

**TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CỦA PHỨC CHẤT
HỖN HỢP PHỐI TỬ 2-HYDROXYNICOTINAT VÀ O-PHENANTROLIN
MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIỂM NẶNG**

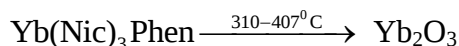
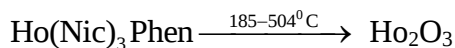
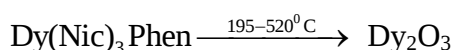
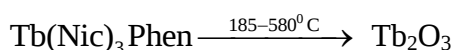
Đến tòa soạn 3 - 9 - 2017

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

SUMMARY

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MIXED LIGANDS
COMPLEXES OF 2-HYDROXYNICOTINAT AND O-PHENANTROLINE
WITH SOME HEAVY RARE EARTH ELEMENTS**

The synthesis of mixed ligands complexes of 2-hydroxynicotinate and o-phenantroline of some heavy rare earth elements was described. The characterization of these complexes has been performed by IR, elemental analysis, 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. The thermal separation of the complexes was supposed as follows:



(Nic⁻:2-hydroxynicotinate; Phen: o-phenantroline)

Keywords: complex, rare earth, 2-hydroxynicotinic acid, o-phenantroline

1. MỞ ĐẦU

Phức chất hỗn hợp phối tử của các nguyên tố đất hiếm đã và đang thu hút sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học. Với những ứng dụng

rộng rãi trong khoa học vật liệu, sinh học và y học, các phức chất này có vai trò quan trọng trong nghiên cứu cơ bản và ứng dụng thực tiễn [1, 2]. Với khả năng phát huỳnh quang, các

phức chất của đất hiếm với hỗn hợp phối tử có vòng thơm được ứng dụng trong 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 của phức chất hỗn hợp phối tử 2-hydroxynicotinat và o-phenantrolin của Tb(III), Dy(III), Ho(III) và Yb(III).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

- Hóa chất:

Các oxit đất hiếm: Tb₂O₃, Dy₂O₃, Ho₂O₃, Yb₂O₃ của Sigma Aldrich

Axit 2-hydroxynicotinic (HNic) và o-phenantrolin (Phen) của Merk

Các chất dùng để chuẩn độ: EDTA, arsenazo III của Merk

- Thiết bị:

Máy Phổ hấp thụ hồng ngoại SHIMADZU 1800 (Nhật), mẫu được đo trong vùng 400÷4000 cm⁻¹, tại Khoa Hóa học, trường ĐHKHTN-ĐH Quốc Gia Hà Nội.

Máy phân tích nhiệt Labsys-Evo-Setaram (Nhật), mẫu được đo trong môi trường không khí. Nhiệt độ được nâng từ nhiệt độ phòng đến 1000°C, tốc độ đốt nóng 10°C/phút, tại Viện Hàn Lâm KH và CN Việt Nam.

Máy Phổ khối lượng UPLC-Xevo-TQMS-Waters (Mỹ), mẫu được đo bằng phương pháp nguồn ion: ESI, nhiệt độ khí làm khô 325°C, áp suất khí phun: 30 psi, tại Viện Hóa học –

Viện Hàn Lâm KH và CN Việt Nam.

2.2. Tổng hợp các phức chất hỗn hợp phối tử 2-hydroxynicotinat và o-phenantrolin của Tb(III), Dy(III), Ho(III) và Yb(III)

Quy trình tổng hợp các phức chất hỗn hợp phối tử được mô phỏng theo tài liệu [5]. Cách tiến hành cụ thể như sau: Hòa tan hai phối tử axit 2-hydroxynicotinic (HNic) và 1,10 – phenantrolin (Phen) 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, Dy, Ho, Yb) vào dung dịch hỗn hợp phối tử trên. Tỉ lệ mol giữa LnCl₃ : 2-hydroxynicotinic : 1,10-phenantrolin là 1 : 3 : 1. Hỗn hợp được khuấy từ ở nhiệt độ 60°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 các 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.

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 HNic, Phen và Tb(Nic)₃Phen, hình 2 là giản đồ phân tích nhiệt của Tb(Nic)₃Phen, hình 3 là phổ khối lượng của Tb(Nic)₃Phen và Yb(Nic)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	Tb(Nic) ₃ Phen	21,11	21,14
2	Dy(Nic) ₃ Phen	21,48	21,51
3	Ho(Nic) ₃ Phen	21,73	21,66
4	Yb(Nic) ₃ Phen	22,55	22,45

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.

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 1636 -1637 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 trong phổ hấp thụ hồng ngoại của HNic (1743 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.

