

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

Đến tòa soạn 24 - 11 - 2015

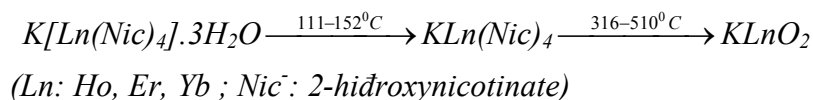
Nguyễn Thị Hiền Lan, Nguyễn Kim Chi

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

SUMMARY

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

The complexes of rare earth ions with 2-hydroxynicotinic acid (HNic) have been synthesized. The characteristics of rare earth complexes $K[Ln(Nic)_4] \cdot 3H_2O$; (Ln: Ho, Er, Yb ; 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 Ln^{3+} 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 316-510°C. The thermal separation of the 2-hydroxynicotinates were supposed as follow:



Keywords: complex, rare earth, 2-hydroxynicotinic acid, 2-hydroxynicotinate

1. MỞ ĐẦU

Các phức chất cacboxylat đất hiếm được tạo bởi với các phối tử có vòng thơm có khả năng phát quang ngày càng thu hút sự quan tâm nghiên cứu của các

nhà khoa học trong và ngoài nước [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, diốt phát quang, vật liệu phát

huỳnh quang...[4, 5, 6]. Công trình này trình bày kết quả tổng hợp và nghiên cứu tính chất phức chất tạo bởi axit 2-hydroxynicotinic và một số nguyên tố đất hiếm nặng.

2. THỰC NGHIỆM

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

Các 2-hydroxynicotinat 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-hydroxynicotinic (HNic) trong 8ml dung dịch KOH 0,1M theo tỉ lệ mol HNic: KOH = 1:1, hỗn hợp được khuấy và đun nóng ở 60°C cho đến khi thu được dung dịch kali 2-hydroxynicotinat (KNic) trong suốt (Nic⁻: hydroxynicotinat). Thêm từ từ $2 \cdot 10^{-4}$ mol LnCl_3 (Ln: Ho, Er, Yb) vào dung dịch KNic. Hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ phòng, pH $\approx$ 4- 5, khoảng 2,5-3 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 $\text{K}[\text{Er}(\text{Nic})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, hình 2 là giản đồ phân tích nhiệt của $\text{K}[\text{Ho}(\text{Nic})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và $\text{K}[\text{Er}(\text{Nic})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, hình 3 là phổ khối lượng của $\text{K}[\text{Ho}(\text{Nic})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và $\text{K}[\text{Er}(\text{Nic})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

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	$K[Ho(Nic)_4].3H_2O$	20,37	20,18
2	$K[Er(Nic)_4].3H_2O$	20,56	20,42
3	$K[Yb(Nic)_4].3H_2O$	21,15	21,27

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.

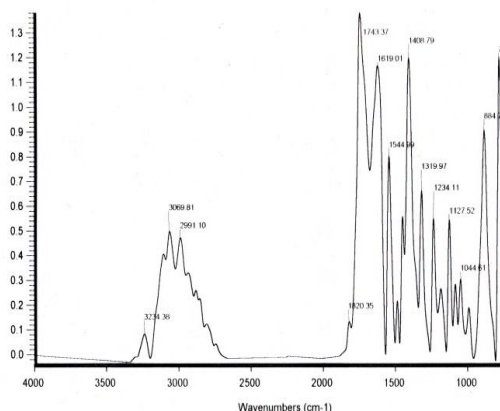
Bảng 2. Các số sóng hấp thụ đặc trưng trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các hợp chất (cm^{-1})

stt	Hợp chất	$\nu(COOH)$	$\nu_{as}(COO^-)$	$\nu_s(COO^-)$	$\nu(OH)$	ν_{CN}	$\nu(C=C)$	$\nu(CH)$
1	2-HNic	1743	-	1408	3069	1544	1619	2991
2	$K[Ho(Nic)_4].3H_2O$	—	1634	1464	3408	1542	1595	3126
3	$K[Er(Nic)_4].3H_2O$	—	1638	1467	3443	1549	1605	3226
4	$K[Yb(Nic)_4].3H_2O$	—	1643	1464	3427	1572	1604	3073

Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất xuất hiện các dải có cường độ mạnh ở vùng ($1634-1643$) cm^{-1} , các dải này được quy gán cho dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm- 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 - $COOH$ tự do mà đã hình thành sự phối trí của phối tử tới ion đất hiếm qua nguyên tử oxi của nhóm - COO^- làm cho liên kết $C=O$ trong phức chất bị yếu đi. Các dải có cường độ tương đối mạnh ở vùng ($1464-1467$) cm^{-1}

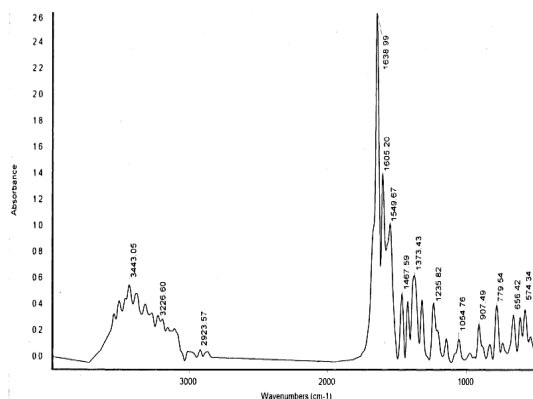
được quy gán cho dao động hóa trị đối xứng của nhóm - COO^- . Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất thấy rằng, giá trị hiệu các số sóng của các dao động bất đối xứng và đối xứng ($\Delta\nu_{(C=O)} = \nu_{as} - \nu_s$) của nhóm - COO^- nằm trong khoảng ($171 \div 179$) cm^{-1} , chứng tỏ khuynh 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 $3408 \div 3443$ 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.



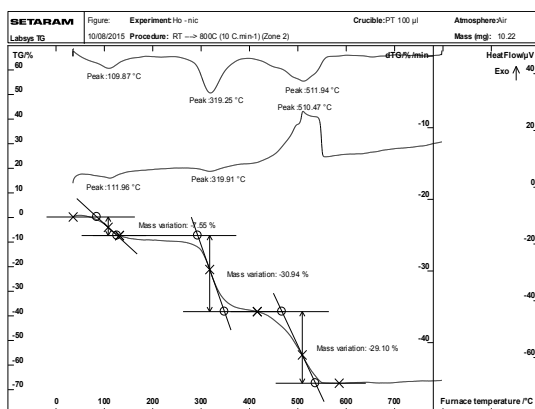
Hình 1a: Phổ hấp thụ hồng ngoại của HNic

Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất xuất hiện các dải hấp thụ ở $(1542-1572) \text{ cm}^{-1}$ 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-hidroxy nicotinic (1544 cm^{-1}). Điều đó



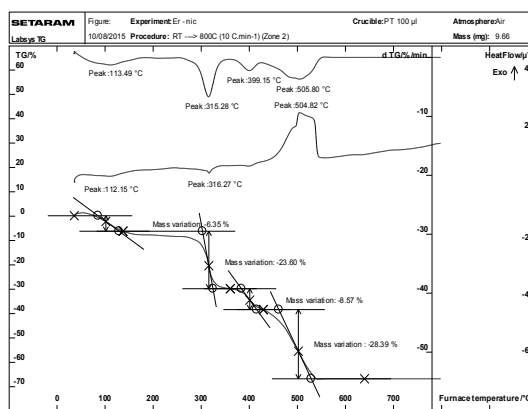
Hình 1b: Phổ hồng ngoại của $\text{K}[\text{Er}(\text{Nic})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

chứng tỏ trong phức chất, sự hình thành liên kết giữa ion đất hiếm với phối tử 2-hidroxy nicotinat không qua nguyên tử N của $\text{C}=\text{N}$. Các dải ở vùng $(3073 - 3226) \text{ cm}^{-1}$ được quy gán cho dao động hóa trị của liên kết $\text{C}-\text{H}$, các dải ở vùng $(1595 - 1605) \text{ cm}^{-1}$ được quy gán cho dao động hóa trị của liên kết $\text{C}=\text{C}$.



