

TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC PHỨC CHẤT CỦA 1,10-PHENANTROLIN VÀ ERBI (III) TRICLOAXETAT

Nguyễn Đức Vượng, Nguyễn Mậu Thành
Trường Đại học Quảng Bình

Tóm tắt. *Phức chất của Erbi (III) với 1,10-phenantrolin và phối tử tricloaxetic đã được tổng hợp và xác định thành phần dựa trên các phương pháp: phân tích nhiệt và phân tích nguyên tố. Cấu trúc của phức chất cũng được xác định bằng các phương pháp phân tích hiện đại như: phổ hồng ngoại, phổ raman, phổ ¹H-NMR. Kết quả nghiên cứu cho thấy với tỉ lệ mol giữa ion trung tâm và phối tử là 1:2 thì phản ứng tổng hợp phức đạt hiệu suất cao nhất.*

Từ khóa: *Phức chất, erbi, phenantrolin, tổng hợp*

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Phức chất của 1,10-phenantrolin (phen) với một số nguyên tố đất hiếm (NTĐH) đã được các tác giả nghiên cứu rộng rãi trong nhiều năm trở lại đây [1, 7], đặc biệt một số phức của phen với Eu, Tb, Sm, Nd, ... ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như trong nông nghiệp, khoa học vật liệu [2, 7]. Ở nước ta, việc tổng hợp các phức của nguyên tố đất hiếm với phen và một số phối tử khác chưa được nghiên cứu nhiều và mới dừng lại ở phức của Europi, Tecbi... Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc phức chất rắn của Erbi với phối tử phen và tricloaxetic hy vọng sẽ góp phần tích cực cho việc nghiên cứu và ứng dụng các phức chất của nguyên tố đất hiếm.

2. PHẦN THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu là các hóa chất tinh khiết (PA): Er₂O₃, CCl₃COOH đặc, C₁₂H₈N₂.H₂O, axeton, cồn tuyệt đối.

Nghiên cứu phức chất tổng hợp được bằng các phương pháp vật lý hiện đại như phổ hồng ngoại (IR) ghi trên máy IMPACT – 410 NICOLET; phổ Raman được ghi trên máy Micro Raman LABRAM; hàm lượng các nguyên tố C, H, N được phân tích trên máy phân tích nguyên tố Thermo Electron Eager 1112 tại phòng thí nghiệm hóa học của nhà máy lọc dầu Dung Quất, Quảng Ngãi.

Phân tích nhiệt, phân tích hàm lượng oxit NTĐH được thực hiện tại Phòng Vật liệu Quân sự, Khoa Hóa lý Kỹ thuật – Học viện Kỹ thuật quân sự, Hà Nội.

2.2. Tổng hợp phức chất

Điều chế dung dịch muối Er(CCl₃COO)₃ [2, 4]: Cân chính xác lượng Er₂O₃ 99,9 % đã tính toán trước khi chuyển vào cốc chịu nhiệt, thấm ướt bằng nước, thêm từ dung dịch axit, CCl₃COOH đặc và đun nóng đến khi tan hết. Sau đó, tiến hành đuổi axit trên bếp điện nhiều lần với nước cất đến khi lượng axit dư bị loại bỏ, tiếp tục cô dung dịch

đến muối ẩm, hòa tan bằng nước rồi chuyển vào bình định mức. Nồng độ của muối được kiểm tra lại bằng phương pháp chuẩn độ bằng DTPA $10^{-2}M$ với chỉ thị là Arsenazo (III) trong môi trường đệm axetat có $pH = 5 \div 6$.

Tổng hợp phức chất $(phen)_2Er(CCl_3COO)_3$ [4]: Lấy 4 mmol phen hòa tan trong 50 ml cồn tuyệt đối, sau đó cho phản ứng với 10ml dung dịch muối $Er(CCl_3COO)_3$ 0,2 M, $pH = 4,5 \div 6$. Hỗn hợp phản ứng được đun nóng đến sôi và sau đó được chế hóa với 150 ml axeton nóng, để yên trong hai ngày, thu được kết tủa màu hồng nhạt. Lọc rửa kết tủa bằng axeton, sấy khô trong tủ sấy chân không ở nhiệt độ $50 - 70^\circ C$, sau đó bảo quản trong bình hút ẩm. Sản phẩm thu được tan trong nước, không tan trong axeton, etanol,...

