

# TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC PHỨC CHẤT CỦA 1,10-PHENANTROLIN VÀ LANTAN (III) TRICLOAXETIC

Nguyễn Mậu Thành, Nguyễn Đức Vượng

Trường Đại học Quảng Bình

**Tóm tắt.** *Phức chất của Lantan (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  $^1\text{H}$ -NMR, phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR. Quá trình nghiên cứu đã đưa ra được tỉ lệ mol giữa ion trung tâm và phối tử cho hiệu suất cao nhất.*

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

## 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

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 gần đây [1, 3], đặc biệt một số phức của phen với Eu, Tb, Sm..., ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như nông nghiệp, khoa học vật liệu [2, 3]. 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, các kết quả nhận được từ quá trình tổng hợp phức chất rắn của Lantan với phối tử phen và tricloaxetic hy vọng sẽ mở ra một hướng mới trong việc nghiên cứu và ứng dụng các phức chất của nguyên tố đất hiếm.

## 2. PHÂN THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hóa chất và thiết bị

- Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu là các hóa chất tinh khiết (PA):  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  đặc,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , axeton, cồn tuyệt đối, arsenazo (III)...

- Phổ hồng ngoại (IR) của phức chất được ghi trên máy PRESIRE SHIMADZU. Hàm lượng các nguyên tố C, O, N được phân tích trên máy phân tích nguyên tố Thermo Electron Eager 1112 tại Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Phổ  $^1\text{H}$ -NMR và  $^{13}\text{C}$ -NMR của phức chất được đo trên máy Bruker AVACE 500MHz tại Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

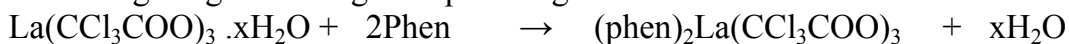
- Hàm lượng  $\text{La}_2\text{O}_3$  được xác định bởi giản đồ phân tích nhiệt TGA tại Trung tâm phân tích vật liệu, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

### 2.2. Tổng hợp phức chất

- Điều chế dung dịch muối  $\text{La}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$  [2]: Dung dịch muối được điều chế trực tiếp từ  $\text{La}_2\text{O}_3$  99,9% và  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  đặc. Nồng độ của muối được kiểm tra lại bằng phương pháp chuẩn độ bằng DTPA  $10^{-2}\text{M}$  với chỉ thị là Arsenazo (III) trong môi trường đệm axetat có  $\text{pH} = 4,5 \div 6$ .

- Tổng hợp phức chất [6]: Cân 0,7930g (4mmol) phen hòa tan trong 50ml cồn tuyệt đối, sau đó cho phản ứng với 10ml dung dịch muối  $\text{La}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$  0,2M, pH

= 4,5 ÷ 6. Hỗn hợp phản ứng được đun nóng đến sôi, khi nước trong hỗn hợp còn tối thiểu thì ngừng đun và sau đó được chế hóa với 150ml axeton nóng, để yên trong hai ngày. Khi đó các tinh thể của phức chất sẽ được tách ra dưới dạng kết tủa. Lọc và được rửa tinh thể phức chất bằng axeton. Sấy và bảo quản tinh thể phức chất ở nhiệt độ 40-80°C trong vài giờ. Phương trình phản ứng như sau:



### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Hiệu suất tổng hợp phức chất 1,10-phenantrolin Lantan tricloaxetic

Chúng tôi đã tổng hợp phức chất với các tỉ lệ mol giữa  $\text{La}^{3+}$ : phen từ 1:1 đến 1:4, kết được trình bày ở Bảng 1.

