

Original Article

Synthesis, Structures and Magnetism of Mn(II)-Gd(III) Mixed-metal Complexes of 2,6-Dipicolinoylbis (*N,N*-diethylthiourea)

Pham Chien Thang^{1,*}, Nguyen Thu Ha², Nguyen Hung Huy¹

¹VNU University of Science, Vietnam National University, Hanoi, 19 Le Thanh Tong, Hanoi, Vietnam

²Nam Dinh University of Nursing, 257 Han Thuyen, Nam Dinh, Vietnam

Received 10 February 2020

Revised 22 March 2020; Accepted 13 April 2020

Abstract: A novel Mn(II)-Gd(III) mixed-metal complex has been synthesized by one-pot reaction in methanolic solution of GdCl₃, Mn(CH₃OO)₂·4H₂O and the organic ligand 2,6-dipicolinoylbis (*N,N*-diethylthiourea) (H₂L) with 1:2:3 molar ratio. The structure of the complex was elucidated by IR spectroscopy, and single crystal X-ray diffraction, while the magnetic properties were studied by SQUID measurements in the temperature range of 10 ÷ 330 K. The complex is comprised of one Gd³⁺ ion, two Mn²⁺ cations, and three dianionic ligands {L}²⁻ with the chemical composition of [GdMn₂(L)₃](PF₆). The magnetic interaction between Mn(II) and Gd(III) is weakly ferromagnetic with $J = +0,027 \text{ cm}^{-1}$.

Keywords: Aroylbis(thiourea), mixed-metal complexes, Gd(III) complexes, Mn(II) complexes, magnetic interaction.

* Corresponding author.

Email address: cthagpham@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4993>

Tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc và từ tính của phức chất hỗn hợp kim loại Mn(II)-Gd(III) với phối tử 2,6-đipicolinoylbis(*N,N*-đietylthioure)

Phạm Chiến Thắng^{1,*}, Nguyễn Thu Hà², Nguyễn Hùng Huy¹

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Đại học Điều dưỡng Nam Định, 257 Hàn Thuyên, Nam Định, Việt Nam

Nhận ngày 10 tháng 2 năm 2020

Chỉnh sửa ngày 22 tháng 3 năm 2020; Chấp nhận đăng ngày 13 tháng 4 năm 2020

Tóm tắt: Phức chất hỗn hợp kim loại chứa Mn(II) và Gd(III) được tổng hợp từ phản ứng giữa hỗn hợp muối $GdCl_3$, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ với phối tử 2,6-đipicolinoylbis(*N,N*-đietylthioure) (H_2L) theo tỉ lệ mol 1:2:3 trong CH_3OH . Thành phần và cấu trúc của phức chất sản phẩm được nghiên cứu bằng phương pháp phổ hồng ngoại và nhiễu xạ tia X đơn tinh thể, trong khi tính chất từ của phức chất được khảo sát bằng phép đo từ kế mẫu rung SQUID trong khoảng nhiệt độ $10 \div 330$ K. Kết quả nghiên cứu chỉ ra phức chất được tạo thành từ sự phối trí giữa một ion Gd^{3+} , hai ion Mn^{2+} và ba phối tử hữu cơ ở dạng anion $\{L\}^{2-}$ với thành phần hóa học $[GdMn_2(L)_3](PF_6)$. Tương tác từ giữa Mn(II) và Gd(III) có bản chất sắt từ yếu với $J = +0,027$ cm⁻¹.

Từ khóa: Aroylbis(thioure), phức chất hỗn hợp kim loại, phức chất Mn(II), phức chất Gd(III), tương tác từ.

1. Mở đầu

Trong một vài năm gần đây, các phức chất hỗn hợp kim loại chứa đồng thời ion kim loại chuyển tiếp và ion đất hiếm với phối tử 2,6-đipicolinoylbis(*N,N*-đietylthioure) (H_2L) được nghiên cứu nhiều. Các hợp chất này là những phức chất mới và là đối tượng nghiên cứu thú vị trong tổng hợp hợp chất vô cơ có cấu trúc siêu phân tử. Nghiên cứu tương tác từ giữa các ion kim loại chuyển tiếp và ion đất hiếm trong các phức chất này cũng là một hướng nghiên cứu rất hấp dẫn [1-4]. Tuy nhiên, cho đến nay, hầu hết công trình tập trung vào việc xác định cấu trúc phân tử của phức chất hỗn hợp kim loại với phối tử H_2L , rất ít trong số đó khảo sát từ tính của những phức chất như vậy [5-7].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc và tính chất từ của phức chất ba nhân $\{Mn^{II}Gd^{III}Mn^{II}\}$ trên cơ sở phối tử H_2L . Do nhân Mn(II) có tối đa 5 electron độc thân và nhân Gd(III) có tối đa 7 electron độc thân nên phức chất $\{Mn^{II}Gd^{III}Mn^{II}\}$ sẽ là một trong những hợp chất có momen từ lớn nhất, hứa hẹn có nhiều ứng dụng trong chế tạo vật liệu từ mới.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp phức chất ba nhân $[GdMn_2(L)_3]$

