

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT HỖN HỢP CỦA MỘT SỐ ĐẤT HIẾM VỚI NAPHTHOYLTRIFLOAXETON VÀ TRIPHENYLPHOTPHIN OXIT

Triệu Thị Nguyệt^{1*}, Đinh Thị Hiền², Nguyễn Minh Hải¹, Nguyễn Hùng Huy¹

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Đến Tòa soạn 25-8-2013

Abstract

Ternary complexes of rare earth metals Y, Pr, Sm, Eu, Tb, Ho with naphthoyl trifluoroacetone and triphenylphosphine oxide were prepared. IR and NMR spectroscopies were utilized for structural characterizations of the complex. The results confirmed that the coordinated water molecules were displaced by triphenylphosphine oxide and that the coordination of the central metal ion is through oxygen atoms of β -diketone ligand and oxygen atoms of triphenylphosphine oxide.

Keywords: Rare earth, β -diketone, luminescent materials, complexes.

1. MỞ ĐẦU

Các β -dixeton được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Chúng được sử dụng để xác định các ion kim loại trong dung dịch loãng bằng phương pháp trắc quang và trong phân tách sắc kí. Một số β -dixetonat đất hiếm đóng vai trò quan trọng là tác nhân dịch chuyển trong phổ cộng hưởng từ, được dùng trong y học, được ứng dụng để chế tạo diot phát quang cho các loại màn hình phẳng đa màu với giá thành thấp [1-4]. Các β -dixetonat thường phân lập với hai phân tử nước phối trí với nguyên tử trung tâm. Sự có mặt của phân tử nước làm giảm khả năng phát quang của ion đất hiếm do sự chuyển năng lượng của ion kim loại ở trạng thái kích thích đến OH của nước có tần số dao động cao. Một cách hiệu quả vấn đề này là thay thế các phân tử nước này bằng các phối tử phụ trợ có hiệu ứng ăngten. Vì vậy trong công trình nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành tổng hợp và nghiên cứu phức chất hỗn hợp của một số nguyên tố đất hiếm (Y, Pr, Sm, Eu, Tb, Ho) với naphthoyltrifloaxeton và triphenylphosphin oxit, việc nghiên cứu khả năng phát quang của các hợp chất đất hiếm sẽ được đề cập trong công trình nghiên cứu tiếp theo.

2. THỰC NGHIỆM

Chúng tôi chưa tìm thấy tài liệu nào nói về qui trình tổng hợp các phức chất hỗn hợp của Y, Pr, Sm,

Eu, Tb, Ho với naphthoyltrifloaxeton (TNB) và triphenylphosphin oxit (OPPh₃). Việc tổng hợp các phức chất này được mô phỏng theo qui trình tổng hợp phức chất hỗn hợp 2-(2,2,2-Trifloethyl)-1-indonat của Eu, Sm với o-phenantrolin trong tài liệu [5].

2.1. Tổng hợp các naphthoyltrifloaxetonat đất hiếm với OPPh₃

Hỗn hợp gồm 0,1 mmol naphthoyltrifloaxetonat đất hiếm (Ln-TNB) và 0,2 mmol OPPh₃ trong 30 ml methanol được khuấy đều trong 2 giờ ở 50 °C. Khi dung dịch còn khoảng 5 ml, phức chất tách ra. Lọc, rửa kết tủa bằng hỗn hợp dung môi rượu- nước tỉ lệ 1:3 và làm khô ở nhiệt độ phòng. Màu sắc của các sản phẩm được mô tả trong bảng 1. Hiệu suất 70~80 %.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Hàm lượng ion đất hiếm trong các phức chất được xác định bằng phương pháp chuẩn độ complexon dựa trên phản ứng tạo phức bền của ion đất hiếm với EDTA ở pH \approx 5 và chất chỉ thị là asenazo III.

Phổ hồng ngoại được ghi trên máy FTIR 8700, trong vùng 400-4000 cm⁻¹, theo phương pháp ép viên KBr tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ của $\text{Y(TNB)}_3(\text{OPPh}_3)_2$ được ghi trên máy Bruker-500 MHz ở 300 K, dung môi CDCl_3 , tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KH&CNVN.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích hàm lượng kim loại trong phức chất

Kết quả ở bảng 1 cho thấy hàm lượng kim loại tính theo công thức giả định của các phức chất tương đối phù hợp với kết quả xác định bằng thực nghiệm.

