

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC, KHẢ NĂNG PHÁT QUANG CỦA PHỨC KẼM VỚI PHỐI TỬ CHỨA NHÓM AMIT

Từ Sỹ Chương*, Nguyễn Đức Vượng**

*Trường THPT Chuyên Võ Nguyên Giáp, **Trường Đại học Quảng Bình

Tóm tắt. Nghiên cứu này, tổng hợp được phức chất $[Zn(amit)(NO_3)(H_2O)_2]NO_3$ với amit là: *N-Benzyl-2-(quinolin-8-yloxy) acetamid*. Trong nhiễu xạ tia X đã xác định được cấu trúc của phức chất tồn tại dạng bát diện với nguyên tử trung tâm là ion Zn^{2+} liên kết với phối tử thông qua là 2 nguyên tử N và một nguyên tử O của amit, một nguyên tử O của góc NO_3^- , hai nguyên tử O của hai phân tử H_2O . Trong dung dịch CH_3CN ở 430 nm có xuất hiện phát quang mạnh.

Từ khóa: phối tử amit, phức chất, cấu trúc tinh thể, huỳnh quang.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hóa học các hợp chất phối trí luôn thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học trong và ngoài nước. Đặc biệt là các hợp chất phối trí có khả năng phát huỳnh quang [1, 2]. Khả năng phát huỳnh quang của các phức chất được ứng dụng rộng rãi trong đánh dấu phát quang của phân tích sinh học và hóa học... [3, 4, 5].

Gần đây chúng ta cũng thấy rằng phối tử amit có chứa các nguyên tử có khả năng cho electron như O, N thì có khả năng hình thành phức vòng càng với các ion kim loại khác nhau. Đặc biệt, với phối tử amit có chứa vòng quinolin còn có khả năng làm tăng khả năng phát quang nhờ tạo phức với các ion kim loại [4].

Việc nghiên cứu khả năng phát quang của phức chất với phối tử amit có chứa vòng quinolin của các ion kim loại có rất ít công trình đề cập đến. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày quá trình tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc tinh thể bằng nhiễu xạ tia X và khả năng phát quang của phức $Zn(II)$ với phối tử amit trong dung môi CH_3CN .

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị và hóa chất

- Dung môi và các vật liệu ban đầu cho quá trình điều chế được mua ở công ty hóa chất Trung Quốc.
- Dung môi $(C_2H_5)_2O$ được xử lý trước khi dùng.
- Phổ hấp thụ hồng ngoại được ghi trên máy Impact 410 – Nicolet (Mỹ), trong vùng $400 - 4000cm^{-1}$.

- Máy đo phổ hồng ngoại: Nicolet Avatar-360 kỹ thuật ép viên với KBr; máy phân tích nguyên tố: Germany Element VarioEL; máy phân tích nhiễu xạ tia X: Bruker SMART-CCD; phổ khối được ghi trên máy có nhãn hiệu Varian MAT 711; Phổ huỳnh quang được đo trên phổ kế huỳnh quang Horiba iHR 550 được trang bị với cuvet thạch anh.
- Các phép đo được thực hiện tại Đại học Vũ Hán – Trung Quốc.

2.2. Điều chế phức

Cho 0,293 gam N-Benzyl-2-(quinolin-8-yloxy) acetamid hòa tan trong 10 mL CH_3CN , tiếp theo cho từng giọt 10 mL dung dịch có chứa 1mmol $Zn(NO_3)_2$ vào ở nhiệt độ thường [5]. Sau khi khuấy 2h, hỗn hợp được lọc và kết tinh lại ở nhiệt độ phòng sau đó rửa bằng ete và làm khô trong không khí. Vài tinh thể thu được không màu có thể dùng cho nhiễu xạ tia X. Hiệu suất 53%, phân tích nguyên tố của $C_{18}H_{20}N_4O_{10}Zn$ (%): Lý thuyết: C, 41,76; H, 3,98; N, 10,82. Thực tế: C, 41,89; H, 3,57; N, 10,90.