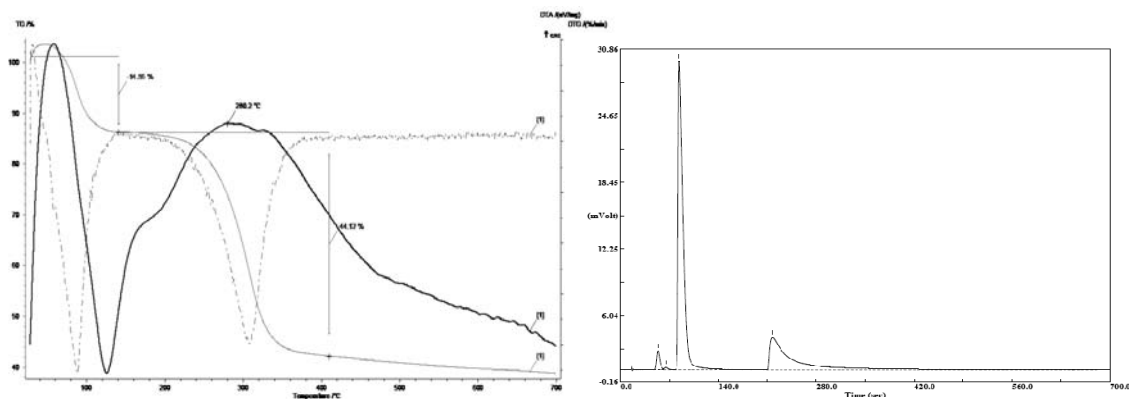
Qua Bảng 1, chúng tôi thấy hiệu suất phản ứng tổng hợp phức chất đạt giá trị cao nhất tương ứng với tỉ lệ số mol phen:La là 2:1, tương tự như phức chất của Eu [3], Tb [2]. Tỉ lệ này được chọn để tổng hợp phức cho các nghiên cứu tiếp theo. Phức chất tổng hợp được có màu trắng, dạng tinh thể và dễ tan trong các axit loãng.

**Bảng 1. Hiệu suất tổng hợp phức  $\text{La}^{3+}$  với phen ở các tỉ lệ mol khác nhau**

TN	phen/La(III)	Hiệu suất (%)
1	1:1	41
2	2:1	<b>58</b>
3	3:1	35
4	4:1	33

#### 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, O, N qua các giản đồ ở Hình 1.



**Hình 1. Giản đồ phân tích nhiệt và phân tích nguyên tố của phen- $\text{La}^{3+}$ -  $\text{CCl}_3\text{COO}^-$**

**a. Giản đồ phân tích nhiệt**

**b. Giản đồ phân tích nguyên tố**

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

**Bảng 2. Hàm lượng  $\text{La}_2\text{O}_3$  sau khi phân hủy phức chất và thành phần C, O, N trong phức**

Hợp chất	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		C(%)		O(%)		N(%)	
	LT	PT	LT	PT	LT	PT	LT	PT
Phen-La <sup>3+</sup> - OCOCCl <sub>3</sub>	16,52	15,93	31,62	30,84	9,31	8,93	5,68	5,52

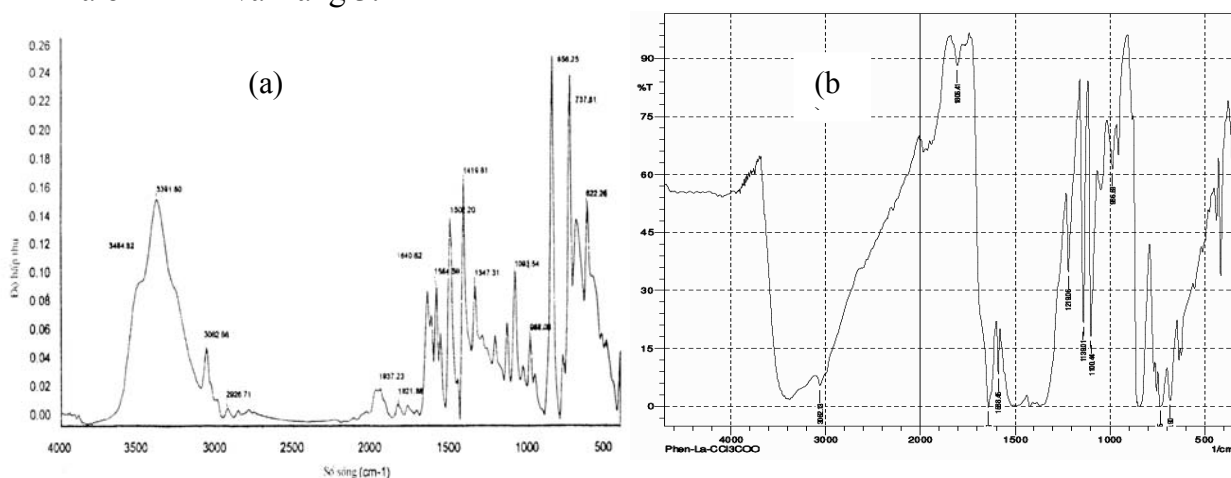
\*LT: % theo lý thuyết; PT: % theo kết quả phân tích.

