

**TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT PHỨC CHẤT HỖN HỢP
PHỐI TỬ SALIXYLAT VÀ O-PHENANTROLIN
CỦA Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III)**

Đến tòa soạn 27-3-2017

Nguyễn Thị Hiền Lan, Nguyễn Thị Huyền Tú
Khoa Hóa học, trường ĐH Sư Phạm – ĐH Thái Nguyên

SAMMARY

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MIXED LIGANDS
COMPLEXES OF SALICYLATE AND O-PHENANTROLINE WITH Nd(III),
Sm(III), Eu(III), Gd(III)**

The synthesis of mixed ligands complexes of salicylate and o-phenantroline of Nd(III), Sm(III), Eu(III) and Gd(III) was described in this paper. The characterization 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): Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III)) 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:

$\text{Nd(HSal)}_3\text{Phen} \xrightarrow{162-439^\circ\text{C}} \text{separate and evaporate}$

$\text{Sm(HSal)}_3\text{Phen} \xrightarrow{265-389^\circ\text{C}} \text{separate and evaporate}$

$\text{Eu(HSal)}_3\text{Phen} \xrightarrow{269-399^\circ\text{C}} \text{separate and evaporate}$

$\text{Gd(HSal)}_3\text{Phen} \xrightarrow{232-402^\circ\text{C}} \text{Gd}_2\text{O}_3$

(Ln: Nd, Sm, Eu, Gd; HSal: Salixylat; Phen: o-phenantroline)

Keywords: *complex, rare earth, salixylic acid, salixylat, o-phenantroline*

1. MỞ ĐẦU

Với khả năng cho electron mạnh tới các ion đất hiếm, các axit cacboxylic và các bazơ hữu cơ dị vòng là các phối tử

dành được nhiều ưu thế trong quá trình tạo phức, chúng thường 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 trình bày kết quả tổng hợp, tính chất phức chất hỗn hợp phối tử salixylat và o-phenantrolin của Nd(III), Sm(III), Eu(III) và Gd(III).

2. THỰC NGHIỆM

2.1 Tổng hợp các phức chất hỗn hợp phối tử salixylat và o-phenantrolin của Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III)

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 salixylic (H_2Sal) và o-phenantrolin (Phen) trong C_2H_5OH tuyệt đối cho đến khi thu được dung dịch trong suốt. Đổ từ từ dung dịch chứa $2 \cdot 10^{-4}$ mol $LnCl_3$ ($Ln(III)$: Nd(III), Sm(III), Eu(III) và Gd(III)) vào dung dịch hỗn hợp phối tử trên. Tỷ lệ mol giữa $LnCl_3$: salixylic : o-phenantrolin là 1 : 3 : 1. Hỗn hợp được khuấy trên máy khuấy từ ở nhiệt độ $60^\circ C$, khoảng 2,5-3 giờ, kết tủa phức chất từ từ 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.

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.

Phổ hấp thụ hồng ngoại được ghi trên máy SHIMADZU, trong vùng $400-4000\text{ cm}^{-1}$. Mẫu được chế tạo bằng cách ép viên với KBr, thực hiện tại Khoa Hóa học, trường ĐHKHTN-ĐH Quốc Gia Hà Nội.

Giải 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 $1000^\circ C$, tốc độ đốt nóng $10^\circ C/phút$, thực hiện tại Viện Hàn Lâm KH và CN Việt Nam.

Phổ khối lượng ESI-MS được ghi trên máy LC/MS – Xevo TQMS, hãng Waters (Mỹ), bằng phương pháp nguồn ion: ESI, nhiệt độ khí làm khô $325^\circ C$, 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 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 H_2Sal , Phen và $Sm(HSal)_3Phen$, hình 2 là giản đồ phân tích nhiệt của $Sm(HSal)_3Phen$, hình 3 là phổ khối lượng của $Sm(HSal)_3Phen$ và $Gd(HSal)_3Phen$.

