

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

Đến toà soạn 25 - 5 - 2015

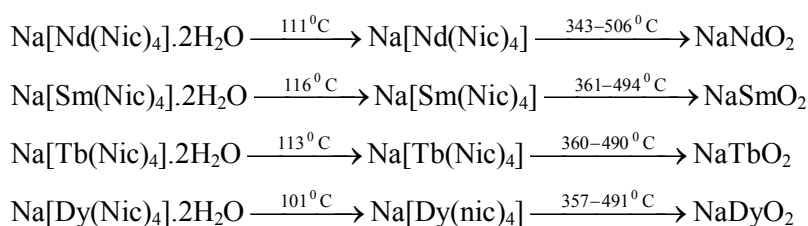
Nguyễn Thị Hiền Lan

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

SUMMARY

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

The complexes of rare earth ions with 2-hydroxynicotinic acid (HNic) have been synthesized. The characteristics of rare earth complexes Na[Ln(Nic)₄].2H₂O (Ln(III): Nd(III), Sm(III), Dy(III), Tb(III); Nic⁻: 2-hydroxynicotinate) have been performed by elemental analysis, IR, thermal analysis and mass-spectroscopy methods. The coordination modes of the 2-hydroxynicotinic acid to Ln³⁺ centres have been investigated by IR spectra. Mass-spectroscopy showed that the 2-hydroxynicotinates are monomes. TG- curves indicate that the complexes are stable up to a temperature of about 343-506⁰C. The thermal separation of the 2-hydroxynicotinates were supposed as follow:



1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, phức chất mới của đất hiếm ngày càng thu hút sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học, đặc biệt là các phức chất cacboxylat đất hiếm với các phối tử vòng có khả năng phát quang [1, 2, 3]. Các phức chất này được ứng dụng

rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau như: đầu dò phát quang trong phân tích sinh y, diệt phát quang, 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-hidroxy nicotinic và một số nguyên tố đất hiếm.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp các phức chất 2-hidroxy nicotinat đất hiếm

Các 2-hidroxy nicotinat đất hiếm được tổng hợp mô phỏng theo tài liệu [2]. Cách tiến hành cụ thể như sau:

Hoà tan 0,11128 ($8 \cdot 10^{-4}$ mol) gam axit 2-hidroxy nicotinic (HNic) trong 8ml dung dịch NaOH 0,1M theo tỉ lệ mol HNic: NaOH = 1:1, hỗn hợp được khuấy và đun nóng ở 60°C cho đến khi thu được dung dịch natri 2-hidroxy nicotinat (NaNic) trong suốt (Nic⁻: hidroxy nicotinat). Thêm từ từ $2 \cdot 10^{-4}$ mol LnCl_3 (Ln^{3+} : Nd^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}) vào dung dịch NaNic. Hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ phòng, pH $\approx 4-5$, khoảng 2 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 $80 \div 85\%$. Các phức chất thu được có màu đặc trưng của ion đất hiếm.

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 LABSYSEVO (Pháp) 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 Viện Hóa học, Viện Hàn Lâm KH và CN Việt Nam.

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 HNic và $\text{Na}[\text{Sm}(\text{Nic})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hình 2 là giản đồ phân tích nhiệt của $\text{Na}[\text{Sm}(\text{Nic})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Na}[\text{Dy}(\text{Nic})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hình 3 là phổ khối lượng của $\text{Na}[\text{Sm}(\text{Nic})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Na}[\text{Dy}(\text{Nic})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Bảng 1. Hàm lượng ion kim loại trong các phức chất

STT	Công thức giả thiết của phức chất	Hàm lượng ion kim loại trong các phức chất (%)	
		Lý thuyết	Thực nghiệm
1	$\text{Na}[\text{Nd}(\text{Nic})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19,09	19,98
2	$\text{Na}[\text{Sm}(\text{Nic})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19,74	19,23
3	$\text{Na}[\text{Dy}(\text{Nic})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20,63	21,07
4	$\text{Na}[\text{Tb}(\text{Nic})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20,99	20,73

