

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT PHỨC CHẤT 2-THIOPHENAXETAT CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM NẶNG

Đến tòa soạn 20 - 08 - 2016

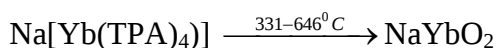
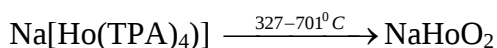
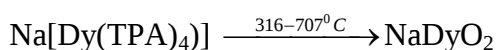
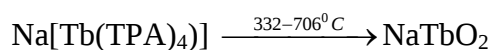
Nguyễn Thị Hiền Lan

Khoa Hóa học, trường ĐH Sư Phạm – ĐH Thái Nguyên

SUMMARY

SYNTHESES AND STUDY ON CHARACTERIZATION OF 2-THIOPHENEACETATE COMPLEXES OF SOME HEAVY RARE-EARTH ELEMENTS

The complexes of rare earth ions with 2-thiopheneacetic acid (HTPA) have been synthesized. The characteristics of rare earth complexes have been performed by elemental analysis, IR, thermal analysis and mass-spectroscopy methods. The coordination modes of the 2-thiopheneacetic acid to Ln^{3+} centres have been investigated by IR spectra. Mass-spectroscopy showed that the 2-thiopheneacetate are monomes $Na[Ln(TPA)_4]$ ($Ln(III)$: Tb(III), Dy(III), Ho(III), Yb(III); TPA^- : 2-thiopheneacetate). TG- curves indicate that the complexes are stable up to a temperature of about 316-635 $^{\circ}$ C. The thermal separation of the 2-thiopheneacetate was supposed as follows:



Keywords: *complex, rare earth, 2-thiopheneacetic acid, 2-thiopheneacetate*

1. MỞ ĐẦU

Các cacboxylat kim loại giữ một vị trí quan trọng trong hóa học các hợp chất phối trí, đặc biệt là các phức chất cacboxylat đất hiếm với các phối tử có vòng [1, 2, 3]. Các phức chất này được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau như: chế tạo các vật liệu từ, vật liệu siêu dẫn, vật liệu phát huỳnh quang [4, 5, 6]. Với mục đích góp phần nghiên cứu vào lĩnh vực các cacboxylat của đất hiếm, công trình này trình bày kết quả tổng hợp và nghiên cứu tính chất phức chất tạo bởi axit 2-thiophenaxetic và một số nguyên tố đất hiếm nặng.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp các phức chất 2-thiophenaxetat đất hiếm

Các 2-thiophenaxetat đất hiếm được tổng hợp theo quy trình ở tài liệu [7]. Cách tiến hành cụ thể như sau: Hoà tan 0,1137 gam (8.10^{-4} mol) axit 2-thiophenaxetic (HTPA) trong dung dịch NaOH 0,1 M theo tỉ lệ mol HTPA: NaOH = 1:1, hỗn hợp được khuấy và đun nóng ở 70°C cho đến khi thu được dung dịch natri 2-thiophenaxetat (NaTPA) trong suốt có màu hồng phách (TPA: 2-thiophenaxetat). Thêm từ từ 2.10^{-4} mol LnCl_3 (Ln: Tb, Dy, Ho, Yb) trong 20 ml etanol vào dung dịch natri 2-thiophenaxetat. Hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ phòng, pH ≈ 5 , khoảng 5 giờ tinh thể phức chất từ từ tách ra. Lọc, rửa phức chất bằng nước cất trên phễu lọc thủy tinh xốp. Làm khô phức chất trong bình hút ẩm đến khối lượng không đổi. Hiệu suất tổng hợp đạt $80 \div 85\%$.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Hàm lượng đất hiếm được xác định bằng phương pháp chuẩn độ complexon với chất chỉ thị Arsenazo III.

Phổ hấp thụ hồng ngoại được ghi trên máy Impact 410 – Nicolet (Mỹ), trong vùng $400 \div 4000 \text{ cm}^{-1}$. Mẫu được chế tạo bằng cách nghiền nhỏ và ép viên với KBr, thực hiện tại Viện Hóa học, Viện Hàn Lâm KH và CN Việt Nam.

Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy Labsys TG - SETARAM (Nhật) trong môi trường không khí. Nhiệt độ được nâng từ nhiệt độ phòng đến 800°C với tốc độ đốt nóng $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$, thực hiện tại Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN-ĐHQG Hà Nội.

Phổ khối lượng được ghi trên máy LC/MS – Xevo TQMS, hãng Water (Mỹ), nguồn ion: ESI, nhiệt độ khí làm khô 325°C , áp suất khí phun: 30 psi, thực hiện tại Viện Hóa học, Viện Hàn Lâm KH và CN Việt Nam.