Hòa tan hoàn toàn Gd_2O_3 (9,0 mg; 0,025 mmol) trong dung dịch HCl đặc. Cô cạn hết HCl dư rồi thêm 5 mL CH_3OH và $Mn(CH_3COO)_2 \cdot$

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: cthangpham@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4993>

4H₂O (25,0 mg; 0,1 mmol). Thêm vào dung dịch này phối tử 2,6-dipicolinoylbis (*N,N*-diethylthioure) H₂L (59,0 mg; 0,15 mmol). Sau khoảng 10 phút, H₂L tan hết, được dung dịch màu vàng nhạt. Thêm KPF₆ (18,0 g; 0,1 mmol) vào hỗn hợp phản ứng thấy kết tủa màu vàng cam xuất hiện ngay lập tức. Lượng kết tủa tách ra nhiều hơn khi cho thêm 3 giọt Et₃N. Hỗn hợp phản ứng được khuấy ở 50 °C trong 1 giờ tiếp theo. Sau khi để nguội về nhiệt độ phòng, lọc thu sản phẩm, rửa bằng CH₃OH và làm khô trong bình hút ẩm, được chất rắn màu cam ít tan trong ancol, tan tốt trong CH₂Cl₂, CHCl₃, axeton. Hiệu suất khoảng 80%. Đơn tinh thể của phức chất tạo thành bằng cách làm bay hơi chậm dung dịch của nó trong hỗn hợp CH₂Cl₂/C₆H₅CH₃ (3:1) hoặc CH₂Cl₂/CH₃OH (3:1) ở nhiệt độ phòng.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Phổ hồng ngoại (IR) được đo dưới dạng viên ép KBr trên máy FTIR 1S Afinity, Shimadzu tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

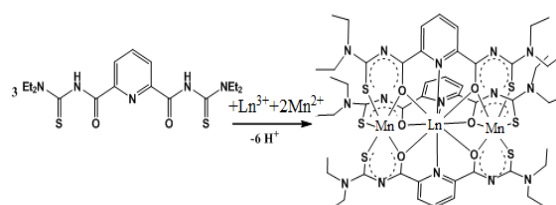
Độ từ cảm mol (χ_M) của phức chất trong khoảng nhiệt độ 10 ÷ 330 K được đo trên máy QUANTUM DESIGN MPMS 7XL SQUID tại Đại học Kochi, Nhật Bản. Hằng số nghịch từ Pascal được dùng để hiệu chỉnh giá trị độ từ cảm của phức chất. Phần mềm PHI được dùng để xác định hằng số tương tác từ J [8].

Dữ liệu nhiễu xạ tia X đơn tinh thể (SC-XRD) được đo trên máy Bruker D8 Quest tại Khoa Hóa học, Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội ở 100 K, đối âm cực Mo với bước sóng $K\alpha$ ($\lambda = 0,71073$ Å). Ảnh nhiễu xạ được ghi trên detector CMOS dạng hình vuông kích thước 20 cm x 20 cm. Khoảng cách từ tinh thể đến detector là 4 cm. Quá trình xử lý số liệu và hiệu chỉnh sự hấp thụ tia X bởi đơn tinh thể được thực hiện trên các phần mềm chuẩn của máy đo. Cấu trúc được tính toán bằng phần mềm SHELXT và tối ưu hóa bằng phần mềm SHELXL [9,10]. Vị trí các nguyên tử hydro được xác định theo các thông số lý tưởng (góc, độ dài liên kết) bằng phần mềm SHELXL. Cấu trúc tinh thể được biểu diễn bằng phần mềm Olex2-1.2 [11].