Các kết quả ở bảng 1 cho thấy hàm lượng đất hiếm trong các phức chất xác định bằng

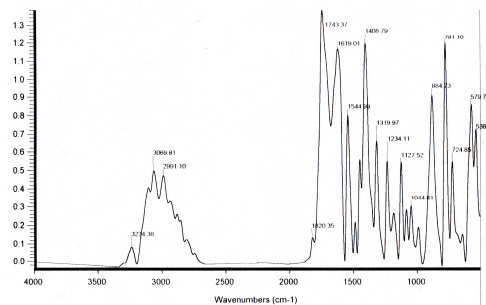
thực nghiệm tương đối phù hợp với công thức giả định của phức chất.

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

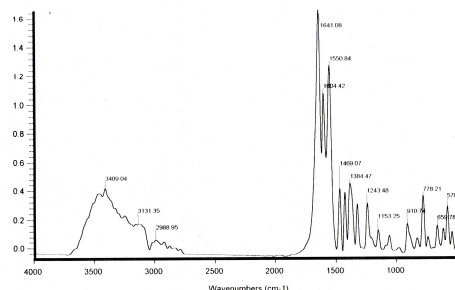
TT	Hợp chất	$\nu_{(\text{COOH})}$	$\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$	$\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$	$\nu_{(\text{OH})}$	ν_{CN}	$\nu_{(\text{C}=\text{C})}$	$\nu_{(\text{CH})}$
1	2-HNic	1743	-	1408	3069	1544	1619	2991
2	$\text{Na}[\text{Nd}(\text{Nic})_4].2\text{H}_2\text{O}$	—	1642	1467	3433	1557	1598	3001
3	$\text{Na}[\text{Sm}(\text{Nic})_4].2\text{H}_2\text{O}$	—	1641	1469	3409	1550	1604	2988
4	$\text{Na}[\text{Tb}(\text{Nic})_4].2\text{H}_2\text{O}$	—	1640	1469	3400	1553	1601	3006
5	$\text{Na}[\text{Dy}(\text{Nic})_4].2\text{H}_2\text{O}$	—	1642	1466	3404	1551	1595	3015

Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất xuất hiện các dải có cường độ mạnh ở vùng $(1640-1642) \text{ cm}^{-1}$, các dải này được quy gán cho dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm $-\text{COO}^-$. Chúng 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 axit 2-hydroxynicotinic (1743 cm^{-1}), 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 oxi của nhóm $-\text{COO}^-$ làm cho liên kết $\text{C}=\text{O}$ trong phức chất bị yếu đi. Các dải có cường độ tương đối mạnh ở vùng $(1466-1469) \text{ cm}^{-1}$ được quy gán cho dao động hóa trị đối xứng của nhóm $-\text{COO}^-$. Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất thấy rằng, giá trị hiệu các số sóng của các dao động bất đối xứng và đối xứng ($\Delta\nu_{(\text{C}=\text{O})} = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$) của nhóm $-\text{COO}^-$ nằm trong khoảng $(171 \div 176) \text{ cm}^{-1}$, chứng tỏ khuynh hướng phối trí vòng hai càng là đặc trưng trong các 2-hydroxynicotinat đất hiếm [2].

Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất đều có các dải hấp thụ rộng trong vùng $3404 \div 3433 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH trong phân tử nước, chứng tỏ các phức chất này đều có nước trong phân tử.



