

TỔNG HỢP VÀ CẤU TRÚC MỘT VAI PHÔI CHẤT CỦA NIKEN VỚI AXIT HỮU CƠ

Lê Phi Thủy*, Nguyễn Văn Trung,
Trần Hải Bằng, Nguyễn Chí Linh

1. Mở đầu

Trước đây, chúng tôi đã thông báo một số kết quả tổng hợp phức fomat, tetrat, xitrat của niken [1]. Bài này là thông báo tiếp theo của chúng tôi khi dùng phối tử là các axit axetic, oxalic, malic, lactic với mục đích làm phong phú thêm những nghiên cứu về phức chất của niken.

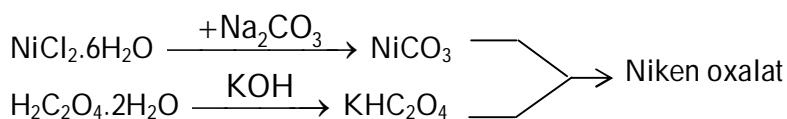
2. Thử nghiệm

Cách tiến hành phản ứng tổng hợp phức chất được đưa trên một số tài liệu [2, 3].

Phức niken axetat được điều chế theo sơ đồ:



Phức niken oxalat được điều chế theo sơ đồ:



Phức niken malat được điều chế theo sơ đồ:



Phức niken lactat được điều chế theo sơ đồ:



* TS, Khoa Hoá học Trường NHSP Tp.HCM, các tác giả khác là sinh viên Khoa Hoá học.

Các hiệu ứng khảo sát là:

- Thay đổi các thành phần trung tâm.
- Thay đổi các chất màu (muối cacbonat, muối nitrat ...)
- Thay đổi pH môi trường, nồng độ và thời gian phản ứng.

Sau khi tổng hợp phức chất, chúng tôi chọn mỗi loại mỗi sản phẩm nồng độ nhất, hiệu suất cao để khảo sát cấu trúc. Phức chất thu được trộn với axit axetic, axit oxalic, axit malic, axit lactic và một số các chất khác như H₂O, NH₃, NL. Phức chất sau khi thu được, kết tinh lại, rửa sạch bằng rượu hoặc axeton tùy loại, làm khô trong bình hút ẩm nên khô trong không khí, đem đi phân tích. Các phân tích tiếp theo được tiến hành trên máy, cụ thể là:

- Phân tích nguyên tố (C, H, N) trên máy tối ưu, phân tích K, Ni, Co bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử. Phân tích Ni, Co bằng phương pháp chuẩn phức (Complexon).
- Phân tích nhiệt (thực hiện trên máy DT-40 SHIMSDZU).
- Nồng độ ngoài (Nồng độ trên máy FTIR 8001, EQUINOX 55).
- Tối ưu ngoài, khối lượng (Nồng độ trên máy UV VIS 160A của hãng SHIMSDZU).
- Nồng độ dẫn điện (trên máy Digital Conductivity Meter).

