

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT PHỨC CHẤT SALIXYLAT CỦA Nd(III) và Sm(III)

Đến toà soạn 10 - 5 - 2015

Nguyễn Thị Hiền Lan, Đỗ Thị Bích Hòa

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

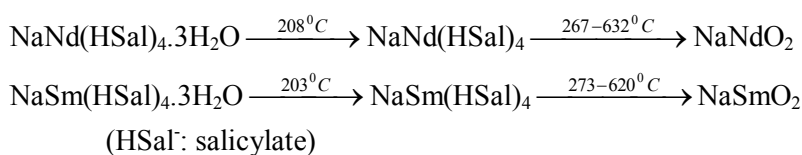
Dương Thị Lương

Sở giáo dục và đào tạo tỉnh Thái Nguyên

SUMMARY

PREPARATION AND STUDY ON CHARACTERIZATION OF SALICYLATE COMPLEXES OF Nd(III) AND Sm(III)

The salicylate of Nd(III) and Sm(III) have been synthesized, the characteristics of the complexes have been performed by IR, elemental analysis, thermal analysis and mass-spectroscopy methods. The coordination modes of the salicylic acid to Ln(III) centres (Ln(III): Nd(III), Sm(III)) have been investigated by IR spectra. Mass-spectroscopy showed that the salicylates are monomes. TG- curves indicate that the complexes are stable up to a temperature of about 267-637°C. The thermal separation of the salicylates were supposed as follows:



Keywords: complex, rare earth, salicylic acid, salicylate

1. MỞ ĐẦU

Phức chất của cacboxylat thơm với các nguyên tố đất hiếm được rất nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu vì sự phong phú trong kiểu phối trí và sự đa dạng trong khả năng ứng dụng của chúng [1,2]. Cacboxylat thơm của các nguyên tố đất hiếm được ứng dụng nhiều trong khoa học vật liệu để tạo ra

các vật liệu từ, các đầu dò phát quang trong y học, trong đánh dấu huỳnh quang sinh y [3,4,5]. Tuy nhiên, ở Việt Nam, các salixylat đất hiếm còn ít được đề cập đến. Với mục đích đóng góp vào lĩnh vực nghiên cứu các cacboxylat thơm của đất hiếm, trong công trình này chúng tôi tiến

hành tổng hợp, nghiên cứu tính chất phức chất salixylat của Nd(III) và Sm(III).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp các phức chất salixylat đất hiếm

Các salixylat của Nd(III) và Sm(III) được tổng hợp mô phỏng theo tài liệu [6]: Hòa tan một lượng xác định axit salixylic (H_2Sal) trong dung dịch NaOH 0,1M theo tỉ lệ mol $H_2Sal : NaOH = 1:1$, hỗn hợp được đun và khuấy trên máy khuấy từ ở $70^{\circ}C$, trong 1,5 giờ, cho đến khi thu được dung dịch natri salixylat ($NaHSal$) trong suốt. Thêm từ từ một lượng dung dịch $LnCl_3$ 0,1M (Ln : Nd, Sm) vào dung dịch natri salixylat theo tỉ lệ mol $LnCl_3 : NaHSal = 1 : 3$. Hỗn hợp được khuấy tại $60^{\circ}C$, $pH \approx 5$, trong 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.

2.2. 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 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 SETARAM Labsys TG trong môi trường không khí. Nhiệt độ được nâng từ nhiệt độ phòng đến $800^{\circ}C$, tốc độ đốt nóng $10^{\circ}C/\text{phút}$, thực hiện tại Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN-ĐHQG Hà Nội.

Phổ khối lượng ESI-MS được ghi trên máy LC/MS – Xevo TQMS, hãng Water (Mỹ), bằng phương pháp nguồn ion: ESI, nhiệt độ khí làm khô $325^{\circ}C$, 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 của các phức chất được trình bày ở các bảng 1, 2 và 3 tương ứng. Hình 1 là phổ hấp thụ hồng ngoại của H_2Sal và $NaNd(HSal)_4 \cdot 3H_2O$, hình 2 là giản đồ phân tích nhiệt của $NaNd(HSal)_4 \cdot 3H_2O$ và $NaSm(HSal)_4 \cdot 3H_2O$, hình 3 là phổ khối lượng của $NaNd(HSal)_4 \cdot 3H_2O$ và $NaSm(HSal)_4 \cdot 3H_2O$.

