

**NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC PHỨC CHẤT HỖN HỢP
BENZOYLTRIFLOAXETONAT VÀ 1,10 – PHENANTHROLIN CỦA TECBI (III)**

Đến tòa soạn 27 - 7 - 2015

Nguyễn Thu Hà

Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Điều dưỡng Nam Định

Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Hùng Huy, Lê Hữu Trung

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên,

Đại học Quốc gia Hà Nội

SUMMARY

**STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF TERBI (III) TERNARY
COMPLEX WITH BENZOYLTRIFLUOROACETONATE
AND 1,10 – PHENANTHROLINE**

A tetrakis terbi (III) complex $[Tb(BTFAC)_3(phen)]$ ($BTFAC^-$ is benzoyltrifluoroacetate and phen is 1, 10- phenanthroline) was synthesized and studied by the method of infrared spectroscopy and single crystal X –ray diffraction. The results showed that the complex is mononuclear, in which three $BTFAC^-$ and one phen ligands coordinated to a terbi(III) ion.

Keywords: Rare earth, β - diketone, complexes.

1. MỞ ĐẦU

Trên thế giới, các phức chất của β -đixetonat đất hiếm đã được nghiên cứu từ rất lâu do khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực quan trọng, như các thiết bị quang học, đầu dò phát quang trong phân tích y sinh, cảm biến phát quang, diot phát quang, vật liệu phát quang [1-4]. Để góp phần vào hướng nghiên cứu

đó, trong bài báo này chúng tôi tiến hành tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc phức chất hỗn hợp benzoyltrifloaxetonat ($BTFAC^-$) và 1, 10- phenanthroline (phen) của tecbi (III).

2. THỰC NGHIỆM

Việc tổng hợp phức chất $[Tb(BTFAC)_3(phen)]$ được mô phỏng theo quy trình tổng hợp phức chất

[Pr(TFNB)₃(phen)] của nhóm tác giả [5].

Tổng hợp [Tb(BTFAC)₃(phen)]

Hỗn hợp gồm 0,1 mmol benzoyltrifloaxetonat đất hiếm [Tb(BTFAC)₃(H₂O)₂] và 0,1 mmol 1, 10- phenanthrolin trong 30 ml metanol được khuấy đều trong 3 giờ ở nhiệt độ phòng. Khi dung dịch còn khoảng 5ml, phức chất rắn được tách ra. Lọc, rửa kết tủa bằng metanol và làm khô ở nhiệt độ phòng. Sản phẩm có màu vàng nhạt, hiệu suất ~75%. Đơn tinh thể màu vàng nhạt thu được sau 5 ngày bằng cách kết tinh lại trong hỗn hợp dung môi CHCl₃/n-hexan.

1.1. Các phương pháp nghiên cứu.

Hàm lượng ion đất hiếm trong phức chất được xác định bằng phương pháp chuẩn độ complexon dựa trên phản ứng tạo phức bền của Tb³⁺ với EDTA ở pH ≈ 5 và chỉ thị asenazo III.

Phổ hồng ngoại được ghi trên máy IR Affinity-1S tại Bộ môn Hoá vô cơ – Khoa hoá học – Trường Đại học Khoa học tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội trong vùng 400-4000 cm⁻¹ theo phương pháp phản xạ.

Phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể: dữ liệu nhiễu xạ tia X đơn tinh thể của phức chất được đo

ở nhiệt độ 100K tại Bộ môn Hoá vô cơ - Khoa hoá học – Trường Đại học Khoa

học tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội trên máy nhiễu xạ tia X (d8- Quest Bruker) với đôi âm cực Mo với bước sóng K α (X=0,71073 Å⁰). Ảnh nhiễu xạ được ghi trên detector Cmos, khoảng cách từ tinh thể đến detector c1. Quá trình xử lý số liệu và hiệu chỉnh sự hấp thụ tia X bởi đơn tinh thể được thực hiện bằng phần mềm chuẩn của máy đo. Cấu trúc được tính toán và tối ưu hoá bằng phần mềm SHELX-97.

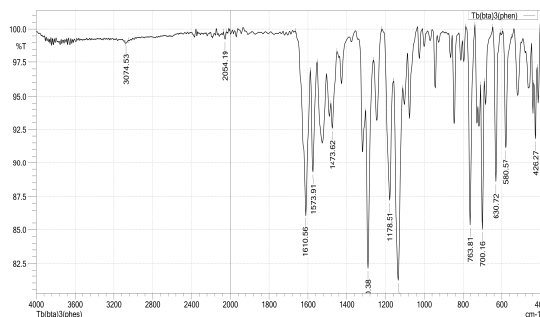
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

Hàm lượng ion kim loại trong phức chất là 16,16%, phù hợp với hàm lượng kim loại được tính theo công thức giả định của phức chất (16,21%).