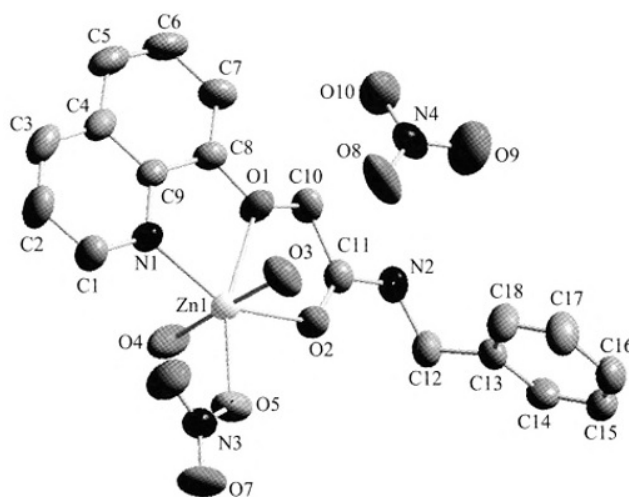
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Cấu trúc tinh thể của phức

Trên Hình 1, chúng ta có thể thấy mỗi đơn vị không đối xứng của phức gồm có cation phức và gốc NO_3^- tự do. Cation phức có cấu trúc bát diện với nguyên tử trung tâm là ion Zn^{2+} và 6 phối tử xung quanh gồm: 2 nguyên tử O và 1 nguyên tử N trong amit, 2 nguyên tử O của 2 phân tử H_2O , 1 nguyên tử O trong gốc NO_3^- . Góc liên kết và độ dài liên kết được tổng kết ở Bảng 2. Ta thấy góc liên kết $O3 - Zn1 - O4$ và $O5 - Zn1 - O1$ là $177.21(8)^\circ$ và $158.03(7)^\circ$ tương ứng đã xác nhận rằng trong phức chất bốn nguyên tử O (O1 trong amit, O3 và O4 trong H_2O , O5 trong ion NO_3^-) cùng thuộc mặt phẳng đáy của hình bát diện, còn nguyên tử N1 và O2 trong amit là 2 đỉnh của hình bát diện.

Bảng 1. Số liệu ô mạng tinh thể của phức

Item	Value	Item	Value
Formula	$C_{18}H_{20}N_4O_{10}Zn$	$\rho_{calc}, g/cm^{-3}$	1.691
M (g/mol)	517.75	$V \text{ \AA}^3$	1.06185(4)
Space group	$P2_1/C$	Z	2
$a/\text{\AA}$	0.754(2)	$\alpha/^\circ$	93.6940(10)
$b/\text{\AA}$	1.21311(2)	$\beta/^\circ$	101.95(10)
$c/\text{\AA}$	1.12182(3)	$\gamma/^\circ$	102.414(10)
T, K	296(2)	Reflections collected	19369
$R1[I \geq 2\sigma(I)]$	0.067	wR2(all data)	0.1112



Hình 1. Cấu tinh thể của phức.

Bảng 2. Góc liên kết và khoảng cách các nguyên tử trong tinh thể

Zn1-O1	0.22441(17)	Zn1-O2	0.21201(16)	Zn1-O3	0.20621(17)
Zn1-O4	0.21250(18)	Zn1-O5	0.20463(17)	Zn1-N1	0.21053(19)
O5-Zn1-O3	92.87(8)	N1-Zn1-O2	143.19(7)	O5-Zn1-O1	158.03(7)
O5-Zn1-N1	128.52(8)	O5-Zn1-O4	84.37(8)	O3-Zn1-O3	85.66(7)
O3-Zn1-N1	95.87(8)	O3-Zn1-O3	177.21(8)	N1-Zn1-O1	73.37(7)
O5-Zn1-O2	86.89(7)	N1-Zn1-O4	86.18(8)	O2-Zn1-O1	71.25(6)
O3-Zn1-O2	91.35(7)	O2-Zn1-O4	88.11(8)	O4-Zn1-O1	96.74(8)

Mặt khác, trong Bảng 3 chúng ta nhận thấy liên kết hydro $O - H \dots O$ của phân tử H_2O trong phối tử với nguyên tử O trong gốc nitrat bền nên làm tăng độ bền mạng lưới không gian ba chiều của phức.

Bảng 3. Khoảng cách liên kết hydro và góc liên kết trong tinh thể

D-H...A	D-H/nm	H...A/nm	D...A/nm	DHA/ (°)
O3-H3A...O7	0.0831(9)	0.2033(12)	0.2850(3)	168(3)
O3-H3B...O8	0.0833(10)	0.1934(13)	0.2752(3)	167(3)
O3-H3A...O7	0.0852(10)	0.1909(14)	0.2727(3)	160(3)
N2-H2B...O10	0.086	0.205	0.2900(3)	170

3.2. Phổ hồng ngoại (IR)

Dữ liệu chính phổ hồng ngoại của phức được thể hiện trong Bảng 4. So sánh với phối tử amit các dao động $\nu(C=O)$, $\nu(C=N)$ và $\nu(Ar-O-C)$ trong phức đã dịch chuyển 5, 19 và $33cm^{-1}$ tương ứng đã chứng minh nhóm CO trong amit và nguyên tử O, N trong vòng quinolin đã tham gia tạo phối trí trong phức [4, 5, 6, 7, 8]. Sự chuyển dịch của $\nu(C=O)$ không đáng kể chủ yếu là do không gian lớn của amit nên ảnh hưởng đến khả năng hình thành liên kết phối trí của nhóm $C=O$.

