

TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH PHÁT HUỖNH QUANG CỦA PHỨC CHẤT La(III) VỚI 1,10-PHENANTROLIN NITRAT

Nguyễn Mậu Thành*, Nguyễn Đức Vượng, Trần Đức Sỹ

Trường Đại học Quảng Bình

Đến Tòa soạn 25-8-2013

Abstract

The complex components of La(III) with 1,10-phenantroline and nitrate ligands has been synthesized and identified by using thermal analysis and elemental analysis method. The structure of the complex was also confirmed by the modern analysis methods such as infrared (IR), Raman, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spectra. The molar ratio between the central ion and ligands has been studied and the obtained results showed that the highest performance is 292.5 nm.

Keywords: Synthesized, lanthanum, phenantroline, performance.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Phức chất của một số nguyên tố đất hiếm với 1,10-phenantrolin (phen) đã được các nước trên thế giới nghiên cứu rộng rãi trong nhiều năm trở lại đây [8], đặc biệt một số phức của Eu, Pr, Sm... với phen có tính chất phát quang nên được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như trong nông nghiệp, khoa học vật liệu [1, 3, 4]. 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. Trong bài báo này, các kết quả nhận được trong quá trình tổng hợp phức chất của La(III) với phen và phối tử nitrat hy vọng sẽ mở ra một hướng mới trong việc nghiên cứu và ứng dụng các phức chất của nguyên tố đất hiếm.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

- Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu là các hóa chất tinh khiết (PA): La_2O_3 , HNO_3 đặc, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, axeton, cồn tuyệt đối.

- Phổ hồng ngoại (IR) của phức chất được 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 Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Phổ huỳnh quang được ghi trên máy HORIBA

3, tại Trường Đại học KHTN-ĐHQG Hà Nội.

- Hàm lượng La_2O_3 được xác định bởi gián đo phân tích nhiệt TGA tại Trung tâm Phân tích vật liệu, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

2.2. Tổng hợp phức chất

- Điều chế dung dịch muối $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ [2]: Trục tiếp từ La_2O_3 99,9 %, 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 = 5-6.

- Tổng hợp phức chất [6]: Lấy 4 mmol Phen hòa tan trong 50ml cồn tuyệt đối, sau đó cho phản ứng với 10ml dung dịch muối $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 0,2 M, pH = 4,5-6. Hỗn hợp phản ứng được đun nóng đến sôi và sau đó được chế hóa với 150 ml axeton nóng, để yên trong 2 ngày, khi đó các tinh thể của phức chất La^{3+} -phen- NO_3^- sẽ được tách ra dưới dạng kết tủa. Các tinh thể phức chất được lọc và được rửa bằng axeton. Sấy và bảo quản tinh thể phức chất ở nhiệt độ 50-80 °C trong vài giờ.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

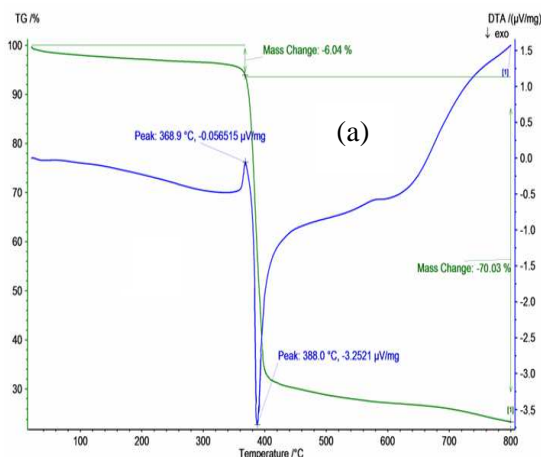
3.1. Hiệu suất tổng hợp phức chất Lantan (III) 1,10-phenantrolin nitrat

Quá trình tổng hợp phức với những tỷ lệ mol khác nhau giữa phối tử phen và La(III) là Phen:La = 1:1; 2:1;3:1; 4:1, kết quả nghiên cứu được chỉ ra ở bảng 1.

