

TỔNG HỢP PHỨC CHẤT CỦA NIKEN VỚI MỘT SỐ AXIT HỮU CƠ

LÊ PHI THÚY* - TRẦN THỊ YẾN,
NGUYỄN HỮU ĐÌNH** - TRẦN THỊ ĐÀ**, TRẦN THỊ TRÂM

1. MỞ ĐẦU

Phức chất của kim loại chuyển tiếp nói chung, phức chất của niken nói riêng, thường có màu, độ nhạy cao nên được sử dụng nhiều trong hóa học phân tích và nhiều ngành kỹ thuật. Phức chất của niken với các axit hữu cơ, nhất là các axit đa chức và tạp chức còn chưa được nghiên cứu nhiều, bởi lẽ số lượng các axit này rất lớn, khả năng tạo phức rất đa dạng (phức vòng, phức đơn nhân, phức đa nhân...). Vì thế chúng tôi tiến hành khảo sát điều kiện tổng hợp phức chất của niken với axit fomic, axit tactic, axit xitric.

2. THỰC NGHIỆM

Cách tiến hành phản ứng tổng hợp phức chất được dựa trên một số tài liệu [1,2,3] và các điều kiện khảo sát là:

- Thay đổi pH môi trường, nồng độ và thời gian phản ứng.
- Thay đổi các chất đầu (muối cacbonat, muối nitrat...)
- Thay đổi tỷ lệ phối tử và ion trung tâm.

Điều kiện tổng hợp các phức chất được trình bày ở bảng 1,2,3. Chúng tôi chọn một vài sản phẩm để khảo sát cấu trúc. Phức chất thu được từ thí nghiệm 12 bảng 1 ký hiệu là NF, phức chất thu được từ thí nghiệm 5 bảng 2 ký hiệu là NT, phức chất thu được từ thí nghiệm 14 bảng 3 ký hiệu là NC.

* Tiến sĩ Trường ĐHSPTP.HCM.

** PGS-TS Trường ĐHSPT Hà Nội.

Bảng 1: Điều kiện tổng hợp phức chất Nikenformiat

STT	Ion trung tâm		Phối tử HCOOH (ml)	Tỉ lệ mol		Tỉ lệ hỗn hợp: axeton	Thời gian phản ứng (h)	Khối lượng sản phẩm (g)	Dạng bên ngoài của sản phẩm	
	NiCO ₃ (g)	H ₂ O (ml)		NiCO ₃ : HCOOH						
1	0,38	14	0,14	1	: 1	1	: 1	1		Dung dịch, xanh
2	0,38	14	0,14	1	: 1	1	: 1	1,5	0,14	Tinh thể, xanh
3	0,38	14	0,14	1	: 1	1	: 1	2		Dung dịch, xanh
4	0,38	14	0,14	1	: 1	1	: 2	1	0,08	Tinh thể, xanh
5	0,38	14	0,14	1	: 1	1	: 2	1,5	0,14	Tinh thể, xanh
6	0,38	14	0,14	1	: 1	1	: 2	2	0,18	Tinh thể, xanh
7	0,38	14	0,28	1	: 2	1	: 1	1		Dung dịch, xanh
8	0,38	14	0,28	1	: 2	1	: 1	1,5		Dung dịch, xanh
9	0,38	14	0,28	1	: 2	1	: 1	2		Dung dịch, xanh
10	0,38	14	0,28	1	: 2	1	: 2	1	0,05	Tinh thể, xanh
11	0,38	14	0,28	1	: 2	1	: 2	1,5	0,10	Tinh thể, xanh
12	0,38	14	0,28	1	: 2	1	: 2	2	0,11	Tinh thể, xanh
13	0,38	14	0,42	1	: 3	1	: 1	1		Dung dịch, xanh
14	0,38	14	0,42	1	: 3	1	: 1	1,5	0,01	Tinh thể, xanh
15	0,38	14	0,42	1	: 3	1	: 1	2	0,09	Tinh thể, xanh
16	0,38	14	0,42	1	: 3	1	: 2	1	0,22	Tinh thể, xanh
17	0,38	14	0,42	1	: 3	1	: 2	1,5	0,22	Tinh thể, xanh
18	0,38	14	0,42	1	: 3	1	: 2	2	0,26	Tinh thể, xanh

