

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT PHỨC CHẤT 2-PHENOXYBENZOAT CỦA Tb(III), Yb(III) VÀ PHỨC CHẤT HỖN HỢP CỦA CHÚNG VỚI O-PHENANTROLIN

Đến tòa soạn 24 - 11 - 2015

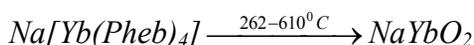
Nguyễn Thị Hiền Lan, Phạm Thị Nhung

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

SUMMARY

SYNTHESIS, STUDY ON CHARACTERIZATION OF 2-PHENOXYBENZOATES OF Tb(III), Yb(III) AND THEIR MIXED COMPLEXES WITH O-PHENANTROLINE

The 2-phenoxybenzoates of Tb(III) and Yb(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): Tb(III), Yb(III)) have been investigated by IR spectra. Mass-spectroscopy showed that the complexes are monomes. TG- curves indicate that the complexes are stable up to a temperature of about 262-610⁰C. The thermal separation of the complexes were supposed as follows:



(Ln: Tb, Yb; Pheb⁻: 2-phenoxybenzoate; Phen: o-phenantroline)

Keywords: complex, rare earth, 2-phenoxybenzoic acid, 2-phenoxybenzoate, o-phenantroline

1. MỞ ĐẦU

Các axit cacboxylic và các bazơ hữu cơ dị vòng có khả năng cho electron rất mạnh với các ion đất hiếm, chúng tạo

nên các phức chất vòng càng bền vững [1, 2]. Các phức chất này có nhiều ứng dụng trong khoa học vật liệu để tạo ra các vật liệu từ, các đầu dò phát quang

trong y học, trong đánh dấu huỳnh quang sinh y [3, 4]. Với mục đích đóng góp vào lĩnh vực nghiên cứu các cacboxylat thơm của đất hiếm, trong công trình này chúng tôi tiến hành tổng hợp, nghiên cứu tính chất phức chất 2-phenoxybenzoat của Tb(III), Yb(III) và phức chất hỗn hợp của chúng với o-phenantrolin.

2. THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp các phức chất của Tb(III), Yb(III) với axit 2-phenoxybenzoic

Các 2-phenoxybenzoat của Tb(III) và Yb(III) được tổng hợp mô phỏng theo tài liệu [5]: Hòa tan một lượng xác định axit 2-phenoxybenzoic (HPheb) trong dung dịch NaOH 0,1M theo tỉ lệ mol HPheb : NaOH = 1:1, hỗn hợp được đun và khuấy trên máy khuấy từ ở 70⁰C, trong 1,5 giờ, cho đến khi thu được dung dịch natri 2-phenoxybenzoat (NaPheb) trong suốt. Thêm từ từ một lượng dung dịch LnCl₃ 0,1M (Ln: Tb, Yb) vào dung dịch natri 2-phenoxybenzoat theo tỉ lệ mol LnCl₃ : NaPheb = 1 : 3. Hỗn hợp được khuấy tại 60⁰C, pH ≈ 5, trong khoảng 2 giờ, tinh thể phức chất từ từ tách ra. Lọc, rửa và làm khô phức chất trong bình hút ẩm đến khối lượng không đổi. Hiệu suất tổng hợp đạt 80-85 %. Các phức chất có màu đặc trưng của ion đất hiếm.

2. Tổng hợp các phức chất hỗn hợp phối tử của Tb(III), Yb(III) với 2-phenoxybenzoic và o-phenantrolin

Các phức chất hỗn hợp phối tử được tổng hợp theo quy trình ở tài liệu [5].

Cách tiến hành như sau:

Hòa tan hai phối tử axit 2-phenoxybenzoic và o-phenantrolin trong C₂H₅OH tuyệt đối cho đến khi thu được dung dịch trong suốt. Đổ từ từ dung dịch chứa 2.10⁻⁴ mol LnCl₃ (Ln: Tb; Yb) vào dung dịch hỗn hợp phối tử trên. Tỉ lệ mol giữa muối LnCl₃ : 2-phenoxybenzoic : o-phenantrolin là 1 : 3 : 2. Khuấy hỗn hợp trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng khoảng 2,5-3 giờ thấy có kết tủa tách ra. 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%. Các phức chất có màu đặc trưng của ion đất hiếm.

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.

Phổ hấp thụ hồng ngoại được ghi trên máy Impact 410 – Nicolet (Mỹ), trong vùng 400÷4000 cm⁻¹. Mẫu được chế tạo bằng cách ép viên với KBr, thực hiện tại Viện Hóa học, Viện Hàn Lâm KH và CN Việt Nam.