Bảng 1: Hiệu suất tổng hợp phức La(III) với phen ở các tỉ lệ mol khác nhau

TN	Phen/La(III)	Hiệu suất, %
1	1:1	49
2	2:1	78
3	3:1	46
4	4:1	39

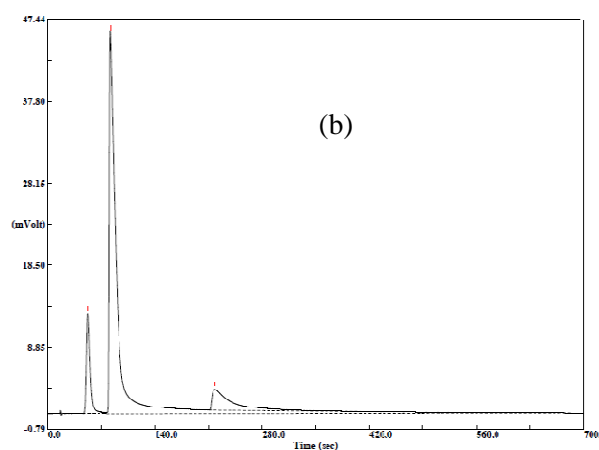
Qua thông tin ở bảng 1 cho thấy hiệu suất phản



ứng tổng hợp phức đạt giá trị cao nhất tương ứng với tỉ lệ số mol phen:La là 2:1, tương tự như phức của Eu [2]. Tỉ lệ này được chọn để tổng hợp phức cho các nghiên cứu tiếp theo. Phức chất tổng hợp được có màu tím, dạng tinh thể và dễ tan trong axit loãng.

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 qua các giản đồ ở hình 2.



Hình 2: Giản đồ phân tích nhiệt và phân tích nguyên tố của La^{3+} -phen- NO_3^-
(a) Giản đồ phân tích nhiệt và (b) Giản đồ phân tích nguyên tố

Từ giản đồ phân tích nhiệt và phân tích nguyên tố thu được các số liệu so sánh hàm lượng La_2O_3 sau khi phân hủy phức, thành phần phần trăm các

nguyên tố C, H, N trong phức giữa số liệu tính toán theo lý thuyết (%LT) và theo kết quả phân tích được (%PT) ở bảng 2.

Bảng 2: Hàm lượng La_2O_3 sau khi phân hủy phức và thành phần C, H, N trong phức

Hợp chất	La_2O_3 , %		C, %		H, %		N, %	
	LT	PT	LT	PT	LT	PT	LT	PT
La^{3+} -Phen- NO_3^-	23,8	23,9	42,1	41,4	2,3	2,1	14,3	13,9

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

Từ bảng số liệu trên cho thấy kết quả giữa lý thuyết và thực nghiệm ít sai khác. Từ đó, kết luận thành phần phức tổng hợp được phù hợp với công thức giả định theo lý thuyết là $\text{La}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$.

3.3. Xác định cấu trúc phức chất bằng các phương pháp vật lý hiện đại

3.3.1. Phổ hồng ngoại

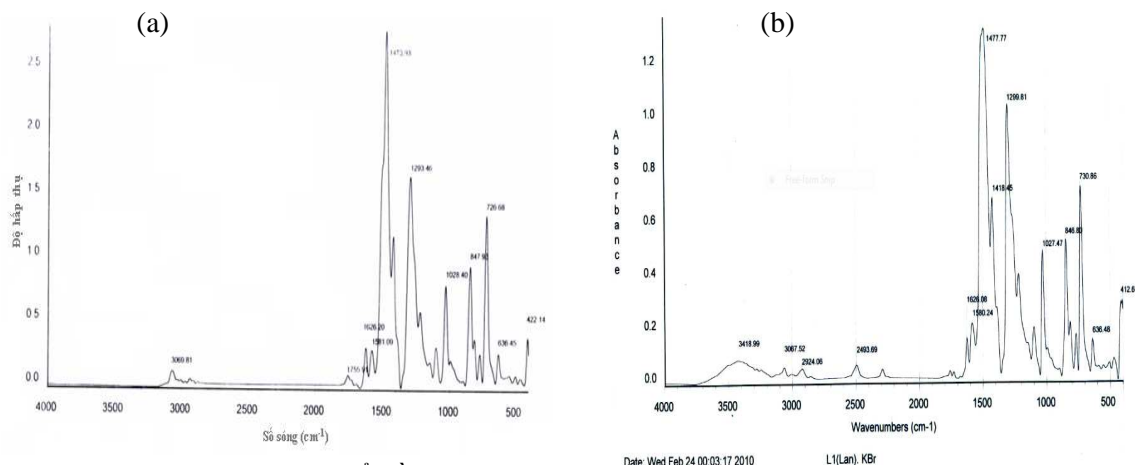
Phổ hồng ngoại của phen, $\text{La}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$ và số sóng đặc trưng được đưa ra ở hình 3 và bảng 3.

