

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC PHỨC CHẤT HỖN HỢP NAPHTHOYLTRIFLOAXETON VÀ 2,2' BIPYRIDIN CỦA La(III)

Đến toà soạn 10 – 6 – 2015

Đinh Thị Hiền, Lê Thị Hồng Hải

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội

Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Minh Hải.

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

SUMMARY

STRUCTURAL STUDY OF LANTAN(III) COMPLEX WITH NAPHTHOYLTRIFLUOROACETONE AND 2,2' BIPYRIDINE

A tetrakis lantan(III) complex $La(TFNB)_3Bpy$ has been synthesized, in which TFNB is 4,4,4-tri-fluoro-1(2-naphthyl)-1,3-butanedionate and Bpy is 2,2 bipyridin. Its crystallo structure was successfully determined and investigated. X-ray crystallo graphic analysis reveals that this complex is mononuclear structure formed by there TFNB ligands with one Bpy ligand and one lanthanide ion.

Keywords: Rare earth, β -dixetone, luminescent materials, complexes.

1. MỞ ĐẦU

Trong các nguyên tố đất hiếm, lantan(III) có bán kính nguyên tử lớn nhất do đó lực hút tĩnh điện của chúng với phối tử yếu hơn, dẫn đến khả năng tạo phức của lantan(III) là khó khăn hơn các nguyên tố đất hiếm khác. Tuy nhiên, phức chất của La(III) lại là phức chất nghịch từ còn các phức chất đất hiếm khác thuận từ, nên phức chất của La(III) thường được chọn đại diện cho các phức chất của các nguyên tố đất hiếm để nghiên cứu bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân [1, 2,3]. Trong công trình này, chúng tôi tiến hành tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc các phức chất hỗn hợp

của La(III) với naphthoyltrifloaxeton (HTNB) và Bipyridin (Bpy).

2. THỰC NGHIỆM

Qui trình tổng hợp phức chất $La(TFNB)_3Bpy$ được mô phỏng theo qui trình tổng hợp phức chất $Pr(TFNB)_3Phen$ của nhóm tác giả [4].

2.1. Tổng hợp các naphthoyltrifloaxetonat đất hiếm

Hỗn hợp gồm 0,1 mmol naphthoyltrifloaxetonat đất hiếm (La-TNB) và 0,1 mmol 2,2' bipyridin trong 30 ml metanol được khuấy đều trong 2 giờ ở 50⁰C. Khi dung dịch còn khoảng 5ml, phức chất được tách ra. Lọc, rửa kết tủa bằng metanol và làm khô ở nhiệt độ phòng. Sản

phẩm có màu trắng. Hiệu suất ~ 82%. Tinh thể màu trắng thu được trong 7 ngày bằng cách kết tinh lại trong hỗn hợp dung môi CHCl_3/n -hexan.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Hàm lượng ion đất hiếm trong các phức chất được xác định bằng phương pháp chuẩn độ complexon dựa trên phản ứng tạo phức bền của ion đất hiếm với EDTA ở pH ≈ 5 và chất chỉ thị asenazo III.

Phổ hồng ngoại được ghi trên máy FTIR 8700, trong vùng $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, theo phương pháp ép viên KBr.

Dữ liệu nhiễu xạ tia X đơn tinh thể của phức chất được đo trên máy nhiễu xạ tia X (STOE IPDS 2T) ở nhiệt độ 200K tại Khoa Hóa- Trường ĐHKHTN-ĐHQGHN. Cấu trúc được tính toán và tối ưu hóa bằng phần mềm SHELXS-97.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

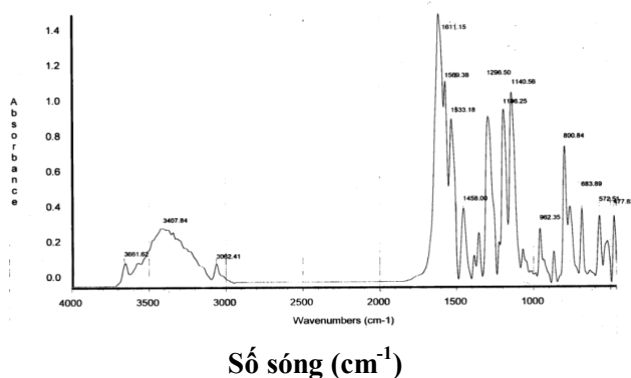
3.1. Kết quả phân tích hàm lượng kim loại trong phức chất

Kết quả ở bảng 1 cho thấy hàm lượng kim loại tính theo công thức giả định của phức chất tương đối phù hợp với kết quả xác định bằng thực nghiệm.