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp phức chất 1,10-phenantrolin Erbi (III) tricloaxetat

Tiến hành tổng hợp phức với tỷ lệ mol giữa phen : Er^{3+} là: phen:Er = 1:1; 2:1;3:1; 4:1, kết quả thu được như sau:

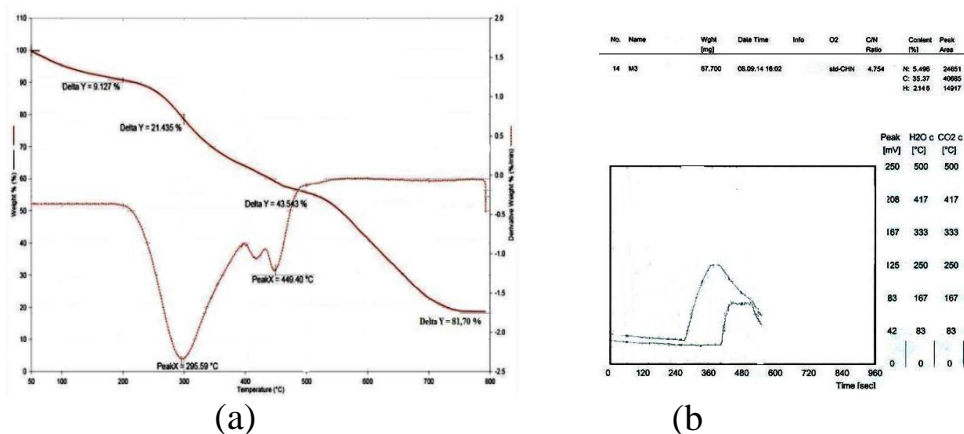
Bảng 1. Hiệu suất tổng hợp phức ở các tỉ lệ mol khác nhau

TN	phen/Er(III)	Hiệu suất (%)
1	1:1	47
2	2:1	56
3	3:1	35
4	4:1	30

Kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu suất phản ứng tổng hợp phức đạt giá trị cao nhất tương ứng với tỉ lệ số mol phen: Er là 2:1, tỉ lệ này được chọn để tổng hợp phức cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Xác định thành phần phức

Thành phần phức được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt và phân tích hàm lượng các nguyên tố C, H, N. Kết quả được trình bày ở Hình 1.



Hình 1. Giải đồ phân tích nhiệt và phân tích nguyên tố của phen- Er^{3+} - CCl_3COO^-

a. Giải đồ phân tích nhiệt

b. Giải đồ phân tích nguyên tố

Qua giản đồ phân tích nhiệt, phân tích nguyên tố chúng tôi đã so sánh hàm lượng Er_2O_3 sau khi phân hủy phức chất. Thành phần phần trăm (%) các nguyên tố C, H, N trong phức chất giữa số liệu tính toán theo lý thuyết cho công thức $[(\text{phen})_2\text{Er}(\text{CCl}_3\text{COO})_3]$ và theo kết quả phân tích thu được ở Bảng 2.

Bảng 2. Hàm lượng Er_2O_3 sau khi phân hủy phức chất và thành phần C, H, N trong phức

Phức chất	$\text{Er}_2\text{O}_3(\%)$		C(%)		H(%)		N(%)	
	LT	PT	LT	PT	LT	PT	LT	PT
Phen-Er(III)- OCOCCl_3	16,27	18,30	35,07	35,37	1,95	2,15	5,46	5,50