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

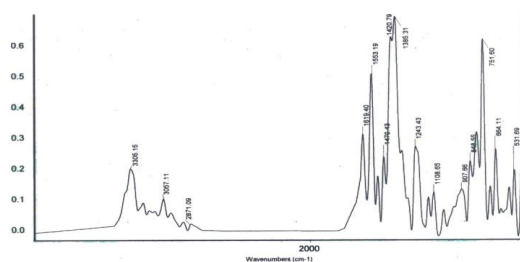
TT	Công thức giả định của các phức chất	Hàm lượng ion kim loại trong các phức chất	
		Lý thuyết (%)	Thực nghiệm (%)
1	$NaNd(HSal)_4 \cdot 3H_2O$	18,72	18,74
2	$NaSm(HSal)_4 \cdot 3H_2O$	19,35	19,31

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

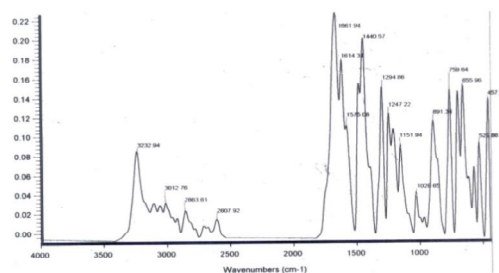
thực nghiệm tương đối phù hợp với công thức giả định.

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

T	Hợp chất	$\nu_{\text{(OH)}}$	$\nu_{\text{as(COO}^-)}$	$\nu_{\text{s(COO}^-)}$	$\nu_{\text{(COOH)}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\delta_{\text{(OH)}}$	$\nu_{\text{Ln-O}}$
1	H ₂ Sal	3232			1661	1614	3012	1440	
2	NaNd(HSal) ₄ .3H ₂ O	3305	1553	1385		1619	3057	1420	531
3	NaSm(HSal) ₄ .3H ₂ O	3298	1544	1387		1620	3063	1423	572



b)



a)

Hình 1. Phổ hấp thụ hồng ngoại của:

a) H₂Sal, b) NaNd(HSal)₄.3H₂O

Việc quy kết các dải hấp thụ trong phổ hồng ngoại của các sản phẩm dựa trên việc so sánh phổ của các phức chất với phổ của axit H₂Sal tự do [6].

Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất đều xuất hiện dải ở vùng 3298-3305 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH trong phân tử H₂O, chứng tỏ các phức chất đều chứa nước.

Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất xuất hiện các dải có cường độ mạnh ở vùng 1544-1553 cm^{-1} được quy 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 trong

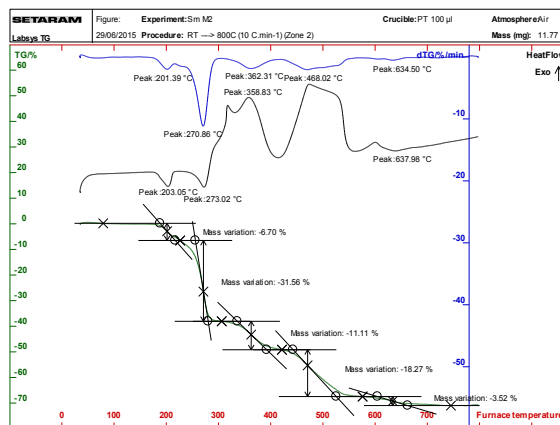
phổ hấp thụ hồng ngoại của H₂Sal (1661 cm^{-1}), chứng tỏ trong các phức chất không còn nhóm -COOH tự do mà đã hình thành sự phối trí của phối tử với ion đất hiếm qua nguyên tử oxi của nhóm -COO⁻ làm cho liên kết C=O trong phức chất bị yếu đi. Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất nhận thấy giá trị hiệu các số sóng của các dao động hóa trị bất đối xứng và đối xứng của nhóm -COO⁻ ($\Delta\nu_{\text{(C=O)}} = \nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$) nằm trong khoảng (157 ÷ 168) cm^{-1} , chứng tỏ khuynh hướng phối trí vòng hai càng là đặc trưng cho các salixylat đất hiếm.

Các dải trong vùng $3057 - 3063 \text{ cm}^{-1}$ thuộc về dao động hóa trị của nhóm $-\text{CH}$ trong vòng benzen. Các dải hấp thụ ở $1619 -$

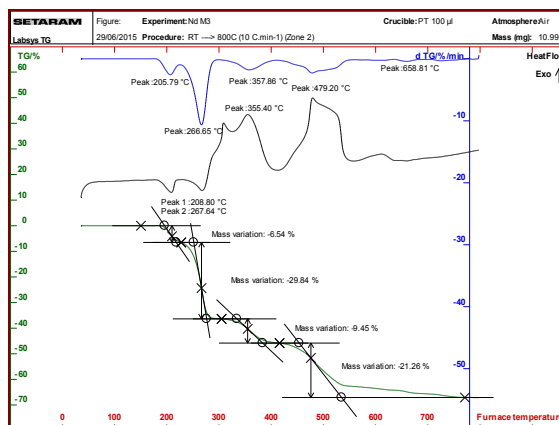
1620 cm^{-1} được quy gán cho dao động khung $-\text{C}=\text{C}$ của vòng benzen.

