

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

NGUYỄN THỊ PHƯƠNG

**TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT
SALIXYLAT CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM
VÀ PHỨC CHẤT HỖN HỢP CỦA CHÚNG
VỚI o-PHENANTROLIN**

Chuyên ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 60.44.0113

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC HOÁ HỌC

Người hướng dẫn khoa học: TS. Nguyễn Thị Hiền Lan

Thái Nguyên, năm 2013

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi, các số liệu, kết quả nghiên cứu trong luận văn là trung thực và chưa có ai công bố trong một công trình nào khác.

Xác nhận của giáo viên hướng dẫn

Khoa học

Thái Nguyên, tháng 04 năm 2012

Tác giả luận văn

TS.Nguyễn Thị Hiền Lan

Nguyễn Thị Phượng

Xác nhận của Trưởng khoa Hóa Học

TS.Nguyễn Thị Hiền Lan

LỜI CẢM ƠN

Với tấm lòng thành kính, em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc của mình tới cô giáo - TS. Nguyễn Thị Hiền Lan - người hướng dẫn khoa học đã tận tình chỉ bảo, giúp đỡ và hướng dẫn em trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận văn

Em xin trân trọng cảm ơn các thầy, cô giáo trong bộ môn Hóa Vô Cơ, khoa Hóa Học, khoa Sau đại học - Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên đã tạo mọi điều kiện thuận lợi cho chúng em hoàn thành bản luận văn này

Tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành tới BGH, bạn bè, đồng nghiệp trường THPT Lý Thường Kiệt, sở GD & ĐT tỉnh Yên Bái, cùng những người thân yêu trong gia đình đã luôn giúp đỡ, quan tâm, động viên, chia sẻ và tạo mọi điều kiện giúp tôi hoàn thành tốt khóa học

Thái Nguyên, tháng 04 năm 2012

Tác giả

Nguyễn Thị Phượng

MỤC LỤC

Trang

Lời cam đoan	
Lời cảm ơn	
Mục lục.....	i
Các kí hiệu viết tắt.....	ii
Danh mục các bảng	iii
Danh mục các hình.....	iv
MỞ ĐẦU	1
Chương 1: TỔNG QUAN TÀI LIỆU	2
1.1. Giới thiệu chung về các nguyên tố đất hiếm và khả năng tạo phức của chúng ...	2
1.1.1. Đặc điểm chung của các nguyên tố đất hiếm (NTĐH).....	2
1.1.2. Khả năng tạo phức của các nguyên tố đất hiếm.....	4
1.2. Axit cacboxylic và cacboxylat kim loại.....	7
1.2.1. Đặc điểm cấu tạo và khả năng tạo phức của các axit monocacboxylic .	7
1.2.2. Đặc điểm cấu tạo và khả năng tạo phức của o-phenantrolin.....	9
1.2.3. Các cacboxylat kim loại	10
1.3. Một số phương pháp hoá lí nghiên cứu phức chất.....	13
1.3.1. Phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại.....	13
1.3.2. Phương pháp phân tích nhiệt.....	16
1.3.3. Phương pháp phổ khối lượng.....	18
1.3.4. Phương pháp phổ huỳnh quang.....	21
Chương 2: ĐỐI TƯỢNG, MỤC ĐÍCH VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	23
2.1. Đối tượng nghiên cứu.....	23
2.2. Mục đích, nội dung nghiên cứu	23

