

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Nguyễn Thu Hà

**TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU CÁC PHỨC CHẤT DỊ
NHÂN CHỨA PHỐI TỬ THIOURE VÒNG CÀNG**

Chuyên ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 9440112.01

(DỰ THẢO) TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội - 2020

Công trình được hoàn thành tại: Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN

Người hướng dẫn khoa học: PGS. TS. Nguyễn Hùng Huy

Phản biện:

.....

Phản biện:

.....

Phản biện:

.....

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng cấp Đại học Quốc gia
chấm luận án tiến sĩ họp tại

.vào hồi giờ ngày tháng năm 20...

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam
- Trung tâm Thông tin - Thư viện, Đại học Quốc gia Hà Nội

CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ THUỘC NỘI DUNG LUẬN ÁN

1. **Nguyễn Thu Hà**, Thiều Thị Thơm, Nguyễn Trần Tâm, Phạm Chiến Thắng, Nguyễn Hùng Huy, “Tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc phức chất ba nhân của Mn^{2+} và Pr^{3+} với phối tử 2,6-pyridindiacbonyl-bis(N,N-đietylthioure)”, Tạp chí Hóa học 5e12, tr.232-235, 2017.
2. **Nguyễn Thu Hà**, Vũ Thị Bích Ngọc, Hoàng Thị Hương Huế, Nguyễn Hùng Huy, “Nghiên cứu cấu trúc phức chất hỗn hợp kim loại của Mn(II), Tb(III) với phối tử đipicolinoyl-2,6-bis(N,N-đietylthioure)”, Tạp chí Hóa học, tập 56, số 6E2, tr. 186-189, 2018.
3. **Nguyễn Thu Hà**, Nguyễn Ngọc Thành, Nguyễn Hùng Huy, “Nghiên cứu cấu trúc phức chất dị nhân Mn^{2+}/ Ce^{3+} với phối tử đipicolinoyl-2,6-bis(N,N-đietylthioure)”, Tạp chí Hóa học, Tập 57, số 2E12, tr.85-89, 2019.
4. Chien Thang Pham, **Thu Ha Nguyen**, Thi Nguyet Trieu, Kenji Matshumoto, Hung Huy Nguyen, “Syntheses, Structures and Magnetism of Trinuclear Zn_2Ln Complexes with 2,6-Dipicolinoylbis(N,N-diethylthiourea)”, Journal of Inorganic and General Chemistry (ZAAC)”, p.1072-1078, 2019
5. Chien Thang Pham, **Thu Ha Nguyen**, Kenji Matsumoto, Hung Huy Nguyen, “Cu(I)/Cu(II) complexes with Dipicolinoylbis(N,N-diethylthiourea): Structures, Magnetism and Guest Ion Exchange”, European Journal of Inorganic Chemistry, Volume 2019, Issue 38, 2019.

MỞ ĐẦU

Phức chất hỗn hợp kim loại đã thu hút nhiều sự quan tâm nhờ ứng dụng rộng rãi của chúng trong việc chế tạo vật liệu tiên tiến như vật liệu từ, vật liệu phát quang, vật liệu chủ - khách và xúc tác hai chức. Các phức chất dị nhân được tổng hợp chủ yếu dựa trên phản ứng tự lắp ghép giữa phối tử đa chức có nhóm tạo phức chất khác nhau với hỗn hợp muối kim loại. Các phản ứng này được kiểm soát bởi sự chọn lọc hóa học và sự lựa chọn lập thể, trong đó mỗi kiểu vị trí phối trí được ổn định bởi một loại ion kim loại riêng biệt, cho phép hình thành phức chất hỗn hợp kim loại là những sản phẩm mang tính nhiệt động.

Phối tử 2,6-đipicolinoylbis(*N,N*-diethylthioure) (H_2L) được tổng hợp đầu tiên bởi L. Beyer và cộng sự vào năm 2000, được hy vọng là hệ phối tử tiềm năng. Tuy nhiên, các phức chất kim loại chuyển tiếp của H_2L được công bố chưa nhiều. Khi nghiên cứu cấu trúc của các phức chất tạo thành, chúng tôi phát hiện ra rằng các phản ứng của H_2L với ion kim loại chuyển tiếp không ưu tiên tạo thành phức chất bischelate đồng nhân mà tạo thành phức chất dị nhân. Cấu trúc của phức chất dị nhân được ổn định bởi một ion kim loại nằm ở trung tâm. Các ion kim loại trung tâm thường là axit cứng và rất đa dạng, như kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, hoặc ion lantanit. Phát hiện này cùng với sự gia tăng mối quan tâm tới các vật liệu từ trên cơ sở phức

chất dị nhân đã tạo động lực cho chúng tôi tổng hợp chuỗi phức chất hỗn hợp kim loại.

Trên thế giới, các công bố về phức chất dị nhân của phối tử H_2L với hỗn hợp kim loại còn rất hạn chế.