Việc quy kết các dải hấp thụ trong phổ hồng ngoại của các phức chất dựa trên việc so sánh phổ của chúng với phổ của phối tử tự do.

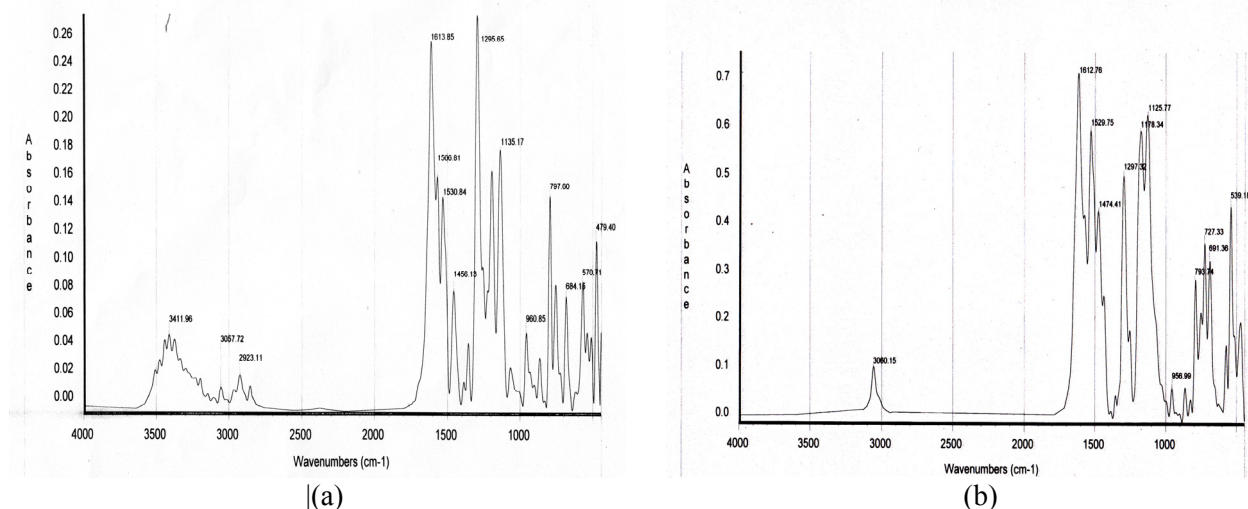
Phổ hồng ngoại của các phức chất hỗn hợp không xuất hiện các dải hấp thụ đặc trưng cho dao

động hóa trị của nhóm OH trong vùng $3000\div 3500\text{ cm}^{-1}$, trong khi các dải này thể hiện rất rõ trong các phức chất bậc hai tương ứng, chứng tỏ nước đã bị đẩy ra khỏi cầu phối trí. Các dải trong vùng $3060\div 3076\text{ cm}^{-1}$ thuộc về dao động hóa trị của nhóm $=\text{CH}$ của vòng thơm naphthalen của phối tử TNB và triphenylphosphin oxit. Dải hấp thụ tại $1612\div 1620\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của nhóm $\text{C}=\text{O}$ của TNB phối trí. Các dải trong vùng $1293\div 1297\text{ cm}^{-1}$ thuộc về dao động hóa trị của nhóm C-F . Dải trong vùng $538\div 546\text{ cm}^{-1}$ được qui gán cho dao động hóa trị của liên kết M-O . Dải hấp thụ tại 1312 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm $\text{P}=\text{O}$ trong phối tử OPPh_3 dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn trong các phức chất ($1173\text{-}1190\text{ cm}^{-1}$). Chứng tỏ trong các phức chất, liên kết kim loại – phối tử đã được hình thành qua nguyên tử oxi của nhóm $-\text{P}=\text{O}$ làm cho liên kết $\text{P}=\text{O}$ trong phối tử bị yếu đi.