Phân tích chi tiết các phổ dao động hồng ngoại cho thấy, trên phổ IR của phức chất không có dao động của nhóm $-\text{OH}$ của H_2O ($\nu_{\text{O-H}} = 3391 \text{ cm}^{-1}$), điều đó cho thấy phức chất không có H_2O trong phân tử. Kết quả này phù hợp với kết quả phân tích thành phần nguyên tố. Điều đó 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 ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) có nhiều vân phổ. Một số vân phổ quan trọng được nhận dạng như sau: $\nu_{\text{O-H}} = 3391 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-H(thơm)}} = 3062 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=C}} = 1619 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C=N}} = 1584 \text{ cm}^{-1}$ [7]. Khi hình thành phức chất, vân phổ

$\nu_{C=C}$, $\nu_{C=N}$ thay đổi (bảng 3). Sự chuyển dịch xuống tần số thấp chứng tỏ phối tử phen đã liên kết với ion trung tâm La^{3+} , cụ thể đã hình thành liên kết phối trí $N(phen) \rightarrow La$. Kết luận về sự chuyển dịch tần số dao động hóa trị của liên kết $C=C$, $C=N$ trong phân tử

phen xuống tần số thấp là do hình thành liên kết phối trí của N với ion kim loại trung tâm. Như vậy, trên phổ hồng ngoại đã chỉ ra dao động của các nhóm đặc trưng có trong phức $La(phen)_2(NO_3)_3$.



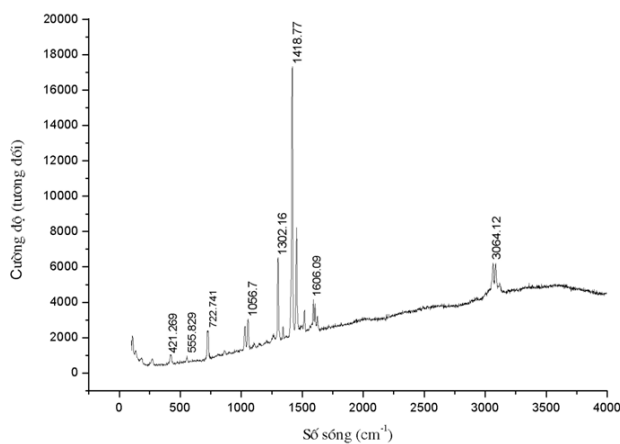
Hình 3: Phổ hồng ngoại của phen và $La(phen)_2(NO_3)_3$
 (a) Phổ hồng ngoại của phen và (b) Phổ hồng ngoại của $La(phen)_2(NO_3)_3$

Bảng 3: Số sóng đặc trưng phổ hồng ngoại của phen, $La(phen)_2(NO_3)_3$

Hợp chất	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C-H(thom)}$	$\nu_{-NO_2(kdx)}$
$C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$	1619	1584	3062	-
$(phen)_2La(NO_3)_3$	1626,20	1581,09	3069,81	1473,93

3.3.2. Phổ Raman

Phổ Raman của $La(phen)_2(NO_3)_3$ được đưa ra ở hình 4. Phức chất $La(phen)_2(NO_3)_3$ xuất hiện 2 vân có cường độ trung bình $421,26 \text{ cm}^{-1}$ và $555,82 \text{ cm}^{-1}$ ứng với dao động hóa trị của La-N và La-O. Dao động của hai liên kết này cao hay thấp phụ thuộc vào độ âm điện hay phụ thuộc vào độ dài của liên kết La-O và La-N. 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 $d_{La-O} < d_{La-N}$, từ đó quy kết dao động hóa trị của liên kết La-O có tần số $\nu_{La-O} = 555,82 \text{ cm}^{-1}$, và dao động hóa trị của liên kết La-N có tần số $\nu_{La-N} = 421,26 \text{ cm}^{-1}$.

