

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT PHỨC CHẤT MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM NẶNG VỚI AXIT 2-PHENOXYBENZOIC

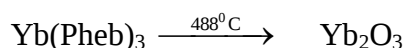
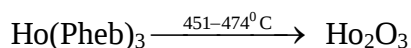
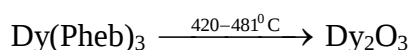
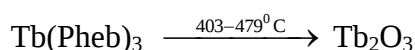
Đến tòa soạn 1 - 6 - 2014

Nguyễn Thị Hiền Lan, Nguyễn Quỳnh Giang
Khoa Hóa học, trường ĐH Sư Phạm – ĐH Thái Nguyên

SUMMARY

PREPARATION AND STUDY ON CHARACTERIZATION OF COMPLEXES OF SOME HEAVY RARE-EARTH ELEMENTS WITH 2-PHENOXYBENZOIC ACID

The complexes of heavy rare earth ions with 2-phenoxybenzoic acid have been synthesized. The characteristics of the rare earth complexes $\text{Ln}(\text{Pheb})_3$ (Ln^{3+} : Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} ; Pheb : 2-phenoxybenzoate) have been performed by elemental analysis, IR, thermal analysis and mass-spectroscopy methods. IR spectra of the complexes showed that carboxyl of 2-phenoxybenzoic acid coordinated to earth ions. Mass-spectroscopy showed that the 2-phenoxybenzoates are monomes $\text{Ln}(\text{Pheb})_3$. TG-curves indicate that the complexes are stable up to a temperature of about 403-488°C. The thermal separation of the 2-phenoxybenzoates was supposed as follows:



1. MỞ ĐẦU

Nhờ có nhiều tính chất quý báu mà phức chất cacboxylat thơm của các nguyên tố đất hiếm luôn thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học [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 thơm của đất hiếm, trong công trình này chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp và nghiên cứu tính chất phức chất 2-phenoxybenzoat của một số nguyên tố đất hiếm nặng.

2. THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp các phức chất 2-phenoxybenzoat đất hiếm

Các 2-phenoxybenzoat đất hiếm được tổng hợp mô phỏng theo tài liệu [7]: Hòa tan một lượng xác định axit 2-phenoxybenzoic (HPheb) trong dung dịch NaOH 0,1M theo tỉ lệ mol HPheb : NaOH = 1:1, hỗn hợp được khuấy trên máy khuấy từ trong khoảng 1,5 giờ cho đến khi thu được dung dịch natri 2-phenoxybenzoat (NaPheb) trong suốt. Thêm từ từ một lượng dung dịch LnCl_3 0,1M (Ln: Tb, Dy, Ho, Yb) vào dung dịch natri 2-phenoxybenzoat theo tỉ lệ mol LnCl_3 : NaPheb = 1 : 3. Hỗn hợp được khuấy trên bếp khuấy từ ở 60°C , pH $\approx$ 6. Sau khoảng 2 giờ, tinh thể phức chất từ từ tách ra. Lọc, rửa và làm khô phức chất trong bình hút ẩm đến khối lượng không đổi. Hiệu suất tổng hợp đạt 80-85 %. Các phức chất có màu đặc trưng của ion đất hiếm.

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 DTG – 60H 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 Đại Học Sư Phạm 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, phân tích nhiệt và phổ khối lượng của các phức chất được trình bày ở các bảng 1, 2, 3 và 4 tương ứng. Hình 1 là phổ hồng ngoại của HPheb và $\text{Tb}(\text{Pheb})_3$, hình 2 là giản đồ phân tích nhiệt của $\text{Ho}(\text{Pheb})_3$ và $\text{Yb}(\text{Pheb})_3$, hình 3 là phổ khối lượng của $\text{Ho}(\text{Pheb})_3$ và $\text{Yb}(\text{Pheb})_3$

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

stt	Công thức giả định của các phức chất	Hàm lượng ion kim loại trong các phức chất	
		Lý thuyết (%)	Thực nghiệm (%)
1	$\text{Tb}(\text{Pheb})_3$	19,95	19,88
2	$\text{Dy}(\text{Pheb})_3$	20,26	20,31
3	$\text{Ho}(\text{Pheb})_3$	20,55	20,63
4	$\text{Yb}(\text{Pheb})_3$	21,31	21,63

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.