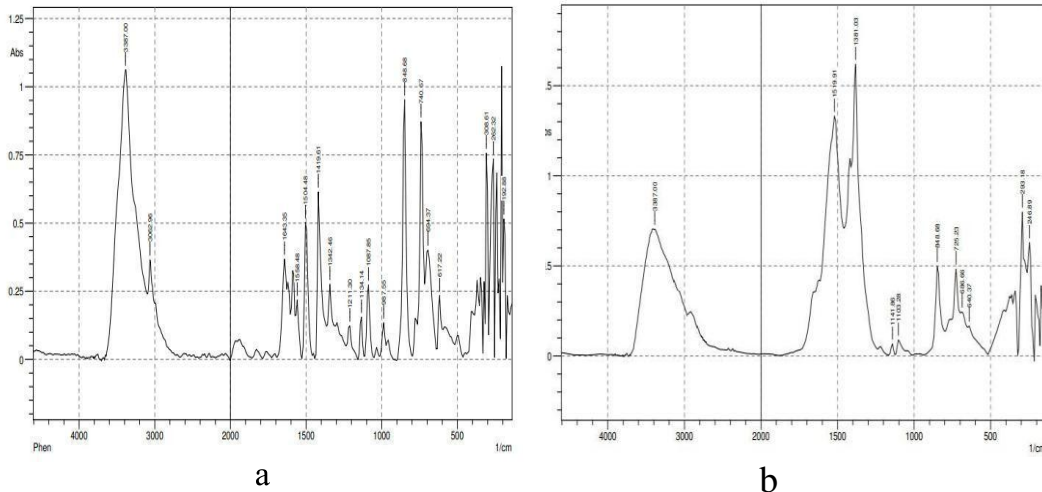
*LT: % theo lý thuyết; PT: % theo kết quả phân tích.

Số liệu trên cho thấy kết quả giữa lý thuyết và thực nghiệm tương đương nhau. Do đó, có thể khẳng định thành phần phức tổng hợp được phù hợp với công thức giả định là $[(\text{phen})_2\text{Er}(\text{CCl}_3\text{COO})_3]$.

3.3. Xác định cấu trúc phức chất

3.3.1. Phổ hồng ngoại

Phổ hồng ngoại của phen, $(\text{phen})_2\text{Er}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$ và các số sóng đặc trưng được đưa ra ở Hình 2 và Bảng 3.



Hình 2. Phổ hồng ngoại của phen và $(\text{phen})_2\text{Er}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$

a. Phổ hồng ngoại của phen b. Phổ hồng ngoại của $(\text{phen})_2\text{Er}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$

Bảng 3. Các tần số đặc trưng (cm^{-1}) phổ hồng ngoại của phen, $(\text{phen})_2\text{Er}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$

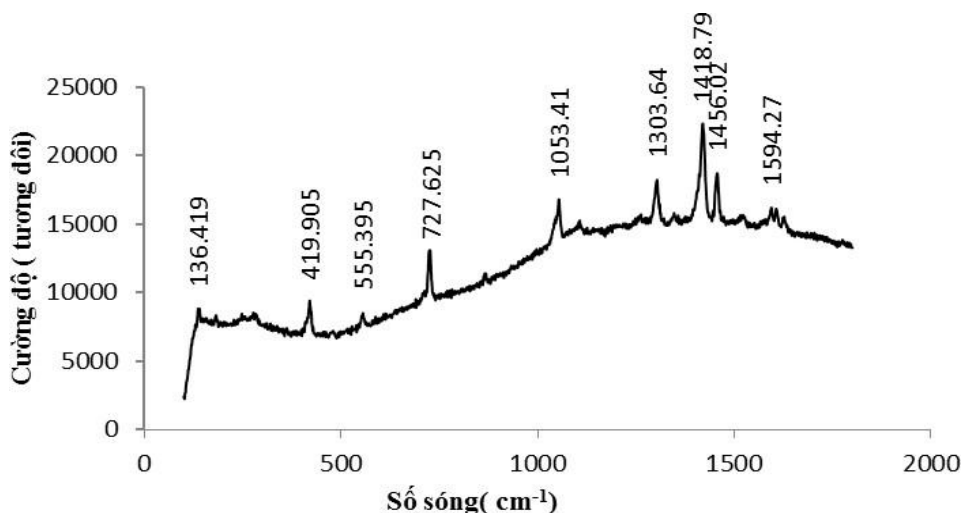
Hợp chất	$\text{V}_{\text{C}=\text{C}}$	$\text{V}_{\text{C}=\text{N}}$	$\text{V}_{\text{C}-\text{H}(\text{thom})}$	$\text{V}_{\text{COO}(\text{kdx})}$	$\text{V}_{\text{COO}(\text{dx})}$
$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1643	1558	3062	-	-
$(\text{phen})_2\text{Er}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$	1601	1519	2938	1654	1420