Bảng 2: Điều kiện tổng hợp phức chất Nikenactrat

STT	Ion trung tâm		Phối tử			Tỉ lệ mol			Thời gian phản ứng (h)	Khối lượng sản phẩm (g)	Dạng bên ngoài của sản phẩm
	Ni(NO ₃) ₂ (g)	H ₂ O (ml)	NaOH	H ₂ C ₄ H ₄ O ₆	H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ : NaOH : H ₂ C ₄ H ₄ O ₆					
1	1,46	5		0,84	5	1	: 0	: 1	2	0,32	Tinh thể nhỏ, xanh
2	0,73	2,5		0,84	5	1	: 0	: 2	2	0,1	Bột, xanh
3	0,73	2,5		1,26	7,5	1	: 0	: 3	2	0,1	Tinh thể nhỏ, xanh
4	0,38	2		1,34	8	1	: 0	: 4	2	0,2	Tinh thể nhỏ, xanh
5	1,46	5	0,2	0,84	5	1	: 1	: 1	2	0,3	Tinh thể nhỏ, xanh nhạt
6	0,73	2,5	0,2	0,84	2,5	1	: 1	: 2	2	0	Tinh thể nhỏ, xanh
7	0,73	2,5	0,2	1,26	7,5	1	: 1	: 3	2	0,3	Tinh thể nhỏ, xanh
8	0,38	2	0,2	1,34	8	1	: 1	: 4	2	0,25	Tinh thể nhỏ, xanh
9	1,46	5	0,4	0,84	5	1	: 2	: 1	2	0,23	Tinh thể nhỏ, xanh
10	0,73	2,5	0,2	0,84	5	1	: 2	: 2	2	0,58	Tinh thể, xanh đậm
11	0,73	2,5	0,3	0,84	5	1	: 3	: 2	2,5		Tinh thể nhỏ, xanh nhạt
12	1,46	5	0,6	0,84	5	1	: 3	: 1	2,5	0,8	Tinh thể nhỏ, xanh
13	0,73	2,5	0,6	1,26	7,5	1	: 6	: 3	1,5		Kéo
14	0,73		0,2	1,26	7,5	2	: 2	: 3	2	0,26	Tinh thể, xanh
15	0,73	2,5	0,3	1,26	7,5	2	: 3	: 3	2	0,24	Tinh thể, xanh
16	0,73	2,5	0,5	1,26	7,5	2	: 5	: 3	2,5		Kéo
17	0,73	2,5	0,7	1,26	7,5	2	: 7	: 3	2	0,11	Tinh thể, xanh
18	0,73	2,5	0,8	1,26	7,5	2	: 8	: 3	2		Kéo