Tại Việt Nam, nhóm phức chất thuộc Bộ môn Vô cơ – Khoa Hóa học – Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN đã có một số công bố về phức chất hỗn hợp kim loại của kim loại chuyển tiếp Co, Ni, Au, Ag, Hg, Fe và đất hiếm hoặc kim loại kiềm thổ (Ca, Sr, Ba) với phối tử H_2L . Tuy nhiên, chưa có công bố nào về phức chất hỗn hợp của Zn, Mn, Cu và đất hiếm với phối tử này. Các công bố chủ yếu đưa ra phương pháp tổng hợp và cấu trúc của phức chất thu được, nghiên cứu ứng dụng từ tính của chúng còn rất ít.

Do đó trong luận án này, chúng tôi nghiên cứu phương pháp tổng hợp dãy phức chất dị nhân d-f: Zn-Ln-Zn, Mn-Ln-Zn, phức chất dị nhân d-d: $Cu^I-Cu^{II}-Cu^I$ và phức chất dị nhân d-s: $Cu^{II}-K-Cu^{II}$ ($[Cu_2K(L)_2PF_6]$) với phối tử H_2L và nghiên cứu từ tính của chúng.

Mục đích chính của luận án là nghiên cứu phương pháp tổng hợp và từ tính của dãy phức chất nêu trên. Tuy nhiên, khi tiến hành đo phổ khối lượng của phức chất $[Cu_2K(L)_2PF_6]$, chúng tôi phát hiện ra sự trao đổi mảnh liệt của ion kim loại K^+ với Na^+ . Các ion píc với cường độ cao đều xuất hiện ion Na^+ . Do đó, chúng tôi nghiên cứu thêm sự trao đổi ion đối với phức chất này.

Hy vọng rằng, kết quả của luận án có thể đóng góp một phần nhỏ vào hướng nghiên cứu các phức chất dị nhân nói riêng và hóa học phức chất nói chung.

MỤC ĐÍCH CỦA LUẬN ÁN

1. Tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc và từ tính của dãy phức chất LnZnL .
2. Tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc và từ tính của dãy phức chất LnMnL .
3. Tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc của phức chất $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2]_{\infty}$.
4. Tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc, từ tính và sự trao đổi ion của phức chất $[\text{Cu}_2\text{K}(\text{L})_2(\text{PF}_6)]$.

NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

1. Tổng hợp pyridin-2,6-dicarbonylclorua.
2. Tổng hợp *N,N*-diethylthioure.
3. Tổng hợp phối tử H_2L .
4. Nghiên cứu điều kiện tổng hợp phức chất LnML .
5. Tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc và từ tính của dãy phức chất LnZnL .
6. Tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc và từ tính của dãy phức chất LnMnL .
7. Tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc của phức chất $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{K}(\text{L})_2]_n$.
8. Tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc, từ tính và sự trao đổi

ion trong phức chất $[\text{Cu}_2\text{K}(\text{L})_2(\text{PF}_6)]$.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Đã tổng hợp thành công 18 phức chất, trong đó có 17 phức chất mới.
2. Đã xác định được cấu trúc của 15 trong số 18 phức chất bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể.
3. Đã nghiên cứu được từ tính của các phức chất thu được.
4. Đã nghiên cứu được sự trao đổi ion trong phức chất $[\text{Cu}_2\text{K}(\text{L})_2\text{PF}_6]$.

BỘ CỤC CỦA LUẬN ÁN

Luận án gồm: 135 trang, trong đó: Mở đầu (03 trang), Tổng quan tài liệu (27 trang), Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu (16 trang), Kết quả và thảo luận (74 trang), Kết luận (02 trang), Các tài liệu đã công bố thuộc nội dung luận án (01 trang), Tài liệu tham khảo (12 trang).
Luận án có 102 hình và 31 bảng.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU

Chương này tổng quan những vấn đề sau:

- 1.1. Axyl(N,N-điankyl)thioure và phức chất của nó.
- 1.2. Phức chất đa nhân chứa phối tử axyl(N,N-điankyl)thioure
- 1.3. Nghiên cứu từ tính của các phức chất dị nhân

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. HÓA CHẤT

2.1.1. Hóa chất

- Các oxit đất hiếm: La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 ,
 Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 .

- Các dung môi hữu cơ: CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CDCl_3 ,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COCH_3 , $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$,
 DMSO , DMF , TMS , THF .

- Các chất làm khan dung môi: P_2O_5 , Na kim loại ngâm
trong dầu, KOH rắn.

- Các chất vô cơ: N_2 , KSCN , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$,
 $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SOCl_2 , HCl 37%, KPF_6 , LiCl , NaCl ,
 RbCl , CsCl .

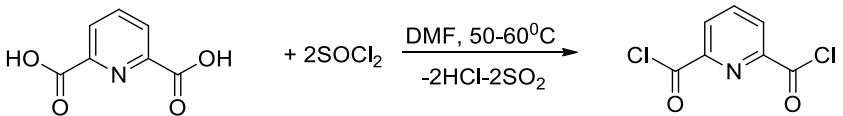
- Các chất hữu cơ: axit đipicolinic (axit pyridin-2,6-dicacboxylic), pivaloyl clorua, chỉ thị benzophenon, $(Et)_2NH$, $(Et)_3N$, CH_3COOH 50%.

