

TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ THẨM DÒ TÍNH HUỖNH QUANG CỦA PHỨC CHẤT 1,10-PHENANTROLIN TECBI(III) VỚI PHỐI TỬ TRICLOAXETAT

*GVHD: TS. Nguyễn Đức Vương
Nguyễn Mậu Thành*

*SVTH: Lưu Thị Nga
Đương Đình Quân*

ĐHSP Hóa, Khóa 52

Tóm tắt: *Phức chất của Tb(III) với 1,10-phenantrolin và phối tử hữu cơ 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 (IR). Hướng nghiên cứu tính huỳnh quang của các phức chất và so sánh tính huỳnh quang giữa các phức chất với phối tử khác. Quá trình nghiên cứu đã đưa ra được tỉ lệ mol giữa ion trung tâm và phối tử cho hiệu suất cao nhất.*

1. MỞ ĐẦU

Phức chất của 1,10-phenantrolin (Phen) với một số nguyên tố đất hiếm đã được các nước trên thế giới nghiên cứu rộng rãi trong nhiều năm trở lại đây [8], đặc biệt một số phức của Phen với Eu, Tb, Pr, Sm... có tính chất quang học nên được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như trong nông nghiệp, khoa học vật liệu [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 Tb(III) với Phen và phối tử hữu cơ (CCl_3COO^-), hy vọng sẽ mở ra một hướng mới trong việc nghiên cứu và ứng dụng các phức chất của nguyên tố đất hiếm.

2. PHẦN THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị, máy móc

- Phổ hồng ngoại của phức chất được ghi trên máy IMPACT-410-NICOLET trong vùng 4000 – 400 cm^{-1} .
- Phổ Raman được ghi trên máy Micro Raman LABRAM trong vùng từ 4000-100 cm^{-1} với bức xạ kích thích 623,8 nm từ laze Heli.
- Hàm lượng các nguyên tố C, H, N được phân tích trên máy phân tích nguyên tố Thermo Electron Eager.
- Hàm lượng Tb_2O_3 được xác định bởi giản đồ phân tích nhiệt TGA được phân tích 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 $\text{Tb}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$ [2]: Dung dịch muối được điều chế trực tiếp từ Tb_2O_3 99,9% (Mỹ) bằng phương pháp sau: cân chính xác lượng Tb_2O_3 đã tính toán trước khi chuyển vào cốc chịu nhiệt, thấm ướt bằng nước, thêm từ từ

dung dịch axit đặc CCl_3COOH (PA) và đun nóng đến khi tan hết, rồi chuyển dung dịch vào bình định mức. Thêm nước đến vạch và lắc đều thu được các dung dịch muối tương ứng có nồng độ cần pha. Nồng độ của dung dịch 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 $\text{pH} = 5-6$.

- Tổng hợp các phức chất [1]: Lấy 4 mmol Phen hòa tan trong 50 ml cồn tuyệt đối, sau đó cho phản ứng với 10ml dung dịch muối $\text{Tb}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$ 0,2M, $\text{pH} = 4,5-6$. Hỗn hợp phản ứng được đun nóng đến sôi và sau đó được chế hóa với 150ml axeton nóng, để yên trong 2 ngày, khi đó các tinh thể của các phức chất $\text{Phen-Tb}^{3+}\text{-CCl}_3\text{COO}^-$ 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 $50-80^\circ\text{C}$ trong vài giờ.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

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

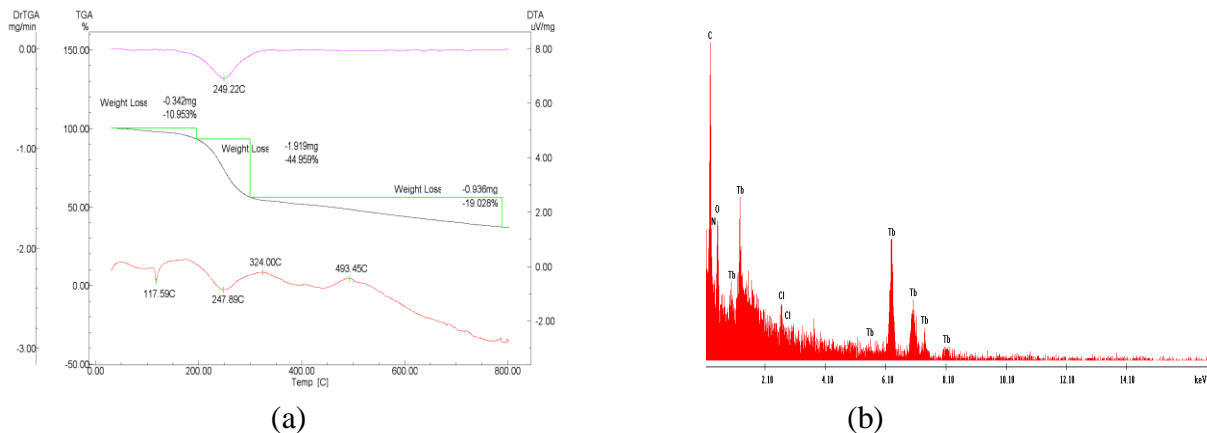
Bảng 1. Hiệu suất tổng hợp phức Tb(III) với Phen ở các tỉ lệ mol khác nhau