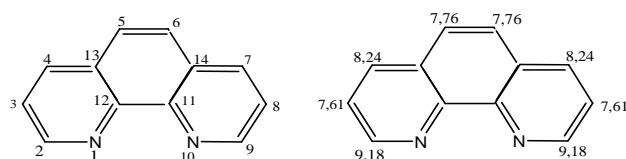


Hình 4: Phổ Raman của $La(phen)_2(NO_3)_3$

3.3.3. Phổ ^1H-NMR

Phổ ^1H-NMR của phen và $La(phen)_2(NO_3)_3$ được đưa ra ở hình 5.

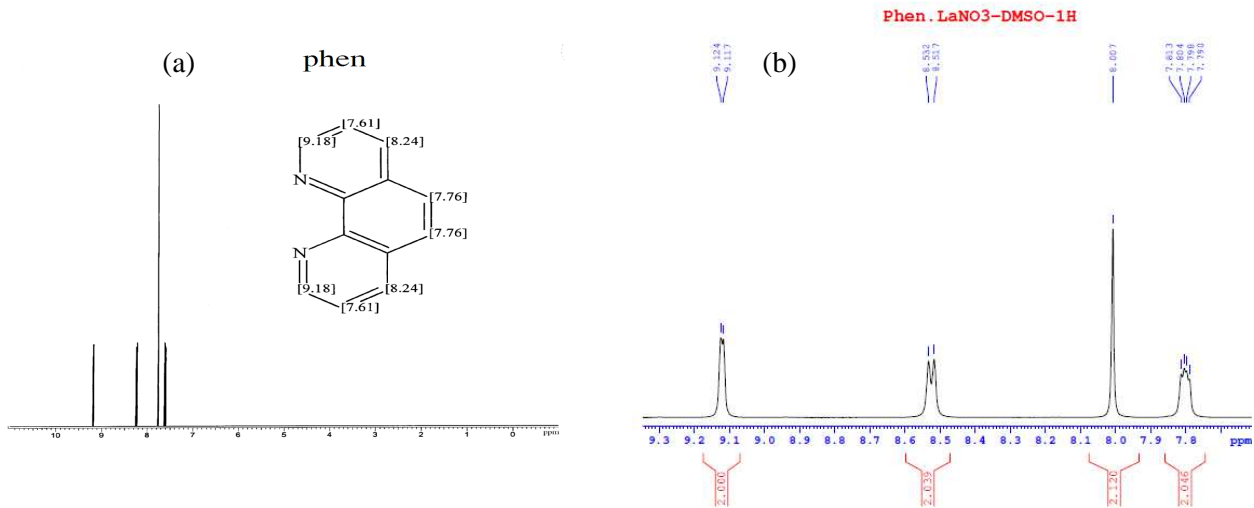
Do đặc điểm cấu tạo của phân tử phen nên phổ ^1H-NMR cũng như $^{13}C-NMR$ thu được có các pic ở các vị trí sau tương đương nhau từng đôi một: 2,9; 3,8; 4,7; 5,6; 11,12; 13,14 [5].



dịch chuyển δ tương ứng với các H được ghi

Bảng 4: Độ dịch chuyển hóa học của hidro trong phen và phức $(phen)_2La(NO_3)_3$

Hợp chất	H ² , H ⁹	H ³ , H ⁸	H ⁴ , H ⁷	H ⁵ , H ⁶
C ₁₂ H ₈ N ₂ .H ₂ O	9,18	7,61	8,24	7,76
La(phen) ₂ (NO ₃) ₃	9,12	8,01	8,52-8,53	7,79-7,81