Từ bảng số liệu trên cho thấy kết quả giữa lý thuyết và thực nghiệm tương đương nhau. Từ đó, chúng tôi kết luận thành phần phức tổng hợp được phù hợp với công thức giả định theo lý thuyết là (phen)<sub>2</sub>La(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>.

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

#### 3.3.1. Phổ hồng ngoại

Phổ hồng ngoại của phen, (phen)<sub>2</sub>La(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> và số sóng đặc trưng được đưa ra ở Hình 2 và Bảng 3.



Hình 2. Phổ hồng ngoại của phen và (phen)<sub>2</sub>La(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>

(a) Phổ hồng ngoại của phen (b) Phổ hồng ngoại của (phen)<sub>2</sub>La(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>

Bảng 3. Các tần số đặc trưng (cm<sup>-1</sup>) phổ hồng ngoại của phen, (phen)<sub>2</sub>La(CCl<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>

Hợp chất	V <sub>C=C</sub>	V <sub>C=N</sub>	V <sub>C-H(thom)</sub>	V <sub>COO(kdx)</sub>	V <sub>COO(dx)</sub>
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	1619	1584	3062	-	-
(phen) <sub>2</sub> La(CCl <sub>3</sub> COO) <sub>3</sub>	1588	1560	3062	1641	1426

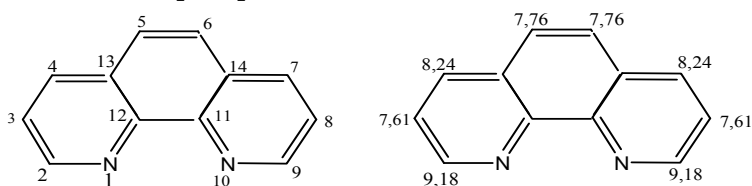
Phân tích chi tiết các phổ dao động hồng ngoại cho thấy, trên phổ IR của phức chất không có dao động của nhóm -OH của H<sub>2</sub>O (ν<sub>O-H</sub> = 3391 cm<sup>-1</sup>), điều đó cho thấy phức chất không có H<sub>2</sub>O trong cầu nội. Kết quả này phù hợp với kết quả phân tích thành phần nguyên 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 có nhiều vân phổ. Một số vân phổ quan trọng được qui kết như sau:  $\nu_{\text{C-H( thơm)}}$  = 3062  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$  = 1588  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=N}}$  = 1560  $\text{cm}^{-1}$  [7]. Khi hình thành phức chất, vân phổ  $\nu_{\text{C=C}}$ ,  $\nu_{\text{C=N}}$  thay đổi (Bảng 3). Sự thay đổi tần số  $\nu_{\text{C=N}}$ , chứng tỏ phối tử phen đã liên kết với ion trung tâm  $\text{La}^{3+}$  qua nguyên tử N. Như vậy, trên phổ hồng ngoại đã xuất hiện đầy đủ các vân hấp thụ đặc trưng cho các nhóm nguyên tử trong phức chất  $[(\text{phen})_2\text{La}(\text{CCl}_3\text{COO})_3]$ .