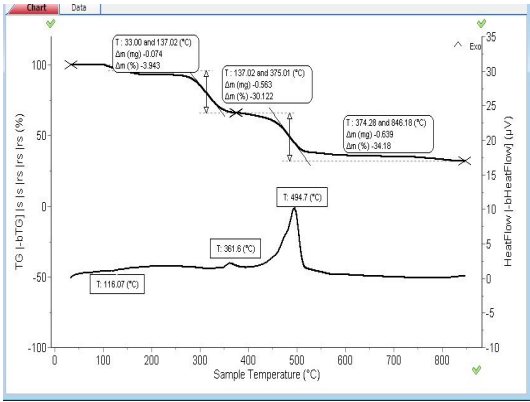
Hình 1a: Phổ hấp thụ hồng ngoại của HNic



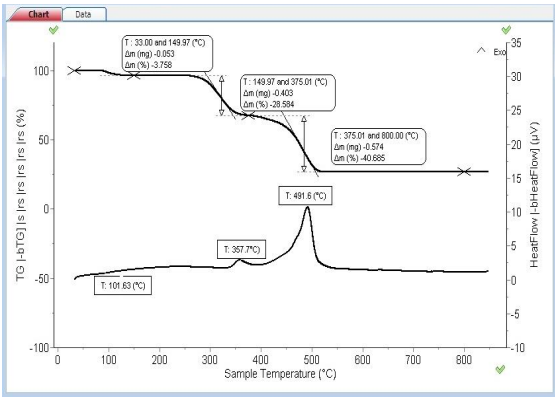
Hình 1b: Phổ hồng ngoại của $\text{Na}[\text{Sm}(\text{Nic})_4].2\text{H}_2\text{O}$

Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất xuất hiện các dải hấp thụ ở $(1550-1557) \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết $\text{C}=\text{N}$, các dải này có sự dịch chuyển không đáng kể so với vị trí tương ứng của nó trong phổ hấp thụ hồng ngoại của axit 2-hydroxynicotinic (1544 cm^{-1}). Điều đó chứng tỏ trong phức chất, sự hình thành liên kết giữa ion đất hiếm với

phối tử 2-hydroxynicotinat không qua nguyên tử N của $\text{C}=\text{N}$. Các dải ở vùng $(2988 - 3015) \text{ cm}^{-1}$ được quy gán cho dao động hóa trị của liên kết $\text{C}-\text{H}$, các dải ở vùng $(1595 - 1604) \text{ cm}^{-1}$ được quy gán cho dao động hóa trị của liên kết $\text{C}=\text{C}$.



Hình 2a: Giảm đồ phân tích nhiệt của $\text{Na}[\text{Sm}(\text{Nic})_4].2\text{H}_2\text{O}$



Hình 2b: Giảm đồ phân tích nhiệt của $\text{Na}[\text{Dy}(\text{Nic})_4].2\text{H}_2\text{O}$

Nghiên cứu giảm đồ phân tích nhiệt của các phức chất đều xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt và hiệu ứng mất khối lượng ở khoảng $(101 - 116)^\circ\text{C}$ và nhiệt độ tách nước của các

phức chất nhỏ hơn 116°C , chứng tỏ rằng các phức chất đều chứa nước. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với dữ liệu phổ hồng ngoại của các phức chất.

Bảng 3. Kết quả phân tích nhiệt của các phức chất 2-hydroxynicotinat đất hiếm

TT	Phức chất	Nhiệt độ tách cấu tử ($^\circ\text{C}$)	Hiệu ứng nhiệt	Cấu tử tách	Phần còn lại	Khối lượng mất (%)	
						Lý thuyết	Thực nghiệm
1	$\text{Na}[\text{Nd}(\text{Nic})_4].2\text{H}_2\text{O}$	111	Thu nhiệt	H_2O	$\text{Na}[\text{Nd}(\text{Nic})_4].2\text{H}_2\text{O}$	4,77	3,57
		343	Tỏa nhiệt	Cháy	NaNdO_2	73,74	73,11
		506	Tỏa nhiệt				
2	$\text{Na}[\text{Sm}(\text{Nic})_4].2\text{H}_2\text{O}$	116	Thu	H_2O	$\text{Na}[\text{Sm}(\text{Nic})_4].2\text{H}_2\text{O}$	4,73	3,94