Hình 5: Phổ ¹H-NMR của phen và La(phen)₂(NO₃)₃
 (a) Phổ ¹H-NMR của phen và (b) Phổ ¹H-NMR của La(phen)₂(NO₃)₃

Phân tích phổ cho thấy 2 proton H⁵ và H⁶ tương tác với nhau và ít bị ảnh hưởng tương tác proton khác nên cho 1 tín hiệu phổ với độ dịch chuyển 7,76 (ppm), còn proton H², H⁹ và H⁴, H⁷ ở vị trí (o) và (p) đối với nguyên tử N trong phân tử piridin nên có độ chuyển dịch lớn hơn ở vị trí 9,18 và 8,24 (ppm). Proton H³ và H⁸ 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 piridin nên có độ chuyển dịch thấp hơn 7,61 (ppm).

Sau khi tạo phức với La³⁺ độ chuyển dịch các hidro 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 La³⁺ trong quá trình hình thành phức. Cụ thể là ion trung tâm La³⁺ tạo liên kết

phối trí với nguyên tử N trong phen.

3.3.4. Phổ ¹³C-NMR

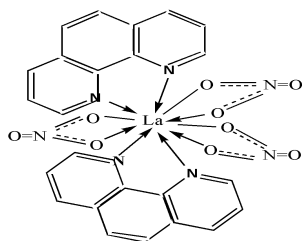
Kết quả phân tích phổ ¹³C-NMR của La(phen)₂(NO₃)₃ cho thấy độ dịch chuyển hóa học của phức chất so với phenantrolin chuẩn có sự dịch chuyển đáng kể. Điều này được làm rõ qua các số liệu ở bảng 5.

Qua việc phân tích phổ C-13 cho thấy pic thuộc các nguyên tử cacbon ở vị trí 2 và 9, 3 và 8, 11 và 12 xung quanh nguyên tử N của phối tử phen trong phức có độ dịch chuyển hóa học tăng đáng kể so với phen chuẩn do mật độ electron trên các nguyên tử cacbon đó giảm. Điều này chứng tỏ ion trung tâm La³⁺ đã tạo liên kết phối trí với các nguyên tử N của phen.

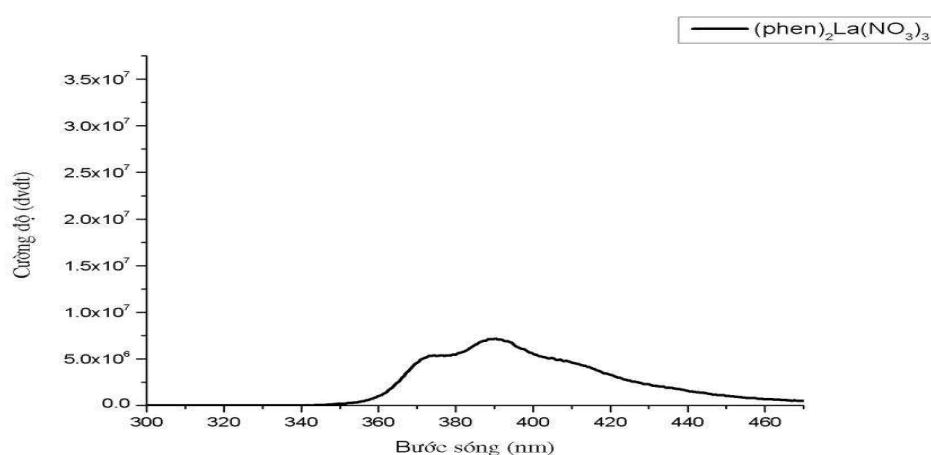
Bảng 5: Độ dịch chuyển của cacbon trong phổ ¹³C-NMR của phức chất và phen

Hợp chất	C ² , C ⁹	C ³ , C ⁸	C ⁴ , C ⁷	C ⁵ , C ⁶	C ¹¹ , C ¹²	C ¹³ , C ¹⁴
phen	148,4	123,4	143,4	126,8	137,9	129,0
(phen) ₂ La(NO ₃) ₃	150,01	128,51	136,50	123,41	145,33	126,71