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Tổng hợp phức chất

Phức chất hỗn hợp kim loại được tổng hợp bằng phản ứng trực tiếp giữa hỗn hợp GdCl₃ · Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O với H₂L theo tỉ lệ mol Gd³⁺ : Mn²⁺ : H₂L = 1 : 2 : 3 trong CH₃OH (Sơ đồ 1). Sự có mặt của bazơ hữu cơ Et₃N thúc đẩy quá trình tách proton của phối tử, do đó làm tăng hiệu suất phản ứng.



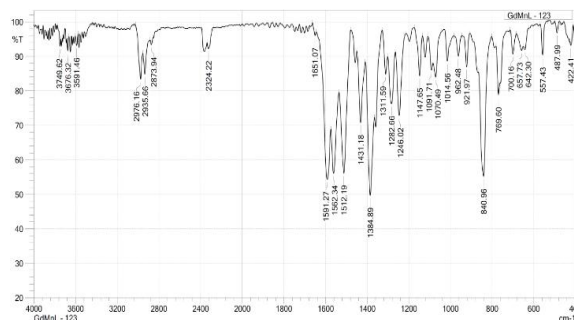
Sơ đồ 1. Phản ứng tạo phức chất [GdMn₂(L)₃](PF₆).

Theo tỉ lệ hợp thức, hợp phần mong đợi [GdMn₂(L)₃] sẽ mang điện tích +1, tan nhiều trong dung môi phân cực như CH₃OH. Do vậy, KPF₆ được thêm vào nhằm cung cấp anion có kích thước lớn PF₆⁻ để tách cation phức khỏi hỗn hợp phản ứng ở dạng kết tủa [GdMn₂(L)₃](PF₆).

3.2. Nghiên cứu cấu tạo phức chất bằng phương pháp phổ IR

Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất [GdMn₂(L)₃](PF₆) được đưa ra trong Hình 1. Một số dải hấp thụ đặc trưng trên phổ IR của [GdMn₂(L)₃](PF₆) và của H₂L được đưa ra trong Bảng 1. Khi so sánh phổ IR của phối tử và phức chất (Bảng 1), nhận thấy sự vắng mặt dải hấp thụ mạnh đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm NH trong vùng gần 3300 cm⁻¹. Ngoài ra, sự chuyển dịch mạnh (~100 cm⁻¹) dải hấp thụ mạnh đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm cacbonyl về phía sóng dài so với trong phối tử tự do chứng tỏ xảy ra sự tách proton trong nhóm NH và sự hình thành phức chất vòng càng giữa hợp phần aroylthioure với ion Mn²⁺. Dải hấp thụ chân rộng, cường độ trung bình ở vùng 3400 - 3800 cm⁻¹ trong phức chất được quy gán cho dao động hóa trị của liên kết OH của H₂O ẩm hoặc

H₂O phối trí hoặc CH₃OH phối trí. Ngoài ra, trên phổ IR của các phức chất còn xuất hiện dải hấp thụ mạnh ở vùng 841 cm⁻¹. Dải hấp thụ này đặc trưng cho dao động hóa trị kiểu F_{1u} của anion PF₆⁻ [12]. Như vậy, phức chất sản phẩm có chứa anion PF₆⁻. Điều này hoàn toàn phù hợp với điều kiện thực nghiệm.



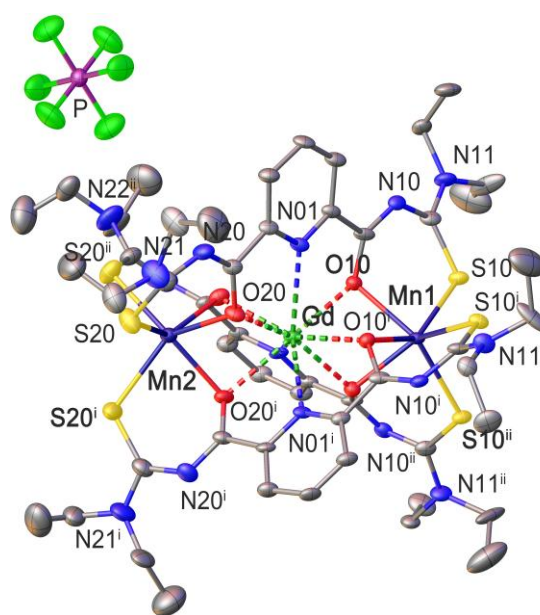
Hình 1. Phổ IR của [GdMn₂(L)₃](PF₆).