Bảng 1: Kết quả phân tích hàm lượng kim loại trong các phức chất

STT	Công thức giả định của phức chất	Màu sắc của Phức chất	Hàm lượng ion kim loại trong phức chất, %	
			Lý thuyết	Thực nghiệm
1	$\text{Y(TNB)}_3(\text{OPPh}_3)_2$	Trắng	6,18	6,16
2	$\text{Pr(TNB)}_3(\text{OPPh}_3)_2$	Xanh nhạt	9,45	8,42
3	$\text{Sm(TNB)}_3(\text{OPPh}_3)_2$	Vàng nhạt	9,99	9,96
4	$\text{Eu(TNB)}_3(\text{OPPh}_3)_2$	Hồng nhạt	10,11	10,10
5	$\text{Tb(TNB)}_3(\text{OPPh}_3)_2$	Vàng nhạt	10,53	10,51
6	$\text{Ho(TNB)}_3(\text{OPPh}_3)_2$	Vàng nhạt	10,88	10,86

3.2. Phổ hồng ngoại



Hình 1: Phổ hồng ngoại: (a) $\text{Eu(TNB)}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ và (b) $\text{Eu(TNB)}_3(\text{OPPh}_3)_2$

3.3. Cộng hưởng từ hạt nhân

Để xác định chính xác hơn cấu trúc của phức chất, chúng tôi tiến hành nghiên cứu phức chất tổng hợp được bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân

TCHH, T. 52(1), 2014

bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân là khó khăn do tính chất thuận từ của chúng, chỉ có phức chất của Y(III) là nghịch từ. Vì vậy, chúng tôi

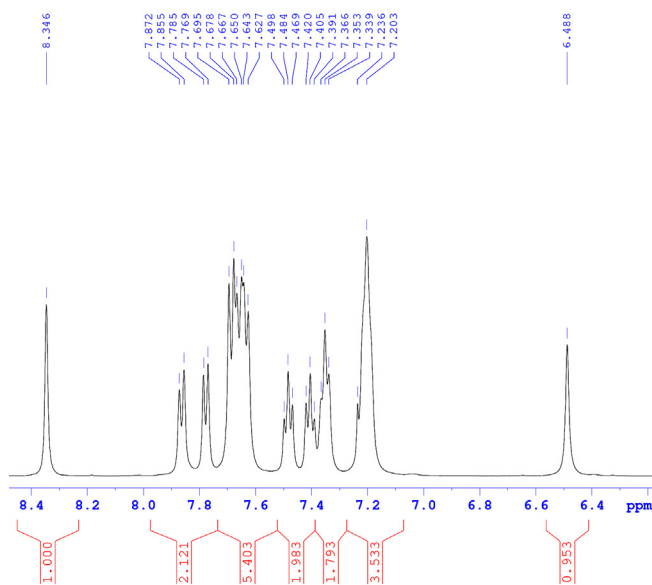
chọn một phức chất đại diện là phức chất Y(III) để nghiên cứu.

Hình 2 là phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H của phức $\text{Y}(\text{TNB})_3(\text{OPPh}_3)_2$, sự qui gán các tín hiệu

được trình bày ở bảng 3. Số thứ tự các H của naphtalen được chỉ ra trong hình 4.

Bảng 2: Các dải hấp thụ đặc trưng trong phổ hồng ngoại của phức chất và phối tử (ν , cm^{-1})

STT	Hợp chất	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{CH(OPPh}_3+\text{TNB})}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-F}}$	$\nu_{\text{S-P=O}}$	$\nu_{\text{S-M-O}}$
1	OPPh_3	-	3076	-	-	1312	-
2	$\text{Y}(\text{TNB})_3(\text{OPPh}_3)_2$	-	3072	1612	1297	1190	538
3	$\text{Pr}(\text{TNB})_3(\text{OPPh}_3)_2$	-	3060	1618	1293	1170	542
4	$\text{Sm}(\text{TNB})_3(\text{OPPh}_3)_2$	-	3060	1620	1296	1173	546
5	$\text{Eu}(\text{TNB})_3(\text{OPPh}_3)_2$	-	3060	1613	1297	1178	539
6	$\text{Tb}(\text{TNB})_3(\text{OPPh}_3)_2$	-	3060	1619	1296	1179	542
7	$\text{Ho}(\text{TNB})_3(\text{OPPh}_3)_2$	-	3065	1617	1296	1179	546