Bảng 3: Điều kiện tổng hợp phức chất Nikenxitrat

STT	Ion trung tâm		Phối tử			Tỉ lệ mol			Thời gian phản ứng (h)	Khối lượng sản phẩm(g)	Dạng bên ngoài của sản phẩm
	Ni(NO ₃) ₂ (g)	H ₂ O (ml)	NaOH	H ₃ C ₆ H ₇ O ₇	H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ : NaOH : H ₃ C ₆ H ₇ O ₇					
1	1,46	5		1,05	5	1	: 0	: 1	2		Trong suốt
2	0,73	2,5		1,05	5	1	: 0	: 2	2		Trong suốt
3	0,73	2,5		0,57	7,5	1	: 0	: 3	2		Trong suốt
4	0,58	2		1,68	8	1	: 0	: 4	2		Trong suốt
5	1,46	5	0,2	1,05	5	1	: 1	: 1	2		Có ít kết tủa
6	0,73	2,5	0,1	1,05	5	1	: 1	: 2	2		Có ít kết tủa
7	0,73	2,5	0,1	1,57	7,5	1	: 1	: 3	2		Có ít kết tủa
8	0,58	2	0,08	1,68	8	1	: 1	: 4	2		Có ít kết tủa
9	1,46	5	0,4	1,05	15	1	: 2	: 1	2		Trong suốt
10	0,73	2,5	0,4	0,52	15	1	: 4	: 1	2	0,7	Tinh thể, xanh
11	0,73	2,5	0,6	0,52	15	1	: 6	: 1	2	0,8	Tinh thể, xanh
12	0,73	2,5	0,8	0,52	15	1	: 8	: 1	2	0,8	Tinh thể, xanh
13	0,73	2,5	0,4	1,05	15	1	: 4	: 2	2		Có ít kết tủa
14	0,73	2,5	0,6	1,05	20	1	: 6	: 2	2	0,4	Tinh thể, xanh dương
15	0,73	2,5	0,8	1,05	25	1	: 8	: 2	2	0,3	Tinh thể, xanh
16	0,73	2,5	0,9	1,05	30	1	: 9	: 2	2	1,3	Tinh thể, xanh
17	1,46	5	0,9	1,57	30	2	: 9	: 3	2	2,0	Tinh thể, xanh dương
18	1,46	5	1	1,57	35	2	: 10	: 3	2	0,4	Tinh thể, xanh
19	1,46	5	1,2	1,57	35	2	: 12	: 3	2	0,6	Tinh thể, xanh

Phức chất sau khi thu được, kết tinh lại, rửa sạch bằng rượu hoặc axeton tùy loại, làm khô trong bình hút ẩm đến khối lượng không đổi, đem đi phân tích. Các phân tích tiếp theo được tiến hành trên máy, cụ thể là:

- Phân tích nguyên tố (C, H đo trên máy tự động, phân tích Na, Ni bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử).

- Phân hủy nhiệt (thực hiện trên máy DSC-50 và TGA-50H SHIMSDZU).

- Đo phổ hồng ngoại (Đo trên máy FTIR 8001)

- Tử ngoại, khả kiến (Đo trên máy UV VIS 160A của hãng SHIMSDZU)

- Đo độ dẫn điện (trên máy Bench Conductivity meter MI 8819).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trong quang phổ hấp thụ của phức chất kim loại chuyển tiếp có các vạch hấp thụ với cường độ nhỏ ($\epsilon < 20$) ở vùng khả kiến. Đó là sự chuyển dịch electron trong lớp vỏ d chưa được điền đầy đủ của ion trung tâm (sự chuyển d-d). So sánh phổ các phức chất NF, NT, NC có thể thấy với cùng ion trung tâm

Ni^{2+} , tuy 3 phối tử khác nhau (axit fomic, axit tetric, axit xitric) nhưng trên phổ đều xuất hiện 3 vân hấp thụ: 1 vân mạnh ở khoảng 389–399nm, 2 vân yếu hơn ở khoảng 652–667nm và 718–737nm (bảng 4). Tuy nhiên, khi đi từ phức fomiat, tetrat, xitrat, bước sóng hấp thụ chuyển dịch về phía sóng ngắn hơn và cường độ hấp thụ của phức chất fomiat là nhỏ nhất.

Quang phổ hấp thụ trong vùng hồng ngoại 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 $3400-3550\text{cm}^{-1}$, đó là do dao động hóa trị của nhóm OH ancol ở gốc tetrat, xitrat phối trí và ở nước kết tinh (bảng 4). Vân này thường rất tù, đôi khi tách thành 2, 3 đỉnh; vì vân này thể hiện dao động hóa trị của các loại nhóm OH khác nhau: nhóm OH của nước, OH của ancol, nhóm OH tham gia hoặc không tham gia liên kết hidro, phối trí hoặc không phối trí.

Ở các phức chất, do có liên kết C-H ở phối tử nên trên phổ xuất hiện các vân $\nu_{\text{C-H}}$ ứng với bước sóng khoảng $2905-2992\text{cm}^{-1}$ với cường độ nhỏ.