2.1.2. Chuẩn bị hóa chất

- Dung dịch muối $Ln(OCOCH_3)_3$
- Dung môi THF khan - Triethylamin khan
- Axeton khan - Toluen khan

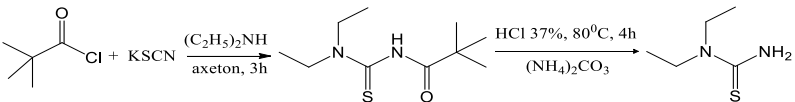
2.2. TỔNG HỢP CÁC CHẤT ĐẦU

2.2.1. Tổng hợp pyridin-2,6-dicacboxylclorua



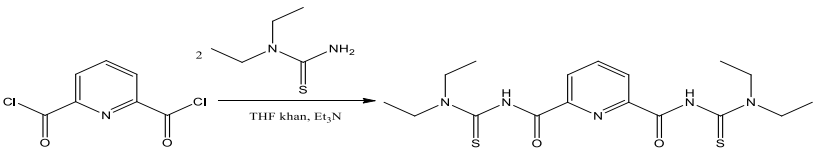
Hình 2. 1. Sơ đồ tổng hợp pyridin-2,6-đicacboxylclorua

2.2.2. Tổng hợp *N,N*-đietylthioure



Hình 2. 2. Sơ đồ tổng hợp *N,N*-đietylthioure

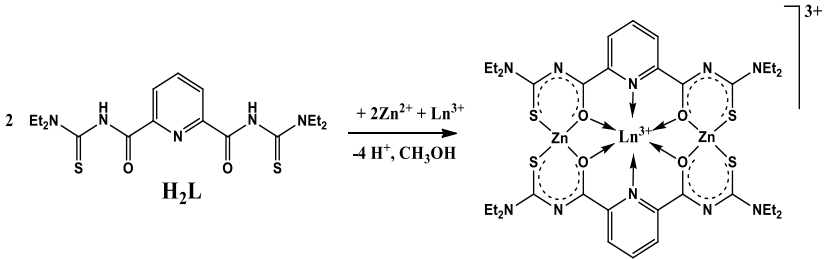
2.2.3. Tổng hợp phối tử H_2L



Hình 2. 3. Sơ đồ tổng hợp phối tử H_2L

2.3.2 Tổng hợp dãy phức chất LnZnL (Ln = Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er)

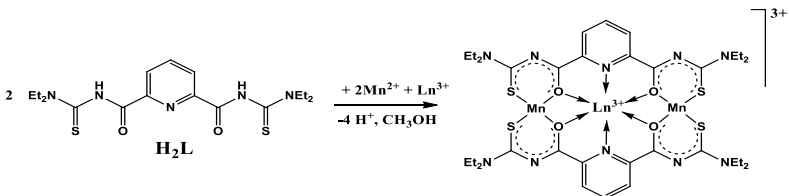
Phản ứng tổng hợp LnZnL xảy ra theo Hình 2.4.



Hình 2. 4. Sơ đồ tổng hợp phức chất dị nhân LnZnL

2.3.3. Tổng hợp dãy phức chất LnMnL (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er)

Phản ứng tổng hợp LnMnL xảy ra theo Hình 2.5.

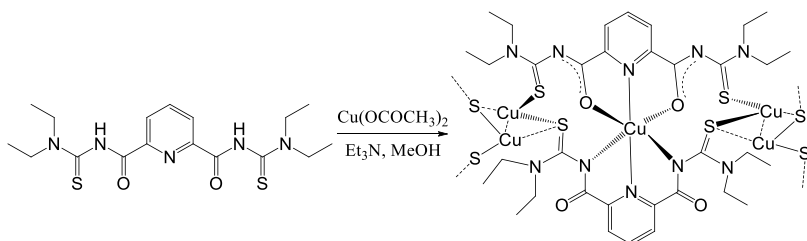


Hình 2. 5. Sơ đồ tổng hợp phức chất dị nhân LnMnL

2.4. TỔNG HỢP PHỨC CHẤT CỦA Cu^{II} VỚI PHỐI TỬ 2,6-DIPICOLINOYLBIS(N,N-ĐIANKYLTHIOURE)

2.4.1. Tổng hợp phức chất $[Cu^I_2Cu^{II}(L)_2]_n$

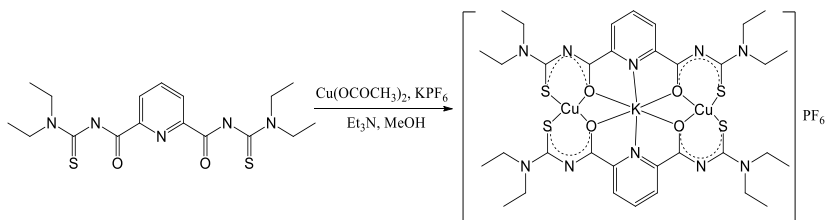
Phản ứng tổng hợp $[Cu^I_2Cu^{II}(L)_2]_n$ xảy ra theo Hình 2.6.



