

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT CÁC PHỨC CHẤT DỊ NHÂN Ln(III)-Na(I) VỚI PHỐI TỬ 1,1,1-TRIFLUORO-3-(2-THENOY)ACETONE

Đến tòa soạn 25-10-2022

Trần Hồng Ngà, Lê Thị Hồng Hải, Đinh Thị Hiền*

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội,

Nguyễn Minh Hải

Khoa Hóa học, Trường Đại học KHTN - ĐHQGHN

Email :dth0104@gmail.com

SUMMARY

SYNTHESES AND STRUCTURE, PROPERTY STUDY ON Ln(III) - Na(I) COMPLEXES OF 1,1,1-TRIFLUORO-3-(2-THENOY)ACETONE LIGAND

The heterometallic Na(I)-Y(III)/La(III)/Lu(III) β -diketonate complexes were synthesized and structurally characterized by MS, IR and NMR spectroscopies. The results confirmed that the central rare earth ion is bonded to four 1,1,1-trifluoro-3-(2-thenoy)acetone (TTA) ligands through oxygen atoms of β -diketone fragments. The anionic complex ion is then charge balanced by sodium cation to form polymeric array in solid state.

Keywords: Lanthanide complexes; β -Diketonate; Dinuclear complexes.

1. MỞ ĐẦU

Cùng với sự phát triển của ngành hoá học, hoá học phức chất của các nguyên tố đất hiếm đã có những đóng góp to lớn và quan trọng cho nhiều ngành khoa học. Phức chất của nguyên tố đất hiếm được ứng dụng trong thực tiễn, nhất là trong lĩnh vực khoa học công nghệ. β -diketonate đất hiếm là phức chất của β -diketone với các ion đất hiếm. Trên thế giới các phức chất đã được nghiên cứu từ khá sớm do khả năng ứng dụng do khả năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực. β -diketone là một trong các phối tử vòng càng của hóa học phối trí thu hút được nhiều sự quan tâm do trong những năm gần đây một vài dẫn xuất kim loại của chúng được ứng dụng rộng rãi trong y sinh chuẩn đoán bệnh ung thư ở giai đoạn đầu.

Trong các β -diketonate đất hiếm, dao động của liên kết C-H có thể là nguyên nhân làm mất năng lượng, do đó hiệu suất quang phát xạ của ion đất hiếm giảm và thời gian ở trạng thái kích

thích ngắn. Việc thay thế nhóm C-H trong phối tử β -diketone bằng nhóm C-F có năng lượng dao động thấp là cách hữu hiệu để khắc phục vấn đề này [1, 2, 5, 6]. Mặt khác, phối tử phụ trợ cũng đóng vai trò quan trọng trong phức chất đất hiếm do chúng ngăn chặn nước phối trí với ion đất hiếm, vì vậy làm tăng khả năng phát quang của phức chất [3]. Ngoài ra, chúng còn đem lại tính chất đặc biệt của phức chất khi tham gia phối trí với ion đất hiếm do đó ngày càng được sử dụng rộng rãi. Đặc biệt là các phối tử phụ trợ trung hòa chứa O và N có khả năng phối trí bền với các ion đất hiếm, có khả năng đẩy nước ra khỏi cầu phối trí của đất hiếm. Phức chất đa nhân của nguyên tố đất hiếm được chỉ ra cải thiện đặc tính quang, từ so với phức chất một nhân. Đây chính là lí do hiện nay nhiều công trình về phức chất đa nhân được công bố bởi nhiều nhà khoa học. Trong công trình này, chúng tôi tiến hành: “**Tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc, tính chất các phức chất dị nhân**

Ln(III)-Na(I) với phối tử 1,1,1-trifluoro-3-(2-thenoyl)acetone”.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp các phức chất

Tiến hành khảo sát qui trình tổng hợp phức chất đa nhân β -diketonate đất hiếm theo các công trình đã được công bố trong và ngoài nước. Tuy nhiên, kết quả tổng hợp đều không thu được sản phẩm phức chất đa nhân như mong muốn. Vì vậy, các điều kiện tỉ lệ mol giữa phối tử và ion đất hiếm, dung môi, thể tích dung môi, thời gian tổng hợp đã được thay đổi để thu được các phức chất dị nhân của Y(III)/La(III)/Lu(III) với phối tử 1,1,1-trifluoro-3-(2-thenoyl)acetone (TTA). Quy trình cụ thể tổng hợp các phức chất được trình bày trong các phần nội dung dưới đây:

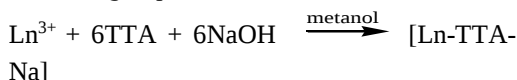
Quy trình tổng hợp

Bước 1: Hòa tan 1mmol $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vào 30 ml metanol (cốc 1).