Trên phổ của các mẫu phức chất không còn vân hấp thụ ở 1740cm^{-1} đặc trưng cho nhóm COOH của axit mà xuất hiện các vân mạnh ở $\sim 1600\text{cm}^{-1}$ và 1400cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị không đối xứng và đối xứng của nhóm COO^- tạo phức hoặc tạo muối. Hai vân này thường tách thành vài đỉnh khác nhau. Ở phức chất NC vân hấp thụ $\nu^{\text{kdx}}_{\text{COO}}$ có các đỉnh ở 1629 và 1586cm^{-1} , vân $\nu^{\text{dx}}_{\text{COO}}$ của nó cũng tách thành hai đỉnh 1425 và 1387cm^{-1} . Điều đó có lẽ là do trong phức chất tồn tại cả nhóm COO^- không phối trí. Đối với phức chất NT, $\nu^{\text{kdx}}_{\text{COO}}$ chỉ có 2 đỉnh là 1608 và 1591cm^{-1} , còn vân $\nu^{\text{dx}}_{\text{COO}}$ tách thành hai đỉnh 1447 và 1378cm^{-1} . Ở phức chất NF vân hấp thụ $\nu^{\text{kdx}}_{\text{COO}}$ có các đỉnh ở 1666 và 1577cm^{-1} , vân $\nu^{\text{dx}}_{\text{COO}}$ của nó tách thành ba đỉnh 1400 , 1380 và 1355cm^{-1} . Sự xuất hiện các đỉnh nhỏ ở các vân phổ ν_{COO^-} còn có thể do hiện tượng cộng hưởng Fermi thường rất hay gặp trên phổ hồng ngoại [4]. Dao động hóa trị của liên kết đơn C-O thể hiện bởi một vài vân mạnh ở vùng $1293-1305\text{cm}^{-1}$ chứng tỏ có các loại nhóm C-O khác nhau (C-O-H, C-O-Ni...). Dao động hóa trị của nhóm Ni-O cũng thể hiện ở $\sim 541, 641\text{cm}^{-1}$ là do Ni vừa liên kết với nhóm COO vừa liên kết với nhóm OH của nước hoặc của rượu.

Phương pháp phân tích nhiệt cho phép thu được những dữ kiện về tính chất của phức rắn như hiệu ứng thu nhiệt, hiệu ứng tỏa nhiệt, sự biến đổi trọng lượng của mẫu nghiên cứu... Giản đồ phân hủy nhiệt của phức chất NT có hiệu ứng thu nhiệt trên đường DTA kèm theo sự giảm khối lượng trên đường TG và cực tiểu trên đường TGA xảy ra trong khoảng nhiệt độ $50-120^\circ\text{C}$ chứng

tổ phức chất này chỉ có nước kết tinh. Với phức chất NF, trên đường DTA có hiệu ứng thu nhiệt kèm theo sự giảm khối lượng trên đường TG ở nhiệt độ 100-150^o C chứng tỏ phức chất này chỉ có nước phối trí. Phức chất NF bị phân hủy ở 239-245^oC, phức chất NT phân hủy ở 357-367^oC, phức chất NC phân hủy ở 438^o và 563^oC. Độ giảm khối lượng trên đường cong TG phù hợp với lượng nước trong công thức phân tử như ghi ở bảng 4.