Hình 2. 6. Sơ đồ tổng hợp phức chất $[Cu^I_2Cu^{II}(L)_2]_\infty$

2.4.2. Tổng hợp phức chất $[Cu_2K(L)_2](PF_6)$

Phản ứng tổng hợp $[Cu_2K(L)_2](PF_6)$ xảy ra theo Hình 2.7.



Hình 2. 7. Sơ đồ phản ứng tổng hợp phức chất $[Cu_2K(L)_2](PF_6)$

2.4.3. Nghiên cứu trao đổi cation K^+ của phức chất $[Cu_2K(L)_2](PF_6)$

Khảo sát thời gian cân bằng chiết

Nghiên cứu trao đổi cation K^+

2.5. XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG CÁC ION KIM LOẠI TRONG PHỨC CHẤT

2.5.1. Xác định hàm lượng kim loại Ln^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} và Cu^{2+}

2.5.1.1. Xác định hàm lượng Zn^{2+} và Ln^{3+} trong phức chất $LnZnL$

2.5.1.2. Xác định hàm lượng Mn^{2+} và Ln^{3+} trong phức chất $LnMnL$

2.5.1.3. Xác định hàm lượng Cu^{2+} trong phức chất $[Cu^I_2Cu^{II}(L)_2]_n$ và $[Cu_2K(L)_2](PF_6)$

2.5.1.4. Xác định nồng độ của Cu^{2+} và các cation kim loại kiềm

2.6. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.2. TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CỦA DÃY PHỨC CHẤT DỊ NHÂN $LnML$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er$; $M = Mn, Zn$)

3.2.1. Nghiên cứu điều kiện tối ưu để tổng hợp dãy phức chất dị nhân $LnML-122$

Bảng 3. 1. Điều kiện tối ưu của quá trình tạo phức $CeZnL$

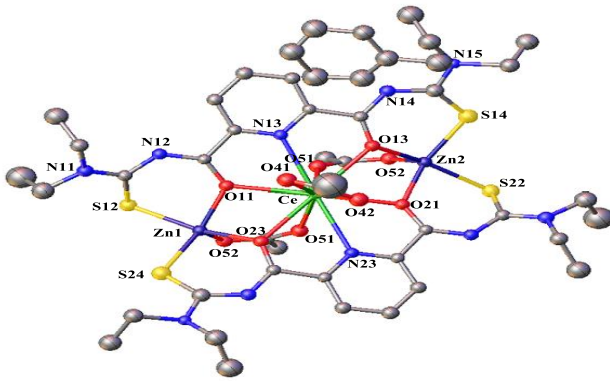
ST T	Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tạo phức	Điều kiện tối ưu
1	Bazơ	Et_3N
2	Tỉ lệ các chất tham gia phản ứng	$Ce(CH_3COO)_3:Zn(CH_3COO)_2.4H_2O: H_2L:Et_3N = 1: 2: 2: 4$
3	Nhiệt độ phản ứng	$40^{\circ}C$
4	Thời gian phản ứng	2 giờ

Các điều kiện phản ứng ở trên được dùng để tổng hợp đa số các phức chất dị nhân khác. Một số trường hợp, điều kiện

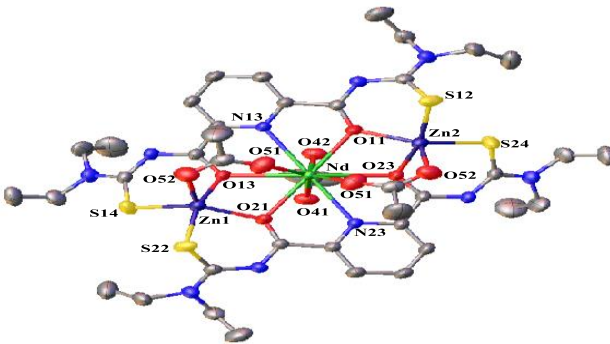
phản ứng được điều chỉnh thích hợp nhằm thu được sản phẩm tinh khiết với hiệu suất cao nhất.

3.2.2. Tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc và từ tính của dãy phức chất

3.2.2.5. Nghiên cứu phức chất LnZnL bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể



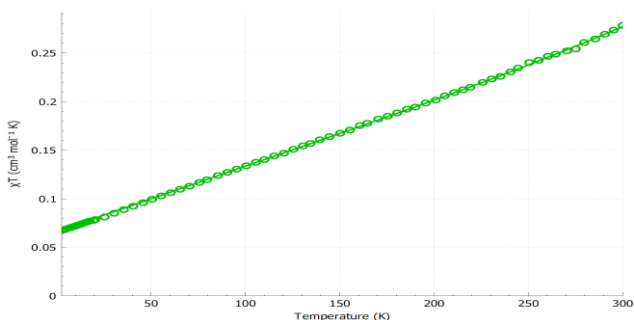
Hình 3. 1. Cấu trúc nhiễu xạ tia X đơn tinh thể của CeZnL



Hình 3. 2. Cấu trúc nhiễu xạ tia X đơn tinh thể của NdZnL

3.2.2.6. Nghiên cứu từ tính của dãy phức chất dị nhân LnZnL

Kết quả cho thấy giá trị độ từ cảm tính toán khớp với các giá trị độ từ cảm thực nghiệm với độ sai lệch $R(\chi_M) = 0,90\%$ và $R(\chi_M T) = 1,20\%$. Giá trị Landré (g) xấp xỉ bằng giá trị lí thuyết của ion Gd^{3+} tự do ($g = 2,0$) và tương tự các giá trị g trong phức chất đơn nhân của Gd^{3+} đã công bố trước đây [46].