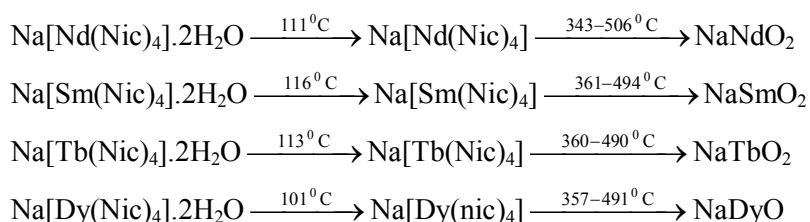
TT	Phức chất	Nhiệt độ tách cấu tử (°C)	Hiệu ứng nhiệt	Cấu tử tách	Phần còn lại	Khối lượng mất (%)	
						Lý thuyết	Thực nghiệm
			nhiệt				
		361	Tỏa nhiệt	Cháy	NaSmO ₂	73,06	68,25
		494	Tỏa nhiệt				
3	Na[Tb(Nic) ₄].2H ₂ O	113	Thu nhiệt	H ₂ O	Na[Tb(Nic) ₄].2H ₂ O	4,67	3,67
		360	Tỏa nhiệt	Cháy	NaTbO ₂	72,23	70,89
		490	Tỏa nhiệt				
4	Na[Dy(Nic) ₄].2H ₂ O	101	Thu nhiệt	H ₂ O	Na[Dy(Nic) ₄].2H ₂ O	4,65	3,75
		357	Tỏa nhiệt	Cháy	NaDyO ₂	71,84	73,03
		491	Tỏa nhiệt				

Trên giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất đều xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt và hiệu ứng mất khối lượng ở khoảng (101 - 116)⁰C , chứng tỏ rằng các phức chất đều chứa nước hidrat. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với dữ liệu phổ hồng ngoại của các phức chất.

Trên đường DTA của giản đồ phân tích nhiệt đối với 4 phức chất của Nd(III), Sm(III), Tb(III) và Dy(III), sau hiệu ứng thu nhiệt của quá trình mất nước là hai hiệu ứng tỏa nhiệt mạnh liên tiếp ở hai khoảng nhiệt độ ở (343⁰C – 361⁰C) và (490⁰C –

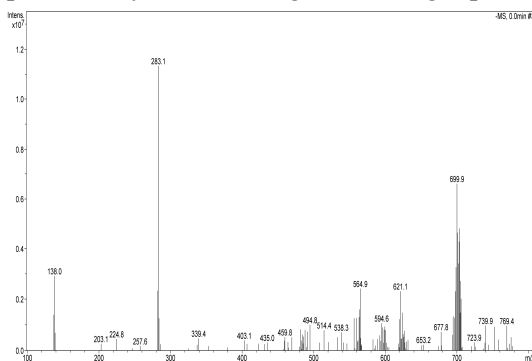
506⁰C). Tương ứng với hai hiệu ứng nhiệt này là hai hiệu ứng mất khối lượng trên đường TGA. Chúng tôi giả thiết, ở khoảng nhiệt độ (343⁰C – 506⁰C) đã xảy ra quá trình phân hủy và cháy phức chất tạo ra sản phẩm cuối cùng là các muối NaLnO₂ (Ln³⁺: Nd³⁺, Sm³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺).

Kết quả ở bảng 3 cho thấy phần trăm mất khối lượng theo thực nghiệm khá phù hợp với kết quả tính toán lý thuyết. Trên cơ sở đó sơ đồ phân hủy nhiệt của các phức chất được giả thiết như sau:

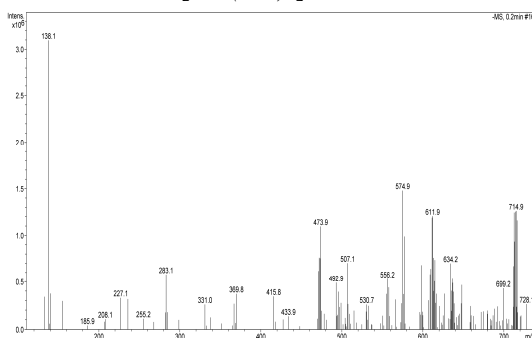


Trong quá trình ghi phổ khối lượng, giả thiết về các mảnh ion được tạo ra trong quá trình bắn phá dựa trên quy luật chung về quá trình phân mảnh của các cacboxylat đất hiếm [7].