Ta thấy trên phổ IR của phức chất không có dao động của nhóm –OH của H₂O ($\nu_{\text{O-H}} = 3391\text{cm}^{-1}$), nghĩa là phức chất không có H₂O trong cầu nội. Kết quả này phù hợp với kết quả phân tích thành phần nguyên tố. Chứng tỏ phen đã đẩy nước ra khỏi cầu phối trí khi liên kết tạo phức.

Phổ hấp thụ hồng ngoại của phối tử phen có nhiều vân hấp thụ. Một số vân phổ quan trọng được qui kết như sau: $\nu_{\text{C-H(thơm)}} = 3062\text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=N}} = 1588\text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=C}} = 1560\text{cm}^{-1}$ [6]. Trên phổ IR của phức chất, các vân hấp thụ đặc trưng cho dao động hoá trị của các liên kết C=C, C=N trong phối tử phen đã dịch chuyển xuống tần số thấp, chứng tỏ phối tử phen đã liên kết với nguyên tử trung tâm Er(III), liên kết được thực hiện qua nguyên tử N. Như vậy, trên phổ hồng ngoại đã chỉ ra dao động của các nhóm đặc trưng có trong phức [(phen)₂Er(CCl₃COO)₃].

3.3.2. Phổ Raman

Phổ Raman của (phen)₂Er(CCl₃COO)₃ được đưa ra ở Hình 3.