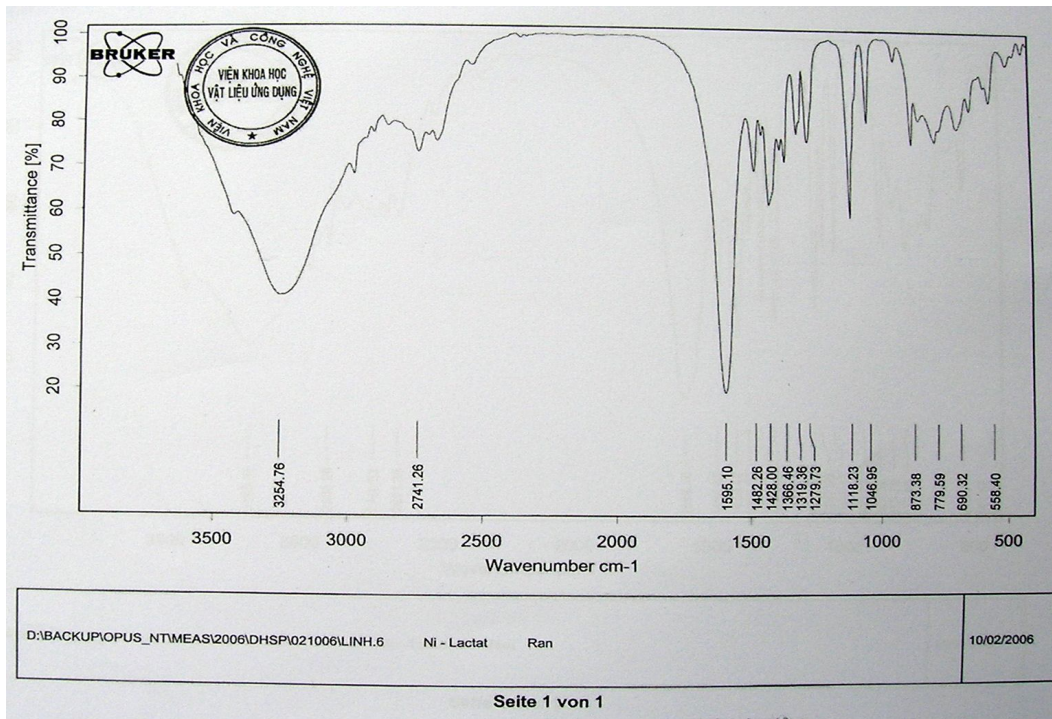
3. Kết quả và thảo luận

Quang phổ hấp thụ trong vùng hồng ngoại (hình 1) thể hiện dao động của các nguyên tử trong phân tử. Trên phổ của tất cả các phức chất nghiên cứu đều hấp thụ mạnh ở vùng $3255-3475\text{cm}^{-1}$, đó là do dao động hoặt động của nhóm OH ancol hoặc oxalat, malat, lactat phối trí với các ion phối trí, hoặc kết tinh (bảng 1). Vàng này thông thường thì nó khi tách thành 2, 3 vạch nhỏ ở phức chất niken malat; vì vậy này thể hiện

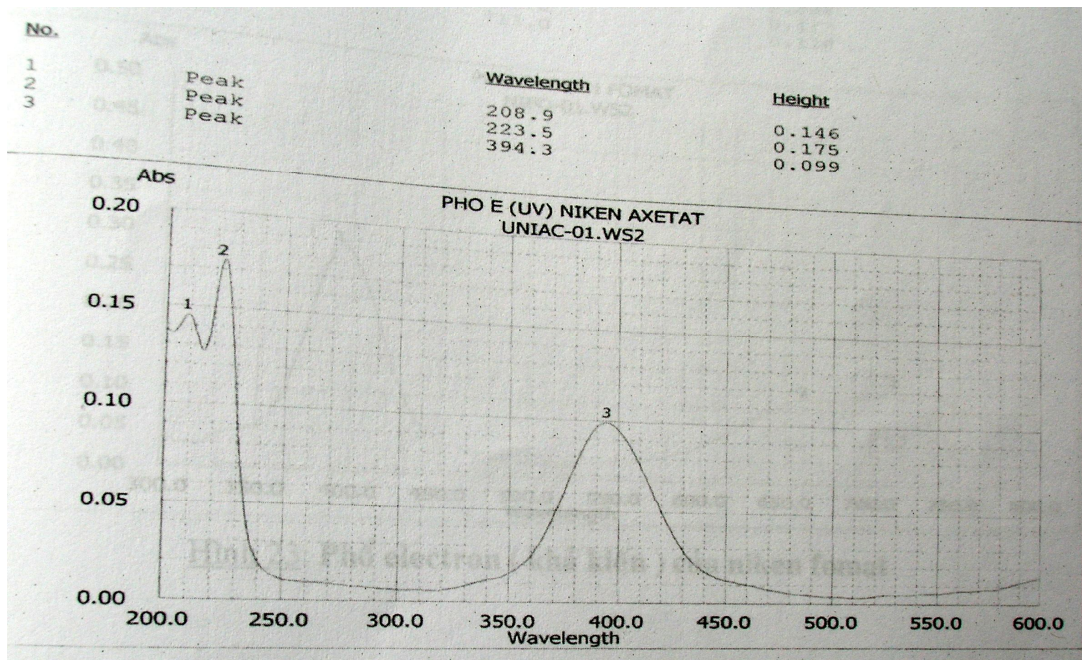
dao năng hoạt động của các loại nhóm OH khác nhau : nhóm OH của nước, OH của ancol, nhóm OH tham gia liên kết phối trí hoặc không phối trí.