Bước 2: Hòa tan hỗn hợp 6 mmol TTA và 6 mmol NaOH vào 20 ml metanol (cốc 2).

Bước 3: Đổ từ từ cốc 1 vào cốc 2, vừa đổ vừa khuấy đều trên máy khuấy từ. Tiếp tục khuấy dung dịch trong khoảng 4 giờ đến tổng thể tích còn khoảng 20 ml. Dung dịch thu được để bay hơi chậm tại nhiệt độ phòng. Tinh thể màu trắng của phức chất $[\text{Ln-TTA-Na}]$ thu được sau 4-5 ngày.

Sơ đồ tổng hợp:



2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Phổ khối lượng được ghi trên máy LC-MSD-Trap-SL, phương pháp bắn phá ESI-mod. Phức chất được hòa tan trong dung môi acetonitrile tại Khoa Hóa, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội. Phổ hồng ngoại được ghi trên máy FTIR 8700, trong vùng 400-4000 cm^{-1} , theo phương pháp ép viên KBr tại Khoa Hóa, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội.

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$ AVANCE Bruker-500MHz được đo tại Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên – Đại học Quốc Gia Hà Nội.

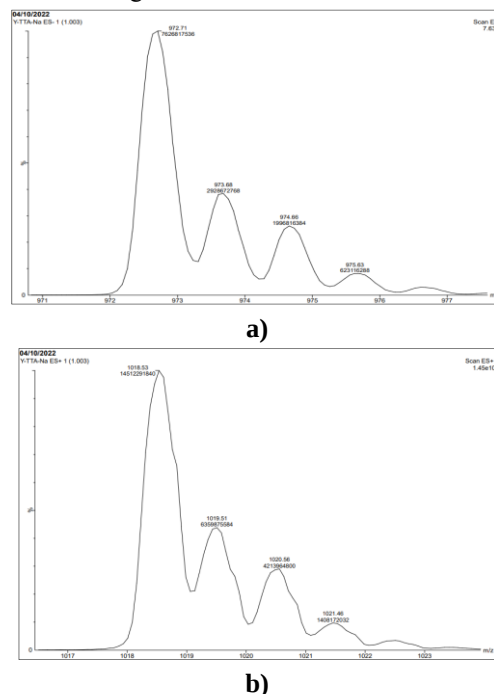
Dữ liệu nhiễu xạ tia X đơn tinh thể của phức chất được đo trên máy nhiễu xạ tia X (STOE IPDS 2T) ở nhiệt độ 200K tại Khoa Hóa-

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. Phổ khối lượng ESI-MS

Để có bước đầu khẳng định về thông tin về thành phần cũng như cấu trúc của các phức chất thu được, chúng tôi tiến hành ghi phổ khối lượng của các phức chất theo phương pháp ESI-MS với dung môi axetonitrile.



Hình 1. Phổ MS của phức chất $[\text{Y-TTA-Na}]$: a) $-\text{MS}^1$ và b) $+\text{MS}^1$

Bảng 1. Bảng quy kết các mảnh ion ứng với pic phân tử trong phổ $\pm \text{MS}^1$ của các phức chất

STT	Tên chất	Phổ MS	m/z	Quy gán mảnh
1	Y-TTA-Na (M1)	$-\text{MS}^1$	972	$[\text{Y-(TTA)}_4]^-$
		$+\text{MS}^1$	1018	$[\text{Y-(TTA)}_4 + 2\text{Na}]^+$
2	La-TTA-Na (M2)	$-\text{MS}^1$	999	$[\text{Y-(TTA)}_4]^-$
		$+\text{MS}^1$	1045	$[\text{Y-(TTA)}_4 + 2\text{Na}]^+$
3	Lu-TTA-Na (M3)	$-\text{MS}^1$	1058	$[\text{Lu-(TTA)}_4]^-$
		$+\text{MS}^1$	1104	$[\text{Lu-(TTA)}_4 + 2\text{Na}]^+$

Kết quả khảo sát tỷ lệ các pic đồng vị của phân tử các phức chất thực tế trên phổ $-MS^1$ và $+MS^1$ và lý thuyết mô phỏng bằng phần mềm Mass-spec. Từ các kết quả khảo sát cụm pic đồng vị trong phân tử các phức chất, chúng tôi so sánh tỷ lệ cường độ các pic đồng vị phân tử của các phức chất. Pic phân tử lớn nhất được coi là 100%, từ đó rút ra tỷ lệ các pic còn lại. Tỷ lệ cường độ các pic đồng vị của phân tử các phức chất trên phổ $+MS^1$ và $-MS^1$ của các phức chất giữa lý thuyết và thực nghiệm hoàn toàn trùng khớp. Đây là cơ sở để khẳng định thêm về công thức giả định của phức chất.