2.3. Phương pháp nghiên cứu.....	23
2.3.1. Phương pháp xác định hàm lượng ion đất hiếm trong phức chất	23
2.3.2. Phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại.....	25
2.3.3. Phương pháp phân tích nhiệt.....	25
2.3.4. Phương pháp phổ khối lượng.....	25
2.3.5. Phương pháp phổ huỳnh quang.....	25
Chương 3: THỰC NGHIỆM, KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	26
3.1. Dụng cụ và hoá chất.....	26
3.1.1. Dụng cụ	26
3.1.2. Hóa chất.....	26
3.2. Chuẩn bị hoá chất.....	27
3.2.1. Dung dịch LnCl_3 0,1M.....	27
3.2.2. Dung dịch EDTA 10^{-3}M	27
3.2.3. Dung dịch đệm axetat có pH ≈ 5	27
3.2.4. Dung dịch Asenazo III $\sim 0,1\%$	28
3.2.5. Dung dịch NaOH 0,5M	28
3.3. Tổng hợp các phức chất salixylat đất hiếm.....	28
3.4. Tổng hợp các phức chất hỗn hợp của phức chất salixilat đất hiếm với o-phenantrolin	29
3.5. Phân tích hàm lượng của ion đất hiếm trong phức chất.....	29
3.6. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại.....	30
3.6.1. Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất salixylat đất hiếm.....	30
3.6.2. Phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất hỗn hợp giữa salixylat đất hiếm với o-phenantrolin.....	35
3.7. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt.....	38
3.7.1. Giảm đồ phân tích nhiệt phức chất salixylat đất hiếm.....	38

3.7.2. Giảm độ phân tích nhiệt của các phức chất hỗn hợp giữa salixylat đất hiếm với o-phenantrolin.....	43
3.8. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ khối lượng	47
3.8.1. Phổ khối lượng của các phức chất salixylat đất hiếm.....	47
3.8.2. Phổ khối lượng của các phức chất hỗn hợp salixylat đất hiếm với o-phenantrolin	51
3.9. Nghiên cứu khả năng phát huỳnh quang của các phức chất	54
3.9.1. Nghiên cứu khả năng phát huỳnh quang của các phức chất bậc hai	54
3.9.2. Nghiên cứu khả năng phát huỳnh quang của các phức chất hỗn hợp...	58
KẾT LUẬN	61
TÀI LIỆU THAM KHẢO	63

CÁC KÍ HIỆU VIẾT TẮT

HSal ⁻	: Salixylat
Ln	: Nguyên tố lantanit
NTĐH	: Nguyên tố đất hiếm
EDTA	: Etylendiamintetraaxetat
Phen	: o-phenantrolin
Hfac	: Hecxafloroaxeylaxetonat
Leu	: L – Loxin

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 3.1. Hàm lượng ion kim loại trong các phức chất salixylat đất hiếm và các phức chất hỗn hợp của chúng với o-phenantrolin	30
Bảng 3.2. Các số sóng hấp thụ đặc trưng trong phổ hấp thụ hồng ngoại của phối tử và phức chất salixylat đất hiếm (cm^{-1})	33
Bảng 3.3. Các số sóng hấp thụ đặc trưng trong phổ hấp thụ hồng ngoại của phối tử và phức chất hỗn hợp (cm^{-1})	37
Bảng 3.4. Kết quả phân tích nhiệt của các phức chất salixylat đất hiếm.....	41
Bảng 3.5. Kết quả phân tích nhiệt của các phức chất hỗn hợp	45
Bảng 3.6. Các mảnh ion giả thiết trong phổ khối lượng của các phức chất salixylat đất hiếm	49
Bảng 3.7. Các mảnh ion giả thiết trong phổ khối lượng của các phức chất $\text{Ln}(\text{HSal})_3\cdot\text{Phen}$	53