### 3.3.2 Phổ $^1\text{H-NMR}$

Phổ  $^1\text{H-NMR}$  của phen và  $(\text{phen})_2\text{La}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$  đo trong dung muối  $\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{OH}$  được đưa ra ở Hình 3.

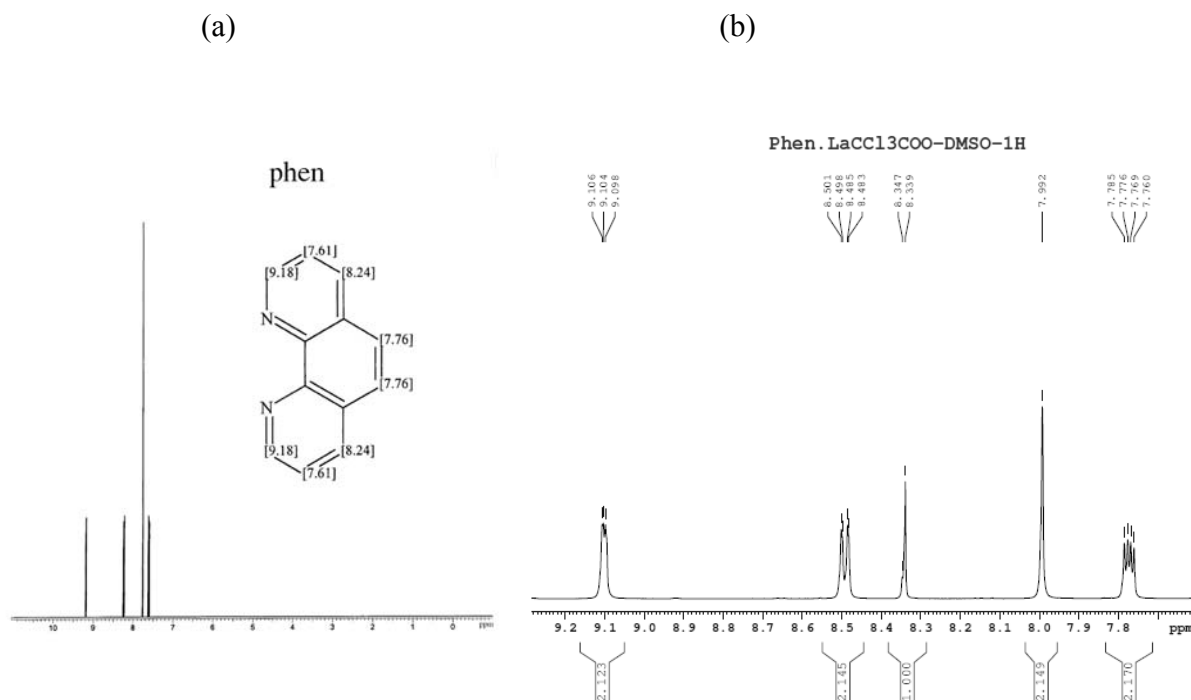
Do đặc điểm cấu tạo dị vòng của phân tử phen nên phổ  $^1\text{H-NMR}$  cũng như phổ  $^{13}\text{C-NMR}$  thu được có các pic ở các vị trí sau tương đương nhau từng đôi một: 2,9; 3,8; 4,7; 5,6; 11,12; 13,14 [2, 5].