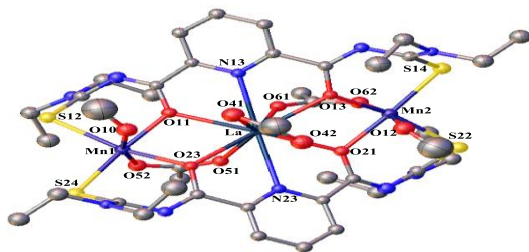
Hình 3. 3. Sự phụ thuộc nhiệt độ của $\chi_M T$ đối với SmZnL. Hình tròn – số liệu thực nghiệm, đường liền – số liệu tính toán

Giá trị thực nghiệm của momen từ hiệu dụng μ_{eff} ở nhiệt độ phòng của phức LnZnL (gồm cả SmZnL và GdZnL) so sánh với các giá trị tính toán sử dụng công thức (3.9) được đưa ra ở Bảng 3.6. Trừ phức chất SmZnL, giá trị momen từ hiệu dụng μ_{eff} tính toán của các phức chất khá khớp với các giá trị thực nghiệm. Sự sai lệch trong trường hợp phức chất SmZnL là do ion Sm^{3+} có thể tồn tại ở các trạng thái kích thích có năng lượng thấp như đã trình bày ở trên.

3.2.3. Tổng hợp và nghiên cứu từ tính của dãy phức chất dị nhân LnMnL

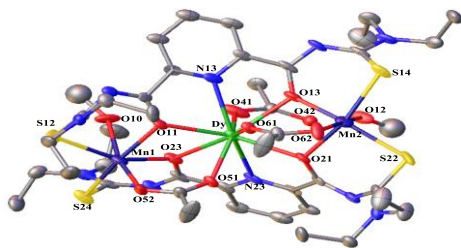
3.2.3.4. Dữ kiện nhiễu xạ tia X đơn tinh thể

Nhóm 1: $[LnMn_2(L)_2(\mu-OAc)_2(OAc)(sol)_2]$ ($Ln = La, Ce, Pr$)



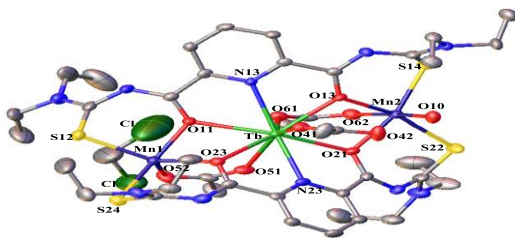
Hình 3. 4. Cấu trúc phân tử của phức chất LaMnL

Nhóm 2: Cấu trúc dạng $[LnMn_2(L)_2((\mu-OAc)_2(OAc)(MeOH)_2)]$ ($Ln = Gd, Dy$)



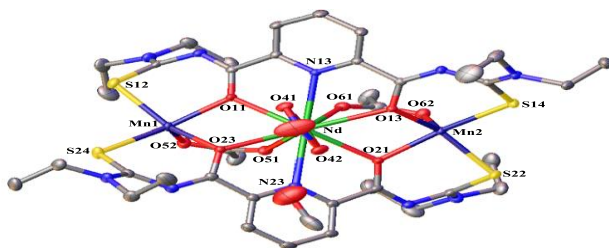
Hình 3. 5. Cấu trúc phân tử của phức chất DyMnL

Nhóm 3: Cấu trúc dạng $[LnMn_2(L)_2(\mu-OAc)_2(OAc)(H_2O)](CH_2Cl_2)$ ($Ln = Tb$)



Hình 3. 6. Cấu trúc phân tử của phức chất $[TbMn_2(L)_2(\mu-OAc)_2(OAc)(H_2O)](CH_2Cl_2)$

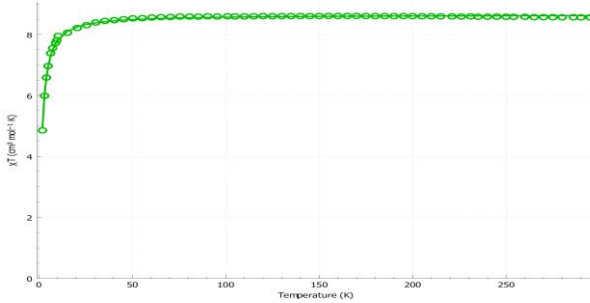
Nhóm 4: Cấu trúc dạng $[LnMn_2(L)_2(\mu-OAc)_2(OAc)]$ ($Ln = Nd$)



Hình 3. 7. Cấu trúc phân tử của phức chất $[NdMn_2(L)_2(\mu-OAc)_2(OAc)]$

3.2.3.5. Nghiên từ tính của dãy phức chất $LnMnL$

Độ từ cảm của dãy phức chất $LnMnL$ được đo trong khoảng nhiệt độ 2-300K dưới từ trường là 0,05T. Trong số các phức chất $LnMnL$, chúng tôi đã mô phỏng thành công sự phụ thuộc độ từ cảm mol theo nhiệt độ của phức chất $LaMnL$ (ion La^{3+} nghịch từ).