Bảng 4: Phổ hồng ngoại, tử ngoại, phân hủy nhiệt

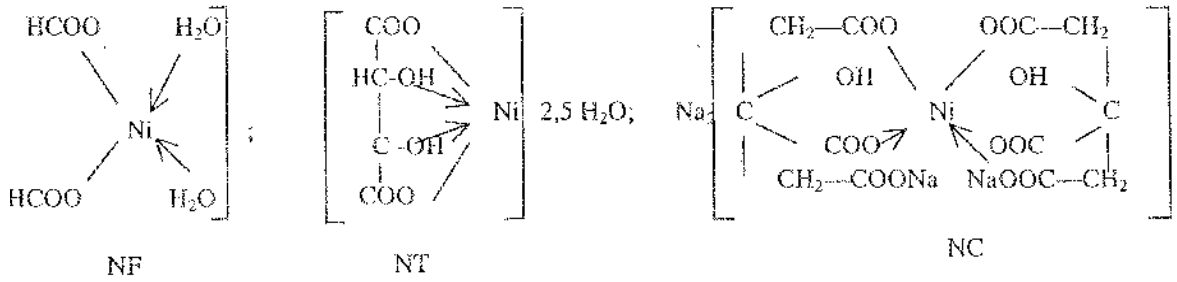
STT	Phổ hồng ngoại						Phổ khả kiến λ_{max} (n m)/ ϵ	Phân hủy nhiệt (Tin/Tính)
	ν O-H	ν C-H	ν^{kdx} COO-	ν^{dx} COO-	ν C-O	ν M-O		
NF	3350, 3277	2905	1577	1399		563	395/1,2; 665/0,4; 717/0,5	20,6/19,49
NT	3476	2925	1608	1447, 1378	1293	630,554	398/7,4; 666/3,34; 742/3,1	17,13/17,85
NC	3436	2992	1628; 1586	1425; 1387	1350	641	88/10, 33; 652/4,4; 734/3,2	-

Kết quả phân tích nguyên tố (bảng 5) và kết quả xác định nước bằng phương pháp phân hủy nhiệt của các phức cho phép xác định được công thức phân tử của chúng. Độ dẫn điện phân tử đo được phù hợp với công thức các phức điện li 4 và 2 ion.

Bảng 5: Hàm lượng nguyên tố, công thức phân tử, hình dạng bên ngoài, độ tan

STT	Hàm lượng % (Tin/Tính)				Công thức Phân tử	Dạng bên ngoài	Độ dẫn điện $\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{mol}^{-1}$
	Ni	Na	C	H			
NF	31,52/31,78		13,34/12,99	3,55/3,25	$[\text{Ni}(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Tinh thể, xanh lục	179
NT	24,25/23,4	9,18/ 0,0	19,99/19,05	3,13/3,57	$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_6)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	Tinh thể nhỏ, xanh nhạt	59
NC	10,39/11,10	16,28/17,4	27,5/27,24	3,13/1,89	$\text{Na}_4\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$	Tinh thể hình khối, xanh da trời	406

Tổng hợp các dữ kiện thực nghiệm về phổ d-d, phổ hồng ngoại, phân tích nhiệt, phân tích nguyên tố, đo độ dẫn điện phân tử, chúng tôi sơ bộ đề nghị công thức các phức chất như sau:



4. KẾT LUẬN

Đã khảo sát điều kiện tổng hợp phức chất niken formiat, niken tacrat, niken xitrat đi từ NiCO₃, NiNO₃, các axit fomic, tatric, xitric và NaOH. Một số mẫu phức chất rắn thu được đã được xác định cấu tạo nhờ phân tích nguyên tố, đo độ dẫn điện phân tử, đo phổ hồng ngoại, phổ d-d và nghiên cứu sự phân hủy nhiệt trong khí quyển nitơ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kirk Othmer (1967), *Encyclopedia of chemical technology*, vol 13.
2. Kubecova. (1969), *Chemical abstracts*, vol 70, 92719n.
3. М.Е. Цимблер и В. И. Дереновский, (1955), "Получение и исследование лимоннокислого комплекса кобальта", *Ж.Обш.Х.*, т.25, 671-675.
4. Nguyễn Hữu Đình, Trần Thị Đà (1999), *Ứng dụng một số phương pháp quang phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử*, NXB GD, Hà Nội.

Abstract:

Synthesis of complex compound of Nickel with some organic acid

Nickel formiate, nickel tartrate, nickel citrate have been synthesized starting from nickel carbonate, nickel nitrate and formic acid, tartaric acid, citric acid and natri hydroxide. Their structures were examined by elemental analysis, molar conductivity, UV-VIS and IR spectroscopy, thermal decomposition in the nitrogen.