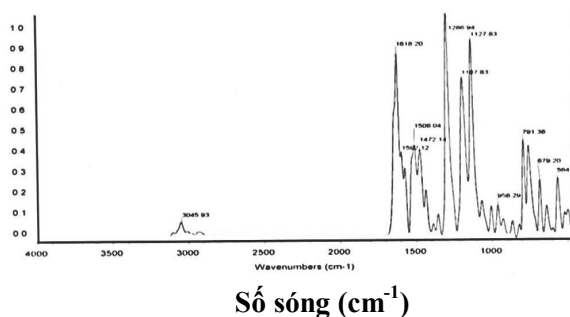
3.2. Phổ hồng ngoại

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

TT	Công thức giả định của phức chất	Màu sắc của phức chất	Hàm lượng ion kim loại trong phức chất (%)	
			Lý thuyết	Thực nghiệm
61	$\text{La}(\text{TFNB})_3\text{Bpy}$	Trắng	12.75	12.74



Hình 1: Phổ hồng ngoại của $\text{La}(\text{TFNB})_3(\text{H}_2\text{O})_2$



Hình 2: Phổ hồng ngoại của $\text{La}(\text{TFNB})_3\text{Bpy}$

Bảng 2: Các dải hấp thụ đặc trưng trong phổ hồng ngoại của phức chất và phối tử (ν , cm^{-1})

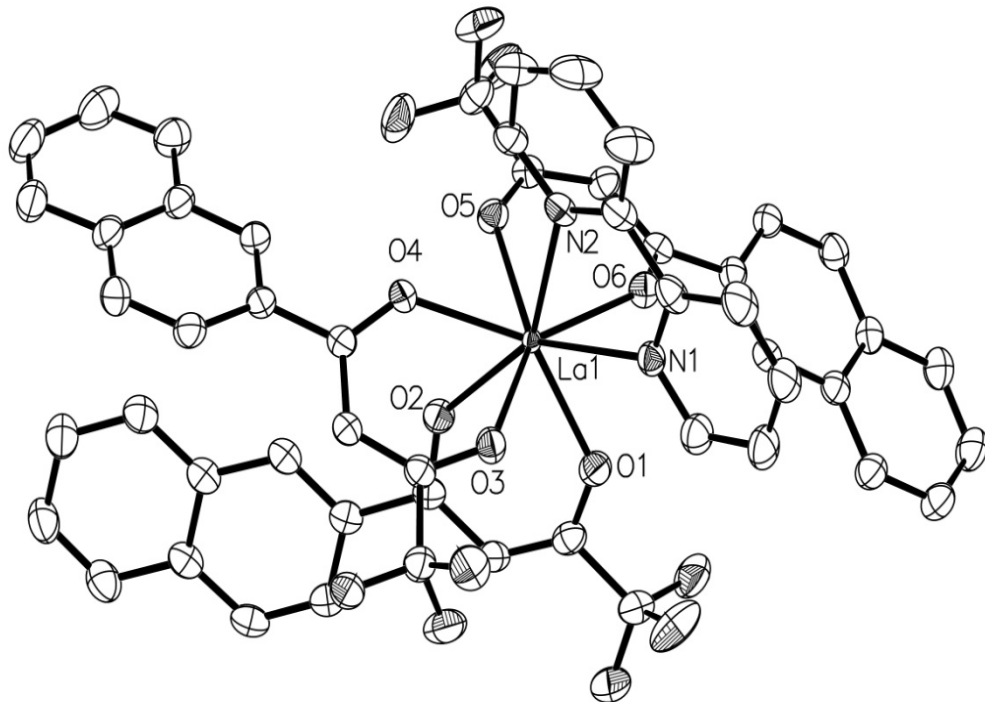
STT	Hợp chất	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{CH(phen+TNB)}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-F}}$	$\nu_{\text{M-O}}$	$\nu_{\text{M-N}}$
1	Bis-pyridin	-	3045	-	-	-	-
2	$\text{La(TNFB)}_3\text{Bpy}$	-	3045	1618	1287	564	473