Bảng 1. Các dải hấp thụ hồng ngoại của phối tử và phức chất

Hợp chất	Dải hấp thụ (cm ⁻¹)					
	V _{O-H}	V _{N-H}	V _{C-H no}	V _{C=O}	V _{PF₆⁻}	V _{C-H thom}
H ₂ L	-	3273 (m)	2974 (y), 2934 (y)	1687 (m); 1674 (m)	-	752 (tb)
[GdMn ₂ (L) ₃](PF ₆)	3676	-	2976 (y), 2936 (y)	1591 (m); 1562 (m)	841 (m)	769 (tb)

3.3. Nghiên cứu cấu trúc phức chất bằng phương pháp SC-XRD

Cấu trúc phân tử của phức chất [GdMn₂(L)₃](PF₆) được đưa ra ở Hình 2. Kết quả xử lý ảnh của 5948 phản xạ cho thấy đơn tinh thể thuộc hệ mặt thoi với các thông số mạng là $a = 16,035(2)$ Å, $b = 16,035(2)$ Å, $c = 19,639(4)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ và các phản xạ này tương ứng với các mặt nút nằm trong giới hạn $-18 \leq h \leq 11$, $-13 \leq k \leq 15$, $-18 \leq l \leq 12$. Cấu trúc phức chất được tối ưu hóa dựa vào phương pháp bình phương tối thiểu áp dụng với thừa số cấu trúc F_{hkl} với độ sai lệch giữa tập số liệu F_{hkl} lý thuyết và F_{hkl} thực nghiệm (R_1) là 7,90%. Nhóm đối xứng không gian của tinh thể là $P\bar{3}$. Ô mạng cơ sở bất đối xứng của phức chất chỉ chứa 1/3 phân tử. Toàn bộ phân tử sẽ được tạo thành bằng phép quay quanh trục đối xứng bậc ba đi qua hai nguyên tử Mn và nguyên tử Gd.



Hình 2. Cấu trúc phân tử phức chất [GdMn₂(L)₃](PF₆). Các nguyên tử H được loại bỏ.

Kết quả tính toán và tối ưu hóa cấu trúc cho thấy phức chất có thành phần $[\text{GdMn}_2(\text{L})_3](\text{PF}_6)$ như mong đợi. Cấu nội phức chất có chứa một nguyên tử Gd(III); hai nguyên tử Mn(II) và ba phối tử đã tách proton $\{\text{L}\}^-$. Từ Hình 2 có thể thấy nguyên tử trung tâm Gd(III) có số phối trí 9 do tạo liên kết với ba nguyên tử nitơ của vòng pyridin và sáu nguyên tử oxy của nhóm cacbonyl. Trong khi đó, hai nguyên tử Mn(II) đều phối trí bát diện với ba hợp phần thioure thông qua bộ nguyên tử cho (O,S).

Độ dài các liên kết Mn-S, Mn-O, Gd-O, Gd-N (Bảng 2) đều tương đương với giá trị tương ứng trong các phức chất tương tự đã công bố [7]. Độ dài trung bình của các liên kết CN trong vòng chelat thioure là 1,37 Å, dài hơn so với liên kết đôi C=N (1,30 Å) và ngắn hơn so với liên kết đơn C-N (1,45 Å) thể hiện sự giải tỏa tốt electron π trong vòng.

Bảng 2. Một số độ dài liên kết (Å) trong phức chất $[\text{GdMn}_2(\text{L})_3](\text{PF}_6)$

Liên kết	Độ dài (Å)	Liên kết	Độ dài (Å)
Gd-N01	2,584(4)	Mn1-O10	2,585(3)
Gd-O10	2,406(3)	Mn1-S10	2,469(3)
Gd-O20	2,514(3)	Mn2-O20	2,407(3)
		Mn2-S20	2,327(3)

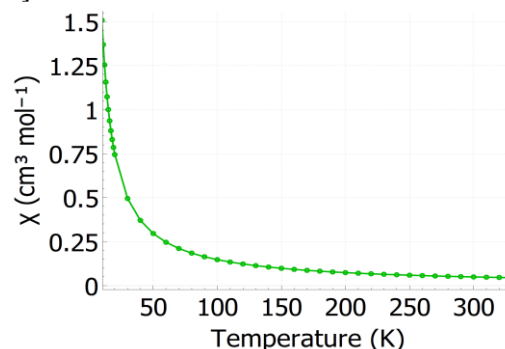
3.4. Nghiên cứu tính chất từ của phức chất

