

TỔNG HỢP, TÍNH CHẤT PHỨC CHẤT CỦA Nd(III), Sm(III), Eu(III) Gd(III) VỚI HỖN HỢP PHỐI TỬ BENZOIC VÀ 2,2'-DIPYRIDINE N-OXIDE

Đến tòa soạn 26-07-2022

Nguyễn Thị Hiền Lan*, Ngô Thị Mai Việt, Mai Hà Quỳnh Anh

Khoa Hóa học, trường ĐH Sư Phạm - ĐH Thái Nguyên

Email: lanntth.chem@tnue.edu.vn

SUMMARY

SYNTHESIS, COMPLEXES PROPERTIES OF Nd(III), Sm(III), Eu(III) Gd(III) WITH MIXED LIGANDS OF BENZOIC AND 2,2'-DIPYRIDINE-N-OXIDE

Four complexes of Ln (III) (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd) with mixed ligands (benzoic and 2,2'-dipyridine-N-oxide) have been synthesised. They have general formula is $Ln(Benz)_2(DipyO)(H_2O)_2$ (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd; Benz: Benzoate, DipyO: 2,2'-dipyridine-N-oxide). The characterization of these complexes have been studied by IR, thermal analysis and mass-spectroscopy methods. IR spectra suggest that complexes have been synthesized successfully. The coordination modes of the ligands to Ln(III) centres have been investigated by IR spectra. Mass-spectroscopy showed that the complexes are monomers and they are stable. The thermal analysis indicates that they are all quite stable to heat.

Keywords: Rare earth, benzoic acid, 2,2'-dipyridine-N-oxide, complexes.

1. MỞ ĐẦU

Phát hiện và nghiên cứu khả năng phát huỳnh quang của các phức chất là một trong những hướng phát triển mạnh mẽ của hóa học phức chất. Sự phát quang của phức chất được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau, như: Vật liệu phát quang cho thiết bị OLED, các đầu dò huỳnh quang trong chuẩn đoán hình ảnh trong y sinh [2,5,7]. Để có khả năng phát quang, các phức chất phải được tạo thành từ các phối tử có vòng thơm. Các phối tử này có hiệu ứng liên hợp, thuận lợi cho sự truyền năng lượng từ phối tử tới kim loại. Cùng với các nghiên cứu này, nhóm tác giả [4] đã tổng hợp, nghiên cứu tính chất, đặc biệt là khả năng phát quang của các phức chất hỗn hợp phối tử axetylsalixylat và o-phenantrolin với một số nguyên tố đất hiếm nặng. Việc tổng hợp phức chất và nghiên cứu tính chất các phức chất tạo bởi hỗn hợp phối tử

salixylat và 2,2'-dipyridine N,N'-dioxit với Nd(III), Sm(III), Eu(III) cũng đã được các tác giả [3] thực hiện. Với vòng thơm trong phân tử phối tử, công trình này trình bày kết quả tổng hợp và nghiên cứu tính chất phức chất tạo bởi hỗn hợp phối tử có vòng thơm là benzoic và 2,2'-dipyridine-N-oxide với một số nguyên tố đất hiếm nhẹ.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp phức chất

Quy trình tổng hợp các phức chất hỗn hợp phối tử được mô phỏng theo tài liệu [6]. Cách tiến hành cụ thể như sau: Hòa tan từng phối tử axit benzoic (HBenz) và 2,2'-dipyridine-N-oxide (DipyO) trong C_2H_5OH , trộn hai dung dịch này với nhau thu được dung dịch hỗn hợp phối tử. Cho từ từ dung dịch $LnCl_3$ (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd) vào dung dịch hỗn hợp phối tử trên. Tỷ lệ mol giữa $LnCl_3$: HBenz : DipyO là 1 : 3 : 1. Hỗn hợp

được khuấy trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng, khoảng 3,0 – 3,5 giờ, tinh thể phức chất từ từ tách ra. Lọc, rửa phức chất bằng nước cất trên phễu lọc thủy tinh xốp. Làm khô 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.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Hàm lượng ion đất hiếm được xác định bằng phương pháp chuẩn độ complexon với chất chỉ thị arsenazo III. Phương pháp phổ hồng ngoại được dùng để xác định sự hình thành phức chất, được ghi trên máy FTIR Affinity – IS, hãng SHIMADZU (Nhật) trong vùng có số sóng từ $(400 \div 4000) \text{ cm}^{-1}$, thực hiện tại khoa Hóa học, trường ĐH Khoa học Tự nhiên – ĐH Quốc gia Hà Nội.