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	$Nd(HSal)_3Phen$	19,59	19,45
2	$Sm(HSal)_3Phen$	20,24	20,14
3	$Eu(HSal)_3Phen$	20,45	20,36
4	$Gd(HSal)_3Phen$	20,98	20,82

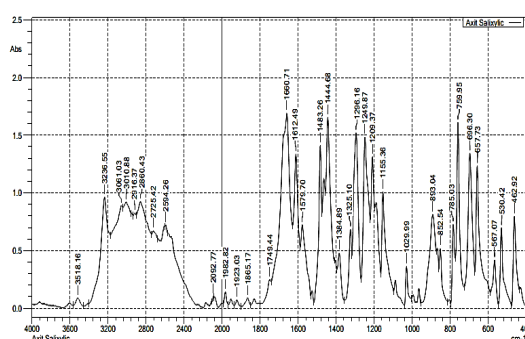
Các kết quả ở bảng 1 cho thấy hàm lượng đất hiếm trong các phức chất xác định bằng thực nghiệm tương đối phù hợp với công thức giả định của các phức chất.

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.

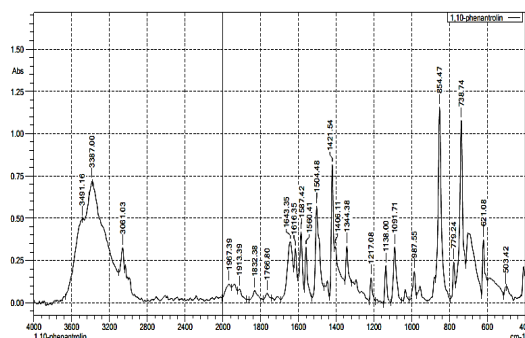
Bảng 2. Các số sóng hấp thụ đặc trưng trong phổ hấp thụ hồng ngoại của phối tử và phức chất (cm^{-1})

STT	Hợp chất	$\nu(\text{COOH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C-N})$
1	HSal	1660	-	1483	3236	-
2	Phen			-	3387	1587
3	Nd(HSal) ₃ Phen	-	1597	1462	3059	1516
4	Sm(HSal) ₃ Phen	-	1593	1465	3059	1517
5	Eu(HSal) ₃ Phen	-	1595	1465	3057	1516
6	Gd(HSal) ₃ Phen	-	1597	1485	3062	1517

Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất hỗn hợp phối tử đều xuất hiện các dải có cường độ mạnh ở vùng 1593-1597 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 trong phổ hấp thụ hồng ngoại của HSal (1660 cm^{-1}), chứng tỏ trong các phức chất không còn nhóm -COOH tự do, mà đã hình thành sự phối trí của phối tử tới ion đất hiếm qua nguyên tử oxi của nhóm -COO- làm cho liên kết C=O trong phức chất bị yếu đi. Đồng thời trong các phức chất đều xuất hiện dải ở vùng (1516 ÷ 1517) cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm -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 (1587 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 phối trí với phối tử qua hai nguyên tử oxi trong salixylat và qua hai nguyên tử N trong o-phenantrolin.



Hình 1a. Phổ hấp thụ hồng ngoại của Axit HSal



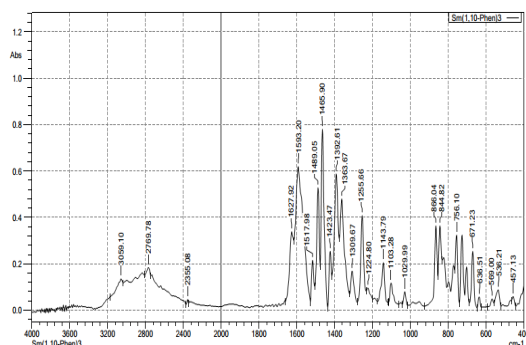
Hình 1b. Phổ hấp thụ hồng ngoại của Phen

Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất đều xuất hiện dải ở 3057-3062 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH, chứng tỏ trong phân tử phức chất còn nhóm OH tự do của salixylat không tham gia phối trí với ion đất hiếm.

