crystal structure, luminescent and magnetic properties of europium(III) and terbium(III) complexes with a bidentate benzoate and a tripod N_7 ligand

containing three imidazole, $[Ln^{III}(H_3L)benzoate](ClO_4)_2 \cdot H_2O \cdot 2MeOH$ ($Ln^{III} = Eu^{III}$ and Tb^{III} ; H_3L : tris[2-(((imidazol-4-yl)methylidene)amino)ethyl]amine)”, *Polyhedron*, Vol. 91, pp. 28-34.

4. Na Zhao, Shu-Ping Wang, Rui-Xia Ma, Zhi-Hua Gao, Rui-Fen Wang, Jian-Jun Zhang, (2007), “Synthesis, crystal structure and properties of two ternary rare earth complexes with aromatic acid and 1,10-phenanthroline”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 463, pp. 338-342.

5. 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.