Phương pháp phân tích nhiệt được dùng để xác định khả năng phân hủy nhiệt của phức chất, được thực hiện trên máy SETARAM (Pháp) trong môi trường không khí. Nhiệt độ được nâng từ nhiệt độ phòng đến 900°C với tốc độ nung $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$, thực hiện tại Khoa Hóa học –

Trường ĐH Khoa học Tự nhiên – ĐH Quốc gia Hà Nội..

Phổ khối lượng được dùng để xác định công thức ion phân tử của các phức chất, được ghi trên máy LC/MS – Xevo TQMS, hãng Water (Mỹ), nguồn ion: ESI, nhiệt độ khí làm khô 325°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

Bảng 1, 2 và 3 là kết quả phân tích hàm lượng ion đất hiếm, phổ hồng ngoại và phân tích nhiệt tương ứng của các phức chất. Hình 1 là phổ hồng ngoại của phối tử và 4 phức chất, hình 2 là giản đồ phân tích nhiệt của $\text{Nd}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$ và $\text{Gd}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$, hình 3 là phổ khối lượng của $\text{Nd}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$ và $\text{Gd}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$, hình 4 là công thức cấu tạo giả thiết của các phức chất. Công thức giả thiết của các phức chất được dựa trên cơ sở kết hợp kết quả phân tích phổ hồng ngoại, phân tích nhiệt và phổ khối lượng của chúng.

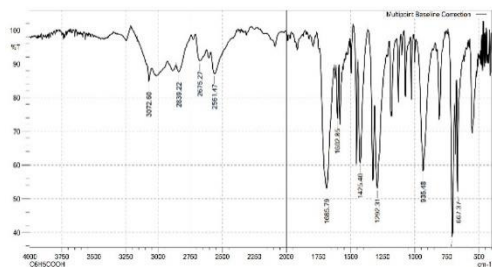
Bảng 1. Hàm lượng ion đất hiếm trong các phức chất

STT	Công thức giả thiết của các phức chất	Hàm lượng ion đất hiếm (%)	
		Lý thuyết	Thực nghiệm
1	$\text{Nd}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$	24,24	24,18
2	$\text{Sm}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$	25,00	25,06
3	$\text{Eu}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$	25,24	25,16
4	$\text{Gd}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$	25,86	25,79

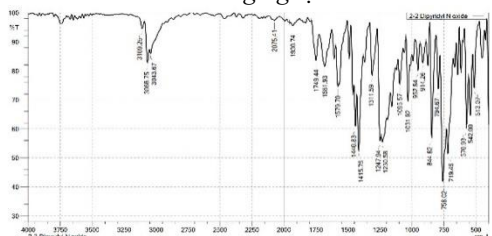
Bảng 2. Các số sóng hấp thụ đặc trưng trong phổ hồng ngoại của phối tử và phức chất (cm^{-1})

TT	Hợp chất	$\nu(\text{COOH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{Ln-O})$	$\nu(\text{OH})$
1	HBenz	1685		1425		-		3072
2	DipyO	-	-	-	1247	1579		-
3	$\text{Nd}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$	-	1624	1423	1234	1527	721	3477
4	$\text{Sm}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$	-	1624	1423	1232	1527	720	3375
5	$\text{Eu}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$	-	1635	1423	1230	1533	727	3387
6	$\text{Gd}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$		1639	1406	1222	1529	727	3493

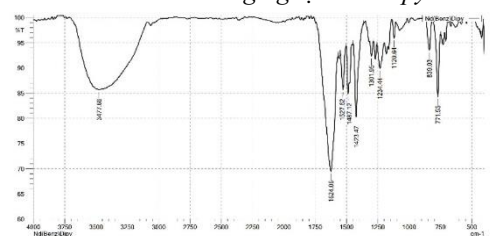
Kết quả bảng 1 cho thấy, hàm lượng ion đất hiếm trong các phức chất theo tính toán lí thuyết tương đối phù hợp với kết quả thực nghiệm.