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

TT	Phức chất	Nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$)	Hiệu ứng nhiệt	Phần còn lại	% mất khối lượng	
					Lý thuyết	Thực nghiệm
1	$\text{NaNd}(\text{HSal})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	206	Thu nhiệt	$\text{NaNd}(\text{HSal})_4$	7,02	6,54
		267	Thu nhiệt	NaNdO_2	74,12	71,09
		355	Tỏa nhiệt			
		479	Tỏa nhiệt			
		632	Tỏa nhiệt			
2	$\text{NaSm}(\text{HSal})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	203	Thu nhiệt	$\text{NaSm}(\text{HSal})_4$	6,96	6,70
		273	Thu nhiệt	NaSmO_2	73,54	71,16
		358	Tỏa nhiệt			
		468	Tỏa nhiệt			
		620	Tỏa nhiệt			



a)



b)

Hình 2. Giải đồ phân tích nhiệt của:

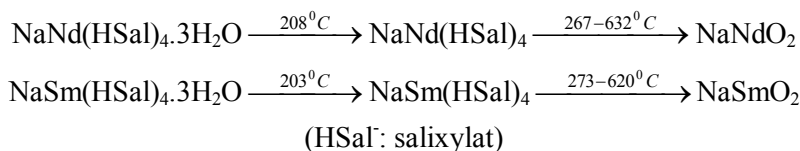
a) $\text{NaNd}(\text{HSal})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

b) $\text{NaSm}(\text{HSal})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Giải đồ phân tích nhiệt của hai phức chất tương đối giống nhau, chứng tỏ, khi bị đốt nóng, hai phức chất có quá trình phân hủy nhiệt là tương tự nhau. Trên đường DTA của mỗi phức chất đều xuất hiện hai hiệu ứng thu nhiệt và ba hiệu ứng tỏa nhiệt. Các hiệu ứng nhiệt này đều tương ứng với các

hiệu ứng mất khối lượng trên đường TGA. Hiệu ứng thu nhiệt thứ nhất ở khoảng $(203 - 206^{\circ}\text{C})$ ứng với quá trình tách 3 phân tử nước ra khỏi phức chất, quá trình tách nước xảy ra ở nhiệt độ tương đối cao chứng tỏ đây là nước phối trí. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với dữ liệu phổ hấp thụ hồng ngoại

rằng các phức chất đều chứa nước. Bốn hiệu ứng nhiệt còn lại, bao gồm: Hiệu ứng thu nhiệt thứ hai ở khoảng (267 – 273⁰C), hai hiệu ứng tỏa nhiệt mạnh ở khoảng (355 – 358⁰C) và ở khoảng (468 – 479⁰C), một hiệu ứng tỏa nhiệt yếu nhiệt độ cao, ở khoảng (620 – 632⁰C) ứng với quá trình phân hủy và cháy của các phức chất tạo ra

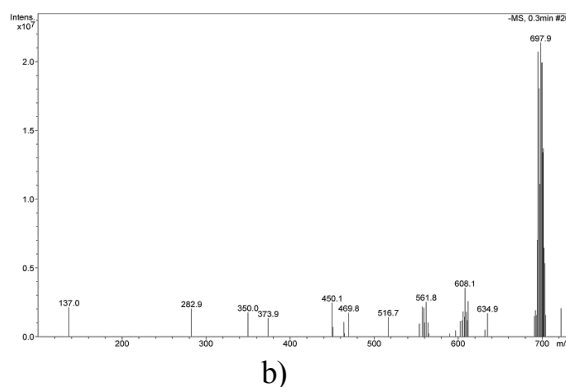
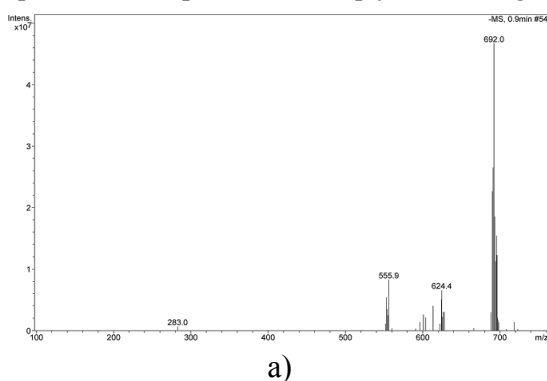


Giả thiết về các mảnh ion được tạo ra trong quá trình bắn phá dựa trên quy luật chung

sản phẩm cuối cùng là các muối đất hiếm NaLnO₂ (Ln(III): Nd(III), Sm(III)).