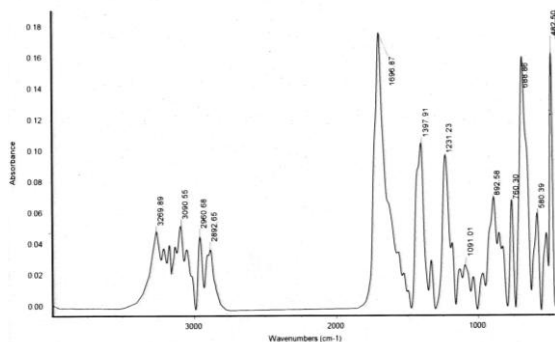
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả phân tích nguyên tố, phổ hấp thụ hồng ngoại và phân tích nhiệt của các phức chất được trình bày ở các bảng 1, 2 và 3 tương ứng. Hình 1 là phổ hồng ngoại của HTPA và $\text{Na}[\text{Tb}(\text{TPA})_4]$, hình 2 là giản đồ phân tích nhiệt của $\text{Na}[\text{Tb}(\text{TPA})_4]$ và $\text{Na}[\text{Yb}(\text{TPA})_4]$, hình 3 là phổ khối lượng của $\text{Na}[\text{Tb}(\text{TPA})_4]$ và $\text{Na}[\text{Yb}(\text{TPA})_4]$.

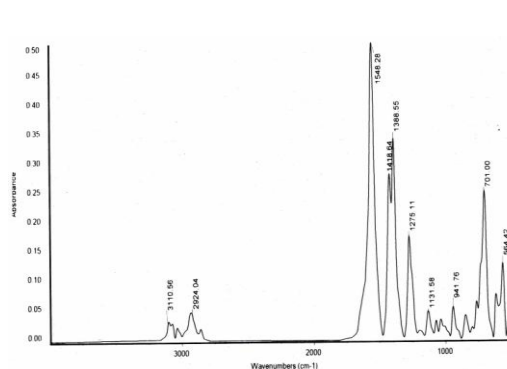
Bảng 1. Kết quả phân tích hàm lượng kim loại trong các phức chất

STT	Công thức giả thiết của các phức chất	Hàm lượng ion trung tâm	
		Lý thuyết(%)	Thực nghiệm(%)
1	$\text{Na}[\text{Tb}(\text{TPA})_4]$	21,29%	21,38 %
2	$\text{Na}[\text{Dy}(\text{TPA})_4]$	21,71 %	21,86 %
3	$\text{Na}[\text{Ho}(\text{TPA})_4]$	21,92 %	22,28 %
4	$\text{Na}[\text{Yb}(\text{TPA})_4]$	22,74%	22,86%

Các kết quả ở bảng 1 cho thấy hàm lượng đất hiếm trong các phức chất xác định bằng thực nghiệm tương đối phù hợp với công thức giả định của các phức chất.



Hình 1a: Phổ hấp thụ hồng ngoại của HTPA

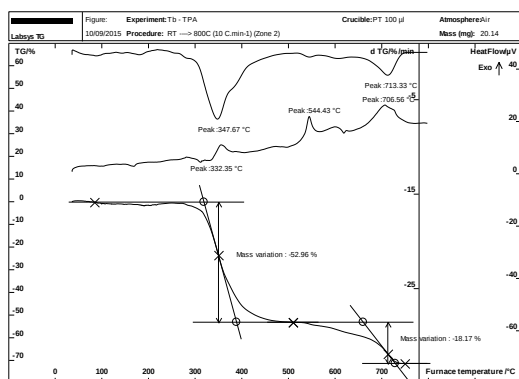


Hình 1b: Phổ hồng ngoại của

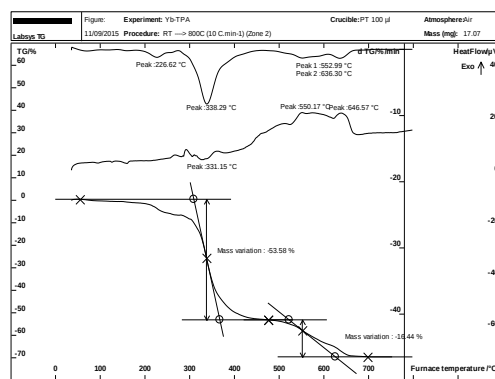
Bảng 2. Các dải hấp thụ đặc trưng trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các hợp chất (ν , cm^{-1})