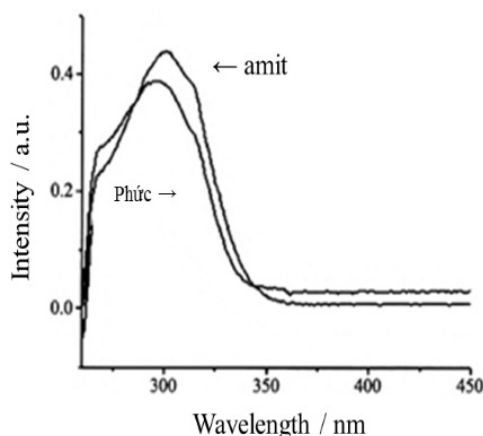
Mặt khác, trong phổ IR đã xuất hiện dao động ở 3370 cm^{-1} và 615 cm^{-1} là $\nu(\text{OH})$ và $\rho(\text{OH})$ chứng tỏ phân tử H_2O đã hình thành phối trí với nguyên tử trung tâm là ion Zn^{2+} , thêm vào đó dao động ở 1384 cm^{-1} là dao động của gốc NO_3^- (D3h) [9]. Kết quả trong phổ IR phù hợp với kết quả trong nhiễu xạ tia X.

Bảng 4. Dữ liệu chính của phổ hồng ngoại

Hợp chất	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{Ar-O-C})$	$\nu_1(\text{NO}_3)$	$\nu_4(\text{NO}_3)$	$\nu_0(\text{NO}_3)$	$\rho(\text{OH})$
Amit [5]		1650	1620	1244				
Phức	3370	1655	1601	1211	1478	1311	1386	615

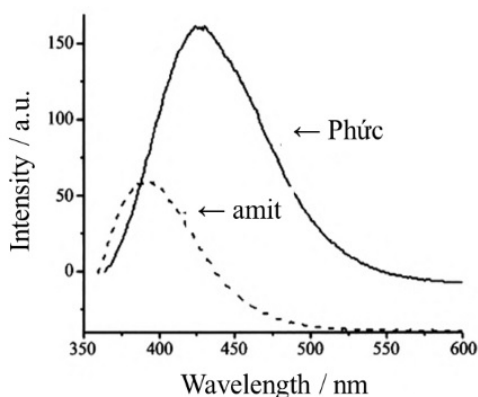
3.3. Phổ tử ngoại (UV)

Phổ UV của phối tử amit và phức trong dung môi CH_3CN với nồng độ là $1 \times 10^{-5}\text{ mol/l}$ được đo ở nhiệt độ phòng có kết quả ở Hình 2. Phối tử amit có vân chính ở 296 nm và hai vân vai khoảng 269 và 314 nm là dấu hiệu của bước chuyển $\pi \rightarrow \pi^*$ của vòng benzen, vòng quinolin và liên kết C=O trong phối tử amit [9]. Phổ UV của phức có kết quả tương tự với phổ UV của phối tử amit. Tuy nhiên, có sự dịch chuyển của các vân chứng tỏ phối tử amit đã tham gia tạo phức với ion Zn^{2+} .

Hình 2. Phổ UV của phối tử amit và phức trong CH_3CN ở nhiệt độ phòng.

3.4. Phổ huỳnh quang

Phổ huỳnh quang của phối tử amit và phức chất trong dung dịch CH_3CN có nồng độ $1 \times 10^{-5}\text{ mol/l}$ ở nhiệt độ thường được thể hiện ở Hình 3. Khi dùng các bước sóng kích thích tương ứng là 332 và 344 nm thì cả phối tử và phức chất đều phát quang ở vùng ánh sáng tương ứng là 390 và 430 nm. Tuy nhiên, sự phát quang của phức chất mạnh hơn phối tử amit, điều này có thể do năng lượng dịch chuyển từ phối tử amit sang ion nguyên tử trung tâm Zn^{2+} .



Hình 3. Phổ huỳnh quang của phối tử amit và phức chất trong dung dịch CH_3CN ở nhiệt độ thường.