Hình 1a. Phổ hồng ngoại của HBenz

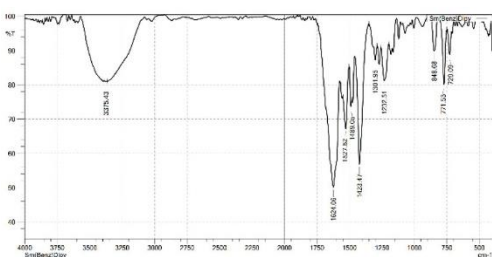


Hình 1b. Phổ hồng ngoại của DipyO

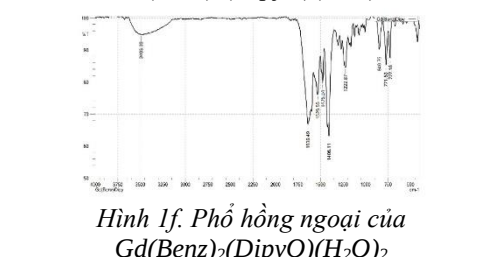


Hình 1c. Phổ hồng ngoại của $Nd(Benz)_2(DipyO)(H_2O)_2$

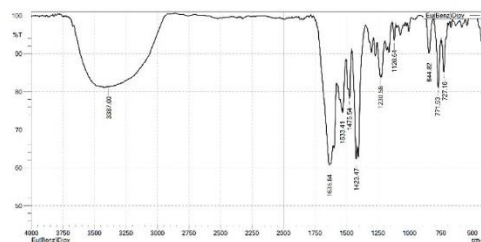
Phổ hồng ngoại của HBenz xuất hiện dải hấp thụ ở 1685 cm^{-1} có cường độ rất mạnh được quy gán cho dao động hóa trị bất đối xứng của liên kết C=O trong nhóm $-COOH$.



Hình 1d. Phổ hồng ngoại của $Sm(Benz)_2(DipyO)(H_2O)_2$



Hình 1f. Phổ hồng ngoại của $Gd(Benz)_2(DipyO)(H_2O)_2$



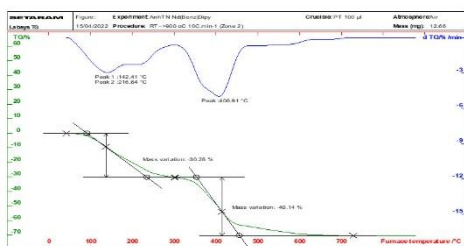
Hình 1e. Phổ hồng ngoại của $Eu(Benz)_2(DipyO)(H_2O)_2$

Phổ hồng ngoại của các phức chất có dạng rất giống nhau, chứng tỏ cách phối trí trong các phức chất là tương tự nhau.

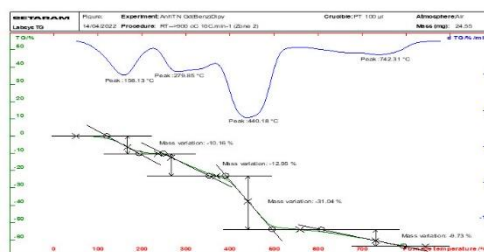
Trong phổ hồng ngoại của các phức chất, xuất hiện các dải sóng có cường độ rất mạnh trong vùng

$(1624-1639)\text{ cm}^{-1}$, được quy gán cho dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm $-COO^-$, dải này đã bị dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn so với vị trí tương ứng của nó trong axit tự do, chứng tỏ trong các phức chất đã hình thành liên kết kim loại - phối tử làm cho liên kết CO trong phức chất bị yếu đi. Các dải ở $(1406 - 1423)\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị đối xứng của nhóm $-COO^-$. Dải ở 1247 cm^{-1} và 1579 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm NO và CN tương ứng trong phối tử DipyO đã dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn $(1222 - 1224)\text{ cm}^{-1}$ và $(1527 - 1533)\text{ cm}^{-1}$ trong các phức chất. Điều này chứng tỏ trong các phức chất DipyO đã phối trí 2 càng với Ln^{3+} qua nguyên tử O của nhóm NO và qua nguyên tử N của CN làm cho liên kết N-O và C-N trong phức chất bị yếu đi [1]. Như vậy, trong phức chất hỗn hợp phối tử, ion đất hiếm đã đồng thời phối trí với O của $-COO^-$ trong $Benz^-$ và với O, N của NO và CN trong DipyO tạo thành phức chất vòng hai càng bền vững.