Hình 2a: Giản đồ phân tích nhiệt của $\text{K}[\text{Ho}(\text{Nic})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

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 $(111 - 154)^\circ\text{C}$, chứng tỏ rằng các phức chất đều chứa nước hydrat. Kết



Hình 2b: Giản đồ phân tích nhiệt của $\text{K}[\text{Er}(\text{Nic})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

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 của các phức chất phức chất 2-hidroxy nicotinat, sau hiệu ứng thu nhiệt

của quá trình mất nước, xuất hiện một hiệu ứng thu nhiệt ở khoảng (316⁰C – 394⁰C) và một hiệu ứng tỏa nhiệt rất mạnh ở khoảng (510⁰C – 512⁰C). Tương ứng với hai hiệu ứng nhiệt này là các hiệu ứng mất khối lượng trên

đường TGA. Chúng tôi giả thiết, ở khoảng nhiệt độ (316⁰C – 512⁰C) đã xảy ra quá trình phân hủy và cháy phức chất tạo ra sản phẩm cuối cùng là các muối KLnO₂ (Ln: Ho, Er, Yb)

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

1	K[Ho(Nic) ₄].3 H ₂ O	111	Thu nhiệt	H ₂ O	K[Ho(Nic) ₄]	6,67	7,55
		319	Thu nhiệt	Phân hủy	KHoO ₂	64,66	62,48
		510	Tỏa nhiệt	Cháy			
2	K[Er(Nic) ₄].3 H ₂ O	112	Thu nhiệt	H ₂ O	K[Er(Nic) ₄]	6,65	6,35
		316	Thu nhiệt	Phân hủy	KErO ₂	64,04	62,67
		504	Tỏa nhiệt	Cháy			
3	K[Yb(Nic) ₄].3 H ₂ O	154	Thu nhiệt	H ₂ O	K[Yb(Nic) ₄]	6,60	7,04
		394	Thu nhiệt	Phân hủy	KYbO ₂	63,57	62,43
		512	Tỏa nhiệt	Cháy			

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:

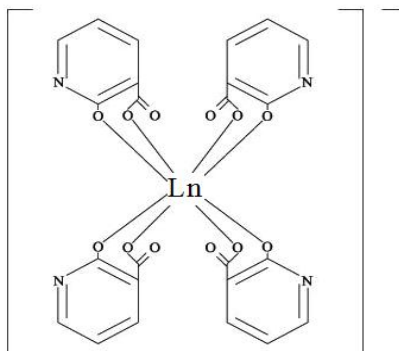


Trong phổ khối lượng, giả thiết về các mảnh ion được tạo ra trong quá trình bắn phá dựa trên quy luật chung về quá trình phân mảnh của các cacboxylat đất hiếm [7].