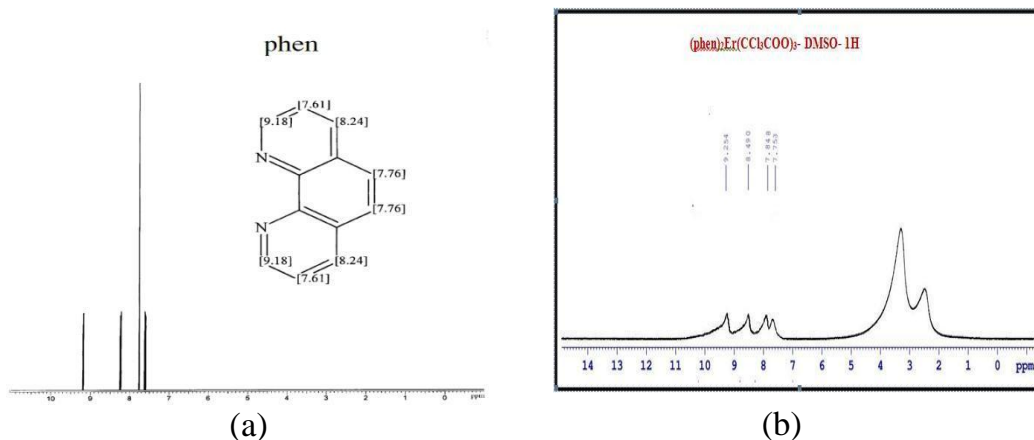


Hình 3. Phổ Raman của (phen)₂Er(CCl₃COO)₃

Phổ Raman của phức chất (phen)₂Er(CCl₃COO)₃ xuất hiện hai vân có cường độ trung bình $417,8\text{cm}^{-1} \div 419,9\text{cm}^{-1}$ và $553,6\text{cm}^{-1} \div 555,4\text{cm}^{-1}$ ứng với dao động hóa trị của Er-O và Er-N. Dao động của hai liên kết này cao hay thấp phụ thuộc vào độ dài của liên kết Er-O (CCl₃OO⁻) và Er-N (phen). Độ dài liên kết nào lớn thì tần số dao động hóa trị thấp, ngược lại độ dài liên kết ngắn thì tần số dao động hóa trị cao. Độ dài liên kết $d_{\text{Er-O}} < d_{\text{Er-N}}$, từ đó quy kết dao động hóa trị của liên kết Er-O có tần số $\nu_{\text{Er-O}} = 553,6\text{cm}^{-1} \div 555,4\text{cm}^{-1}$ và dao động hóa trị của liên kết Er-N có tần số $\nu_{\text{Er-N}} = 417,8\text{cm}^{-1} \div 419,9\text{cm}^{-1}$.

3.3.3. Phổ ¹H-NMR

Phổ ¹H-NMR của phen và (phen)₂Er(CCl₃COO)₃ đo trong dung môi DMSO được đưa ra ở Hình 4.



Hình 4. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của phen và $(\text{phen})_2\text{Er}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$ (a). Phổ $^1\text{H-NMR}$ của phen (b). Phổ $^1\text{H-NMR}$ của $(\text{phen})_2\text{Er}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$

Do đặc điểm cấu tạo của phân tử phen nên phổ $^1\text{H-NMR}$ thu được có các proton 2,9; 3,8; 4,7; 5,6; 11,12; 13,14 [5] tương đương nhau từng đôi một nên cùng có độ chuyển dịch.



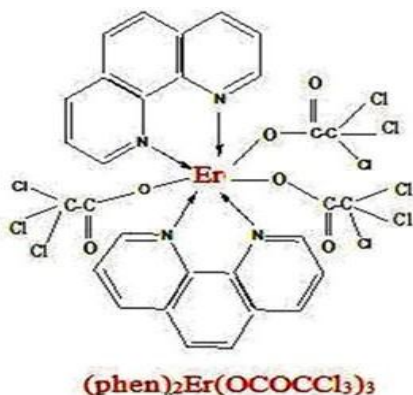
Qua phân tích dữ liệu phổ $^1\text{H-NMR}$, kết quả độ dịch chuyển δ tương ứng với các H được ghi ở Bảng 4.

Bảng 4. Độ dịch chuyển hoá học của các proton trong phen và phức $(\text{phen})_2\text{Er}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$

Hợp chất	H^2, H^9	H^3, H^8	H^4, H^7	H^5, H^6
$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9,18	7,61	8,24	7,76
$(\text{phen})_2\text{Er}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$	9,25	7,75	8,48 - 8,50	7,84

Kết quả phân tích $^1\text{H-NMR}$ cho thấy, hai proton H^5 và H^6 tương tác với nhau và ít bị ảnh hưởng tương tác proton khác nên cho một tín hiệu phổ với độ dịch chuyển 7,76 (ppm), còn proton H^2, H^9 và H^4, H^7 ở vị trí (o) và (p) đối với nguyên tử N trong phân tử nên có độ dịch chuyển lớn hơn ở vị trí 9,18 và 8,24 (ppm). Proton H^3 và H^8 bị ảnh hưởng bởi tương tác của hai proton bên cạnh, mặt khác ở vị trí (m) đối với nguyên tử N trong phân tử nên có độ dịch chuyển thấp hơn 7,61 (ppm). Sau khi tạo phức với Er^{3+} độ dịch chuyển các H của phối tử phen trong phức thay đổi so với phen tự do. Sự dịch chuyển electron từ các vị trí 2□1, 9□10 làm giảm mạnh δ ở các vị trí này. Từ sự khác nhau đó, cho thấy có sự tạo thành liên kết giữa phối tử phen với Er^{3+} trong quá trình hình thành phức. Cụ thể là ion trung tâm Er^{3+} tạo liên kết phối trí với nguyên tử N trong phen.