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 800⁰C, tốc độ đốt nóng 10⁰C/phút, thực hiện tại Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN-ĐHQG Hà Nội. Phổ khối lượng ESI-MS được ghi trên máy LC/MS – Xevo TQMS, hãng

Water (Mỹ), bằng phương pháp 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

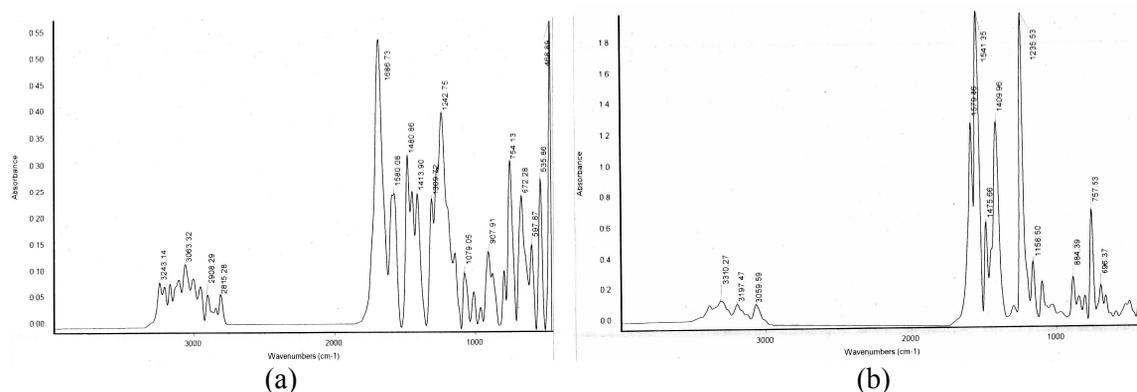
Kết quả phân tích nguyên tố, phổ hấp thụ hồng ngoại và phân tích nhiệt của các phức chất được trình bày ở các bảng

1, 2 và 3 và tương ứng. Hình 1 là phổ hấp thụ hồng ngoại của HPheb và Na[Tb(Pheb)₄].2H₂O, hình 2 là giản đồ phân tích nhiệt của Na[Tb(Pheb)₄].2H₂O và [Tb(Pheb)₂(Phen)₂]Cl, hình 3 là phổ khối lượng của Na[Tb(Pheb)₄].2H₂O và [Tb(Pheb)₂(Phen)₂]Cl.

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[Tb(Pheb) ₄].2H ₂ O	16,51	16,42
2	Na[Yb(Pheb) ₄]	14,86	14,67
3	[Tb(Pheb) ₂ (Phen) ₂]Cl	16,22	16,14
4	[Yb(Pheb) ₂ (Phen) ₂]Cl	17,40	17,31

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.



*Hình 1. Phổ hấp thụ hồng ngoại của:
a) Axít HPheb
b) Na[Tb(Pheb)₄].2H₂O*

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

Stt	Hợp chất	$\nu(\text{COOH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{CH})$
1	HPheb	1686	–	1480	3063	–	–
2	Phen				3418	1558	3069
3	$\text{Na}[\text{Tb}(\text{Pheb})_4].2\text{H}_2\text{O}$	–	1579 1541	1409	3310		3059
4	$\text{Na}[\text{Yb}(\text{Pheb})_4]$	–	1582 1541	1417			3068
5	$[\text{Tb}(\text{Pheb})_2(\text{Phen})_2]\text{Cl}$		1610	1481		1540	3059
6	$[\text{Yb}(\text{Pheb})_2(\text{Phen})_2]\text{Cl}$		1626	1484		1544	3063

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.