Ở các phức chất (trừ phức chất oxalat), do có liên kết C-H ôi phối trí trên trên phức xuất hiện các vân ν_{CH} òng với bước sóng khoảng $2823-2970\text{cm}^{-1}$ với công suất nhỏ

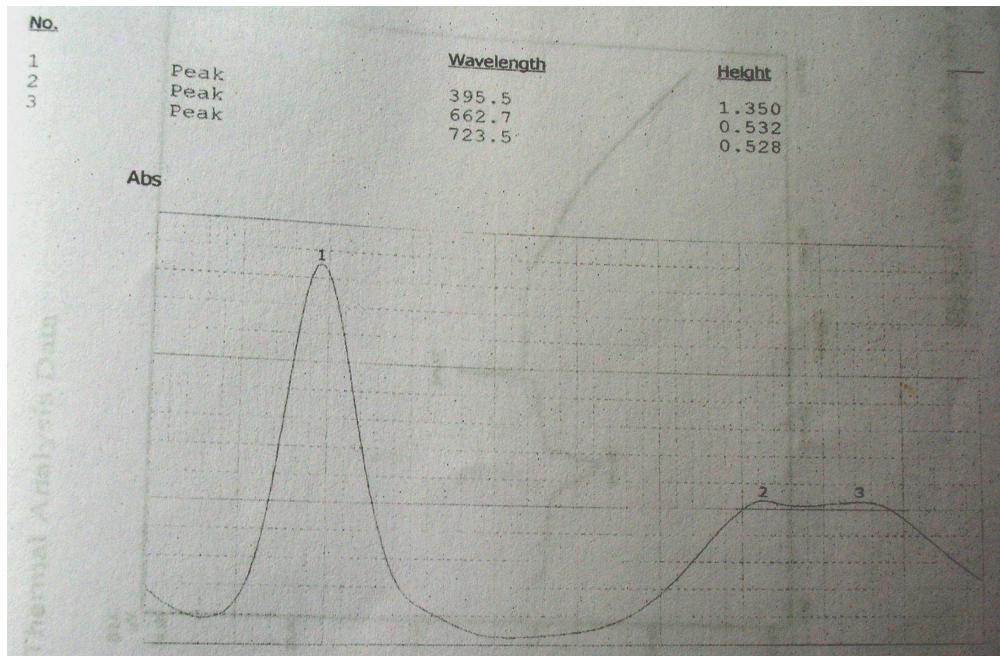
Tên phức của các mẫu phức chất không còn vân hấp thụ ở 1740cm^{-1} nữa trống cho nhóm COOH của axit mà xuất hiện các vân mạnh ở $\sim 1600-1500\text{cm}^{-1}$ và 1400cm^{-1} nữa trống cho dao năng hoạt động không nhỏ xòng và nhỏ xòng của nhóm COO^- tạo phức hoặc tạo muối. Hai vân này thông tách thành vài nhánh khác nhau. Ở phức chất NA, NO, NL vân hấp thụ $\nu_{\text{COO}}^{\text{dx}}$ có 1 nhánh ôi lại lổit $1536, 1629, 1595\text{cm}^{-1}$, còn ôi phức NM xuất hiện hai vân ở 1612 và 1572cm^{-1} . Vân $\nu_{\text{COO}}^{\text{dx}}$ của phức chất NA, NM tách thành 2 nhánh ở 1421 và 1351cm^{-1} , còn ôi phức chất NO và NL chæ có một vân ôi lại lổit 1361 và 1462cm^{-1} . Dao năng hoạt động của liên kết ñon C-O thể hiện bởi một vài vân mạnh ở vùng $1031-1118\text{cm}^{-1}$ chòng tòi có các loại nhóm C-O khác nhau (C-O-H, C-O-Ni ...). Dao năng hoạt động của nhóm Ni-O cũng thể hiện ở $\sim 489, 690\text{cm}^{-1}$ là do Ni vớ liên kết với nhóm COO và liên kết với nhóm OH của nước hoặc của rượu. Số xuất hiện các vân ở vùng hồng ngoại phù hợp với các sách chuyên khảo [4].