Trong phổ hồng ngoại của phức $\text{La(TFNB)}_3\text{Bpy}$ không xuất hiện các dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH trong vùng $3000\div 3500\text{ cm}^{-1}$, trong khi các dải này thể hiện rất rõ trong phức bậc hai tương ứng, chứng tỏ nước đã bị đẩy ra khỏi cầu phối trí [4]. Dải trong vùng 3045 cm^{-1} thuộc về dao động hóa trị của nhóm $=\text{CH}$ của vòng thơm naphthalen của phối tử TFNB và Bpy. Dải hấp thụ tại 1618 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm C=O của TFNB phối trí. Sự xuất hiện

của dải $\nu_{\text{M-N}}$ ở vùng 475 cm^{-1} chứng tỏ Bpy đã tham gia phối trí với nguyên tử trung tâm qua N

3.3. Nhiễu xạ tia X đơn tinh thể

Cấu trúc của $\text{La(TFNB)}_3\text{Bpy}$ được trình bày ở hình 3. Để tiện theo dõi và nghiên cứu, chúng tôi đánh số các nguyên tử trong phân tử của phức chất $\text{La(TFNB)}_3\text{Bpy}$ như trong hình 3. Các thông số thực nghiệm quan trọng thu được từ cấu trúc đơn tinh thể $\text{La(TFNB)}_3\text{Bpy}$ trình bày ở bảng 3 và bảng 4.



Hình 3: Cấu trúc đơn tinh thể của phức chất $\text{La(TFNB)}_3\text{Bpy}$

Bảng 3: Một số thông tin về cấu trúc của tinh thể phức chất $\text{La}(\text{TNB})_3\text{Bpy}$

Công thức phân tử	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\text{F}_9\text{La}$
Hệ tinh thể	Đơn tà (Monoclinic)
Kiểu mạng không gian	P (đơn giản)
Thông số mạng	$a = 11.1446(3)$
	$b = 23.2630(7)$
	$c = 17.7791(6)$
	$\alpha = 90$
	$\beta = 97.1850(10)$
	$\gamma = 90$
Xác suất	$R_1 = 3.43\%$ $R_2 = 12.03\%$

Bảng 4: Một số độ dài liên kết và góc liên kết trong phức chất $\text{La}(\text{TNB})_3\text{Bpy}$

Độ dài liên kết ($\text{\AA}$)			
La1 - O4	2,376(2)	O4 - C18	
La1 - O3	2,347(2)	O3 - C16	1,262(4)
La1 - O2	2,334(2)	O2 - C4	1,274(4)
La1 - O5	2,385(2)		1,264(4)
La1 - O1	2,354(2)	O5 - C30	
a1 - O6	2,342(2)	O1 - C2	1,273(4)
La1 - N2	2,569(3)	O6 - C32	1,276(4)
La1 - N1	2,583(3)	N2 - C48	1,258(4)
C1-C2	1.531(5)	N2 - C52	1,342(4)
C3-C4	1.423(4)	N1 - C47	1,340(4)
C5-C6	1.419(4)	N1 - C43	1,329(4)
C8-C7	1.419(5)		1,354(4)
C5-C18	1.382(4)		

Góc liên kết (°)							
O4	La1	O5	74,49(7)	O2	La1	N2	148,03(8)
O4	La1	N2	75,03(8)	O2	La1	N1	145,16(8)
O4	La1	N1	120,02(8)	O5	La1	N2	78,77(8)
O3	La1	O4	72,14(7)	O5	La1	N1	130,24(8)
O3	La1	O5	146,15(7)	O1	La1	O4	139,20(8)
O3	La1	O1	81,42(8)	O1	La1	O5	122,50(8)
O3	La1	N2	97,75(8)	O1	La1	N2	140,41(9)
O3	La1	N1	73,42(8)	O1	La1	N1	79,33(9)
O2	La1	O4	75,06(7)	O6	La1	O4	142,87(7)
O2	La1	O3	83,58(8)	O6	La1	O3	142,98(8)
O2	La1	O5	82,63(8)	O6	La1	O5	70,77(8)
O2	a1	O1	71,51(8)	O6	La1	O1	73,30(8)
O2	La1	O6	112,37(7)	O6	La1	N2	85,66(8)
				O6	La1	N1	75,62(8)
				N2	La1	N1	62,89(9)