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:

về quá trình phân mảnh của các cacboxylat đất hiếm [7].



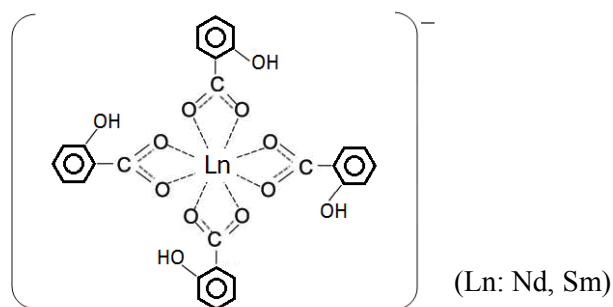
Hình 3. Phổ khối lượng của:

a) $\text{NaNd}(\text{HSal})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

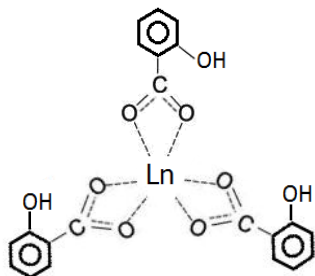
b) $\text{NaSm}(\text{HSal})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Trên phổ khối lượng của 2 phức chất đều xuất hiện pic có cường độ rất mạnh đồng thời có m/z lớn nhất đạt giá trị lần lượt là 692 và 697 tương ứng với các phức chất neodim salixylat và samari salixylat. Các giá trị này ứng đúng với khối lượng của các ion phân tử $[\text{Ln}(\text{HSal})_4]^-$ (Ln(III): Nd(III), Sm(III), HSa⁻: salixylat) của các phức chất. Điều đó chứng tỏ trong điều kiện ghi phổ,

hai phức chất này đều tồn tại ở trạng thái monome $[\text{Ln}(\text{HSal})_4]^-$ 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, giả thiết rằng trong điều kiện ghi phổ, phức chất có số phối trí 8 với công thức cấu tạo giả thiết như sau:



Kết quả phổ khối lượng của 2 phức chất còn cho thấy, trong pha hơi của các phức chất đều xuất hiện một loại ion mảnh giống nhau, có tần suất nhỏ, có m/z lần lượt là 555 (ở phức chất neodim salixylat) và 561 (ở phức chất samari salixylat) được quy gán cho sự có mặt của ion mảnh với số phối trí 6 của ion đất hiếm như sau:



(Ln: Nd, Sm)

Kết quả thực nghiệm chỉ ra rằng, thành phần pha hơi của 2 phức chất là tương tự nhau, hầu như chỉ gồm chủ yếu sự có mặt của ion mảnh phân tử $[Ln(HSal)_4]^-$, các ion mảnh còn lại chỉ chiếm tỉ lệ rất nhỏ trong pha hơi. Đặc điểm nổi bật các phức chất salixylat của Nd(III) và Sm(III) là chúng có thành phần pha hơi chỉ gồm các ion monome.

4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được 2 phức chất salixylat của Nd(III) và Sm(III), chúng có công thức

phân tử $NaLn(HSal)_4 \cdot 3H_2O$ (Ln(III): Nd(III), Sm(III); HSal⁻: salixylat)

2. Đã nghiên cứu các sản phẩm bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại, kết quả xác nhận HSal⁻ đã tham gia phối trí với các ion đất hiếm qua oxi của nhóm $-COO^-$ và trong phân tử các phức chất tổng hợp được đều có nước.

3. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt, kết quả cho thấy, nước có trong thành phần của neodim salixylat và samari salixylat; các phức chất tương đối bền nhiệt; 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, sau khi tách nước, các phức chất tồn tại ở dạng monome $[Ln(HSal)_4]^-$ (Ln(III): Nd(III), Sm(III); HSal⁻: salixylat)

5. Đã đưa ra công thức cấu tạo giả thiết của 2 phức chất, sau khi tách nước, ion đất hiếm có số phối trí 8 và các phức chất đều là phức chất hai cang.

(xem tiếp tr. 102)