DANH MỤC HÌNH

Hình 3.1. Phổ hấp thụ hồng ngoại của axit H_2Sal	31
Hình 3.2. Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $Tb(HSal)_3.3H_2O$	31
Hình 3.3. Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $Ho(HSal)_3.3H_2O$	32
Hình 3.4. Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $Er(HSal)_3.3H_2O$	32
Hình 3.5. Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $Yb(HSal)_3.3H_2O$	33
Hình 3.6. Phổ hấp thụ hồng ngoại của o-phenantrolin	35
Hình 3.7. Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $Ho(HSal)_3.Phen.H_2O$	36
Hình 3.8. Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $Er(HSal)_3.Phen.H_2O$	36
Hình 3.9. Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $Yb(HSal)_3.Phen.H_2O$	37
Hình 3.10. Giảm đồ phân tích nhiệt của phức chất $Tb(HSal)_3.3H_2O$	39
Hình 3.11. Giảm đồ phân tích nhiệt của phức chất $Ho(HSal)_3.3H_2O$	39
Hình 3.12. Giảm đồ phân tích nhiệt của phức chất $Er(HSal)_3.3H_2O$	40
Hình 3.13. Giảm đồ phân tích nhiệt của phức chất $Yb(HSal)_3.3H_2O$	40
Hình 3.14. Giảm đồ phân tích nhiệt của phức chất $Ho(HSal)_3.Phen.H_2O$.	43
Hình 3.15. Giảm đồ phân tích nhiệt của phức chất $Er(HSal)_3.Phen.H_2O$	44
Hình 3.16. Giảm đồ phân tích nhiệt của phức chất $Yb(HSal)_3.Phen.H_2O$.	44
Hình 3.17. Phổ khối lượng của phức chất $Tb(HSal)_3.3H_2O$	47
Hình 3.18. Phổ khối lượng của phức chất $Ho(HSal)_3.3H_2O$	48
Hình 3.19. Phổ khối lượng của phức chất $Er(HSal)_3.3H_2O$	48
Hình 3.20. Phổ khối lượng của phức chất $Yb(HSal)_3.3H_2O$	49
Hình 3.21. Phổ khối lượng của phức chất $Ho(HSal)_3.Phen.H_2O$	51
Hình 3.22. Phổ khối lượng của phức chất $Er(HSal)_3.Phen.H_2O$	52
Hình 3.23. Phổ khối lượng của phức chất $Yb(HSal)_3.Phen.H_2O$	52
Hình 3.24. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất $Tb(HSal)_3.3H_2O$	56
Hình 3.25. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất $Er(HSal)_3.3H_2O$	56
Hình 3.26. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất $Yb(HSal)_3.3H_2O$	57
Hình 3.27. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất $Ho(HSal)_3.3H_2O$	57
Hình 3.28. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất $Er(HSal)_3.Phen.H_2O$	58
Hình 3.29. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất $Yb(HSal)_3.Phen.H_2O$...	58
Hình 3.30. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất $Ho(HSal)_3.Phen.H_2O$...	59

MỞ ĐẦU

Trên thế giới, hơn hai mươi năm trở lại đây, hóa học phức chất của các cacboxylat phát triển rất mạnh mẽ. Sự đa dạng trong kiểu phối trí (một càng, vòng - hai càng, cầu - hai càng, cầu - ba càng) và sự phong phú trong ứng dụng thực tiễn đã làm cho phức chất cacboxylat kim loại giữ một vị trí đặc biệt trong hóa học các hợp chất phối trí.

Các cacboxylat kim loại được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau như phân tích, tách, làm giàu và làm sạch các nguyên tố, là chất xúc tác trong tổng hợp hữu cơ, chế tạo các vật liệu mới như vật liệu từ, vật liệu siêu dẫn, vật liệu phát huỳnh quang.

Cùng với sự phát triển mạnh mẽ của công nghệ trong lĩnh vực chế tạo vật liệu mới thì hướng nghiên cứu các vật liệu phát quang, đặc biệt là các cacboxylat kim loại có khả năng phát quang ngày càng thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học trong và ngoài nước trong việc tổng hợp, nghiên cứu tính chất và khả năng ứng dụng. Thực tế, các phức chất này có tiềm năng ứng dụng rất lớn trong khoa học vật liệu để tạo ra các chất siêu dẫn, các đầu dò phát quang trong phân tích sinh học, đánh dấu huỳnh quang sinh y, trong vật liệu quang điện, trong khoa học môi trường, công nghệ sinh học tế bào và nhiều lĩnh vực khoa học kỹ thuật khác .

Với những lý do trên, việc tổng hợp, nghiên cứu tính chất của các phức chất cacboxylat, đặc biệt là các phức chất salixylat của đất hiếm và phức chất hỗn hợp của salixylat đất hiếm với o-phenantrolin có khả năng phát huỳnh quang là rất có ý nghĩa cả về mặt khoa học và thực tiễn. Do đó chúng tôi đã tiến hành "**Tổng hợp, nghiên cứu tính chất salixylat của một số nguyên tố đất hiếm và phức chất hỗn hợp của chúng với o-phenantrolin**".