4. KẾT LUẬN

Kết quả thu được trong nghiên cứu này là:

- Tổng hợp được phức chất $[Zn(amit)(NO_3)(H_2O)_2]NO_3$ với amit là: *N* – Benzyl – 2 – (quinolin – 8 – yloxy)axetamit.

- Ứng dụng các phương pháp vật lý hiện đại nghiên cứu cấu trúc của phức chất tổng hợp được. Phức chất tồn tại dạng bát diện với nguyên tử trung tâm là ion Zn^{2+} liên kết với phối tử thông qua là 2 nguyên tử N và một nguyên tử O trong phân tử amit, một nguyên tử O của góc NO_3^- , hai nguyên tử O của hai phân tử H_2O .

- Đo phổ huỳnh quang của phối tử và phức chất tổng hợp được khi dùng các bước sóng kích thích tương ứng là 332 và 344 nm thì cả phối tử và phức chất đều phát quang ở vùng ánh sáng tương ứng là 390 và 430 nm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Fernandes, J. Jaud, J. Dexpert-Ghys, and C. Brouca-Cabarrecq, "Study of new lanthanide complexes of 2, 6-pyridinedicarboxylate: synthesis, crystal structure of $Ln(hdpic)(dipic)$ with $Ln = eu, gd, tb, dy, ho, er, yb$, luminescence properties of $eu(hdpic)(dipic)$," *Polyhedron*, vol. 20, no. 18, pp. 2385–2391, 2001.
- [2] G.-J. Duan, Y. Yang, T.-H. Liu, and Y.-P. Gao, "Synthesis, characterization of the luminescent lanthanide complexes with (z)-4-(4-methoxyphenoxy)-4-oxobut-2-enoic acid," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 69, no. 2, pp. 427–431, 2008.
- [3] P. C. Soares-Santos, H. I. Nogueira, J. Rocha, V. Félix, M. G. Drew, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, and T. Trindade, "Lanthanide complexes of 2-hydroxynicotinic acid: synthesis, luminescence properties and the crystal structures of $[Ln(hnico)_2(\mu-hnico)(h_2o)] \cdot nh_2o$ ($Ln = tb, eu$)," *Polyhedron*, vol. 22, no. 27, pp. 3529–3539, 2003.
- [4] S.-G. Roh, M.-K. Nah, J. B. Oh, N. S. Baek, K.-M. Park, and H. K. Kim, "Synthesis, crystal structure and luminescence properties of a saturated dimeric $er(III)$ -chelated complex based on benzoate and bipyridine ligands," *polyhedron*, vol. 24, no. 1, pp. 137–142, 2005.
- [5] W.-N. Wu, W.-B. Yuan, N. Tang, R.-D. Yang, L. Yan, and Z.-H. Xu, "Synthesis, characterizations and luminescent properties of three novel aryl amide type ligands and their lanthanide complexes," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 65, no. 3, pp. 912–918, 2006.

- [6] P. Belser, S. Bernhard, and U. Guerig, "Synthesis of mono-and dialkylsubstituted 1, 10-phenanthrolines," *Tetrahedron*, vol. 52, no. 8, pp. 2937–2944, 1996.
- [7] L. D. Bratton, B. Strzelbicka, and R. A. Bartsch, "Synthesis of n-pivot lariat ethers and their metal ion complexation behavior," *Arkivoc*, vol. 12, pp. 80–88, 2003.
- [8] W. Leis, H. A. Mayer, and W. C. Kaska, "Cycloheptatrienyl, alkyl and aryl pcp-pincer complexes: Ligand backbone effects and metal reactivity," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 252, no. 15, pp. 1787–1797, 2008.
- [9] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Wiley Online Library, 1986.

STUDY ON STRUCTURE AND LUMINESCENCE INVESTIGATION OF COMPLEX Zn(II) WITH TYPE AMIDE LIGAND

Abstract. A new complex $[Zn(amit)(NO_3)(H_2O)_2]NO_3$ with amit: *N*-benzyl-2-(quinolin-8-yloxy) acetamide) was synthesized and characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, UV spectroscopy and X-ray diffraction. The metal ion Zn^{2+} is in distorted octahedral geometry with the donor centers of two O atoms and one N atom from the ligand amit, two O atoms from two water molecules and one O atom from one nitrate anion. In CH_3CN solution, the ligand amit exhibits emission band at 390 nm. However, the complex exhibits stronger emission band at 430 nm.

Keywords: amide type ligand, complex, crystal structure, fluorescence.