TT	Phen (mM)	Phen/Tb	Hiệu suất (%)
			$\text{Phen-Tb}^{3+}\text{-CCl}_3\text{COO}^-$
1	2	1:1	40
2	4	2:1	57
3	6	3:1	34
4	8	4:1	31

Kết quả nghiên cứu ở bảng 1 cho thấy tỷ lệ (mol) $\text{Phen:Tb}^{3+} = 1:1$ và $\text{Phen:Tb}^{3+} = 2:1$ cho hiệu suất tổng hợp các phức chất $[\text{Phen-Tb}^{3+}\text{-Cl}_3\text{CCOO}^-]$ là lớn nhất, tương tự như phức của Eu [1]. Tỷ 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 1.



Hình 1. *Giải đồ phân tích nhiệt (a) và phân tích nguyên tố (b) của phức [Phen-Tb³⁺-CCl₃COO⁻]*

Từ giải đồ phân tích nhiệt và phân tích nguyên tố thu được các số liệu so sánh hàm lượng Tb₂O₃ sau khi phân hủy phức, thành phần phần trăm các nguyên tố C, O, 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 Tb₂O₃ sau khi phân hủy phức và thành phần C, H, N trong phức*

Ký hiệu	Hợp chất	Tb ₂ O ₃ (%)		C(%)		O(%)		N(%)	
		LT	PT	LT	PT	LT	PT	LT	PT
P	Phen-Tb ³⁺ -CCl ₃ COO ⁻	18,2	16,9	35,8	35,1	9,5	9,1	5,6	5,4

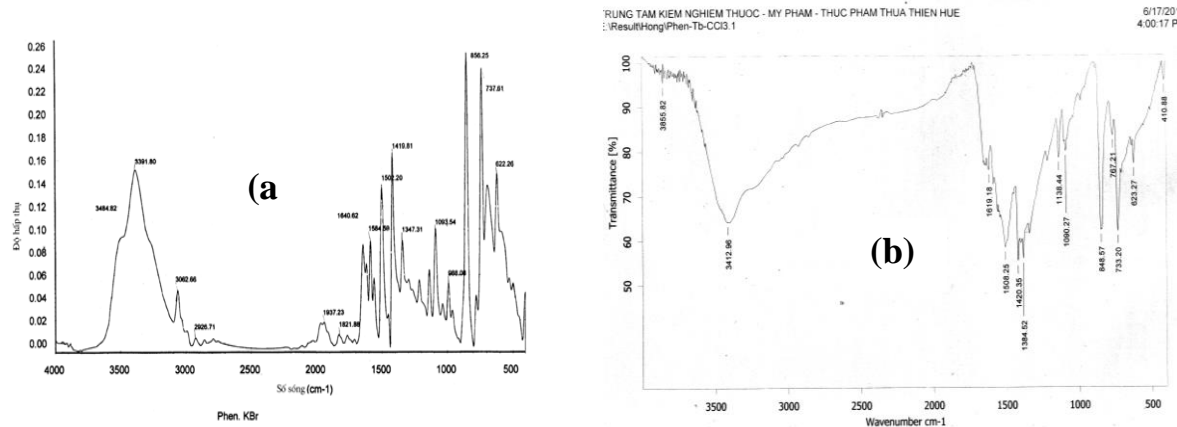
*LT: % theo lý thuyết; PT: % theo kết quả phân tích

Từ bảng số liệu trên cho thấy kết quả giữa lý thuyết và thực nghiệm tương đương nhau. Từ đó, kết luận thành phần phức tổng hợp được phù hợp với công thức giả định theo lý thuyết là (Phen)₂Tb(OCOCCl₃)₃

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

3.3.1. Phổ hồng ngoại

Phổ hồng ngoại của Phen, (Phen)₂Tb(CCl₃COOH)₃ và số sóng đặc trưng được đưa ra ở hình 2 và bảng 3.



Hình 2. Phổ hồng ngoại của Phenylenediamine (a) và $(Phen)_2Tb(OCOCCL_3)_3$ (b).