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

**Bảng 4. Độ dịch chuyển hóa học ( $\delta$ , ppm) của hidro trong phen và phức  $(\text{Phen})_2\text{La}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$**

Hợp chất	$\text{H}^2, \text{H}^9$	$\text{H}^3, \text{H}^8$	$\text{H}^4, \text{H}^7$	$\text{H}^5, \text{H}^6$
$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9,18	7,61	8,24	7,76
$(\text{Phen})_2\text{La}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$	9,10	7,76-7,78	8,34-8,35	7,99



Hình 3. Phổ  $^1\text{H}$ -NMR của phen và  $(\text{phen})_2\text{La}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$

a. Phổ  $^1\text{H}$ -NMR của phen

b. Phổ  $^1\text{H}$ -NMR của  $(\text{phen})_2\text{La}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$

Phân tích phổ cho thấy 2 proton H<sup>5</sup> và H<sup>6</sup> 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<sup>2</sup>, H<sup>9</sup> và H<sup>4</sup>, H<sup>7</sup> ở vị trí (o) và (p) đối với nguyên tử N trong phân tử piridin nên có độ chuyển dịch hóa học lớn hơn ở vị trí 9,18 và 8,24 (ppm). Proton H<sup>3</sup> và H<sup>8</sup> 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  $\text{La}^{3+}$  độ chuyển dịch hóa học các hidro của phối tử phen trong phức thay đổi so với phen tự do. Sự dịch chuyển electron từ các vị trí 2  $\rightarrow$  1, 9  $\rightarrow$  10 làm giảm  $\delta$  ở các vị trí này. Từ sự khác nhau đó cho thấy có sự tạo thành liên kết giữa phối tử phen với  $\text{La}^{3+}$  trong quá trình hình thành phức. Cụ thể là ion trung tâm  $\text{La}^{3+}$  tạo liên kết phối trí với nguyên tử N trong phen.

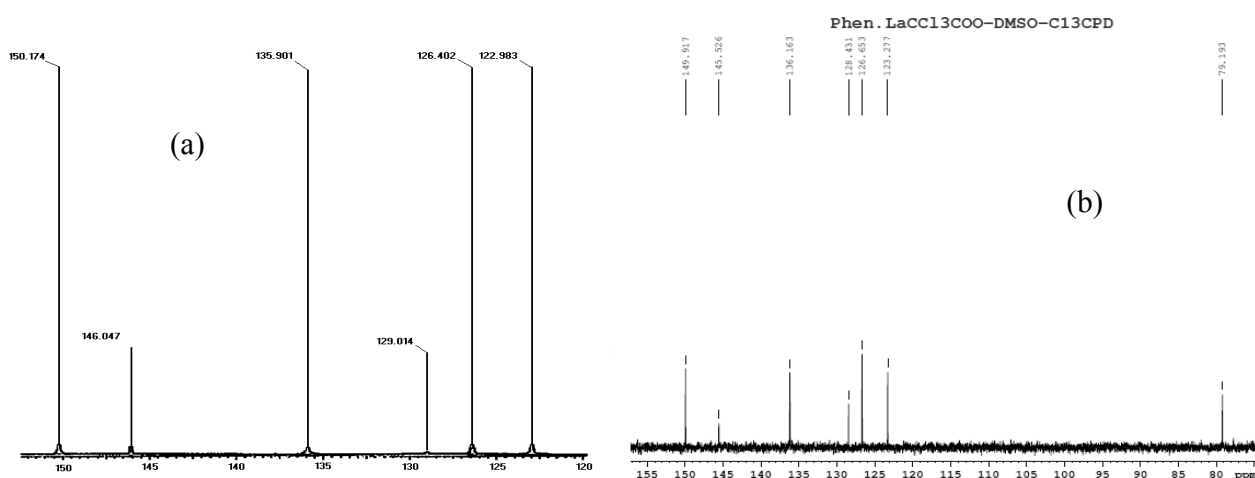
### 3.3.3. Phổ $^{13}\text{C}$ -NMR

Kết quả phân tích phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR của  $(\text{phen})_2\text{La}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$  thể hiện ở Hình 4, nó 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.