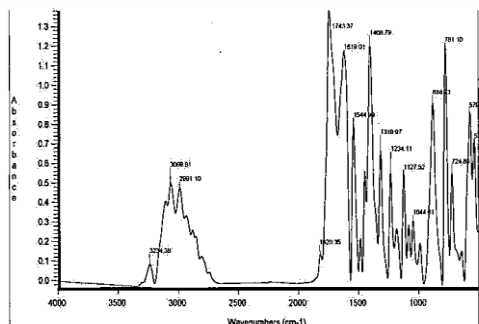
Bảng 2. Các số sóng hấp thụ đặc trưng trong phổ hấp thụ hồng ngoại của phối tử và phức chất (cm^{-1})

Stt	Hợp chất	$\nu(\text{COOH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C-C})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{OH})$
1	HNic	1743	-	1408	2991	1619	1544	3009
2	Phen			-	3061	1616	1587	3387
3	Tb(Nic) ₃ Phen	-	1637	1471	3072	1604	1552	3471
4	Dy(Nic) ₃ Phen	-	1637	1469	3072	1602	1554	3527
5	Ho(Nic) ₃ Phen	-	1637	1471	3064	1604	1552	3439
6	Yb(Nic) ₃ Phen	-	1636	1470	3062	1603	1553	3466

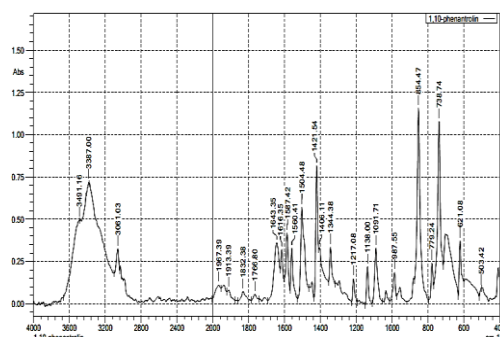
Đồng thời trong các phức chất đều xuất hiện dải ở vùng (1552 ÷ 1554) cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm $-\text{CN}$, các dải này dịch chuyển không đáng kể so với dao động của nhóm $-\text{CN}$ trong 2-hydroxynicotinic (1544 cm^{-1}), nhưng bị dịch chuyển đáng kể về vùng có số sóng thấp hơn so với 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 dị vòng. Như vậy trong phức chất hỗn hợp phối tử, ion đất hiếm phối trí với phối tử qua hai

nguyên tử oxi trong 2-hydroxynicotinat và qua hai nguyên tử N trong o-phenantrolin.

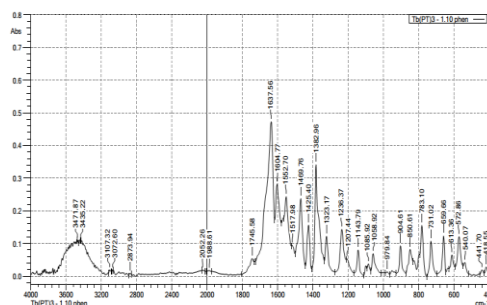


Hình 1a. Phổ hấp thụ hồng ngoại của Hnic

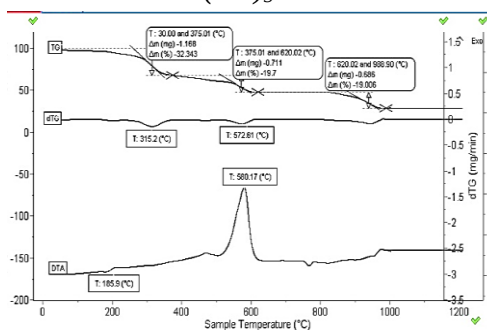


Hình 1b. Phổ hấp thụ hồng ngoại của Phen

Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất đều xuất hiện dải ở 3439-3527 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH trong 2-hydroxynicotinat, chứng tỏ trong phức chất vẫn tồn tại nhóm OH tự do của 2-hydroxynicotinat, nhóm này không tham gia phối trí với Ln(III).



Hình 1c. Phổ hấp thụ hồng ngoại của $\text{Tb}(\text{Nic})_3\text{Phen}$



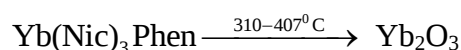
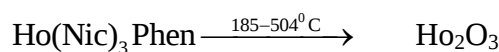
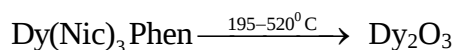
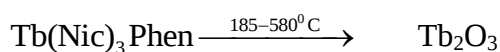
Hình 2. Giải đồ phân tích nhiệt của $\text{Tb}(\text{Nic})_3\text{Phen}$

Trên giản đồ phân tích nhiệt của bốn phức chất đều không xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt và hiệu ứng giảm khối lượng ở nhiệt độ nhỏ hơn 185 $^{\circ}\text{C}$, chứng tỏ các phức chất đều ở trạng thái khan, kết quả này hoàn toàn phù hợp với dữ liệu của phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất, rằng các phức chất không chứa nước.