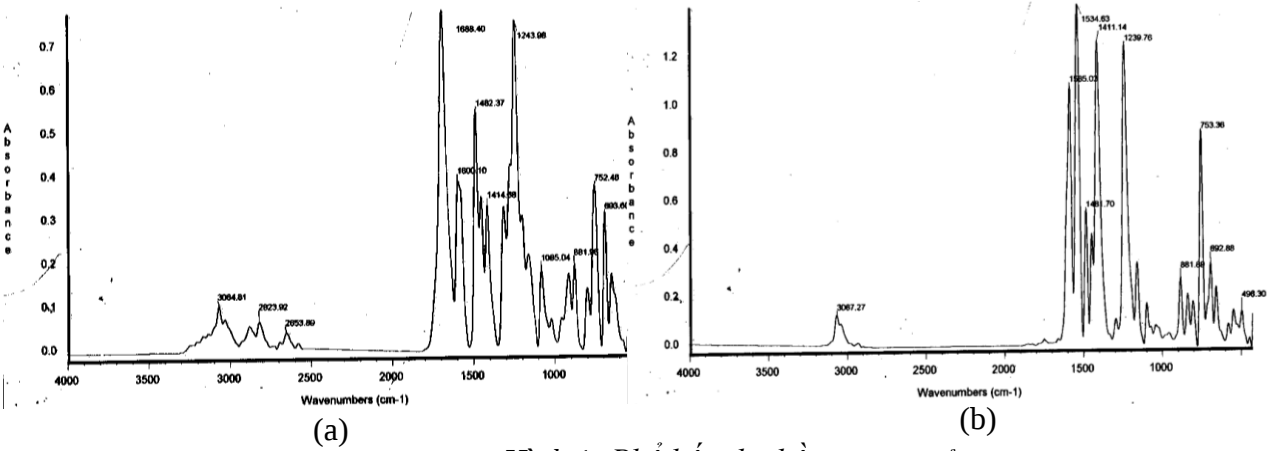
Trong phổ hồng ngoại của các phức chất đều xuất hiện các dải có cường độ mạnh ở vùng $(1531 \div 1585)\text{ cm}^{-1}$, dải này được quy gán cho dao động hóa trị bất đối xứng

của nhóm -COO^- . Các dải này đã dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn so với vị trí tương ứng của nó trong phổ hấp thụ hồng ngoại của HPheb (1688 cm^{-1}). Điều đó chứng tỏ, trong các phức chất không còn nhóm -COOH tự do, mà đã hình thành sự phối trí của phối tử với ion đất hiếm qua nguyên tử oxy

của nhóm -COO^- làm cho liên kết C=O trong phức chất bị yếu đi. Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất giá trị $\Delta\nu(\Delta\nu = \nu_{\text{as}(\text{COO}^-)} - \nu_{\text{s}(\text{COO}^-)})$ vào khoảng 100 cm^{-1} , chúng tôi giả thiết khuynh hướng phối trí vòng hai càng là đặc trưng trong các 2-phenoxybenzoat đất hiếm [8].

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

Stt	Hợp chất	$\nu(\text{COOH})$	$\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$	$\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$	$\nu(\text{CH})$
1	HPheb	1688			3064
					2823
					2653
2	Tb(Pheb)_3	—	1585	1481	3067
			1534	1411	
3	Dy(Pheb)_3	—	1585	1480	3076
			1531	1410	2934
4	Ho(Pheb)_3	—	1583	1481	3081
			1536	1412	
5	Yb(Pheb)_3	—	1582	1483	3064