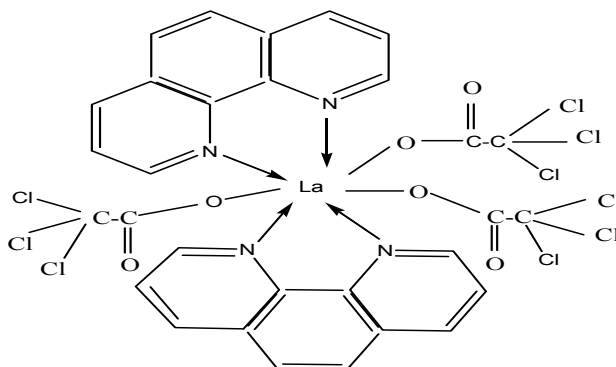
**Bảng 5. Độ dịch chuyển ( $\delta$ , ppm) của cacbon trong phen và phức  $(\text{Phen})_2\text{La}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$** 

Hợp chất	$\text{C}^2, \text{C}^9$	$\text{C}^3, \text{C}^8$	$\text{C}^4, \text{C}^7$	$\text{C}^5, \text{C}^6$	$\text{C}^{11}, \text{C}^{12}$	$\text{C}^{13}, \text{C}^{14}$
$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	150,17	122,98	135,9	126,4	146,05	129
$[(\text{Phen})_2\text{La}(\text{CCl}_3\text{COO})_3]$	149,95	123,31	136,16	126,65	145,53	128,43

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  $\text{La}^{3+}$  đã tạo liên kết phối trí với các nguyên tử N của phen.

**Hình 4. Phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR của phen và  $(\text{phen})_2\text{La}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$** **a. Phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR của phen****b. Phổ  $^{13}\text{C}$ -NMR của  $(\text{phen})_2\text{La}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$** 

Dựa trên các kết quả đo phân tích hàm lượng nguyên tố, phân tích nhiệt, IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR chúng tôi đề nghị công thức cấu tạo của phức chất tổng hợp được như sau:

**Hình 5. Các liên kết hình thành trong phức chất**

#### 4. KẾT LUẬN

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

Thành phần phức đã được xác định bằng các phương pháp chuẩn độ Complexon, 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  $[(\text{phen})_2\text{La}(\text{CCl}_3\text{COO})_3]$ .

Cấu trúc của phức chất được xác định bằng các phương pháp phân tích vật lý hiện đại như: IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ . Các dữ liệu về phổ cho thấy trong phức chất  $[(\text{phen})_2\text{La}(\text{CCl}_3\text{COO})_3]$  có ion kim loại  $\text{La}^{3+}$  liên kết với gốc tricloaxetat qua nguyên tử O như liên kết giữa anion gốc axit và ion kim loại, liên kết với phối tử phen qua nguyên tử N. Trong phức chất này số phối trí của La 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 – ĐHSP 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), tr. 369-373.
- [5] Alikhanyan A.S., Solonia I.A., Rodnikova M.N. (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., Caris J.C (1964), “*Synthesis aLa fluorescence of some trivalent lanthanide complexes*”, J. Am. Chem. Soc, Vol 86, N<sup>o</sup> 23, pp. 5117-5124.
- [7] Hart F.A., Laming F.P. (1964), “*Complexes of 1,10-phenanthroline with lanthanide clorides aLa thiocyanates*”, J.Inorg. Nucl. Chem, Vol. 26, tr. 579-585.

## SYNTHESIZE, STUDY STRUCTURE OF 1,10-PHENANTHROLINE LANTHANUM (III) TRICHLOROACETIC COMPLEX

*Nguyen Mau Thanh, Nguyen Duc Vuong*

*Quang Binh University*

**Abstract.** *Complex of Lanthanum (III) with 1,10-phenanthroline and trichloroacetic acid 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 spectrum (IR),  $^1\text{H}$ -NMR spectrum,  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum. The study shows the molar ratio of between the central ion and ligands for the highest output.*

**Keywords:** *complex, lanthanum, phenanthroline, synthesize.*