Hình 2: Phổ cộng hưởng từ ^1H -NMR của $\text{Y}(\text{TNB})_3(\text{OPPh}_3)_2$

Trên phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H của $\text{Y}(\text{TNB})_3(\text{OPPh}_3)_2$, tín hiệu singlet ở 6,49 ppm với tỉ lệ tích phân 3,0 đặc trưng cho proton của dixeton được qui gán cho 3H của CH trong 3 phối tử TNB. Các tín hiệu ở 7,20÷8,35 ppm đặc trưng cho proton của vòng thơm, chúng tôi qui gán cho các H của vòng naphtalen và vòng phenyl. Việc qui gán chủ yếu dựa trên sự phân tách của các tín hiệu và tỉ lệ tích phân thu được. Như vậy, trên phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H của $\text{Y}(\text{TNB})_3(\text{OPPh}_3)_2$ ngoài các tín hiệu cộng hưởng xuất hiện như trong phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H của $\text{Y}(\text{TNB})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ còn có thêm các tín hiệu cộng hưởng của các nguyên tử H của phối tử OPPh_3 .

Để khẳng định thêm về cấu trúc của

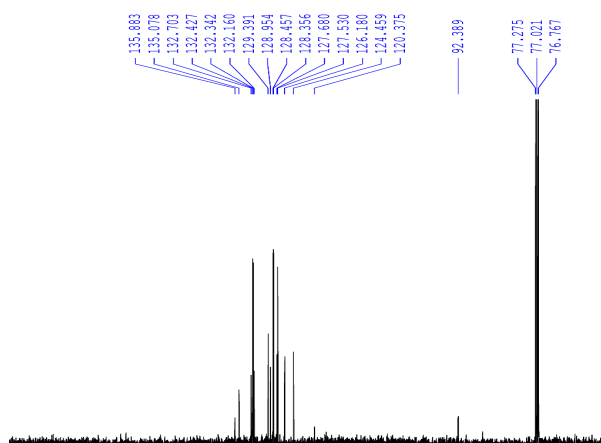
Bảng 3: Sự qui gán các tín hiệu trên phổ ^1H -NMR của $\text{Y}(\text{TNB})_3(\text{OPPh}_3)_2$

STT	Vị trí, ppm	Đặc điểm	Tích phân	Qui gán
1	8,35	singlet	3,0	3H của C_1
2	7,86 7,77	doublet	6,0	6H của C_3, C_4
3	7,63÷7,69	multitriplet	18,0	6H của C_5, C_8 , 12H của C_a, C_e
4	7,20÷7,50	multitriplet	18,0	18H của $\text{C}_b, \text{C}_d, \text{C}_c$ 6H của C_6, C_7
5	6,49	singlet	3,0	3H của CH xeton

$\text{Y}(\text{TNB})_3(\text{OPPh}_3)_2$, chúng tôi sử dụng phương pháp cộng hưởng từ ^{13}C (hình 3, bảng 4).

Phổ ^{13}C -NMR xuất hiện 20 tín hiệu cộng hưởng ứng với bộ khung carbon của phân tử $\text{Y}(\text{TNB})_3(\text{OPPh}_3)_2$. Hai tín hiệu ở 188,1 ppm và 171,6 ppm được qui gán cho 2 nguyên tử C của nhóm C=O. Tín hiệu quartet ở 118 ppm ứng với C của nhóm C-F, tín hiệu đơn bội ở 92,4 ppm ứng với C của nhóm CH vùng xeton. Các tín hiệu ở 120,4-153,2 ppm đặc trưng cho carbon vòng thơm được qui gán cho 16 carbon của vòng thơm, trong đó 10 tín hiệu của C vòng naphtalen và 6 tín hiệu của C vòng phenyl. Do việc qui gán từng tín hiệu là phức tạp và không cần thiết nên chúng tôi không qui gán

cụ thể từng tín hiệu cho C của vòng naphthalen và vòng phenyl.