STT	Hợp chất	$\nu(\text{COOH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C-S})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{Ln-O})$
1	HTPA	1696	—	1397	3090	688	—	—
2	$\text{Na}[\text{Tb}(\text{TPA})_4]$	—	1548	1388	—	701	3110	478
3	$\text{Na}[\text{Dy}(\text{TPA})_4]$	—	1555	1382	—	697	3075	420
4	$\text{Na}[\text{Ho}(\text{TPA})_4]$	—	1576	1422	—	698	3095	443
5	$\text{Na}[\text{Yb}(\text{TPA})_4]$	—	1588	1434	—	695	3105	450

Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất đều xuất hiện các dải hấp thụ có cường độ mạnh ở vùng $(1548 \div 1588) \text{ cm}^{-1}$, các dải hấp thụ này được quy gán cho dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm $-\text{COO}^-$. Các dải hấp thụ này đã dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn so với vị trí tương ứng của nó (1696 cm^{-1}) trong phổ hấp thụ hồng ngoại của axit 2-thiophenaxetic. Chứng tỏ trong các phức chất không còn nhóm $-\text{COOH}$ tự do mà đã hình thành sự phối trí của phối tử tới ion đất hiếm qua nguyên tử oxy của nhóm $-\text{COO}^-$ làm cho liên kết C=O trong phức chất bị yếu đi. Các dải hấp thụ có cường độ tương đối mạnh ở vùng $(1382 \div 1434) \text{ cm}^{-1}$ được quy gán cho dao động hóa trị đối xứng của nhóm $-\text{COO}^-$. Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất nhận thấy giá trị hiệu các số sóng của các dao động bất đối xứng và đối xứng ($\Delta\nu_{(\text{C=O})} = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$) nằm trong khoảng $(154 \div 166) \text{ cm}^{-1}$, chúng tôi giả thiết khuynh hướng phối trí hai càng là đặc trưng cho các 2- thiophenaxetat đất hiếm. Các dải hấp thụ có cường độ tương đối mạnh ở vùng $(3075 \div 3110) \text{ cm}^{-1}$ được quy gán cho dao động hóa trị của liên kết C-H. Sự xuất hiện các dải hấp thụ ở vùng $(420 \div 478) \text{ cm}^{-1}$ trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất được quy gán cho dao động hóa trị của liên kết Ln-O. Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất đều không xuất hiện các dải hấp thụ ở vùng $(3000 \div 3500) \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH trong phân tử nước, chứng tỏ các phức chất này đều tồn tại ở trạng thái khan.



Hình 2a: Giản đồ phân tích nhiệt của $\text{Na}[\text{Tb}(\text{TPA})_4]$



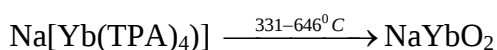
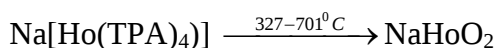
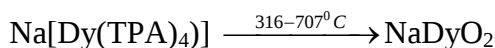
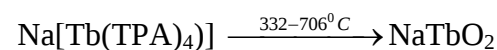
Hình 2b: Giản đồ phân tích nhiệt của $\text{Na}[\text{Yb}(\text{TPA})_4]$

Bảng 3. Kết quả phân tích nhiệt của các phức chất

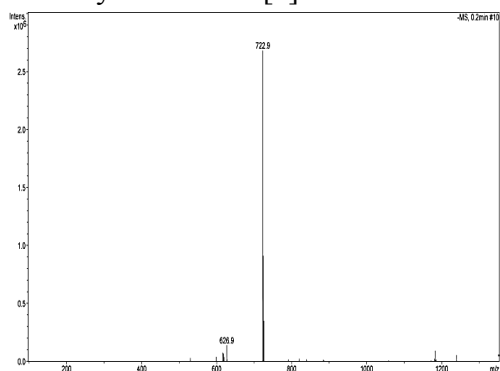
Stt	Phức chất 2-thiophenaxetat đắt hiếm	Nhiệt độ pic ($^{\circ}\text{C}$) của hiệu ứng	Hiệu ứng nhiệt	Cấu tử tách ra hoặc phân hủy	Sản phẩm cuối cùng	Phần trăm mất khối lượng	
						Lý thuyết (%)	Thực nghiệm (%)
1	$\text{Na}[\text{Tb}(\text{TPA})_4]$	332	Thu nhiệt	Phân hủy	NaTbO_2	71,34	71,13
		544	Tỏa nhiệt	Cháy			
		706					
2	$\text{Na}[\text{Dy}(\text{TPA})_4]$	316	Thu nhiệt	Phân hủy	NaDyO_2	70,96	69,01
		543	Tỏa nhiệt	Cháy			
		707					
3	$\text{Na}[\text{Ho}(\text{TPA})_4]$	327	Thu nhiệt	Phân hủy	NaHoO_2	70,77	70,07
		454	Tỏa nhiệt	Cháy			
		701					
4	$\text{Na}[\text{Yb}(\text{TPA})_4]$	331	Thu nhiệt	Phân hủy	NaYbO_2	70,03	70,02
		550	Tỏa nhiệt	Cháy			
		646					