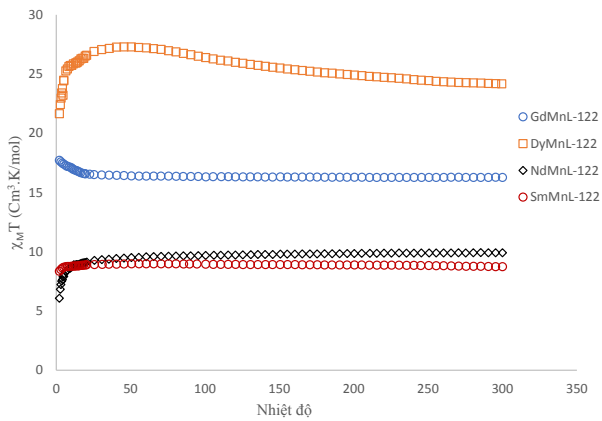


Hình 3. 8. Giá trị $\chi_M T$ của LaMnL phụ thuộc nhiệt độ; Hình tròn là số liệu thực nghiệm, đường nét liền là số liệu tính toán.

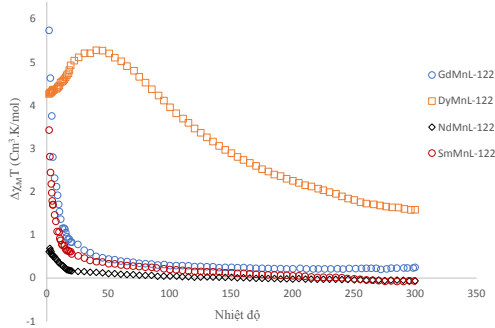
Như vậy, khi tính đến phân bố Boltzman của hệ chứa hai ion Mn^{2+} ở các trạng thái kích thích khác nhau, công thức (3.10) tính độ từ cảm mol (χ_M) của LaMnL được viết lại:

$$\chi_o = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} \left(\frac{\sum_S S(S+1)(2S+1) e^{-\frac{-\Delta E(S)}{kT}}}{\sum_S (2S+1) e^{-\frac{-\Delta E(S)}{kT}}} \right) \quad (3.14)$$

Hai tham số số g và J trong phương trình 3.15 được tối ưu hóa bằng phương pháp bình phương tối thiểu, sử dụng phần mềm PHI. Giá trị phù hợp nhất với các dữ kiện độ từ cảm thực nghiệm của phức chất LaMnL là $g = 1,99$; $J = -0,11 \text{ cm}^{-1}$. Với độ sai lệch $R(\chi_M)$ và $R(\chi_M T)$ giữa kết quả tính toán và thực nghiệm là 0,13% và 0,91% cho thấy mô hình tính toán là phù hợp. Giá trị Landré g của ion Mn^{2+} trong phức chất LaMnL xấp xỉ bằng giá trị lí thuyết $g = 2,0$ [46].



Hình 3. 9. Giá trị $\chi_{M}T$ của $LnMnL$ phụ thuộc nhiệt độ ($Ln = Gd, Dy, Nd, Sm$). Hình tròn: số liệu thực nghiệm, đường nét liền: số liệu tính toán.

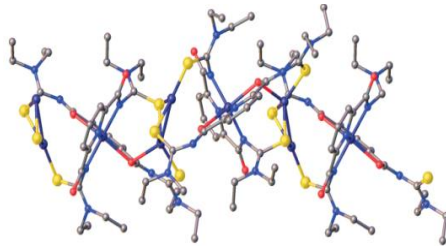


Hình 3. 10. Giá trị $\Delta\chi_{M}T$ của $LnMnL$ phụ thuộc nhiệt độ. Hình tròn: số liệu thực nghiệm, đường nét liền: số liệu tính toán.