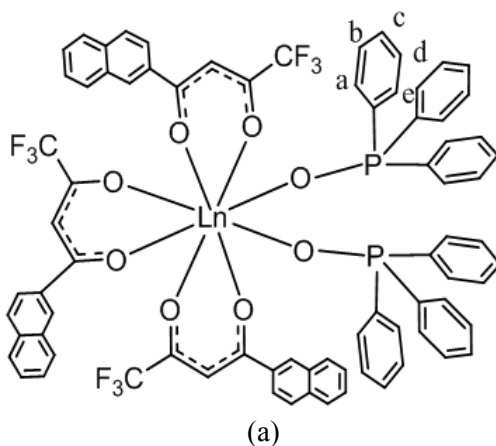
Hình 3: Phổ cộng hưởng từ ^{13}C -NMR của $\text{Y}(\text{TNB})_3(\text{OPPh}_3)_2$

Bảng 4: Các tín hiệu trên phổ ^{13}C -NMR của $\text{Y}(\text{TNB})_3(\text{OPPh}_3)_2$

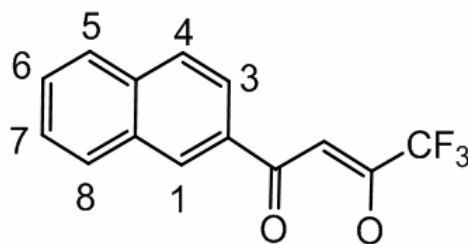
STT	Vị trí, ppm	Đặc điểm	Qui gán
1	188,1	singlet	2C của C=O nhóm xeton
2	171,6	Quartet	
3	118,0	Quartet	C của nhóm CF_3
4	92,4	singlet	C của C-H của xeton
5	120,4÷153,2	singlet	10 C của vòng naphthalen, 6C của vòng phenyl

Từ các kết quả thu được bằng phân tích nguyên tố, phương pháp phổ hồng ngoại và phương pháp

cộng hưởng từ hạt nhân, chúng tôi đưa ra giả thiết về sự phối trí các phức chất (hình 4).



(a)



(b)

Hình 4: Phức chất $\text{Ln}(\text{TNB})_3(\text{OPPh}_3)_2$ (a) và phối tử TNB (b)

4. KẾT LUẬN

Tổng hợp được 6 phức chất $\text{Ln}(\text{TNB})_3(\text{OPPh}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}$), nghiên cứu các sản phẩm thu được bằng phương pháp phổ hồng ngoại và nghiên cứu phức chất $\text{Y}(\text{TNB})_3(\text{OPPh}_3)_2$ bằng phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân ^1H và ^{13}C . Kết quả cho thấy có sự phối trí giữa phối tử và các ion kim loại qua các nguyên tử oxi của xeton và qua hai nguyên tử oxi của OPPh_3 .

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài, mã số 104.02-2011.31.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Duarte, Adriana P.; Gressier, Marie; Menu, Marie-Joelle, Dexpert-Ghys, Jeannette; Caiut, Jose Mauricio A.; Ribeiro, Sidney J. L. *Structural and Luminescence Properties of Silica-Based Hybrids Containing New Silylated-Diketonato Europium(III) Complex*, Journal of Physical Chemistry C, **116(1)**, 505-515 (2012).
2. D. B. Ambili Raj, Biju Francis, M. L. P. Reddy, Rachel R. Butorac, Vincent M. Lynch, and Alan H. Cowley. *Highly Luminescent Poly(Methyl Methacrylate)-Incorporated Europium Complex Supported by a Carbazole-Based Fluorinated β -Diketonato Ligand and a 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene Oxide*

- Co-Ligand*, Inorganic Chemistry, **49(19)**, 9055-9063 (2010).
3. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty. Eds. Siedle, A. R. *Diketones and Related Ligands. In Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon: Oxford, UK, 365-412 (1987).
 4. Jing Wu, Hong-Yan Li, Qui-Lei Xu, Yu-Cheng Zhu, Yun-Mei Tao, Huan-Rong Li, You-Xuan Zheng, Jing-Lin Zuo, Xiao-Zeng You. *Synthesis and photoluminescent properties ternary lanthanide (Eu(III), Sm(III), Nd(III), Er(III), Yb(III)) complexes containing 4,4,4-trifluoro-1-(2-naphthyl)-1,3-butanedionate and carbazole-functionalized ligand*, Inorganica Chimica Acta, **363(11)**, 2394-2400 (2010).
 5. Jingya Li, Hongfeng Li, Pengfei Yan, Peng Chen, Guangfeng Hou, and Guangming Li. *Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Properties of 2-(2,2,2-Trifluoroethyl)-1-indone Lanthanide Complexes*, Inorganic Chemistry, **51(9)**, 5050-5057 (2011).

Liên hệ: **Triệu Thị Nguyệt**

Khoa Hóa học

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

19 Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội, Việt Nam

Email: dth0104@gmail.com.