Bảng 3. Các bước sóng đặc trưng trong phổ hồng ngoại của Phenylenediamine, $(Phen)_2Tb(X)_3$

Hợp chất	ν_{C-H} (thơm)	$\nu_{C-C}; \nu_{C-N}$	ν_{COO} (kđx)	ν_{COO} (đx)	$\nu_{C=O}$ (-COO)
$C_{12}H_{16}N_2 \cdot H_2O$	3062	1619; 1584	-	-	-
$(Phen)_2Tb(OCOCCL_3)_3$	2938	1601; 1508	1654	1420	1384

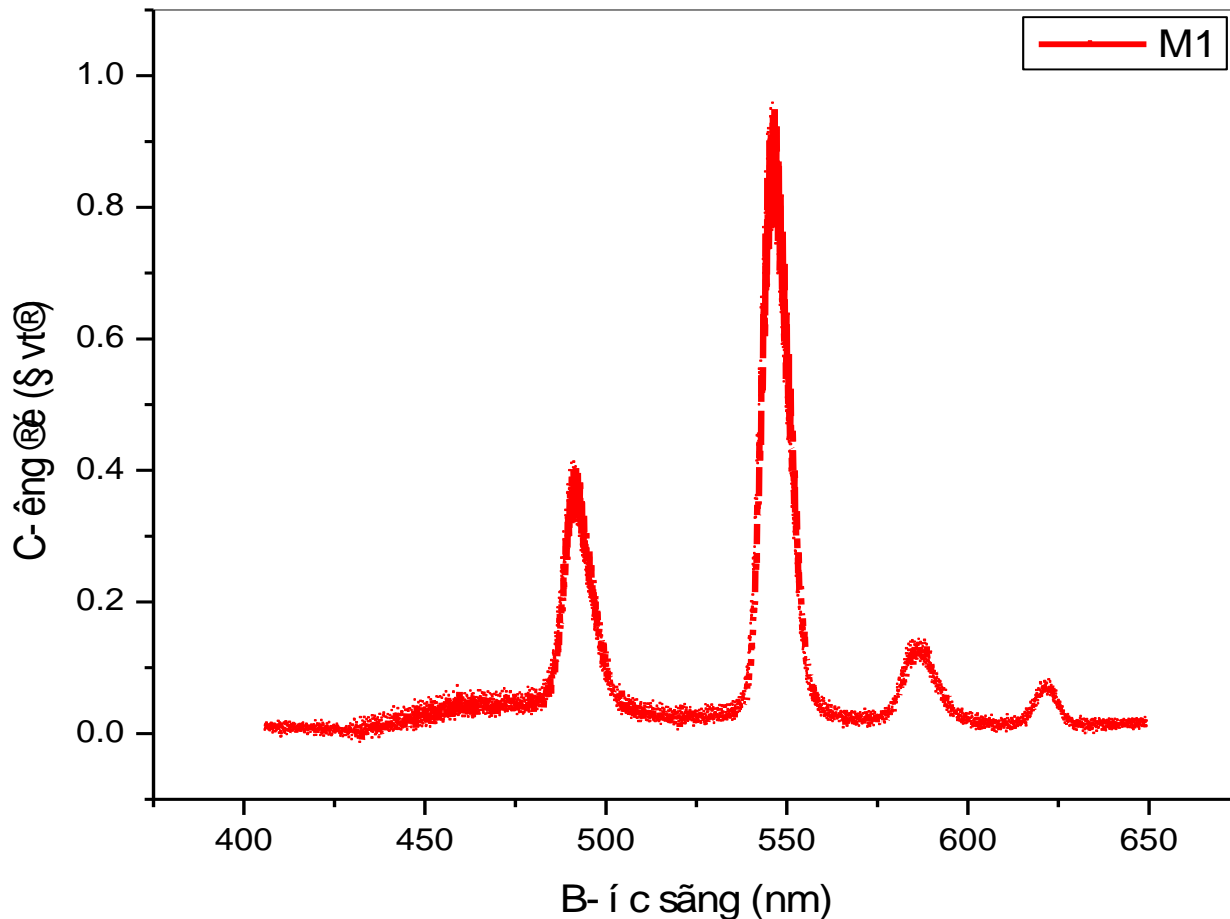
Ghi chú: đx-đối xứng; kđx-không đối xứng

Phân tích chi tiết các phổ dao động hồng ngoại cho thấy, trên phổ IR của phức chất không có dao động của nhóm $-OH$ của H_2O ($\nu_{O-H} = 3391\text{cm}^{-1}$), 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 Phenylenediamine đã đẩy nước ra khỏi cầu phối trí khi liên kết tạo phức.