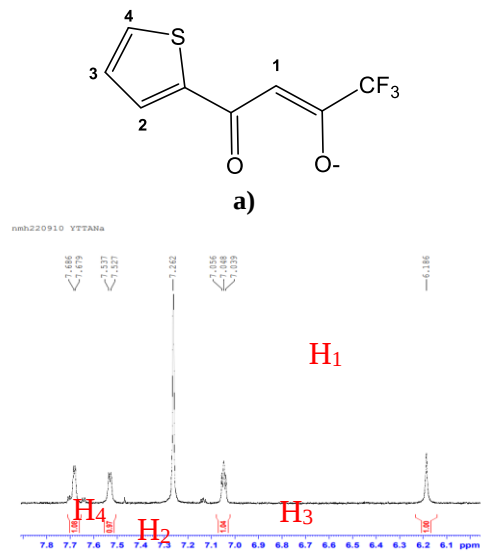
Để xác định các nhóm chức có mặt trong phức chất, thêm thông tin để khẳng định sự tạo phức của ion trung tâm với phối tử, chúng tôi đã tiến hành đo phổ IR đối với các phức chất đã tổng hợp được. Phổ IR của phức chất đại diện M1 được trình bày trong Hình 2. Qui kết các dải hấp thụ đặc trưng trên phổ của các phức chất được

tự do và trong các phức chất, chúng tổ phối tử TTA đã tham gia phối trí với nguyên tố đất hiếm Ln(III). Ngoài ra, dao động hóa trị của liên kết Ln–O trong các phức chất tổng hợp được có cường độ nhỏ, chúng thể hiện ở vân tại $577\div584\text{ cm}^{-1}$, giả thiết được đưa ra các ion Ln^{3+} đã phối trí với các phối tử thông qua nguyên tử O. Như vậy, thông qua phương pháp phổ hồng ngoại, giả thiết ban đầu về sự tạo phức của ion trung tâm đất hiếm và phối tử được đưa ra.

3.3. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$

Để thêm thông tin về thành phần cấu tạo của các phức chất tổng hợp được, tiến hành nghiên cứu bằng phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$ đối với các phức chất. Do các phức chất của Y(III), La(III) và Lu(III) đều là các phức nghịch từ thuận lợi cho quá trình nghiên cứu các phức chất. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của phức chất được đo trong dung môi CDCl_3 . Kết quả phức chất chỉ ra trong Hình 3, qui kết các tín hiệu trong phổ cộng

hưởng từ $^1\text{H-NMR}$ của phức chất đại diện M1 được chỉ ra trong Bảng 3.



Hình 3. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của các phức chất M1

a) Kí hiệu các nguyên tử H đặc trưng trong phức chất

b) Phổ $^1\text{H-NMR}$ của phức chất M1

Bảng 3: Bảng quy kết tín hiệu phổ $^1\text{H-NMR}$ của các phức chất $[\text{Ln-TTA-Na}]$

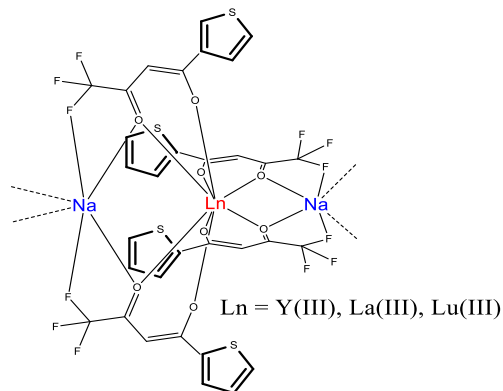
Phức chất	Qui gán vân phổ			
	$\sigma(\text{ppm})$	Độ bội	Tỉ lệ tích phân	Qui gán
M1	7,68	Vân đôi	1,0	4 H4
	7,53	Vân đôi	1,0	4H2
	7,04	Vân ba	1,0	4H3
	6,14	Vân đơn	1,0	4H1
M2	7,61	Vân đôi	1,0	4 H4
	7,48	Vân đôi	1,0	4H2
	7,00	Vân ba	1,0	4H3
	6,14	Vân đơn	1,0	4H1
M3	7,67	Vân đôi	3,0	4 H4
	7,52	Vân đôi	3,0	4H2
	7,04	Vân ba	3,0	4H3
	6,17	Vân đơn	3,0	4H1