Dựa vào các dữ kiện về phân tích hàm lượng nguyên tố, phân tích nhiệt, phổ hấp thụ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ hạt nhân, chúng tôi đề nghị công thức cấu tạo của phức chất như sau:



Hình 5. Công thức cấu tạo đề nghị của phức chất $(\text{phen})_2\text{Er}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$

4. KẾT LUẬN

1. Tiến hành tổng hợp phức chất rắn của Er^{3+} với 1,10-phenantrolin và phối tử tricloaxetic, nghiên cứu về tỉ lệ số mol giữa phối tử phen với Er^{3+} . Kết quả thực nghiệm cho thấy hiệu suất tổng hợp đạt giá trị cao nhất ứng với tỉ lệ mol phen : $\text{Er}^{3+} = 2 : 1$ và ở $\text{pH} = 4,5 \div 6$.

2. Thành phần phức đã được xác định bằng các phương pháp phân tích nhiệt và phân tích nguyên tố C, H, N. Dựa trên các kết quả về phân tích nhiệt, phân tích nguyên tố, chúng tôi đã đề nghị công thức phân tử của phức chất là $[(\text{phen})_2\text{Er}(\text{CCl}_3\text{COO})_3]$.

3. Cấu trúc của phức chất được xác định bằng các phương pháp phân tích vật lý hiện đại như: IR, Raman, $^1\text{H-NMR}$. Các dữ liệu về phổ cho thấy trong phức chất $[(\text{phen})_2\text{Er}(\text{CCl}_3\text{COO})_3]$ có ion kim loại Er^{3+} liên kết qua nguyên tử oxi của nhóm cacboxyl; phân tử phen liên kết với ion Er^{3+} qua hai nguyên tử nitơ của dị vòng. Trong phức chất trên số phối trí của Er là 7.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Đặng Vũ Minh (1992), *Tình hình nghiên cứu công nghệ và ứng dụng đất hiếm*, Viện Khoa học Việt Nam, Trung tâm Thông tin tư liệu, Hà Nội.
- [2] Nguyễn Mậu Thành (2011), *Tổng hợp và nghiên cứu tính chất huỳnh quang một số phức chất của Tecbi*, Luận văn thạc sĩ Hóa học – Trường ĐHSP Huế, Đại học Huế.
- [3] Nguyễn Đức Vượng (2007), *Nghiên cứu phân chia tinh chế Samari, Europi, Gadolini từ tổng đất hiếm nhóm trung và ứng dụng phức chất Europi chế tạo màng chuyển hóa ánh sáng*, Luận án Tiến sĩ Hóa học – Hà Nội.
- [4] Nguyễn Đức Vượng, Nguyễn Mậu Thành (2013), “*Tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc và tính huỳnh quang của phức chất 1-10 phenantrolin Yttri (III) nittat*”, Tạp chí Hóa học, T. 51(2AB) 369-373.
- [5] A.S.Alikhanyan, I.A.Solonia, aLa M.N.Rodnikova (2007), “*Thermodynamic stability of neodymium nitrate complex with 1,10-phenanthroline*”, Russian Journal of Coordination Chemistry, Vol.52(8), 1220-1222.

- [6] Hart F.A. and Laming F.P. (1964), “Complexes of 1,10-phenanthroline with lanthanide chlorides and thiocyanates”, J.Inorg. Nucl. Chem, Vol. 26, pp. 579-585.
- [7] Yu Hui, He Qizhuang, Yang Jing, Zheng Wenjie (2006), “Synthesis, Characterization and Antibacterial properties of rare earth (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+}) complexes with LAspartic acid and o-phenanthroline”, Journal of rare earths, Vol.24(1), 4-8.

**SYNTHESIS, STRUCTURE OF 1,10-
PHENANTHROLINE ERBIUM (III)
TRICHLOROACETATE COMPLEX**

Abstract. Complex of Erbium (III) with 1,10-phenanthroline and trichloroacetate has been synthesized and determined composition by using thermal analysis and elemental analysis method and element analysis: Structure of complex also has been characterized by a variety of modern physical methods such as infrared (IR), Raman and 1H -NMR spectra. The study showed the molar ratio of central ion and ligand is 1:2 that efficiency was maximum.

Keywords: Complex, erbium, phenanthroline, synthesize