Trên phổ khối lượng của các phức chất xuất hiện pic có cường độ rất mạnh đồng thời có m/z lớn nhất đạt các giá trị lần lượt là 697, 700, 710 và 715 tương ứng với các phức chất 2-hidroxy nicotinat của Nd(III), Sm(III), Tb(III) và Dy(III). Các giá trị này ứng đúng với khối lượng của các ion phân tử $[Ln(Nic)_4]^-$ (Ln^{3+} : Nd^{3+} ; Sm^{3+} ; Tb^{3+} ; Dy^{3+} ; Nic^- : 2-hidroxy nicotinat) của các phức chất. Điều đó chứng tỏ trong điều kiện ghi phổ các phức chất đều tồn tại ở trạng thái monome $[Ln(Nic)_4]^-$, các ion phân tử này rất bền trong điều kiện ghi phổ.

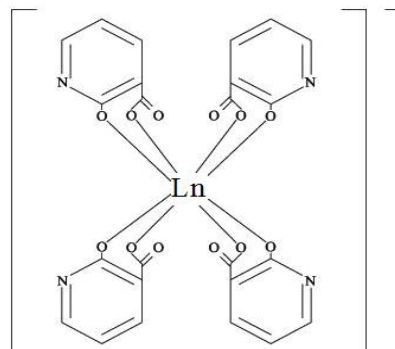


Hình 3a: Phổ khối lượng của $Na[Sm(Nic)_4].2H_2O$



Hình 3b: Phổ khối lượng của $Na[Dy(Nic)_4].2H_2O$

Từ kết quả phổ khối lượng, kết hợp với các dữ kiện của phổ hấp thụ hồng ngoại, giả thiết rằng phức chất có số phối trí 8 với công thức cấu tạo giả thiết như sau [8]:



Đặc điểm nổi bật các phức chất 2-hidroxy nicotinat là chúng có thành phần pha hơi chỉ gồm các ion monome.

4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được 04 phức chất 2-hidroxy nicotinat đất hiếm, các phức chất có công thức chung: $Na[Ln(Nic)_4].2H_2O$ ($Ln(III)$: $Nd(III)$, $Sm(III)$, $Dy(III)$, $Tb(III)$; Nic^- : 2-hidroxy nicotinat)
2. Đã nghiên cứu các sản phẩm bằng phương pháp phổ hồng ngoại, kết quả xác nhận, trong phức chất Nic^- đã tham gia phối trí với ion đất hiếm qua oxi của nhóm $-COO^-$ và oxi của OH^-
3. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt, kết quả cho thấy, các phức chất đều ở dạng hydrat, 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 $[Ln(Nic)_4]^-$, các monome này rất bền trong điều kiện ghi phổ.

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

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Fernandes, J. Jaud, J. Dexpert-Ghys, C. Brouca-Cabarrecq, (2003) "*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.
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 [Ln(HnicO)₂(μ-HnicO)(H₂O)]. nH₂O (Ln = Tb, Eu)*", Polyhedron, Vol. 22, pp. 3529-3539.
3. Sun Wujuan, Yang Xuwu, et. al. (2006), "*Thermochemical Properties of the Complexes RE(HSal)₃.2H₂O (RE = La, Ce, Pr, Nd, 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 Sm³⁺ complex with salicylate and o-Phenanthroline incorporated in Silica Matrix*", *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 Tb(o-BBA)₃(phen)*", *Journal of Rare Earths*, Vol. 24, pp. 253-256 .
7. 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.
8. Paula C. R. Soares-Santos, Filipe A. Almeida Paz, et. al., (2006), "*Coordination mode of pyridine-carboxylic acid derivatives in samarium (III) complexes*", Polyhedron, Vol. 25, pp. 2471-2482.