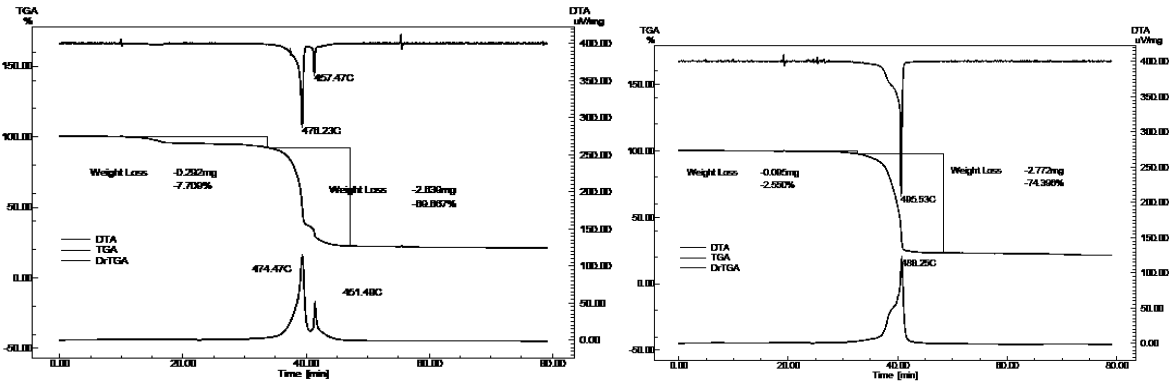


Hình 1: Phổ hấp thụ hồng ngoại của
a) HPheb
b) Tb(Pheb)_3

Các dải hấp thụ trong vùng (1410 ÷ 1483) cm^{-1} được quy gán cho dao động hóa trị đối xứng của nhóm -COO^- . Đặc trưng trong phổ hồng ngoại của các 2-phenoxybenzoat đất hiếm là hiện tách dải phổ tương ứng với các dao động hóa

trị bất đối xứng và đối xứng của nhóm -COO^-

Các dải trong vùng (2934 ÷ 3081) cm^{-1} thuộc về dao động hóa trị của nhóm -CH trong vòng benzen.



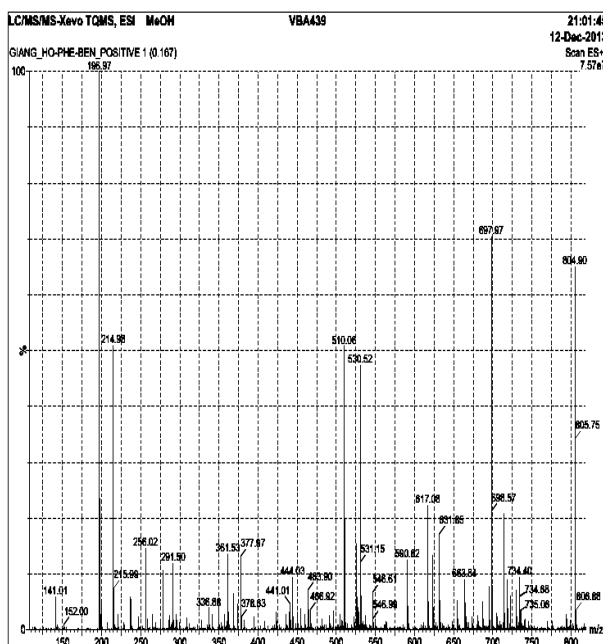
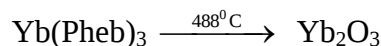
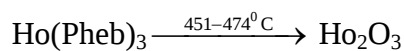
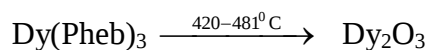
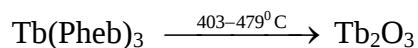
(a) Hình 2. Giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất
a) Ho(Pheb)_3
b) Yb(Pheb)_3