Ngoài ra trong phổ hồng ngoại của các phức chất còn xuất hiện dải trong vùng $(721-727)\text{ cm}^{-1}$ được quy gán cho liên kết $Ln^{3+} - O$ trong các phức chất, xuất hiện dải ở vùng $(3375-3493)\text{ cm}^{-1}$, chứng tỏ 4 phức chất đã tổng hợp đều chứa nước.



Hình 2a. Giản đồ phân tích nhiệt của:
 $\text{Nd}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$



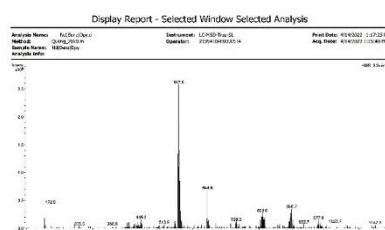
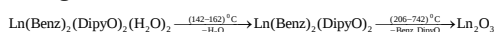
Hình 2b. Giản đồ phân tích nhiệt của:
 $\text{Gd}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$

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

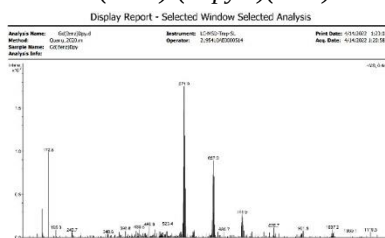
TT	Phức chất	Nhiệt độ xuất hiện hiệu ứng mất khối lượng ($^{\circ}\text{C}$)	Quá trình xảy ra	Phần còn lại	Khối lượng mất (%)	
					Lý thuyết	Thực nghiệm
1	$\text{Nd}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$	142	Tách nước phối trí Phân hủy	Nd_2O_3	71,71	70,42
		206				
		406				
2	$\text{Sm}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$	161	Tách nước phối trí Phân hủy	Sm_2O_3	71,00	66,56
		233				
		411				
3	$\text{Eu}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$	162	Tách nước phối trí Phân hủy	Eu_2O_3	70,76	65,52
		331				
		425				
4	$\text{Gd}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$	158	Tách nước phối trí Phân hủy	Gd_2O_3	70,18	65,88
		279				
		440				
		742				

Trên giản đồ phân tích nhiệt của 4 phức chất đều xuất hiện hiệu ứng mất khối lượng ở khoảng (142-162) $^{\circ}\text{C}$, điều này được giả thiết cho quá trình tách 2 phân tử nước phối trí và phân hủy một phần phức chất. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả của phổ hồng ngoại của các phức chất. Trên đường TGA của giản đồ nhiệt các phức chất, ở các khoảng (206-742) $^{\circ}\text{C}$, xuất hiện hai hoặc ba hiệu ứng mất khối lượng ứng với quá trình tiếp tục phân hủy của các phức chất để tạo ra sản phẩm cuối cùng là các oxit đất hiếm Ln_2O_3

Kết quả tính toán lý thuyết tương đối phù hợp với số liệu thực nghiệm thu được. Trên cơ sở đó sơ đồ phân hủy nhiệt của các phức chất có thể được giả thiết như sau:



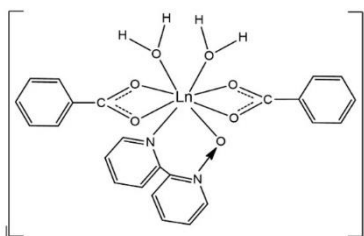
Hình 3a. Phổ khối lượng của:
 $\text{Nd}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$



Hình 3b. Phổ khối lượng của:
 $\text{Gd}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$

Trên phổ khối lượng của 4 phức chất đều xuất hiện pic có cường độ mạnh nhất, có m/z lần lượt là 559; 565; 567 và 572 tương ứng với các phức chất của Nd(III); Sm(III); Eu(III) và Gd(III). Các giá trị này ứng đúng với khối lượng tương ứng của các ion phân tử: $[\text{Nd}(\text{Benz})_2(\text{DipyO}) + \text{H}^+]^+$, $[\text{Sm}(\text{Benz})_2(\text{DipyO}) + \text{H}^+]^+$, $[\text{Eu}(\text{Benz})_2(\text{DipyO}) + \text{H}^+]^+$, $[\text{Gd}(\text{Benz})_2(\text{DipyO}) + \text{H}^+]^+$. Điều này chứng tỏ, trong điều kiện ghi phổ, sau khi tách hai phân tử nước phối trí, các ion phân tử phức chất đều có thành phần như nhau: $[\text{Ln}(\text{Benz})_2(\text{DipyO}) + \text{H}^+]^+$ (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd).