3.2. Phổ hồng ngoại

Việc quy kết dải hấp thụ trong phổ hồng ngoại của phức chất thu được dựa trên việc so sánh phổ của chúng với phổ của phức chất bậc hai tương ứng (Bảng 1).



Hình 1: Phổ hồng ngoại của [Tb(BTFAC)₃(phen)]

Bảng 1: Các dải hấp thụ đặc trưng trong phổ hồng ngoại của phức chất hỗn hợp và phức chất bậc hai (ν , cm^{-1})

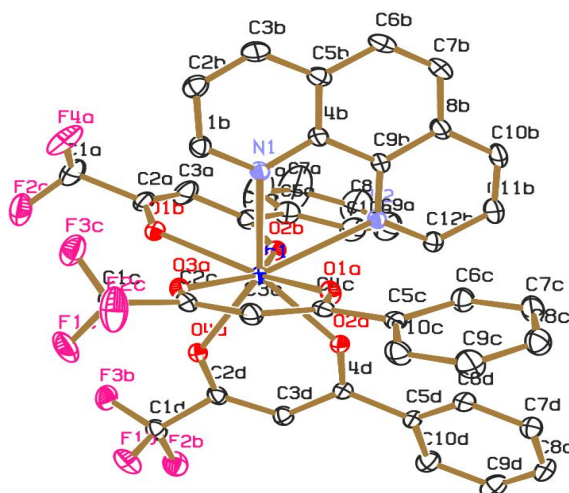
STT	Hợp chất	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-F}}$	$\nu_{\text{Tb-O}}$	$\nu_{\text{Tb-N}}$
1	$[\text{Tb}(\text{BTFAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	3408	3074	1614	1292	582	-
2	$[\text{Tb}(\text{BTFAC})_3(\text{phen})]$	-	3074	1610	1290	580	426

Khi so sánh phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất hỗn hợp và phức bậc hai ban đầu, chúng tôi nhận thấy rằng: trên phổ hồng ngoại của phức hỗn hợp không xuất hiện dải đặc trưng cho liên kết O-H của phân tử H_2O phối trí. Điều đó chứng tỏ, phen đã đẩy nước ra khỏi cầu phối trí. Ngoài ra, trên phổ hồng ngoại của phức hỗn hợp còn xuất hiện thêm dải phản xạ ở vùng 426 cm^{-1} , dải này được quy gán cho dao động hóa trị của liên kết Tb-N. Điều này

chứng tỏ, phen đã tham gia phối trí với nguyên tử trung tâm qua nguyên tử N.

3.3. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X đơn tinh thể

Chúng tôi đánh số các nguyên tử trong phân tử của phức chất $[\text{Tb}(\text{BTFAC})_3(\text{phen})]$ như trong Hình 2. Các thông số thực nghiệm quan trọng thu được từ cấu trúc đơn tinh thể của $[\text{Tb}(\text{BTFAC})_3(\text{phen})]$ được trình bày ở Bảng 2 và Bảng 3.



Hình 2: Cấu trúc đơn tinh thể của phức chất $[\text{Tb}(\text{BTFAC})_3(\text{phen})]$

Bảng 2: Một số thông tin về cấu trúc của tinh thể phức chất $[\text{Tb}(\text{BTFAC})_3(\text{phen})]$

Công thức phân tử	$\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{F}_9\text{N}_2\text{O}_6\text{Tb}$
Hệ tinh thể	Đơn tà (Monoclinic)
Kiểu mạng không gian	P (đơn giản)

Thông số mạng	a = 19,8781 (11) Å
	b = 14,1077(14) Å
	c = 14,5223(17) Å
	$\alpha = 90^0$
	$\beta = 101,6950^0$
	$\gamma = 90^0$
Độ sai lệch	R ₁ = 3,28% R ₂ = 4,19%

*Bảng 3: Một số độ dài liên kết và góc liên kết trong phức chất
[Tb(BTFAC)₃(phen)]*