Nghiên cứu giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất thấy rằng, dưới 316°C ở mỗi phức chất đều không xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt trên đường DTA và không có hiệu ứng mất khối lượng trên đường TGA, chứng tỏ các phức chất đều không chứa nước. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với dữ liệu phổ hấp thụ hồng ngoại rằng các phức chất đều tồn tại ở trạng thái khan.

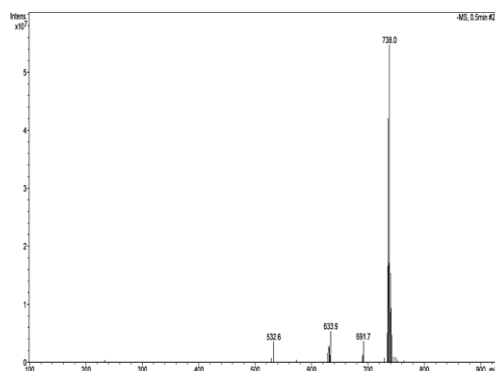
Ở các khoảng nhiệt độ cao hơn 316°C trên đường DTA của giản đồ phân tích nhiệt đối với 4 phức chất 2-thiophenaxetat của Tb(III), Dy(III), Ho(III) và Yb(III), sau một hiệu ứng thu nhiệt ở khoảng $(316 \div 332)^{\circ}\text{C}$ là hiệu ứng tỏa nhiệt mạnh ở khoảng $(646 \div 707)^{\circ}\text{C}$. Tương ứng với hai hiệu ứng nhiệt này là hai hiệu ứng mất khối lượng rất mạnh trên đường TGA. Chúng tôi giả thiết rằng ở khoảng nhiệt độ $(316 \div 707)^{\circ}\text{C}$ đã xảy ra quá trình phân hủy và cháy các phức chất tạo ra sản phẩm cuối cùng là các muối NaTbO_2 , NaDyO_2 , NaHoO_2 và NaYbO_2 . Từ bảng 3 cho thấy phần trăm mất khối lượng tính theo lý thuyết phù hợp với kết quả thực nghiệm. Từ đó có thể giả thiết sơ đồ phân hủy nhiệt của các phức chất như sau:



Trong phổ khối lượng của các phức chất, giả thiết về các mảnh ion được tạo ra trong quá trình bắn phá dựa trên quy luật chung về quá trình phân mảnh của các cacboxylat đất hiếm [8].

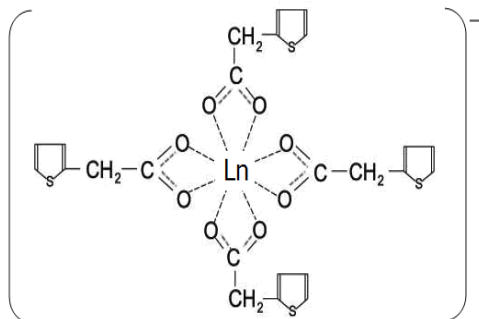


Hình 3a: Phổ khối lượng của Na[Tb(TPA)₄]



Hình 3b: Phổ khối lượng của Na[Yb(TPA)₄]

Trên phổ khối lượng của các phức chất 2-thiophenaxetat của Tb(III), Dy(III), Ho(III), Yb(III) đều xuất hiện pic có m/z lớn nhất và có cường độ rất mạnh có giá trị lần lượt: 723; 727; 729 và 738 tương ứng với các phức chất 2-thiophenaxetat của Tb(III); Dy(III); Ho(III) và Yb(III). Các giá trị này ứng đúng với khối lượng ion phân tử [Ln(TPA)₄]⁻ (Ln: Tb, Dy, Ho, Yb, TPA: 2-thiophenaxetat) của các phức chất. Điều đó chứng tỏ trong điều kiện ghi phổ 4 phức chất này đều tồn tại ở trạng thái monome [Ln(TPA)₄]⁻ và các ion phân tử này rất bền trong điều kiện ghi phổ. Từ kết quả phổ khối lượng, kết hợp với các dữ kiện của phổ hấp thụ hồng ngoại chúng tôi giả thiết rằng trong điều kiện ghi phổ phức chất có số phối trí 8. Trên cơ sở này chúng tôi giả thiết công thức cấu tạo của phức chất như sau:



Kết quả thực nghiệm chỉ ra rằng ngoài ion phân tử, trong thành phần pha hơi của các phức chất, còn thấy xuất hiện một số ion mảnh khác được hình thành trong quá trình

bắn phá. Tuy nhiên các ion mảnh này có tần suất rất nhỏ. Điều này chứng tỏ các phức chất thu được là tinh khiết.

4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được 04 phức chất 2-thiophenaxetat của 4 nguyên tố đất hiếm, các phức chất có công thức chung: $\text{Na}[\text{Ln}(\text{TPA})_4]$ ($\text{Ln}(\text{III})$: Tb(III), Dy(III), Ho(III), Yb(III); TPA^- : 2-thiophenaxetat)

2. Đã nghiên cứu các sản phẩm bằng phương pháp phổ hồng ngoại, kết quả xác nhận TPA^- đã tham gia phối trí với các ion đất hiếm qua oxi của nhóm $-\text{COO}^-$.

3. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt, kết quả cho thấy, các phức chất đều ở dạng khan, kém bền nhiệt và đã đưa ra sơ đồ phân hủy nhiệt của chúng.

4. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ khối lượng, kết quả cho thấy, các phức chất đều tồn tại ở dạng monome $[\text{Ln}(\text{TPA})_4]^-$, các monome này rất bền trong điều kiện ghi phổ, các phức chất thu được là tinh khiết..

5. Đã đưa ra công thức cấu tạo giả thiết của các phức chất, trong đó mỗi đất hiếm có số phối trí 8, phối trí 2 cang với mỗi phối tử.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lippy F. Marques, Alexandre Cuin, Gustavo S.G. de Carvalho, Molíria V. dos Santos, Sidney J.L. Ribeiro, Flávia C. Machado (2016), "Energy transfer process in highly photoluminescent binuclear hydrocinnamate of europium, terbium and gadolinium containing 1,10-phenanthroline as ancillary ligand", *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 441, pp. 67-77.
2. Paula C. R. Soares-Santos, Helena I. S. Nogueira, et. al. (2006), "Lanthanide complexes of 2-hydroxynicotinic acid: synthesis, luminescence properties and the crystal structures of $[\text{Ln}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}$)", *Polyhedron*, Vol. 22, pp. 3529-3539.
3. Sun Wujuan, Yang Xuwu, et. al. (2006), "Thermochemical Properties of the Complexes $\text{RE}(\text{HSal})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$)", *Journal of Rare Earths*, Vol. 24, pp. 423-428.
4. Xiang-Jun Zheng, Lin-Pei Jin, Zhe-Ming Wang, Chun-Hua Yan, Shao-Zhe Lu, (2003) "Structure and photophysical properties of europium complexes of succinamic acid and 1,10-Phenanthroline", *Polyhedron*, Vol. 22, pp. 323-33.
5. Cunjin Xu, (2006) "Luminescent and thermal properties of Sm^{3+} complex with salicylate and o-Phenanthroline incorporated in Silica Matric", *Journal of Rare Earths*, Vol. 24, pp. 429-433.
6. Ling Lui, Zheng Xu, Zhindong Lou, et. al. (2006), "Luminescent properties of a novel terbium complex $\text{Tb}(\text{o-BBA})_3(\text{phen})$ ", *Journal of Rare Earths*, Vol. 24, pp. 253-256.
7. Ercules E.S. Teotonio, Maria Claudia F.C. Felinto, Hermi F. Brito, Oscar L. Malta, Antonio C. Trindade, Renato Najjar, Wieslaw Strek (2004), "Synthesis, crystalline structure and photoluminescence investigations of the new trivalent rare earth complexes (Sm^{3+} , Eu^{3+} and Tb^{3+}) containing 2-thiophenecarboxylate as sensitizer", *Inorganica Chimica Acta*, Vol.357, pp. 451-460.
8. Kotova O. V., Eliseeva S. V., Lobodin V. V., Lebedev A. T., Kuzmina N. P. (2008), "Direct laser desorption/ionization mass spectrometry characterization of some aromatic lanthanide carboxylates", *Journal of Alloys and Compound*, Vol. 451, pp. 410-413.