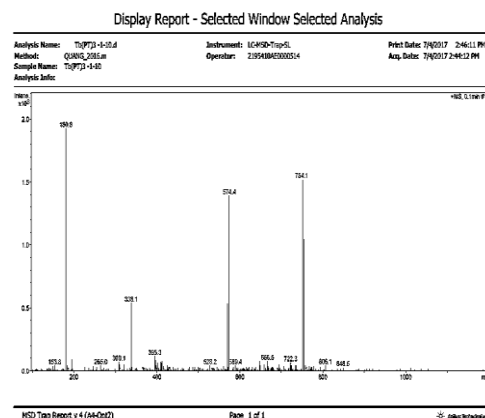
Bảng 3. Kết quả phân tích nhiệt của các phức chất

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	$\text{Tb}(\text{Nic})_3\text{Phen}$	185	Thu nhiệt	Phân hủy	Tb_2O_3	75,69	72,04
		580	Tỏa nhiệt	Cháy			
2	$\text{Dy}(\text{Nic})_3\text{Phen}$	195	Thu nhiệt	Phân hủy	Dy_2O_3	75,34	73,55
		520	Tỏa nhiệt	Cháy			
3	$\text{Ho}(\text{Nic})_3\text{Phen}$	185	Thu nhiệt	Phân hủy	Ho_2O_3	75,09	74,21
		504	Tỏa nhiệt	Cháy			
4	$\text{Yb}(\text{Nic})_3\text{Phen}$	310	Thu nhiệt	Phân hủy	Yb_2O_3	74,31	75,14
		407	Tỏa nhiệt	Cháy			

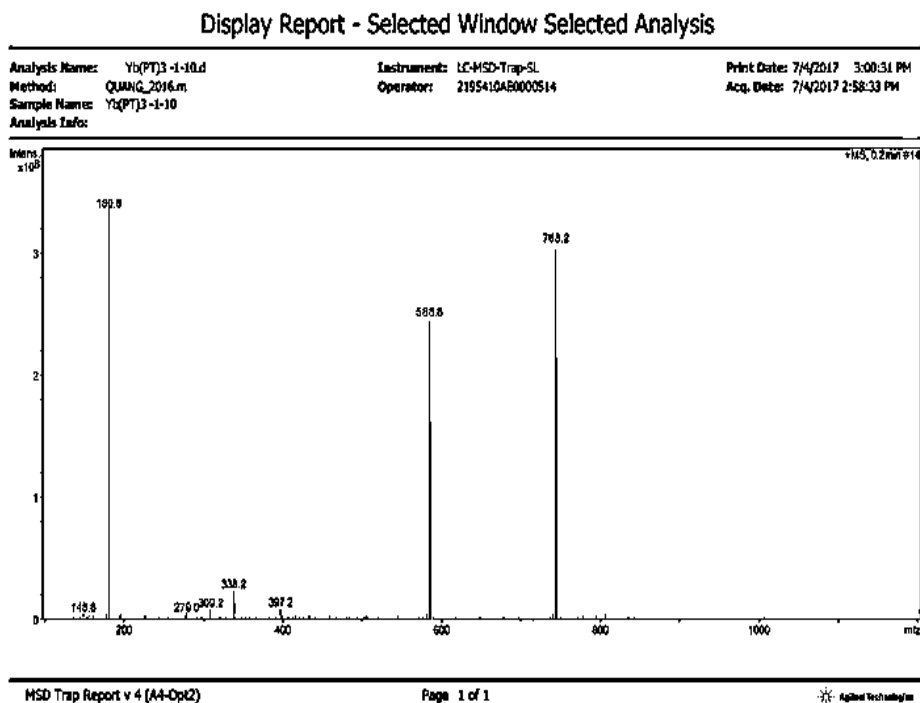
Trên đường DTA của giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất đều xuất hiện một hiệu ứng thu nhiệt ở khoảng $185\div 310^{\circ}\text{C}$ và một hiệu ứng tỏa nhiệt rất mạnh ở khoảng $407\div 580^{\circ}\text{C}$. Ứng với các hiệu ứng nhiệt này là các hiệu ứng giảm khối lượng trên đường TG. Chứng tỏ khi bị đốt nóng, các phức chất đã bị phân hủy và cháy cho sản phẩm cuối cùng là các oxit đất hiếm Ln_2O_3 . Kết quả tính toán lí thuyết tương đối phù hợp với số liệu thực nghiệm thu được. Từ kết quả ở bảng 3 có thể giả thiết sơ đồ phân hủy nhiệt của các phức chất như sau:



(Nic^- : 2-hydroxynicotinat; Phen: o-phenantrolin)



Hình 3. Phổ khối lượng của $\text{Tb}(\text{Nic})_3\text{Phen}$

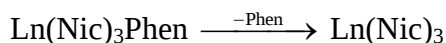


Hình 4. Phổ khối lượng của $\text{Yb}(\text{Nic})_3\text{Phen}$

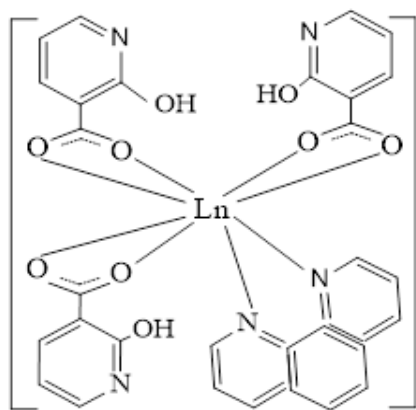
Trên phổ khối lượng các phức chất hỗn hợp phối tử 2-hydroxynicotinat và o-phenantrolin của Tb(III), Dy(III), Ho(III) và Yb(III) đều xuất

hiện pic có cường độ rất mạnh đồng thời có m/z lớn nhất đạt giá trị lần lượt là 754; 757; 760 và 768, các giá trị này ứng đúng với khối lượng của

các ion phân tử $[\text{Ln}(\text{Nic})_3\text{Phen} + \text{H}^+]^+$ (Ln: Tb, Dy, Ho, Yb). Điều đó chứng tỏ, trong điều kiện ghi phổ bốn phức chất này đều tồn tại ở trạng thái monome $\text{Ln}(\text{Nic})_3\text{Phen}$ và các phân tử này rất bền trong điều kiện ghi phổ. Ngoài ra trên phổ khối lượng của các phức chất còn xuất hiện các pic có m/z lần lượt là 574; 577; 580 và 588, các giá trị này ứng đúng với khối lượng của các ion $[\text{Ln}(\text{Nic})_3 + \text{H}^+]^+$ (Ln: Tb, Dy, Ho, Yb). Đây là phần còn lại sau khi tách phối tử Phen ra khỏi phân tử phức chất, ion mảnh này cũng rất bền trong điều kiện ghi phổ. Có thể giả thiết sơ đồ phân mảnh của các phức chất như sau:



Kết quả phổ khối lượng cho thấy, thành phần pha hơi của các phức chất rất giống nhau, đều gồm chủ yếu sự có mặt của 2 loại ion mảnh: $[\text{Ln}(\text{Nic})_3\text{Phen} + \text{H}^+]^+$ và $[\text{Ln}(\text{Nic})_3 + \text{H}^+]^+$. Kết quả phổ khối lượng kết hợp với các dữ liệu của phổ hấp thụ hồng ngoại cho thấy, các phức chất nghiên cứu đều có số phối trí 8. Trên cơ sở này công thức cấu tạo của các phân tử phức chất được giả thiết như sau:



(Ln: Tb, Dy, Ho, Yb)

4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được 04 phức chất hỗn hợp phối tử 2-hydroxynicotinat và o-phenantroline của Tb(III), Dy(III), Ho(III) và Yb(III), các phức chất có cùng công thức phân tử: $\text{Ln}(\text{Nic})_3\text{Phen}$ (Ln: Tb, Dy, Ho, Yb; Nic: 2-hydroxynicotinat; Phen: o-phenantroline).

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^- của 3 phối tử 2-hydroxynicotinat và qua hai nguyên tử nitơ của 1 phối tử o-phenantroline.

3. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt, kết quả cho thấy, bốn phức chất hỗn hợp phối tử đều ở trạng thái khan; các phức chất kém 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, pha hơi của các phức chất đều tồn tại các ion mảnh ở dạng monome: $\text{Ln}(\text{Nic})_3\text{Phen}$ và $\text{Ln}(\text{Nic})_3$. Đã đưa ra công thức cấu tạo giả thiết của các 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 imetylformamide", *Polyhedron*, Vol. 88, pp. 138-148.