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

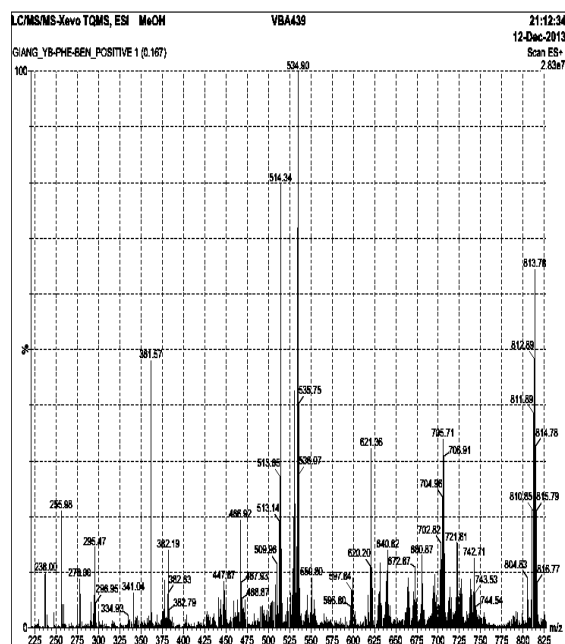
Stt	Phức chất	Nhiệt độ tách cấu tử ($^{\circ}\text{C}$)	Hiệu ứng nhiệt	Cấu tử tách	Phần còn lại	Phần trăm mất khối lượng	
						Lý thuyết (%)	Thực nghiệm (%)
1	Tb(Pheb)_3	403	Tỏa nhiệt	Phân hủy và cháy	Tb_2O_3	77,06	80,97
		446	Tỏa nhiệt				
		479	Tỏa nhiệt				
2	Dy(Pheb)_3	420	Tỏa Nhiệt	Phân hủy và cháy	Dy_2O_3	76,75	80,60
		472	Tỏa Nhiệt				
		481	Toả nhiệt				
3	Ho(Pheb)_3	474	Tỏa Nhiệt	Phân hủy và cháy	Ho_2O_3	76,49	77,37
		451	Tỏa Nhiệt				
4	Yb(Pheb)_3	488	Toả nhiệt	Cháy	Yb_2O_3	76,26	76,94

Nghiên cứu giản đồ phân tích nhiệt của bốn phức chất thấy rằng, ở dưới 403°C không xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt trên đường DTA và hiệu ứng mất khối lượng trên đường TGA. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với dữ liệu phổ hấp thụ hồng ngoại rằng các phức chất đều ở trạng thái khan, không chứa nước. Từ (403 – 488°C) là các hiệu ứng tỏa nhiệt tương ứng với các hiệu ứng giảm khối lượng trên đường TGA. Các hiệu ứng nhiệt này ứng với quá trình cháy của các phức chất

tạo ra sản phẩm cuối cùng là các oxit đất hiếm Ln_2O_3 . 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:



(a)



(b)

Hình 3. Phổ khối lượng của:

a) $Ho(Pheb)_3$

b) $Yb(Pheb)_3$

Bảng 4. Các mảnh ion giả thiết trong phổ khối lượng của các phức chất

TT	Phức chất	m/z	Mảnh ion	Tần suất (%)
1	Tb(Pheb) ₃ (M=797)	798	[Tb(Pheb) ₃ + H ⁺] ⁺	44
		702	[Tb(Pheb) ₂ (Pheb-C ₆ H ₅ O) + H ⁺] ⁺	14
		691	[Tb(Pheb)(Pheb-O)(Pheb-C ₆ H ₅ O)+H ⁺] ⁺	73
		625	[Tb(Pheb)(Pheb-C ₆ H ₅)(Pheb-C ₆ H ₅ O)-H ⁺] ⁺	12
		584	[Tb(Pheb) ₂ + H ⁺] ⁺	62
		490	[Tb(Pheb)(Pheb-C ₆ H ₅ O)+H ⁺] ⁺	14
2	Dy(Pheb) ₃ (M = 801)	802	[Dy(Pheb) ₃ + H ⁺] ⁺	85
		695	[Dy(Pheb)(Pheb-O)(Pheb-C ₆ H ₅ O) + H ⁺] ⁺	41
		629	[Dy(Pheb)(Pheb-C ₆ H ₅)(Pheb-C ₆ H ₅ O)-H ⁺] ⁺	16
		616	[Dy(Pheb)(Pheb-C ₆ H ₅ O) ₂ +H ⁺] ⁺	28
		587	[Dy(Pheb) ₂ + H ⁺] ⁺	11
		529	[Dy(Pheb-C ₆ H ₅ O) ₃ - H ⁺] ⁺	100
		509	[Dy(Pheb)(Pheb-C ₆ H ₅) - H ⁺] ⁺	85
3	Ho(Pheb) ₃ (M = 803)	804	[Ho(Pheb) ₃ +H ⁺] ⁺	65
		697	[Ho (Pheb)(Pheb-O) (Pheb-C ₆ H ₅ O) + H ⁺] ⁺	70
		631	[Ho(Pheb)(Pheb-C ₆ H ₅) (Pheb-C ₆ H ₅ O) - 2H ⁺] ⁺	17
		617	[Ho(Pheb)(Pheb-C ₆ H ₅ O) ₂ - H ⁺] ⁺	22
		590	[Ho(Pheb) ₂] ⁺	13
		510	[Ho(Pheb)(Pheb-C ₆ H ₅) - 3H ⁺] ⁺	51
		377	[Ho(Pheb)] ⁺	13
4	Yb(Pheb) ₃ (M = 812)	813	[Yb(Pheb) ₃ + H ⁺] ⁺	64
		705	[Yb(Pheb)(Pheb-O)(Pheb-C ₆ H ₅ O) + H ⁺] ⁺	34
		640	[Yb(Pheb)(Pheb-C ₆ H ₅)(Pheb-C ₆ H ₅ O)] ⁺	13
		621	[Yb(Pheb)(Pheb-C ₆ H ₅ O) ₂ - H ⁺] ⁺	32
		597	[Yb(Pheb) ₂] ⁺	6
		514	[Yb(Pheb)(Pheb-C ₆ H ₅) - 5H ⁺] ⁺	80
		382	[Yb(Pheb) - 4H ⁺] ⁺	14