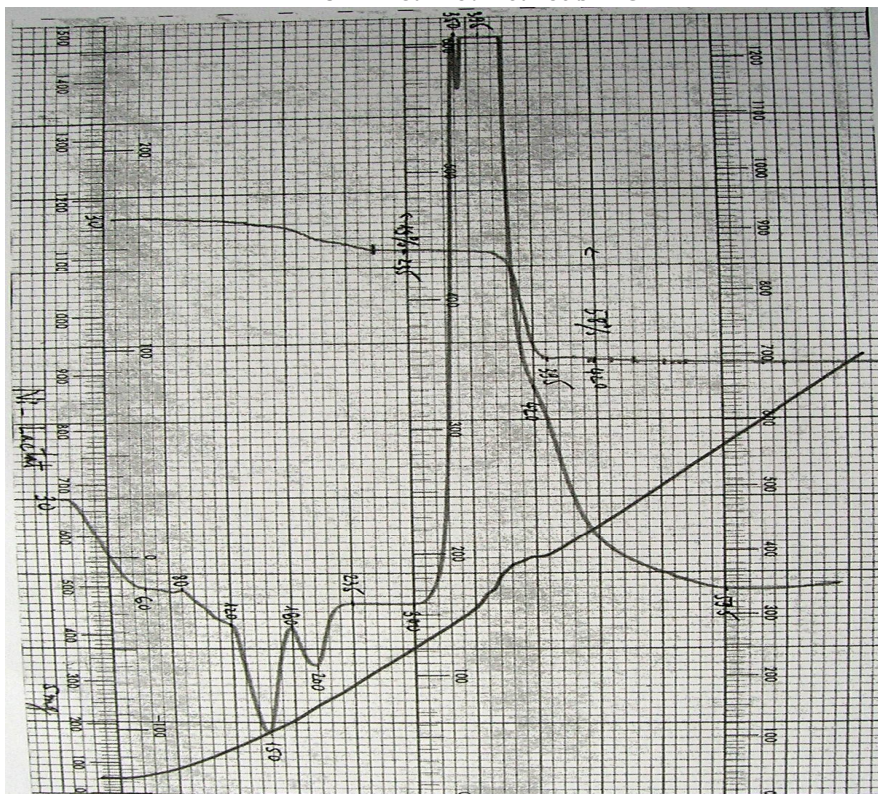
Hình 1 : Phổ hồng ngoại của NL



Hình 2 : Phổ UV của NA



Hình 3 : Phổ hấp thụ của NO



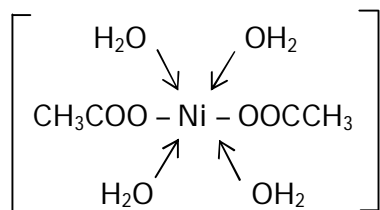
Hình 4 : Giới hạn phân hủy nhiệt của NL

Trong quang phổ hấp thụ của phức chất kim loại chuyển tiếp ôvung tời ngoài có tời 1 đến 2 vạch hấp thụ với công suất lớn ($I_{\text{g}} : 3 \div 4,24$). Các vạch này phù hợp với số chuyển dịch điện tích tời phổ tời đến ion trung tâm hoặc ngược lại (Hình 2 : phổ tời ngoài của niken axetat). Có ôvung bôôc sóng lớn hơn, xuất hiện 3 vạch với công suất nhỏ ($\epsilon < 5,94$). Nó là số chuyển dịch electron trong lớp vỏ d của niken này như của ion trung tâm (số chuyển d-d). So sánh phổ các phức chất NA, NO (hình 3), NM, NL có thể thấy với cùng ion trung tâm Ni^{2+} , tuy 4 phổ tời khác nhau (axit axetic, axit oxalic, axit malic, axit lactic) nhưng trên phổ đều xuất hiện 3 vạch hấp thụ: 1 vạch mạnh ôkhoảng 395 – 396nm, 2 vạch yếu hơn ôkhoảng 660-664nm và 704-724nm (bảng 1).