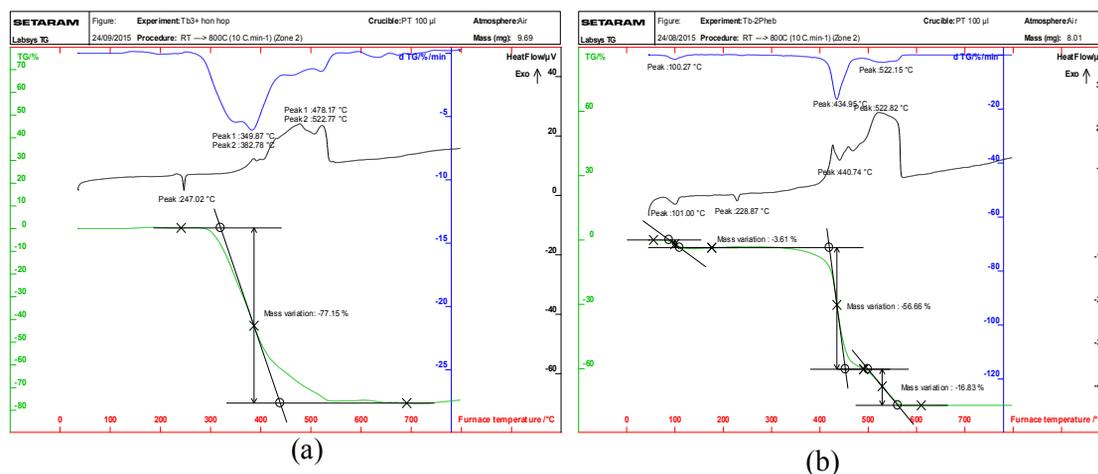
Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất 2-phenoxybenzoat xuất hiện các dải có cường độ mạnh ở vùng $1541-1582 \text{ cm}^{-1}$ được quy cho dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm $-\text{COO}^-$. Các dải này đã dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn so với vị trí tương ứng trong phổ hấp thụ hồng ngoại của HPheb (1686 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 tới 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.

Phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất hỗn hợp phối tử của Tb(III), Yb(III) với 2-phenoxybenzoic và o-phenantrolin đều xuất hiện các dải có cường độ mạnh ở vùng ($1610 \div 1626$)

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 2-phenoxybenzoic (1688 cm^{-1}), nhưng lại cao hơn vị trí tương ứng của nó trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất 2-phenoxybenzoat đất hiếm, chứng tỏ trong các phức chất hỗn hợp phối tử không còn nhóm $-\text{COOH}$ tự do mà đã hình thành sự phối trí của ion đất hiếm qua nguyên tử oxi của nhóm $-\text{COO}^-$. Đồng thời trong phức chất hỗn hợp phối tử đều xuất hiện dải ở vùng ($1540 \div 1544$) cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm $-\text{CN}$, 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 o-phenantrolin (1558 cm^{-1}), điều này chứng tỏ o-phenantrolin đã tham gia phối trí với ion đất hiếm qua hai nguyên tử N và việc phối trí của o-

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 bởi hai nguyên tử oxi trong 2-phenoxybenzoat và bởi hai nguyên tử N trong o-phenantrolin.



Hình 2. Giản đồ phân tích nhiệt của:
 a) $\text{Na}[\text{Tb}(\text{Pheb})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 b) $[\text{Tb}(\text{Pheb})_2(\text{Phen})_2]\text{Cl}$

Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của ytecbi 2-phenoxybenzoat xuất hiện dải ở 3310 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH trong phân tử H_2O ,

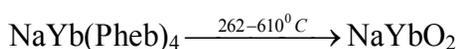
chứng tỏ phức chất này chứa nước; các phức chất còn lại đều ở trạng thái khan, không chứa nước.

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

stt	Phức chất	Nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$)	Hiệu ứng nhiệt	Phần còn lại	% mất khối lượng		
					Lý thuyết	Thực nghiệm	
1	$\text{Na}[\text{Tb}(\text{Pheb})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	101	Thu nhiệt	$\text{NaTb}(\text{Pheb})_4$	3,36	3,61	
		228	Thu nhiệt				
		440	Tỏa nhiệt				NaTbO_2
		522	Tỏa nhiệt				
2	$\text{Na}[\text{Yb}(\text{Pheb})_4]$	262	Thu nhiệt	NaSmO_2	6,96	6,70	
		457	Tỏa nhiệt				
		610	Tỏa nhiệt				
3	$[\text{Tb}(\text{Pheb})_2(\text{Phen})_2]\text{Cl}$	247	Thu nhiệt	Tb_2O_3	81,32	77,15	
		478	Tỏa nhiệt				
		522	Tỏa nhiệt				
4	$[\text{Yb}(\text{Pheb})_2(\text{Phen})_2]\text{Cl}$	230	Thu nhiệt	Yb_2O_3	81,38	81,35	
		442	Tỏa nhiệt				
		470	Tỏa nhiệt				

Giản đồ phân tích nhiệt của phức chất tecbi 2-phenoxybenzoat xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt và hiệu ứng giảm khối lượng ở 101⁰C, tương ứng là quá trình tách 2 phân tử nước kết tinh ra khỏi phân tử phức chất. Ba phức chất còn lại đều không có các hiệu ứng nhiệt và hiệu ứng mất khối lượng trong khoảng nhiệt độ này. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với dữ liệu phổ hấp thụ hồng ngoại rằng ba phức chất đều ở trạng thái khan, chỉ có phức chất tecbi 2-phenoxybenzoat có chứa nước. Các hiệu ứng thu nhiệt và