Trên phổ khối lượng của các phức chất chỉ xuất hiện 2 pic có cường độ rất

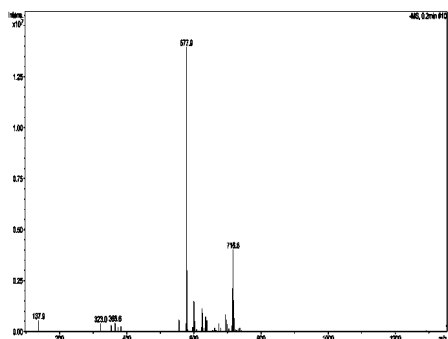
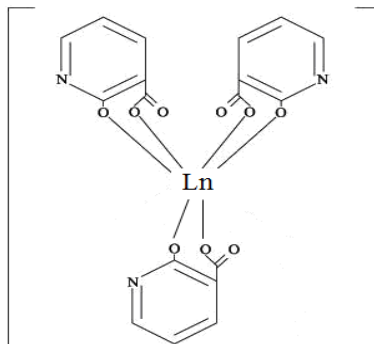
mạnh. Pic thứ nhất có m/z lớn nhất đạt các giá trị lần lượt là 717;719 và 725 tương ứng với các phức chất 2-hiđroxynicotinat của Ho(III), Er(III) và Yb(III). Các giá trị này ứng đúng với khối lượng của các ion phân tử [Ln(Nic)₄]⁻ (Ln: Ho, Er, Yb); Nic⁻: 2-

hidroxynicotinat) của các phức chất. Kết quả này cho thấy, trong điều kiện ghi phổ các phức chất đều tồn tại ở trạng thái monome $[\text{Ln}(\text{Nic})_4]^-$. Pic thứ hai có m/z lần lượt là 577 (ở ecbi 2-hydroxynicotinat); 579 (ở homi 2-hydroxynicotinat) và 585 (ở ytechbi 2-hydroxynicotinat), các giá trị này ứng

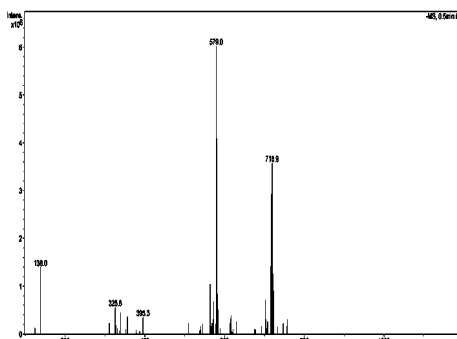


(Ln: Ho, Er, Yb)

đúng với khối lượng của các phân tử $[\text{Ln}(\text{Nic})_3]$. Các kết quả này chứng tỏ thành phần pha hơi của các phức chất đều chỉ gồm hai loại ion phân tử $[\text{Ln}(\text{Nic})_4]^-$ và $[\text{Ln}(\text{Nic})_3]$, chúng rất bền trong điều kiện ghi phổ. Công thức cấu tạo giả thiết của hai ion phân tử được giả thiết như sau:

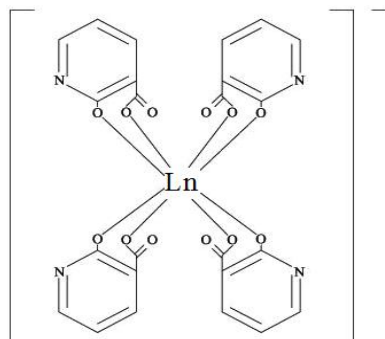


Hình 3a: Phổ khối lượng của $\text{K}[\text{Ho}(\text{Nic})_4].3\text{H}_2\text{O}$



Hình 3b: Phổ khối lượng của $\text{K}[\text{Er}(\text{Nic})_4].3\text{H}_2\text{O}$

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



4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được 03 phức chất 2-hydroxynicotinat đất hiếm, các phức chất có công thức chung: $K[Ln(Nic)_4] \cdot 3H_2O$ (Ln : Ho, Er, Yb); Nic^- : 2-hydroxynicotinat)
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, pha hơi các phức chất chỉ gồm hai loại ion mảnh $[Ln(Nic)_4]^-$ và $[Ln(Nic)_3]$, chúng đều tồn tại ở dạng monome và 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 $[Ln(HnicO)_2(\mu-HnicO)(H_2O)] \cdot nH_2O$ ($Ln = Tb, Eu$)", Polyhedron, Vol. 22, pp. 3529-3539.

3. Sun Wujuan, Yang Xuwu, et. al. (2006), "Thermochemical Properties of the Complexes $RE(HSal)_3 \cdot 2H_2O$ ($RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm$)", *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 Sm^{3+} 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.