Giả thiết về các mảnh ion được tạo ra trong quá trình bắn phá của các phức chất dựa trên quy luật chung về quá trình phân mảnh của các cacboxylat đất hiếm [9].

Trên phổ khối lượng của các phức chất đều xuất hiện pic có m/z lớn nhất lần lượt bằng 798, 802, 804 và 813 tương ứng với các phức chất 2 - phenoxybenzoat của Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} và Yb^{3+} . Các giá trị này ứng đúng với công thức phân tử $[Ln(Pheb)_3 + H^+]^+$ (Ln^{3+} : Tb^{3+} ; Dy^{3+} ; Ho^{3+} ; Yb^{3+} ; Pheb⁻: 2-phenoxybenzoat) của các phức chất. Điều đó chứng tỏ, trong điều kiện ghi phổ, các phức chất tồn tại ở trạng thái monome với công thức phân tử $Ln(Pheb)_3$.

Trên phổ khối lượng của các phức chất, các pic ion phân tử có cường độ tương đối lớn, điều đó chứng tỏ các ion phân tử là tương đối bền trong điều kiện ghi phổ. Nghiên cứu phổ khối lượng của các phức chất thấy rằng thành phần pha hơi của bốn phức chất là tương tự nhau, đều gồm sự xuất hiện của ba ion mảnh có công thức chung: $[Ln(Pheb)(Pheb-O)(Pheb-C_6H_5O) + H^+]^+$; $[Ln(Pheb)_2 + H^+]^+$ và $[Ln(Pheb)(Pheb-C_6H_5)(Pheb-C_6H_5O) - H^+]^+$ (Ln^{3+} : Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+}). Trừ phức chất tecbi 2-phenoxybenzoat, trong pha hơi của ba phức chất còn lại cũng đều xuất hiện ion mảnh $[Ln(Pheb)(Pheb-O)_2 + H^+]$ (Ln^{3+} : Dy^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+}).

Tuy nhiên, trong mỗi phức chất tần suất có mặt của các loại ion mảnh là khác nhau. Đối với phức chất tecbi 2-phenoxybenzoat và dysprozi 2-phenoxybenzoat, trong pha hơi, chiếm tần suất lớn nhất là ion mảnh

$[Tb(Pheb)(Pheb-O)(Pheb-C_6H_5O) + H^+]^+$ và ion mảnh $[Dy(Pheb-C_6H_5O)_3 - H^+]^+$. Còn đối với phức chất honmi 2-phenoxybenzoat và ytecbi 2-phenoxybenzoat ion phân tử $[Ho(Pheb)_3 + H^+]^+$ và ion phân tử $[Yb(Pheb)_3 + H^+]^+$ có tần suất lớn nhất trong pha hơi.