Sự phụ thuộc của độ từ cảm mol χ_M của phức chất $[\text{GdMn}_2(\text{L})_3](\text{PF}_6)$ vào nhiệt độ trong khoảng 10 ÷ 330 K được biểu diễn trong Hình 3 trong đó các điểm là giá trị χ_M thực nghiệm còn đường cong là kết quả mô phỏng bằng phần mềm PHI. Tính chất từ của phức chất $[\text{GdMn}_2(\text{L})_3](\text{PF}_6)$ được mô phỏng trên mô hình Heisenberg đẳng hướng trong đó tương tác từ giữa Mn-Gd được tính dựa trên toán tử Hamiton [13]:

$$\hat{H} = -2J(S_{\text{Mn1}} \cdot S_{\text{Gd}} + S_{\text{Mn2}} \cdot S_{\text{Gd}})$$

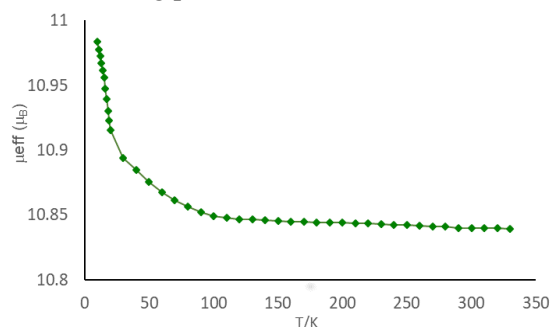
Kết quả mô phỏng phù hợp nhất so với số liệu thực nghiệm ứng với hằng số tương tác từ $J = +0,027 \text{ cm}^{-1}$ và thừa số Landé $g = 1,94$. Như vậy, tương tác từ giữa Mn(II) và Gd(III) trong

phức chất là tương tác sắt từ nhưng tương đối yếu [14].



Hình 3. Sự phụ thuộc độ từ cảm mol (χ_M) của phức chất $[\text{GdMn}_2(\text{L})_3](\text{PF}_6)$ vào nhiệt độ.

Momen từ hiệu dụng của phức chất tại các nhiệt độ khác nhau được tính bởi công thức $\mu_{\text{eff}} = (\delta\chi_M T)^{1/2}$ [15]. Đường cong μ_{eff} phụ thuộc vào nhiệt độ được đưa ra trong Hình 4. Tại 330K, giá trị μ_{eff} của phức chất $[\text{GdMn}_2(\text{L})_3](\text{PF}_6)$ là 10,84 μ_B . Giá trị này, tăng rất chậm khi nhiệt độ giảm trong khoảng nhiệt độ 330 ÷ 20K, sau đó tăng nhanh hơn ở vùng nhiệt độ thấp hơn, và đạt giá trị 11,98 μ_B tại 10K. Sự tăng chậm của giá trị μ_{eff} phù hợp với tương tác sắt từ yếu của các hạt nhân thuận từ trong phân tử [16].



Hình 4. Sự phụ thuộc momen từ hiệu dụng μ_{eff} của phức chất $[\text{GdMn}_2(\text{L})_3](\text{PF}_6)$ vào nhiệt độ.

Giá trị momen từ hiệu dụng tính toán dựa trên phương trình (*) với giả thiết hai ion Mn^{2+} và một ion Gd^{3+} độc lập với nhau cho giá trị $\mu_{\text{eff}} = 11,53 \mu_B$ (với $g = 2$) và $\mu_{\text{eff}} = 11,19 \mu_B$ (với $g = 1,94$) [15].

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{2g_{\text{Mn}}^2 S_{\text{Mn}}(S_{\text{Mn}} + 1) + g_{\text{Gd}}^2 S_{\text{Gd}}(S_{\text{Gd}} + 1)} \quad (*)$$

trong đó: g_{Mn} , g_{Gd} lần lượt là thừa số Landé của ion Mn^{2+} và Gd^{3+} ; S_{Mn} , S_{Gd} lần lượt là spin của ion Mn^{2+} và Gd^{3+} .

Giá trị momen từ hiệu dụng đo được tại nhiệt độ phòng của phức chất khá gần với các giá trị trên và phù hợp với mô hình tương tác yếu giữa Mn(II) và Gd(III).