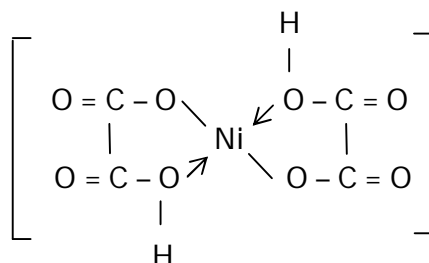
Giảm nhiệt phân hủy nhiệt của phức chất NO không có hiệu ứng thu nhiệt, chứng tỏ phức chất này không có nước kết tinh và nước phối trí. Trên giảm nhiệt phân hủy nhiệt của phức chất NM, NL (hình 4) có 2 hiệu ứng thu nhiệt trên nóng DTA kèm theo sự giảm khối lượng trên nóng TG và có cực tiểu trên nóng TGA xảy ra trong khoảng nhiệt độ 30-180°C và 160-270°C chứng tỏ hai phức chất này có cấu trúc kết tinh và nước phối trí. Với phức chất NA, trên nóng DTA có hiệu ứng thu nhiệt kèm theo sự giảm khối lượng trên nóng TG ô nhiệt độ 120-240°C chứng tỏ phức chất này chứa nước phối trí. Từ 250°C đến 700°C tất cả các phức chất bị phân hủy, giảm khối lượng trên nóng cong TG phù hợp với công thức phân tử

Kết quả phân tích nguyên tố (bảng 2) và kết quả xác định nước bằng phương pháp phân hủy nhiệt của các phức cho phép xác định nước công thức phân tử của chúng. Nó dẫn đến phân tử số nước phù hợp với công thức các phức nên là 3,4 ion và cho thấy các phức axetat, lactat kém bền.

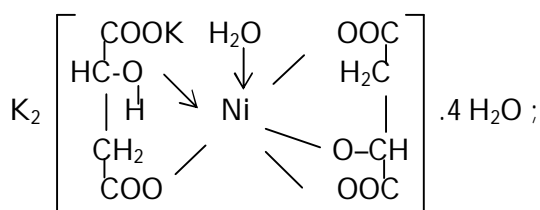
Tổng hợp các dữ kiện thực nghiệm về phổ d-d, phổ hồng ngoại, phân tích nhiệt, phân tích nguyên tố nó dẫn đến phân tử số bổ sung công thức các phức chất như sau :



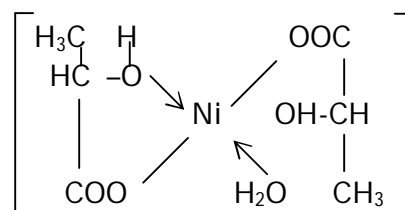
NA



NO



NM



NL

4. Kết luận

Nhà khoa sát nhiều kiến tổng hợp phức chất niken axetat, niken oxalat, niken malat, niken lactat từ NiCO_3 , NiNO_3 , các axit axetic, oxalic, malic, lactic và NaOH . Một số mẫu phức chất nhận thu nhờ các nhà nghiên cứu như nhà khoa học ngoài, ngoài nước, ngoài-d, phân tích nguyên tố để nghiên cứu về phản ứng và nghiên cứu sơ phản ứng nhiệt trong khí quyển nitơ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Lê Phi Thủy, Trần Thọ Yên, Nguyễn Hữu Ninh, Trần Thọ Nga, Trần Thọ Trâm (2004), Tổng hợp phức chất của niken với các axit hữu cơ, Tạp chí khoa học Trường Đại học Sư phạm Tp.HCM., số 4 (38), tr 85-90.
- [2]. Kirk Othmer (1990-2002), Encyclopedia of chemical technology, nhà CD.
- [3]. Kuzminskaya, G.E, Kublanovskaya, A.I. ; Kublanovskii, V.S. (1980), Chemical abstracts, vol 92, 11912z.
- [4]. Nguyễn Hữu Ninh, Trần Thọ Nga (1999), Ứng dụng một số phương pháp quang phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử NXB GD, Hà Nội.