Ngoài ra trên phổ khối lượng của 4 phức chất còn xuất hiện pic có m/z = 173, pic này được quy gán cho sự có mặt của ion phối tử $[\text{DipyO} + \text{H}^+]^+$.



Hình 4. Công thức cấu tạo giả thiết của $\text{Ln}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$

Như vậy, từ kết quả phổ khối lượng của các phức chất (đều xuất hiện các pic có giá trị m/z ứng đúng với khối lượng mol của các ion phân tử: $[\text{Ln}(\text{Benz})_2(\text{DipyO}) + \text{H}^+]^+$ (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd)), kết hợp với các dữ kiện của phổ hấp thụ hồng ngoại (đều xuất hiện các dao động chỉ ra sự phối trí của ion kim loại Ln^{3+} với O của $-\text{COO}^-$ trong Benz $^-$ và với O, N của NO và CN trong DipyO; các dao động đặc trưng cho sự có mặt của OH trong H_2O) và kết quả phân tích nhiệt (đều xuất hiện hiệu ứng tách nước ở nhiệt độ của mất nước phối trí), công thức cấu tạo của phức chất đã được giả thiết, đó là các monome hai càng, trong đó ion đất hiếm có số phối trí 8, chúng có dạng như hình 4.

4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được 04 phức chất đơn nhân của Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III) với hỗn hợp phối tử benzoic và 2,2'-dipyridine-N-oxide.
2. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại, kết quả đã xác nhận sự tạo thành liên kết giữa ion đất hiếm với các phối tử thông qua: Nguyên tử O của 2 phối tử benzoat, nguyên tử N, O của một phối tử 2,2'-dipyridyl N-oxide, 2 nguyên tử O của 2 phối tử H_2O .

3. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt, kết quả cho thấy các phức chất có nước phối trí, đã đưa ra sơ đồ phân hủy nhiệt của các phức chất.

4. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ khối lượng, kết quả cho thấy 04 phức chất đều tồn tại ở dạng monome, chúng tương đối bền trong điều kiện ghi phổ, các phức chất có cùng công thức phân tử: $\text{Ln}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$ (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd).

5. Đã đưa ra công thức cấu tạo giả thiết của phức chất, trong phức chất đơn nhân, ion đất hiếm được phối trí 2 càng và có số phối trí 8.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bing Yan, Yi Shan Song (2004), "Spectroscopic Study on the Photophysical Properties of Lanthanide Complexes with 2, 2' - Bipyridine-N, N'-dioxide", Journal of Fluorescence, Vol. 14 (3), 289-294.
2. Desheng Zhu, Congkai Wang, FengJiang (2018), "White light-emitting $\text{Ba}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{WO}_4:\text{Tm}^{3+}\text{Dy}^{3+}$ phosphors", Journal of Rare Earths, Vol. 36 (4), 346-352.
3. Nguyễn Thị Hiền Lan, Dương Thị Tú Anh (2022), "Tổng hợp, tính chất phức chất hỗn hợp phối tử salixylat và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit của Nd(III), Sm(III), Eu(III)", Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, T. 27 (1), Tr. 1-6.
4. Nguyễn Thị Hiền Lan, Ngô Thị Mai Việt (2021), "Tổng hợp, tính chất, khả năng phát quang phức chất hỗn hợp phối tử axetylsalixylat và o-phenantroline của một số nguyên tố đất hiếm nặng", Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, T. 26 (2), Tr. 1-6.
5. Linyan Yang, Yanping Zhang, Liwei Hu, Yunhe Zong, RuiliZhao, TianmingJin, WenGu (2018), "Synthesis, characterization and cell imaging properties of rare earth compounds based on hydroxamate ligand, Journal of Rare Earths", Vol 36 (4), 418-423.
6. Na Zhao, Shu-Ping Wang, Rui-Xia Ma, Zhi-Hua Gao, Rui-Fen Wang, Jian-Jun Zhang, (2007), "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, 338-342.
7. Samira G.Brandão, Marcos A.Ribeiro, Rafael V.Perrella, Paulo C.de Sousa Filho, Priscilla P.Luz (2020), "Substituent effects on novel lanthanide(III) hydrazides complexes", Journal of Rare Earths, Vol 38 (6), 642-648.