Cấu trúc đơn tinh thể của phức chất cho thấy ion trung tâm La^{3+} thể hiện số phối trí 8, thông qua sự tạo thành liên kết với 6 nguyên tử O của 3 phối tử TFNB và 2 nguyên tử N của 1 phối tử bpy. Các phức có dạng lăng trụ đáy vuông bị vặn méo, có hai mặt vuông và các phối tử hai càng nối các cạnh đối diện của hai mặt vuông. Trong phức chất, hai mặt vuông được xác định bởi các nguyên tử sau: mặt thứ nhất (N_1 , N_2 , O_{31} , O_{32}) và mặt thứ hai (O_{11} , O_{12} , O_{21} , O_{22}) [5]. Độ dài liên kết của La-O là $2,334 \div 2,385 \text{ \AA}$. Độ dài liên kết của La(III) với các nguyên tử nitơ trong Bpy là $2,569 \div 2,583 \text{ \AA}$. Góc liên kết O-La-O gần như nhau và nằm trong khoảng $71 - 76^\circ$ còn góc liên kết N-La-N bé hơn (63°). Độ dài liên kết C(5)-C(18) trong phức chất $\text{La}(\text{TFNB})_3\text{Bpy}$ là $1,382 \text{ \AA}$, ngắn hơn độ dài của liên kết đơn C-C ($1,54 \text{ \AA}$) nhưng

dài hơn so với liên kết đôi C=C ($1,34 \text{ \AA}$). Tương tự, độ dài liên kết C(30)-O(5) = $1,273 \text{ \AA}$; C(4)-O(2) = $1,264 \text{ \AA}$ trong phức $\text{La}(\text{TFNB})_3\text{Bpy}$ cũng ngắn hơn độ dài của liên kết đơn C-O nhưng dài hơn so với liên kết đôi C=O. Điều này có thể được giải thích bởi sự giải tỏa electron π trong vòng β -diketonat khi ion La^{3+} tạo phức với phối tử TFNB. Đối với các liên kết C-N trong vòng chelat 5 cạnh trong phức chất $\text{La}(\text{TFNB})_3\text{Bpy}$ (tạo thành qua sự phối trí giữa ion La^{3+} và Bpy) tương ứng lần lượt C(43)-N(1) = $1,354 \text{ \AA}$; C(48)-N(2) = $1,342 \text{ \AA}$, cũng dài hơn so với liên kết đôi C=N trong vòng Bpy (N(1)-C(47) = $1,329 \text{ \AA}$; C(52)-N(2) = $1,340 \text{ \AA}$). Điều đó chứng tỏ đã có sự giải tỏa electron π trong vòng chelat này khi Bpy tham gia tạo phức. Kết quả cho thấy phức chất $\text{La}(\text{TFNB})_3\text{Bpy}$ có cấu trúc tương tự $\text{Eu}(\text{TFNB})_3\text{Bpy}$ [5].

Các kết quả thu được bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể của $\text{La}(\text{TNB})_3\text{Bpy}$ đã góp phần khẳng định, khi tạo phức chất hỗn hợp, ion trung tâm La^{3+} hoàn toàn được bao quanh bởi các β -diketon và phối tử bpy, các phối tử này có thể hấp thụ năng lượng và chuyển năng lượng hấp thụ cho ion đất hiếm, do đó mở ra hướng nghiên cứu khả năng phát quang của ion đất hiếm.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được phức chất $\text{La}(\text{TFNB})_3\text{Bpy}$ và nghiên cứu các sản phẩm thu được bằng phương pháp phổ hồng ngoại. Đã nghiên cứu cấu trúc của phức chất $\text{La}(\text{TNB})_3\text{Bpy}$ bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể. Kết quả cho thấy có sự phối trí giữa phối tử và ion kim loại qua các nguyên tử oxy của xeton và qua hai nguyên tử nitơ của bpy, La có số phối trí 8.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cotton, S. (2006) *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.

2. Huang, C. (1997) *Rare Earth Coordination Chemistry* (in Chinese), Science Press, Beijing.

3. Xu, G., Huang, C., and Gao, S. (1995) *The Chemistry of Rare Earth Elements, Rare Earths (in Chinese)*, Vol. I, 2nd edn, Ch 2 (ed. G. Xu), Metallurgical Industry Press, Beijing.

4. Jangbo Yu, Hongjie Zhang, Lianshe Fu, Ruiping Deng, Liang Zhou, Huarong Li, Fengyi Liu, Huili Fu, (2003) *Synthesis, structure and luminescent properties of a new praseodymium(III) complex with β -diketone*, , Inorganic chemistry communication **6**, 852-854.

5. Jose' A. Fernandes, Susana S. Braga, Martyn Pillinger, Rute A. Sa ' Ferreira, Luis D. Carlos, Alan Hazell , Paulo Ribeiro-Claro, Isabel S. Goncalves, (2006) *B-Cyclodextrin inclusion of europium(III) tris(b-diketonate)-bipyridine* , Polyhedron **25**, 471-1476.