Độ dài liên kết (Å)			
O1B-C2A	1,259(2)	N2-C12B	1,335(2)
O2A-C4D	1,260(2)	N2-C9B	1,357(2)
O4A-C2D	1,270(2)	N1-C1B	1,333(2)
O1A-C4C	1,255(2)	N1-C4B	1,363(2)
O3A-C2C	1,268(2)	C3C-C2C	1,373(3)
C3D-C2D	1,381(3)	C3A-C2A	1,380(3)
C3D-C4D	1,418(3)	C2A-C1A	1,538(3)
C4C-C5C	1,495(3)		
Góc liên kết (0)			
O2B-Tb1-O1B	72,25(5)	N1-Tb1-N2	63,85(5)
O2A-Tb1-O1B	142,69(5)	O1A-Tb1-O4A	115,83(5)
O4A-Tb1-O1B	79,33(5)	O3A-Tb1-O1B	77,85(5)
O4A-Tb1-O2B	85,26(5)	O3A-Tb1-O2B	149,26(5)
O4A-Tb1-O2A	71,55(5)	O3A-Tb1-O2A	119,45(5)
O1A-Tb1-O1B	142,64(5)	O3A-Tb1-O4A	82,30(5)
O1A-Tb1-O2B	139,08(5)	O3A-Tb1-O1A	71,28(5)
O1A-Tb1-O2A	73,04(5)		

Cấu trúc đơn tinh thể của phức chất [Tb(BTFAC)₃(phen)] cho thấy ion trung tâm Tb³⁺ thể hiện số phối trí 8, thông qua sự tạo thành liên kết với 6 nguyên tử O của 3 phối tử BTFAC⁻ và 2 nguyên tử N của 1 phối tử phen. Từ Hình 3 và

Bảng 3 chúng tôi rút ra một số nhận xét sau:

- Độ dài liên kết C2D- C3D = 1,381Å ; C3D – C4D = 1,418Å trong vòng đixeton của phức chất [Tb(BTFAC)₃(phen)] ngắn hơn độ dài của liên kết đơn C-C (1,54Å) nhưng dài

hơn so với liên kết đôi C=C (1,33Å). Tương tự, độ dài liên kết C2D - O4A = 1,270Å; C4D-O2A= 1,260 Å trong vòng đixeton cũng ngắn hơn độ dài của liên kết đơn C-O (1,43Å) nhưng dài hơn so với liên kết đôi C=O (1,20Å) trong β- đixeton. Điều này cho thấy đã có sự giải tỏa electron π trong vòng β- đixetonat khi ion Tb^{3+} tạo phức với phối tử BTFAC⁻.

- Các liên kết C-N trong vòng chelat 5 cạnh (tạo thành qua sự phối trí giữa ion Tb^{3+} và phen) có độ dài gần bằng nhau (N2-C9B = 1,357Å; N1-C4B = 1,363Å) và dài hơn so với liên kết C=N trong vòng phen (N1-C1B = 1,333Å; N2-C12B = 1,33Å). Điều đó chứng tỏ đã có sự giải tỏa electron π trong vòng chelat này khi phen tham gia tạo phức.

- Khi tham gia tạo phức, 3 phối tử BTFAC⁻ tạo phối trí với ion trung tâm Tb^{3+} qua các nguyên tử O với góc liên kết trong vòng đixeton O-Tb-O gần bằng nhau và xấp xỉ 72°; phối tử phen tạo phối trí với ion Tb^{3+} qua 2 nguyên tử N với góc liên kết N-Tb-N = 63,83°.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được phức chất $[Tb(BTFAC)_3(phen)]$ và nghiên cứu sản phẩm thu được bằng phương pháp phổ hồng ngoại và phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể. Kết quả cho thấy có sự phối trí giữa phối tử và ion Tb^{3+} qua các nguyên tử oxi của nhóm xeton và qua 2 nguyên tử N của phen, Tb có số phối trí 8.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Jingya Li, Hongfeng Li, Pengfei Yan, Peng Chen, Guangfeng Hou, and Guangming Li (2012), Synthesis,

Crystal Structure, and luminescent Properties of 2-(2,2,2-Trifluoroethyl)-1-indone Lanthanide Complexes, J. Inorganic Chemistry, 51(9), 5050-5057.

2. D.B. Ambili Raj, Biju Francis, M. L. P. Reddy, Rachel R. Butorac, Vincent M. Lynch, and Alan H.Cowley (2010), Highly Luminescent Poly(MethylMetacrylate)-Incorporated Europium Complex Supported by a Carbazole-Based Fluorinated β-Diketonate Ligand and a 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene Oxide Co-Ligand, Inorganic Chemistry, 49(19), 9055-9063.

3. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Siedle, A. R (1987), Diketones and Related Ligands, In Comprehensive Coordination Chemistry, Eds., Pergamon: Oxford, UK, 365-412.

4. Duarte, Adriana P., Gressier, Marie, Menu, Marie-Joelle, Dexpert-Ghys, Jeannette, Caiut, Jose Mauricio A., Ribeiro, J. L. Sidney (2012), Structural and Luminescence Properties of Silica-Based Hybrids Containing New Silylated-Diketonato Europium(III) Complex Journal of Physical Chemistry C, 116(1), 505-515.

5. 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 - diketon, Inorganic chemistry communication 6, 852 – 854.