Việc quy gán các tín hiệu trong phổ của các phức chất dựa vào các tín hiệu proton của phối tử tự do TTA. Trên phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$ của các phức chất đều xuất hiện các tín hiệu proton tương ứng với bộ khung H trong phân tử của phức chất. Ba tín hiệu trong ở vùng $7,00\div7,68\text{ ppm}$ đặc trưng cho các proton thơm

trong vòng thiophenyl. Trong đó, tín hiệu vân đôi có độ dịch chuyển lớp nhất được qui gán cho H4 gần nguyên tử S, tín hiệu vân đôi còn lại được qui gán cho H2 và tín hiệu vân ba tại 7,00 ppm được qui gán cho H3. Việc quy gán chủ yếu dựa trên sự phân tách của các tín hiệu và tỉ lệ tích phân thu được. Trên phổ cộng hưởng từ hạt

nhân ^1H -NMR của các phức chất xuất hiện tín hiệu vân đơn tại 6,14÷6,17ppm với tỉ lệ tích phân 4 ứng đúng với 4H của nhóm C–H trong 4 phối tử TTA. Điều đó chứng tỏ các phối tử TTA đã tham gia phối trí với ion Ln^{3+} theo đúng tỉ lệ $1\text{Ln}^{3+}: 4\text{TTA}^-$. Ngoài tỉ lệ tích phân trùng khớp với công thức phân tử giả định của phức chất thì trên phổ ^1H -NMR của các phức chất chỉ thu được bộ tín hiệu thay cho hai bộ tín hiệu proton ứng với dạng enol và xeton của phối tử trong dung dịch. Đây là cơ sở quan trọng chứng tỏ sự tạo thành phức chất của ion kim loại trung tâm với phối tử họ β -diketone là TTA. Bên cạnh đó, so với các công trình công bố về phức chất dị nhân Ln(III)-Na(I) [3,4] tồn tại dạng monome, các phức chất tổng hợp được lại tồn tại dạng polyme và không có dung môi phối trí. Các kết quả này phù hợp với thông tin thu được trên phổ IR.

Từ các kết quả thu được bằng phương pháp phổ MS, IR và NMR, chúng tôi đưa ra cấu trúc của phức chất:



4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu các sản phẩm thu được bằng phương pháp phổ khối lượng các phức chất dị nhân $\text{Ln(III)} - \text{Na(I)}$, kết quả cho thấy trên phổ $+\text{MS}^1$ đều xuất hiện các mảnh ion phân tử ứng với mảnh $[\text{Ln}(\text{TTA})_4 + 2\text{Na}]^+$ và trên phổ $-\text{MS}^1$ mảnh ion phân tử ứng với mảnh $[\text{Ln}(\text{TTA})_4]^-$. Khảo sát tỉ lệ cụm pic đồng vị của mảnh ion phân tử theo lý thuyết và thực nghiệm đều trùng khớp.

Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ hồng ngoại IR, phổ cộng hưởng từ hạt nhân

^1H -NMR. Kết quả chỉ ra các tín hiệu proton với độ dịch chuyển hóa học và tỉ lệ tích phân trùng khớp với công thức giả định của phức chất $[\text{Ln}(\text{TTA})_4]\text{Na}$. Điểm khác biệt với các phức chất dị nhân Ln(III)-Na(I) đã công bố là các phức chất trên tồn tại dạng polyme.

Lời cảm ơn: Công trình được hoàn thành trong khuôn khổ đề tài Nafosted. Mã số: 104.03-2020.12

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Dulal Musib, Mrityunjoy Pal, Md Kausar Raza, Mithun Roy, Photo-physical, theoretical and photo-cytotoxic evaluation of a new class of curcumin based Lanthanum(III) complexes for PDT application”, Dalton Trans, 2020, 10786.
2. Franz A. Mautner, Florian Bierbaumer, Marcell Gyurkac, Roland C. Fischer, Ana Torvisco, Salah S. Massoud, Ramon Vicente, Synthesis and characterization of Lanthanum(III) complexes containing 4,4,4-trifluoro-1-(naphthalen-2yl)butane-1,3-dionate”. Polyhedron, 2020, 114384.
3. Phan Thị Thu Hà, Lưu Thị Ngọc Mỹ, Bùi Thị Lan Thương, Đinh Thị Hiền. Tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc, tính chất các phức chất dị nhân của $\text{Tb(III)} - \text{Na(I)}$ với phối tử β -diketone, Tạp chí phân tích lí, hóa và sinh học, 2022, 27(2), 63.
4. Thi-Hien Dinh, Hung-Huy Nguyen, Minh-Hai Nguyen, A structural and spectroscopic study on heterometallic sodium(I)–europium(III) β -diketonate complexes, Inorganic Chemistry Communications, 2021, 130, 108674.
5. Xingrui Gao, Hongfeng Li, Pengfei Yan, “A series of triple-stranded lanthanide(III) helicates: Syntheses, structures and single molecular magnets”, Polyheron, 2017, 126, 1-7.
6. Ying-Bing Lua, Shui-Hu Wanga, Shui-Dong Zhua, Ya-Qi Zhuoa, Xiang-Li Lina, Gen-Mei Yanga, Yong-Rong Xiea, The syntheses, structures, magnetic and luminescent properties of five new lanthanide(III) complexes based on tetrazole 1-acetic ligand, Inorganic Chemistry Communications, 2020, 111, 107667.