4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được các phức chất 2-phenoxybenzoat của 4 nguyên tố đất hiếm, các phức chất có công thức chung: $Ln(Pheb)_3$ (Ln^{3+} : Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} ; Pheb⁻: 2-phenoxybenzoat)
2. Đã nghiên cứu các sản phẩm bằng phương pháp phổ hồng ngoại, kết quả xác nhận Pheb⁻ đã tham gia phối trí với các ion đất hiếm qua oxi của nhóm –COO⁻ và các phức chất tổng hợp được đều ở trạng thái khan.
3. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt, kết quả cho thấy, các phức chất đều 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 tồn tại ở dạng monome $Ln(Pheb)_3$. Thành phần pha hơi của các 2-phenoxybenzoat đất hiếm là tương tự nhau.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Fernandes, J. Jaud, J. Dexpert-Ghys, C. Brouca-Cabarrecq, "Study of new lanthanide complexes of 2,6-pyridinedicarboxylate: synthesis, crystal structure of $Ln(Hdipic)(dipic)$ with $Ln = Eu$,

Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, luminescence properties of Eu(Hdipic)(dipic)", *Polyhedron*, Vol. 20, pp. 2385-2391, (2003).

2. Paula C. R. Soares-Santos, Helena I. S. Nogueira, et. al., "Lanthanide complexes of 2-hydroxynicotinic acid: synthesis, luminescence properties and the crystal structures of $[\text{Ln}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Tb, Eu)", *Polyhedron*, Vol. 22, pp. 3529-3539, (2006).

3. Sun Wujuan, Yang Xuwu, et. al., "Thermochemical Properties of the Complexes $\text{RE}(\text{HSal})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm)", *Journal of Rare Earths*, Vol. 24, pp. 423-428, (2006).

4. Xiang-Jun Zheng, Lin-Pei Jin, Zhe-Ming Wang, Chun-Hua Yan, Shao-Zhe Lu, "Structure and photophysical properties of europium complexes of succinamic acid and 1,10-Phenanthroline", *Polyhedron*, Vol. 22, pp. 323-33, (2003).

5. Cunjin Xu, "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, (2006).

6. Ling Lui, Zheng Xu, Zhindong Lou, et. al., "Luminescent properties of a novel terbium complex $\text{Tb}(\text{o-BBA})_3(\text{phen})$ ", *Journal of Rare Earths*, Vol. 24, pp. 253-256, (2006).

7. Sun Wujuan, Yang Xuwu, et. al., "Thermochemical Properties of the Complexes $\text{RE}(\text{HSal})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm)", *Journal of Rare Earths*, Vol. 24, pp. 423-428 (2006).

8. Wilkinson S. G., Gillard R. D., McCleverty J. A. *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford - New York - Beijing - Frankfurt - Sydney - Tokyo - Toronto, pp. 435-440 (1987).

9. Kotova O. V., Eliseeva S. V., Lobodin V. V., Lebedev A. T., Kuzmina N. P. "Direct laser desorption/ionization mass spectrometry characterization of some aromatic lanthanide carboxylates", *Journal of Alloys and Compound*, Vol. 451, pp. 410-413 (2008).

SO SÁNH HIỆU QUẢ XỬ LÝ KIM LOẠI NẶNG....(tiếp theo tr.57)

2. Bissinger, V., Jander, J. and Tittel, J., A new medium free of organic carbon to cultivate organisms from extremely acidic mining lakes (pH 2.7). *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica* 28(6): 310-312, (2000).

3. Stottmeister, U., Wießner, A., Kusch, P., Kappelmeyer, U., Kästner, M., Bederski, O., Müller, R. A. and Moornann, H., Effect of plants and microorganisms in constructed wetlands

for wastewater treatment. *Biotechnol. Adv.* 22(1-2): 93-117, (2003).

4. Wiessner, A., Kusch, P., Buddhawong, S., Stottmeister, U., Mattusch, J. and Kästner, M., Effectiveness of various small-scale constructed wetland designs for the removal of iron and zinc from acid mine drainage under field conditions. *Eng. Life Sci.* 6(6): 584-592, (2006a).