Trên cơ sở đó, công thức cấu tạo của phức chất có thể được đề nghị như sau:



(phen)₂La(NO₃)₃



Hình 6: Phổ huỳnh quang của phức La(phen)₂(NO₃)₃

4. KẾT LUẬN

1. Đã tiến hành tổng hợp phức chất của La(III) với 1,10-phenantrolin và nitrat, nghiên cứu về tỉ lệ số mol giữa phối tử phen với La(III), kết quả thu được cho thấy hiệu suất tổng hợp đạt giá trị cao nhất ứng với tỉ lệ mol phen:La(III) = 2:1.

2. Thành phần phức đã được xác định bằng các phương pháp phân tích nhiệt và phân tích nguyên tố C, H, N. Kết quả công thức phân tử của phức là: La(phen)₂(NO₃)₃.

3. Cấu trúc của phức La(phen)₂(NO₃)₃ được xác định bằng các phương pháp phân tích vật lý hiện đại như: IR, Raman, ¹H-NMR, ¹³C-NMR.

4. Đã xác định tính chất huỳnh quang của phức chất La(phen)₂(NO₃)₃.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

3.4. Nghiên cứu tính chất phát huỳnh quang của phức chất

Phổ huỳnh quang của phức chất La(phen)₂(NO₃)₃ được trình bày ở các hình 6. Để xác định độ phát quang của phức chất, chúng tôi dùng phương pháp phổ huỳnh quang để đo cường độ phát quang của phức. Kết quả chỉ ra ở hình 6, phức chất hấp thụ hoàn toàn ánh sáng có bước sóng từ 200 nm trở lên và phát quang ở bước sóng 345-460 nm và ở bước sóng 392,5 nm là điểm đỉnh phát xạ mạnh nhất.

1. Đặng Vũ Minh. *Tình hình nghiên cứu công nghệ và ứng dụng đất hiếm*, Viện Khoa học Việt Nam, Trung tâm Thông tin tư liệu, Hà Nội (1992).
2. Lê Bá Thuận, Đỗ Ngọc Liên, Nguyễn Đức Vượng, Nguyễn Trọng Hùng, Lưu Xuân Đĩnh. *Tổng hợp nghiên cứu một số phức chất của Eu(III) với 1,10-phenantrolin dùng làm nguyên liệu chế tạo màng chuyển hóa ánh sáng*, Tạp chí Hóa học và Ứng dụng, **59(11)**, 35-38 (2006).
3. Nguyễn Đức Vượng, Nguyễn Mậu Thành. *Tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc và tính huỳnh quang của phức chất 1-10 phenantrolin Yttri (III) nittat*, Tạp chí Hóa học, **51(2AB)**, 369-373 (2013)
4. Nguyễn Đức Vượng. *Nghiên cứu phân chia tính 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 (2007).
5. Phạm Ty. *Laser trong y học và trong phẫu thuật thần kinh*, Nxb. Y học, Hà Nội (2010).

6. A. S. Alikhanyan, I. A. Solonia, aLa M. N. Rodnikova. *Thermodynamic stability of neodymium nitrate complex with 1,10-phenanthroline*, Russian Journal of Coordination Chemistry, **52(8)**, 1220-1222 (2007).
7. L. R. Fmelby By., N. J. Rose, E. Abramson, J. C. aLa Caris. *Synthesis aLa fluorescence of some trivalent lanthanide complexes*, J. Am. Chem. Soc, **86(23)**, 5117-5124 (1964).
8. F. A. Hart, F. P. aLa Laming. *Complexes of 1,10-phenanthroline with lanthanide clorides aLa thiocyanates*, J. Inorg. Nucl. Chem, **26**, 579-585 (1964).

Liên hệ: Nguyễn Mậu Thành

Trường Đại học Quảng Bình

312, Đường Lý Thường Kiệt, Bắc Lý, Thành phố Đồng Hới, Quảng Bình

email: thanhhk18@gmail.com

Điện thoại: 0935 09 11 83.