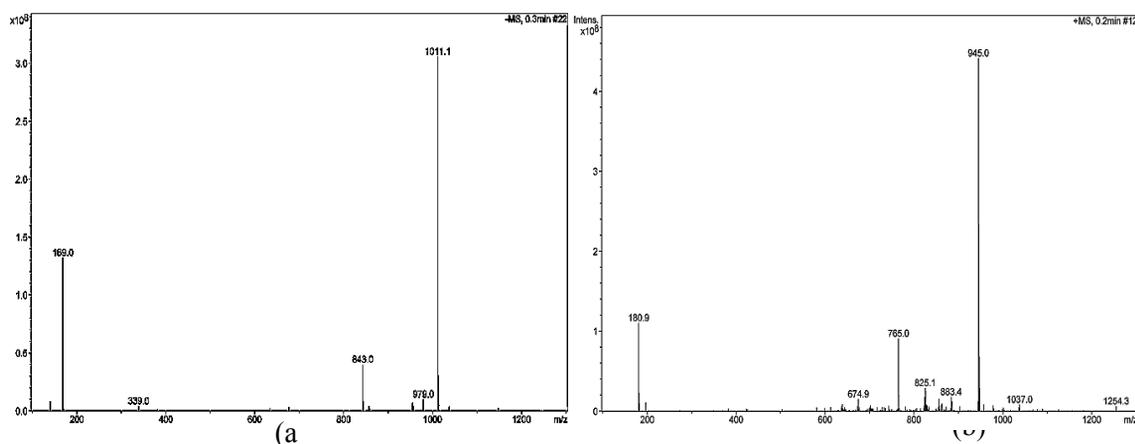
tỏa nhiệt còn lại ứng với quá trình phân hủy và cháy của các phức chất tạo ra sản phẩm cuối cùng là các muối đất hiếm NaLnO₂ đối với 2-phenoxybenzoat đất hiếm và các oxit đất hiếm Ln₂O₃ đối với phức chất hỗn hợp phối tử (Ln: Tb, Yb). Từ bảng 3 cho thấy phần trăm mất khối lượng tính theo lý thuyết phù hợp với kết quả thực nghiệm. Từ đó có thể giả thiết sơ đồ phân hủy nhiệt của các phức chất như sau:



(Ln: Tb, Yb; Pheb⁻: 2-phenoxybenzoat; Phen⁻: o-phenantrolin)

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 [6].



Hình 3. Phổ khối lượng của:
a) $\text{Na}[\text{Tb}(\text{Pheb})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
b) $[\text{Tb}(\text{Pheb})_2(\text{Phen})_2]\text{Cl}$

Trên phổ khối lượng của phức chất 2-phenoxybenzoat của Tb(III) và Yb(III) đều xuất hiện pic có cường độ rất mạnh

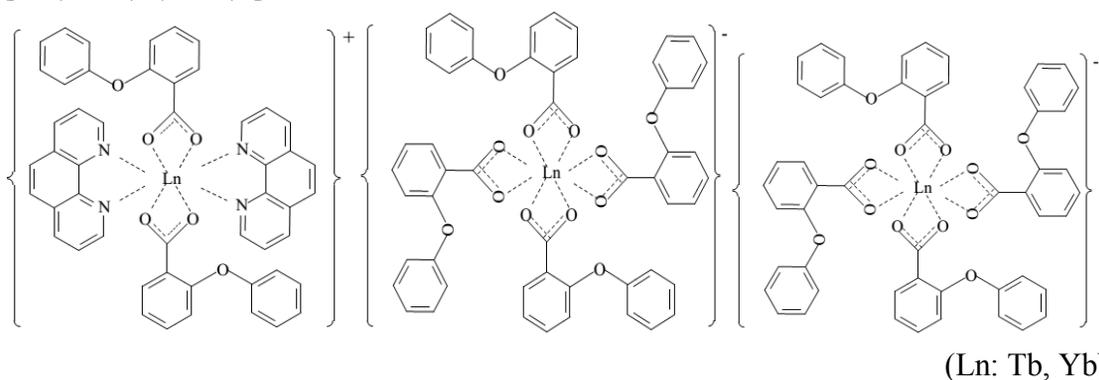
đồng thời có m/z lớn nhất đạt giá trị lần lượt là 1011 và 1026, các giá trị này ứng đúng với khối lượng của các ion

phân tử $[Tb(Pheb)_4]^-$ và $[Yb(Pheb)_4]^-$. Điều đó chứng tỏ, trong điều kiện ghi phổ 2 phức chất này đều tồn tại ở trạng thái monome $[Ln(Pheb)_4]^-$ và các ion phân tử này rất bền trong điều kiện ghi phổ.