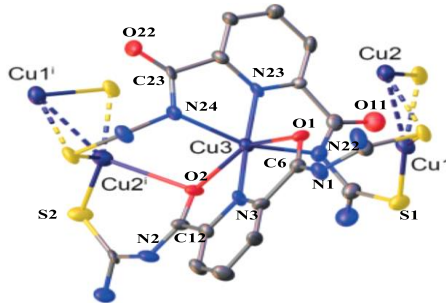
3.3. PHỨC DI NHẬN CỦA Cu^I/Cu^{II} VỚI PHỐI TỬ 2,6-DIPICOLINOYLBIS(N,N -DIANKYLTHIOURE) VÀ TÍNH CỦA CHÚNG

3.3.1. Phức chất $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{L})_2]_n$

3.3.1.3. Dữ kiện nhiễu xạ tia X đơn tinh thể



Hình 3. 11. Cấu trúc chuỗi polime $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2]_\infty$



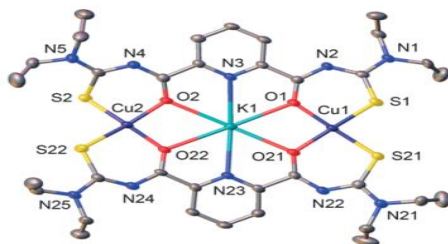
Hình 3. 12. Cấu trúc của tiểu phân $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2]$

3.3.2. Phức chất $[\text{Cu}_2\text{K}(\text{L})_2](\text{PF}_6)$

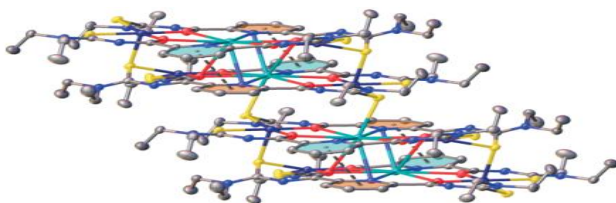
3.4.2.3. Nghiên cứu phức chất $[\text{Cu}_2\text{K}(\text{L})_2](\text{PF}_6)$ bằng nhiễu xạ tia X đơn tinh thể

Hai tinh thể $[\text{Cu}_2\text{K}(\text{L})_2](\text{PF}_6)$ -a và $[\text{Cu}_2\text{K}(\text{L})_2](\text{PF}_6)$ -b được nghiên cứu cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X đơn tinh thể. Kết quả cho thấy cả hai tinh thể đều kết tinh ở hệ tinh thể đơn tà, mạng không gian P-1 nhưng với thể tích ô mạng khác nhau hoàn toàn. Thể tích ô mạng cơ sở của $[\text{Cu}_2\text{K}(\text{L})_2](\text{PF}_6)$ -a và

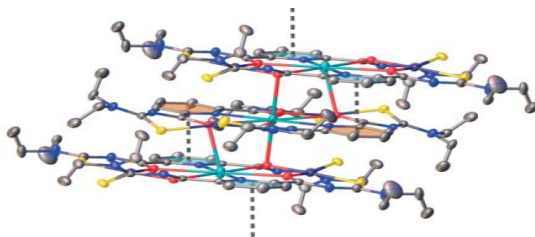
$[\text{Cu}_2\text{K}(\text{L})_2](\text{PF}_6)$ -b lần lượt là $2331,27 \text{ \AA}^3$ và $1280,9 \text{ \AA}^3$. Điều này phù hợp với dự đoán tinh thể $[\text{Cu}_2\text{K}(\text{L})_2](\text{PF}_6)$ -a có chứa các phân tử dung môi kết tinh trong ô mạng. Cấu trúc phân tử của $[\text{Cu}_2\text{K}(\text{L})_2](\text{PF}_6)$ -a (Hình 3.51) và của $[\text{Cu}_2\text{K}(\text{L})_2](\text{PF}_6)$ -b (Hình 3.52) cho thấy chúng có khung cấu trúc cơ bản giống nhau (Hình 3.50).



Hình 3. 13. Cấu trúc phân tử của $[\text{Cu}_2\text{K}(\text{L})_2]^+$

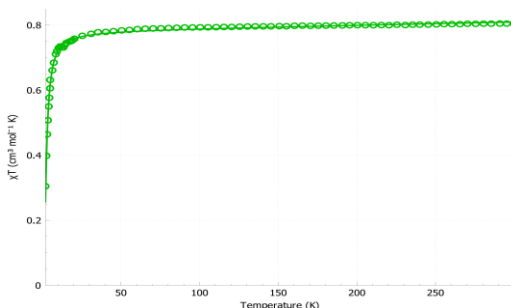


Hình 3. 14. Kiểu gói ghém phân tử tinh thể $[\text{Cu}_2\text{K}(\text{L})_2](\text{PF}_6)$ -a



Hình 3. 15. Kiểu gói ghém phân tử tinh thể $[\text{Cu}_2\text{K}(\text{L})_2](\text{PF}_6)$ -b

3.4.2.4. Nghiên cứu từ tính của phức $[Cu_2K(L)_2](PF_6)$



Ở nhiệt độ phòng, giá trị $\chi_M T$ của $[Cu_2K(L)_2](PF_6)$ -a là $0,80 \text{ cm}^3\text{Mol}^{-1}\text{K}$, gần với giá trị lý thuyết $0,75 \text{ cm}^3\text{Mol}^{-1}\text{K}$ ứng với hệ hai ion Cu(II) không có tương tác từ. Giá trị đó giảm khi nhiệt độ giảm và đạt $0,28 \text{ cm}^3\text{Mol}^{-1}\text{K}$ ở nhiệt độ 2 K.