4. Kết luận

Đã tổng hợp thành công phức chất ba nhân hỗn hợp kim loại với thành phần $[\text{GdMn}_2(\text{L})_3](\text{PF}_6)$ trên cơ sở phối tử 2,6-đipicolinoylbis(*N,N*-diethylthiourea). Thành phần và cấu trúc của phức chất tạo thành đã được chứng minh bằng phương pháp phổ IR và SC-XRD. Trong phức chất, nguyên tử Gd(III) có số phối trí 9, trong khi hai nguyên tử Mn(II) đều có số phối trí 6 với dạng hình học bát diện. Đã chứng minh được tương tác sắt từ yếu giữa Mn(II) và Gd(III) với giá trị $J = +0,027 \text{ cm}^{-1}$.

Tài liệu tham khảo

- [1] R.E.P. Winpenny, The structures and magnetic properties of complexes containing 3d- and 4f-metals, *Chem. Soc. Rev.* 27 (1998) 447-452. <https://doi.org/10.1039/A827447Z>.
- [2] M. Sakamoto, K. Manseki, H. Ōkawa*, d-f Heteronuclear complexes: synthesis, structures and physicochemical aspects, *Coord. Chem. Rev.* 219-221 (2001) 379-414. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00341-1](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00341-1).
- [3] C. Benelli, D. Gatteschi, Magnetism of Lanthanides in Molecular Materials with Transition-Metal Ions and Organic Radicals, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2369-2388. <https://doi.org/10.1021/cr010303r>.
- [4] F. He, M.-L. Tong, X.-M. Chen, Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of Heteronuclear Cu(II)-Ln(III) (Ln = La, Gd, or Tb) Complexes, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 8285-8292. <https://doi.org/10.1021/ic0507159>.
- [5] L.C. Định, V.T.K. Thoa, T.T. Nguyệt, P.C. Thắng, N.H. Huy, Structure of trinuclear complex of Ni^{2+} and Pr^{3+} with 2,6-pyridinedicarbonyl bis (*N,N*-diethylthiourea) (in Vietnamese), *Vietnam J. Chem.* 51(3AB) (2013) 476-479.
- [6] L.C. Định, V.T.K. Thoa, T.T. Nguyệt, N. M. Hải, N.H. Huy, Synthesis and structural characterization of mixed-metal Zn^{2+} - Ln^{3+} complexes with 2,6-pyridinedicarbonylbis(*N,N*-diethylthiourea) (in Vietnamese), *Vietnam J. Chem.* 51(3AB) (2013) 373-377.
- [7] H.H. Nguyen, J.J. Jegathesh, A. Takiden, D. Hauenstein, C.T. Pham, C.D. Le, U. Abram, 2,6-Dipicolinoylbis (*N,N*-dialkylthioureas) as versatile building blocks for oligo- and polynuclear architectures, *Dalton Trans.* 45 (2016) 10771-10779. <https://doi.org/10.1039/C6DT01389A>.
- [8] N.F. Chilton, R.P. Anderson, L.D. Turner, A. Soncini, K.S. Murray, PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear d- and f-block complexes, *J. Comput. Chem.* 34 (2013) 1164-1175. <https://doi.org/10.1002/jcc.23234>.
- [9] G. Sheldrick, SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Crystallogr. Sect. A* 71 (2015) 3-8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.
- [10] G. Sheldrick, Crystal structure refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr. Sect. C* 71 (2015) 3-8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- [11] O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program, *J. Appl. Crystallogr.* 42 (2009) 339-341. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>.
- [12] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A, Theory and Applications in Inorganic Chemistry, 6th ed.; Wiley, 2009.
- [13] O. Kahn, Chemistry and Physics of Supramolecular Magnetic Materials, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 647-657. <https://doi.org/10.1021/ar9703138>.
- [14] G. Novitchi, S. Shova, A. Caneschi, J.-P. Costes, M. Gdaniec, N. Stanica, Hetero di- and trinuclear Cu-Gd complexes with trifluoroacetate bridges: synthesis, structural and magnetic studies, *Dalton Trans.* (2004) 1194-1200. <https://doi.org/10.1039/B312186K>.
- [15] O. Kahn, Magnetism of the heteropolymetallic systems, in: *Theoretical Approaches*, Volume 68, Springer, Berlin, Heidelberg, 1987, pp. 89-167.
- [16] S.K. Singh, N.K. Tibrewal, G. Rajaraman, Density functional studies on dinuclear $\{\text{Ni}^{\text{II}}\text{Gd}^{\text{III}}\}$ and trinuclear $\{\text{Ni}^{\text{II}}\text{Gd}^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}\}$ complexes: magnetic exchange and magneto-structural maps, *Dalton Trans.* 40 (2011) 10897-10906. <https://doi.org/10.1039/C1DT10600G>.