Trên phổ khối lượng các phức chất hỗn hợp phối tử của Tb(III), Yb(III) với 2-phenoxybenzoic và o-phenantrolin đều xuất hiện pic có cường độ rất mạnh đồng thời có m/z lớn nhất đạt giá trị lần lượt là 945 và 960 ứng đúng với khối lượng của các ion phân tử $[Tb(Pheb)_2(Phen)_2]^+$ và

$[Yb(Pheb)_2(Phen)_2]^+$. Điều đó chứng tỏ, trong điều kiện ghi phổ 2 phức chất này đều tồn tại ở trạng thái monome $[Ln(Pheb)_2(Phen)_2]^+$ và các ion phân tử này rất bền trong điều kiện ghi phổ.

Từ kết quả phổ khối lượng, kết hợp với các dữ kiện của phổ hấp thụ hồng ngoại chúng tôi giả thiết rằng bốn phức chất nghiên cứu đều có số phối trí 8. Trên cơ sở này chúng tôi giả thiết công thức cấu tạo của phức chất như sau:



4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được 4 phức chất:

- 02 phức chất 2-phenoxybenzoat của Tb(III) và Yb(III), có công thức phân tử:
 $Na[Tb(Pheb)_4].2H_2O$;

$Na[Yb(Pheb)_4]$.

- 02 phức chất hỗn hợp phối tử của Tb(III), Yb(III) với 2-phenoxybenzoic và o-phenantrolin, có công thức phân tử: $[Ln(Pheb)_2(Phen)_2]Cl$ (Ln: Tb, Yb; Pheb⁻: 2-phenoxybenzoat; Phen: o-phenantrolin)

2. Đã nghiên cứu các sản phẩm bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại,

kết quả đã xác nhận sự tạo thành liên kết giữa phối tử và các ion đất hiếm: qua nguyên tử oxi của nhóm COO^- trong 2-phenoxybenzoat đối với phức chất đơn phối tử; qua nguyên tử oxi của COO^- trong 2-phenoxybenzoat và qua nguyên tử nitơ trong o-phenantrolin đối với phức chất hỗn hợp phối tử.

3. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt, kết quả cho thấy, nước có trong thành phần của tecbi 2-phenoxybenzoat, ba phức chất còn lại ở trạng thái khan; 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, các phức chất tồn tại ở dạng monome $[\text{Ln}(\text{Pheb})_4]^-$ và $[\text{Ln}(\text{Pheb})_2(\text{Phen})_2]^+$ (Ln: Tb, Yb; Pheb⁻: 2-phenoxybenzoat; Phen: o-phenantrolin); Đã đưa ra công thức cấu tạo giả thiết của 4 phức chất, trong phức chất đơn phối tử và hỗn hợp phối tử, ion đất hiếm đều có số phối trí 8 và các phức chất đều là phức chất hai cang.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Xianju Zhou, Wing-Tak Wong, Sam C.K. Hau, Peter A. Tanner (2015), "Structural variations of praseodymium(III) benzoate derivative complexes with dimethylformamide", *Polyhedron*, Vol. 88, pp. 138-148.
- Ponnuchamy Pitchaimani, Kong Mun Lo, Kuppanagounder P. Elango (2015), "Synthesis, crystal structures, luminescence properties and catalytic application of lanthanide(III) piperidine dithiocarbamate complexes", *Polyhedron*, Vol. 93, pp. 8-16.
- Burak Ay, Nurhayat Doğan, Emel Yildiz, İbrahim Kani (2015), "A novel three dimensional samarium(III) coordination polymer with an unprecedented coordination mode of the 2,5-pyridinedicarboxylic acid ligand: Hydrothermal synthesis, crystal structure and luminescence property", *Polyhedron*, Vol. 88, pp. 176-181.
- 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 N₇ ligand containing three imidazole, $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{H}_3\text{L})\text{benzoate}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeOH}$ (Ln^{III} = Eu^{III} and Tb^{III}; H₃L: tris[2-(((imidazol-4-yl)methylidene)amino)ethyl]amine)", *Polyhedron*, Vol. 91, pp. 28-34.
- Na Zhao, Shu-Ping Wang, Rui-Xia Ma, et. al, (2008), "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.
- 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.