Phổ hấp thụ hồng ngoại của phối tử Phenylenediamine - ($C_{12}H_{16}N_2 \cdot H_2O$) có nhiều vân phổ. Một số vân phổ quan trọng được nhận dạng như sau: $\nu_{O-H} = 3391\text{cm}^{-1}$, ν_{C-H} (thơm) = 3062cm^{-1} , $\nu_{C=C} = 1619\text{cm}^{-1}$, $\nu_{C=N} = 1584\text{cm}^{-1}$ [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 Phenylenediamine đã liên kết với ion trung tâm Tb^{3+} , cụ thể đã hình thành liên kết phối trí $N(Phen) \rightarrow Tb$. Kết luận về sự chuyển dịch tần số dao động hóa trị của liên kết $C=C$, $C=N$ trong phân tử Phenylenediamine 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 $(Phen)_2Tb(OCOCCL_3)_3$. Trong phân tử các phức chất, phối tử Phenylenediamine liên kết với ion trung tâm Tb^{3+} qua 2 liên kết phối trí $N \rightarrow Tb(III)$ và hình thành vòng càng 5 cạnh, phối tử CCl_3COO^- liên kết với ion Tb^{3+} bằng một liên kết $Tb-O$.

3.3.2. Phổ huỳnh quang

Phân tích huỳnh quang các chất vô cơ dựa trên việc tạo ra các hợp chất phức chelat của các ion kim loại với thuốc thử hữu cơ rồi đo sự phát huỳnh quang của chúng.

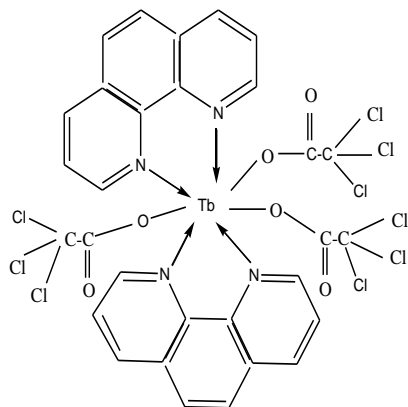


Hình 3.6. Phổ huỳnh quang của các

phức $(Phen)_2Tb(CCl_3COO)_3$;

Để xác định cường độ chuyển hóa ánh sáng của các phức chất Tb(III) với phối tử phen, tôi dùng phương pháp đo phổ huỳnh quang của các phức. Khi đo phổ huỳnh quang thì phức chất $(Phen)_2Tb(CCl_3COO)_3$ thấy rõ bức xạ huỳnh quang có cực đại nằm ở vùng biên tử ngoại với bước sóng $\lambda = 550$ nm là điểm đỉnh phát xạ mạnh nhất.

Qua việc phân tích các phức nghiên cứu chúng tôi đề nghị các liên kết được tạo thành trong phân tử các phức chất nghiên cứu như hình 3.



Hình 3. $(\text{Phen})_2\text{Tb}(\text{OCOCCL}_3)_3$

4. KẾT LUẬN

1) Đã tiến hành tổng hợp phức chất của Tb(III) với 1,10-phenantrolin và phối tử hữu cơ (CCl_3COO^-), nghiên cứu về tỉ lệ số mol giữa phối tử Phen với Tb(III), kết quả thu được cho thấy hiệu suất tổng hợp đạt giá trị cao nhất ứng với tỉ lệ mol Phen: Tb(III) = 1:1 và 2:1 tương ứng phức chất.

2) Thành phần phức chất đã được xác định bằng các phương pháp phân tích nhiệt và phân tích nguyên tố, các liên kết trong các phức chất được xác định bằng phương pháp vật lý hiện đại như: IR.

3) Sẽ gửi mẫu đo phổ huỳnh quang để thăm dò tính huỳnh quang của phức chất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Lê Bá Thuận, Đỗ Ngọc Liên, Nguyễn Đức Vượng, Nguyễn Trọng Hùng, Lưu Xuân Đĩnh (2006), “*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, T.59 (11), trang 35-38.
- [2]. 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.
- [3]. Phạm Ty (2010), *Laser trong y học và trong phẫu thuật thần kinh*, NXB Y học, Hà Nội.
- [4]. 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.

- [5]. A.S.Alikhanyan, I.A.Solonia, and M.N.Rodnikova (2007), "*Thermodynamic stability of neodymium nitrate complex with 1,10-phenanthroline*", Russian Journal of Coordination Chemistry, Vol.52, No.8, pp.1220-1222.
- [6]. Fmelby By. L.R., Rose N.J., Abramson E., and Caris J.C (1964), "*Synthesis and fluorescence of some trivalent lanthanide complexes*", J. Am. Chem. Soc, Vol 86, N^o 23, pp. 5117-5124.
- [7]. 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.
- [8]. Minbo Chen, Zongsen Yu. (1995), *Rare earth elements and their applications*, Metallurgical Industry Press, Beijing.