3.4.2.5. Nghiên cứu sự trao đổi ion của phức chất $[Cu_2K(L)_2](PF_6)$

Độ bền tương đối của các phức chất $[Cu_2ML_2]^+$ được đánh giá dựa trên tỉ lệ $[K^+]/[M^+]$ trong pha hữu cơ. Trong đó, tỉ lệ $[K^+]/[M^+]$ càng nhỏ chứng tỏ phức chất $[Cu_2ML_2]^+$. Còn nếu tỉ lệ $[K^+]/[M^+]$ trong pha hữu cơ > 1 chứng tỏ $[Cu_2KL_2]^+$ bền hơn $[Cu_2ML_2]^+$ (Hình 3.55).

Trong tất cả các trường hợp, nồng độ của K^+ trong pha nước và nồng độ của các ion kim loại kiềm trong pha CH_2Cl_2 là giống nhau. Điều này khẳng định sự hình thành các hợp chất $[Cu_2M(L)_2](PF_6)$ trong pha hữu cơ.

KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được 18 phức chất dị nhân. Cụ thể như sau:
 - 06 phức chất thuộc dãy LnZnL ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$).
 - 10 phức chất thuộc dãy LnMnL ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$).
 - 02 phức chất của Cu là $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2]_n$ và $[\text{Cu}_2\text{K}(\text{L})_2](\text{PF}_6)$.
2. Trong số 18 phức chất tổng hợp được, có 17 phức chất là hợp chất mới, đó là LnZnL ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$), LnMnL ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}$); $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2]_n$ và $[\text{Cu}_2\text{K}(\text{L})_2](\text{PF}_6)$.
3. Đã xác định được cấu trúc của 15 phức chất bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể và các phương pháp phổ, đó là 06 phức chất thuộc dãy LnZnL ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$), 07 phức chất thuộc dãy LnMnL và 02 phức chất của Cu là $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L})_2]_n$ và $[\text{Cu}_2\text{K}(\text{L})_2](\text{PF}_6)$.

Các hợp chất đều là phức chất ba nhân chứa hai loại nguyên tử trung tâm. Trong tất cả các phức chất, phối tử H_2L đều tách hai proton khi tham gia tạo phức. Hai phối tử H_2L liên kết đồng thời với ba nhân kim loại. Nhân kim loại trung tâm trong các phức chất đóng vai trò quan trọng trong sự ổn định cầu phối trí có thể là Ln^{3+} , kim loại chuyển tiếp Cu^{2+} , Zn^{2+} và K^+ .

4. Đã nghiên cứu sự phụ thuộc vào nhiệt độ của từ cảm trong khoảng 2 – 300 K của các phức chất LnZnL , LnMnL và $[\text{Cu}_2\text{K}(\text{L})_2](\text{PF}_6)$. Đã mô phỏng thành công tính chất từ của phức chất GdZnL theo định luật Curie với các thông số $g = 1,94$; $\text{TIP} = 0,91 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $z_J = -3,30 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Mô phỏng từ tính của phức chất SmZnL khi xem xét tương tác spin – orbit với giá trị hằng số tương tác spin-orbit $\lambda = 243,52 \text{ cm}^{-1}$. Mô phỏng thành công tính chất từ của phức chất GdMnL-122 và phức chất $[\text{Cu}_2\text{K}(\text{L})_2](\text{PF}_6)$ khi tính đến tương tác spin giữa các ion kim loại thuận từ. Trong đó đã phát hiện tương tác phản sắt từ yếu giữa hai nhân kim loại Mn^{2+} ($g = 1,99$; $J = -0,11 \text{ cm}^{-1}$) và hai nhân kim loại Cu^{2+} ($J = -1,66 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2,06$, $\text{TIP} = 0,610 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ và $zJ = 0,191 \text{ cm}^{-1}$). Đã phát hiện tương tác sắt từ mạnh giữa các phân tử trong phức chất $[\text{Cu}_2\text{K}(\text{L})_2](\text{PF}_6)$ với thông số $zJ = 0,191 \text{ cm}^{-1}$. Đã khảo sát tương tác từ giữa Ln^{3+} và Mn^{2+} của 04 phức chất LnMnL (với $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Gd}$ và Dy) khi sử dụng phương pháp thực nghiệm của O. Kahn. Tương tác giữa Ln^{3+} và Mn^{2+} đều là tương tác sắt từ, trong đó Sm-Mn là tương tác yếu, Gd-Mn là tương tác trung bình còn Dy-Mn là tương tác mạnh.

5. Đã nghiên cứu quá trình trao đổi ion khách (K^+) trong phức chất $[\text{Cu}_2\text{K}(\text{L})_2](\text{PF}_6)$. Đã xác định sự tồn tại của dãy phức chất $[\text{MCu}_2\text{L}_2]^+$ trong dung dịch, trong đó $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ và Cs) với độ bền tương đối trong dãy theo thứ tự là $[\text{KCu}_2\text{L}_2]^+ > [\text{NaCu}_2\text{L}_2]^+ > [\text{RbCu}_2\text{L}_2]^+ > [\text{CeCu}_2\text{L}_2]^+ > [\text{LiCu}_2\text{L}_2]^+$.