Tóm tắt :

Tổng hợp và cấu trúc một vài phức chất của niken với axit hữu cơ

Niken acetat, niken oxalat, niken malat, niken lactat được tổng hợp từ niken cacbonat, niken nitrat và axit acetic, axit oxalic, axit malic, axit lactic và kali, natri hiđroxit. Cấu trúc của chúng được xem xét bằng phương pháp quang phổ IR và UV-VIS, phân tích yếu tố tính chất của phân tử số phân li bằng nhiệt trong khí nitrogen.

Abstract :

Synthesizing some complex substances of nickel with organic acid and investigating their structures

Nikel acetate, nikel oxalate, nikel malate, nikel lactate are synthesized from nikel carbonate, nikel nitrate and acetic acid, oxalic acid, malic acid, lactic acid and kali, natri hydroxide. Their structures are examined by IR and UV-VIS spectroscopy, elemental analysis, molar conductivity, thermal decomposition in nitrogen.

Bảng 1. Phổ hồng ngoại, tử ngoại, phân hủy nhiệt

S T T	Phổ hồng ngoại					Phổ electron		Phân hủy nhiệt		
	ν O-H	ν C-H	ν^{kdx} COO-	ν^{dx} COO-	ν C-O ν C-C	ν M-O	λ_{max} (nm) / $\lg \epsilon$	λ_{max} (nm) / ϵ	Mat nôiic kết tinh t°C $\Delta m(\%)$: Tím/Tính	Mat nôiic phối trí t°C $\Delta m(\%)$: Tím/Tính
NA	3475	2850	1536	1421 1351	1031	679-552	209/3,54 ; 224/4,24	396/2,12 ; 660/0,82 ; 704/0,87	0	120-240°C 28,31/28,95
NO	3396		1629	1361	1109 1043	489	225/3,95 ; 255/0,48	395/1,22 ; 662/0,48 ; 724/0,37	0	0
NM	3456	2823	1612 1572	1462 1399	1082- 1034	612-553	243/4,16 ; 342/3,66	395/4,5 ; 664/2,15 ; 721/2,1	30-160°C 13,69/13,62	160-270°C 4,05/3,40
NL	3255	2970	1595	1428	1118	690-558	201/3,06 ;	662/5,94 ; 723/5,77	120-180°C 13,0/12,38	180-235°C 6,00/6,19

Bảng 2. Hàm lượng nguyên tố công thời phân tử hình dạng bên ngoài, nôiic dẫn nôiic

STT	Hàm lượng % (Tím / Tính)				Công thời Phân tử	Dạng bên ngoài	Nôiic dẫn nôiic Oim.cm.mol ⁻¹
	Ni	K	C	H			
NA	23,13/23,60		18,90/19,3	5,42/5,63	[Ni(CH ₃ COO) ₂ (H ₂ O) ₄]	Tinh thể hình kim, xanh	125
NO	24,23/24,80		19,8/20,20	0,79/0,84	[Ni(HC ₂ O ₄) ₂]	Tinh thể hơi xanh nhạt	297
NM	11,94/11,09	22,6/22,16	18,4/18,90	3,5/3,14	K ₃ [Ni(C ₄ H ₄ O ₅)(C ₄ H ₃ O ₅)H ₂ O].4H ₂ O	Boi, xanh lục sáng	240
NL	20,98/20,18		2650/2478	5,10/5,55	[Ni(C ₃ H ₅ O ₃) ₂ (H ₂ O)]H ₂ O	Boi, xanh lá	170