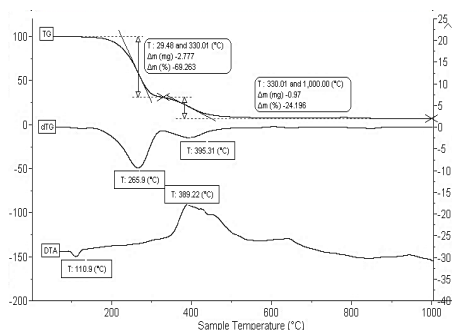
Bảng 3. Kết quả phân tích nhiệt của các phức chất

TT	Phức chất	Nhiệt độ pic của hiệu ứng	Hiệu ứng nhiệt	Quá trình xảy ra	Phần còn lại	Khối lượng mất (%)	
						Lý thuyết	Thực nghiệm
1	Nd(HSal) ₃ Phen	162	Thu nhiệt	Phân hủy	-		97,94
		213	Thu nhiệt				
		439	Tỏa nhiệt	Cháy và thăng hoa			
2	Sm(HSal) ₃ Phen	110	Thu nhiệt	Chuyển dạng thù hình	-		93,45
		389	Tỏa nhiệt	Cháy và thăng hoa			
3	Eu(HSal) ₃ Phen	113	Thu nhiệt	Chuyển dạng thù hình	-		93,52
		399	Tỏa nhiệt	Cháy và thăng hoa			
4	Gd(HSal) ₃ Phen	232	Thu nhiệt	Phân hủy	Gd ₂ O ₃	70,80	67,49
		402	Tỏa nhiệt	Cháy			

Trên giản đồ phân tích nhiệt của hai phức chất của Sm(III) và Eu(III) đều xuất hiện một hiệu ứng thu nhiệt ở 110÷113⁰C, nhưng không xuất hiện hiệu ứng giảm khối lượng tương ứng ở khoảng nhiệt độ này, chúng tôi giả thiết đây là quá trình chuyển dạng thù hình của hai phức chất. Điều này chứng tỏ giống như hai phức chất của Nd(III) và Gd(III), hai phức chất của Sm(III) và Eu(III) đều tồn tại ở trạng thái khan. Kết quả này toàn phù hợp với dữ liệu phổ hấp thụ hồng ngoại rằng bốn phức chất hỗn hợp phối tử đều không chứa nước.



Hình 1c. Phổ hấp thụ hồng ngoại của Sm(HSal)₃Phen



Hình 2. Giản đồ phân tích nhiệt của Sm(HSal)₃Phen

Khi bị đốt nóng, trên đường DTA của bốn phức chất đều bắt đầu là các hiệu ứng thu nhiệt và kết thúc là các hiệu ứng tỏa nhiệt trong khoảng nhiệt độ thấp 389÷439⁰C, chứng tỏ các phức chất đều kém bền nhiệt. Đối với ba phức chất của Nd(III), Sm(III), Eu(III), các hiệu ứng mất khối lượng trên đường TG cho thấy phần trăm mất khối lượng của phức chất đều rất lớn (93,45÷97,94%), lớn hơn rất nhiều so với lý thuyết nếu giả thiết phần còn lại của phức chất là oxit Ln₂O₃, chứng tỏ khi bị đốt nóng, ba phức chất này đã xảy ra các quá trình phân hủy, cháy và

thăng hoa. Sản phẩm cuối cùng là oxit (Gd_2O_3) chỉ phù hợp với phức chất $Gd(HSal)_3Phen$.

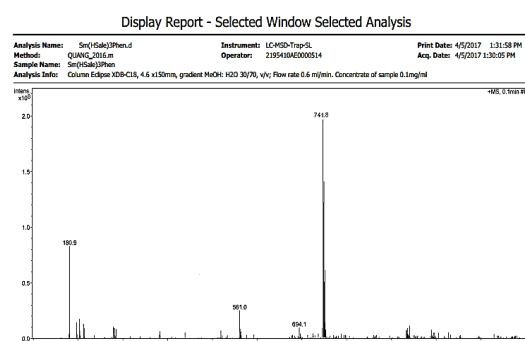
Từ kết quả ở bảng 3 có thể giả thiết sơ đồ phân hủy nhiệt của các phức chất như sau:

$Nd(HSal)_3Phen \xrightarrow{162-439^{\circ}C}$ Phân hủy, cháy và thăng hoa

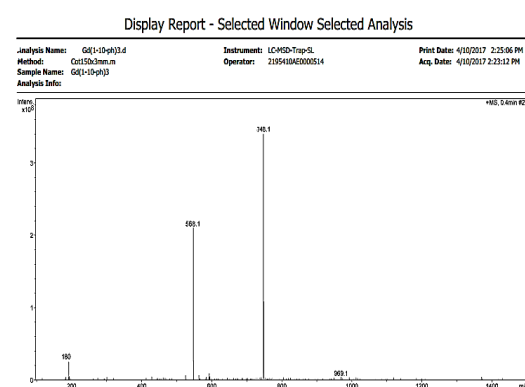
$Sm(HSal)_3Phen \xrightarrow{265-389^{\circ}C}$ cháy và thăng hoa

$Eu(HSal)_3Phen \xrightarrow{269-399^{\circ}C}$ cháy và thăng hoa

$Gd(HSal)_3Phen \xrightarrow{232-402^{\circ}C}$ Gd_2O_3
($HSal^-$: Salixylat; Phen: o-phenantrolin)



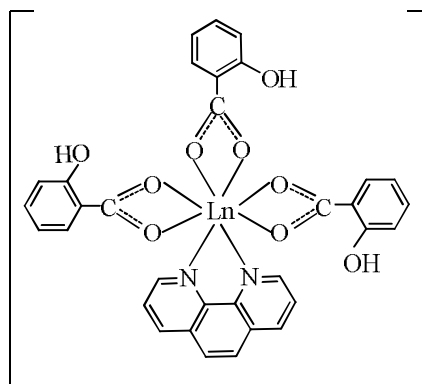
Hình 3. Phổ khối lượng của $Sm(HSal)_3Phen$



Hình 4. Phổ khối lượng của $Gd(HSal)_3Phen$

Trên phổ khối lượng các phức chất hỗn hợp phối tử salixylat và o-phenantrolin của Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III) đều xuất hiện pic có cường độ rất mạnh

đồng thời có m/z lớn nhất đạt giá trị lần lượt là 735; 741; 743 và 748, các giá trị này ứng đúng với khối lượng của các ion phân tử $[Ln(HSal)_3Phen + H^+]$ (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd). Điều đó chứng tỏ, trong điều kiện ghi phổ bốn phức chất này đều tồn tại ở trạng thái monome $Ln(HSal)_3Phen$ và các 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 các phân tử phức chất như sau:



(Ln: Nd, Sm, Eu, Gd)

4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được 4 phức chất hỗn hợp phối tử salixylat và o-phenantrolin của Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), có công thức phân tử: $Ln(HSal)_3Phen$ (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd; $HSal^-$: salixylat; 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 các phối tử và ion đất hiếm: qua hai nguyên tử oxi của COO^- trong salixylat và qua hai nguyên tử nitơ trong o-phenantrolin trong các phức chất hỗn hợp phối tử.
3. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt, kết quả cho thấy, bốn phức chất hỗn hợp phối

từ đều 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 đều tồn tại ở dạng monome $\text{Ln}(\text{HSal})_3\text{Phen}$ (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd; HSal^- : salixylat; Phen: o-phenantrolin); Đã đưa ra công thức cấu tạo giả thiết của 4 phức chất, trong đó ion đất hiếm đều có số phối trí 8 và các phức chất đều là phức chất hai cang.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. 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.
2. 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.
3. 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.

4. 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, $[\text{LnIII}(\text{H3L})\text{benzoate}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeOH}$ (LnIII = EuIII and TbIII; H3L : $\text{tris}[2-(((\text{imidazol-4-yl)methylidene)amino)ethyl]amine]$ ", *Polyhedron*, Vol. 91, pp. 28-34.

5. 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.