

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM**

NGUYỄN KIM CHI

**TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU
TÍNH CHẤT PHỨC CHẤT 2- HYDROXYNICOTINAT
CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM NẶNG**

Chuyên ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 60 44 01 13

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Người hướng dẫn khoa học: PGS.TS. NGUYỄN THỊ HIỀN LAN

THÁI NGUYÊN, NĂM 2016

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.

Thái Nguyên, tháng 08 năm 2016
Tác giả luận văn

Nguyễn Kim Chi

Xác nhận của Trưởng khoa Hóa học

**Xác nhận của giáo viên
hướng dẫn Khoa học**

PGS.TS. Nguyễn Thị Hiền Lan

PGS.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 - PGS. 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, Thư viện, 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 Ban lãnh đạo, bạn bè, đồng nghiệp Trường THPT số 1 huyện Mường Khương – Tỉnh Lào Cai, 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 08 năm 2016
Tác giả

Nguyễn Kim Chi

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC	iii
CÁC KÍ HIỆU VIẾT TẮT	iv
DANH MỤC CÁC BẢNG	v
DANH MỤC CÁC HÌNH	vi
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	6
1.2. Axit cacboxylic và cacboxylat kim loại	9
1.2.1. Đặc điểm cấu tạo và khả năng tạo phức của các axit monocacboxylic.....	9
1.2.2. Các cacboxylat kim loại	11
1.2.3. Tình hình nghiên cứu cacboxylat trên thế giới và ở Việt Nam.....	13
1.3. Một số phương pháp hoá lí nghiên cứu phức chất	15
1.3.1. Phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại	15
1.3.2. Phương pháp phân tích nhiệt.....	18
1.3.3. Phương pháp phổ khối lượng	21
1.3.4. Phương pháp phổ huỳnh quang	23

Chương 2. ĐỐI TƯỢNG, MỤC ĐÍCH VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	25
2.1. Đối tượng nghiên cứu	25
2.2. Mục đích, nội dung nghiên cứu.....	25
2.3. Phương pháp nghiên cứu	25
2.3.1. Phương pháp xác định hàm lượng ion đất hiếm trong phức chất	25
2.3.2. Phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại	25
2.3.3. Phương pháp phân tích nhiệt.....	26
2.3.4. Phương pháp phổ khối lượng.....	26
2.3.5. Phương pháp phổ huỳnh quang	26
Chương 3. THỰC NGHIỆM, KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	27
3.1. Dụng cụ và hoá chất.....	27
3.1.1. Dụng cụ.....	27
3.1.2. Hóa chất.....	27
3.2. Chuẩn bị hoá chất	28
3.2.1. Dung dịch LnCl_3	28
3.2.2. Dung dịch EDTA 10^{-2}M	28
3.2.3. Dung dịch đệm axetat có $\text{pH} \approx 5$	28
3.2.4. Dung dịch Asenazo III $\sim 0,1\%$	29
3.2.5. Dung dịch KOH $0,1\text{M}$	29
3.3. Tổng hợp các phức chất 2-hydroxynicotinat đất hiếm.....	29
3.4. Phân tích hàm lượng ion đất hiếm trong phức chất	30
3.5. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp hấp thụ phổ hồng ngoại.....	32
3.6. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt.....	37
3.7. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ khối lượng.....	40
3.8. Nghiên cứu khả năng phát huỳnh quang của các phức chất	46
KẾT LUẬN	51
TÀI LIỆU THAM KHẢO	53

CÁC KÍ HIỆU VIẾT TẮT

HNic	:	Axit 2-hydroxynicotinic
Ln	:	Nguyên tố lantanit
NTĐH	:	Nguyên tố đất hiếm
EDTA	:	Etylendiamintetraaxetat
Hfac	:	Hecxafloroaxeylaxetonat
Leu	:	L - Loxin

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 3.1. Hàm lượng ion kim loại trong các phức chất 2- hydroxynicotinat đất hiếm.....	31
Bảng 3.2. Các số sóng hấp thụ đặc trưng trong phổ hấp thụ hồng ngoại của phối tử và phức chất 2- hydroxynicotinat đất hiếm (cm^{-1}).....	35
Bảng 3.3. Kết quả phân tích nhiệt của các phức chất 2- hydroxynicotinat đất hiếm.....	39
Bảng 3.4. Các mảnh ion giả thiết trong phổ khối lượng của các phức chất 2- hydroxynicotinat đất hiếm	43

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 3.1. Phổ hấp thụ hồng ngoại của axit HNic	33
Hình 3.2. Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $K[Ho(Nic)_4].3H_2O$	34
Hình 3.3. Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $K[Er(Nic)_4].3H_2O$	37
Hình 3.4. Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $K[Tm(Nic)_4]$	33
Hình 3.5. Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $K[Yb(Nic)_4].3H_2O$	34
Hình 3.6. Giảm đồ phân tích nhiệt của phức chất $K[Ho(Nic)_4].3H_2O$	37
Hình 3.7. Giảm đồ phân tích nhiệt của phức chất $K[Er(Nic)_4].3H_2O$	38
Hình 3.8. Giảm đồ phân tích nhiệt của phức chất $K[Tm(Nic)_4]$	38
Hình 3.9. Giảm đồ phân tích nhiệt của phức chất $K[Yb(Nic)_4].3H_2O$	38
Hình 3.10. Phổ khối lượng của phức chất $K[Ho(Nic)_4].3H_2O$	42
Hình 3.11. Phổ khối lượng của phức chất $K[Er(Nic)_4].3H_2O$	42
Hình 3.12. Phổ khối lượng của phức chất $K[Tm(Nic)_4]$	42
Hình 3.13. Phổ khối lượng của phức chất $K[Yb(Nic)_4].3H_2O$	42
Hình 3.14. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất $K[Ho(Nic)_4].3H_2O$	47
Hình 3.15. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất $K[Er(Nic)_4].3H_2O$	47
Hình 3.16. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất $K[Tm(Nic)_4]$	49
Hình 3.17. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất $K[Yb(Nic)_4].3H_2O$	50

MỞ ĐẦU

Tổng hợp và nghiên cứu các phức chất là một trong những hướng phát triển của hoá học vô cơ hiện đại. Trong những năm gần đây hóa học phức chất của các cacboxylat phát triển một cách mạnh mẽ không những trong nghiên cứu hàn lâm mà cả trong nghiên cứu ứng dụng thực tiễn. 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.

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. 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 khác.

Ở Việt Nam hoá học phức chất của các cacboxylat thơm có khả năng phát huỳnh quang còn rất ít công trình đề cập tới

Vì vậy, việc tổng hợp, nghiên cứu tính chất của các phức chất cacboxylat, đặc biệt là các phức chất cacboxylat thơm của đất hiếm có khả năng phát huỳnh quang là rất có ý nghĩa cả về mặt khoa học và thực tiễn.

Với mục đích góp phần nghiên cứu vào lĩnh vực cacboxylat kim loại, chúng tôi tiến hành: "***Tổng hợp, nghiên cứu tính chất phức chất 2-hydroxynicotinat của một số nguyên tố đất hiếm nặng***".

Chúng tôi hy vọng các kết quả thu được sẽ đóng góp một phần nhỏ vào lĩnh vực nghiên cứu phức chất của kim loại với các axit monocacboxylic.

Chương 1

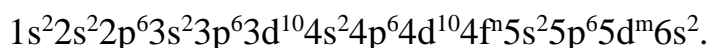
TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1. Giới thiệu chung về các nguyên tố đất hiếm và khả năng tạo phức của chúng

1.1.1. Đặc điểm chung của các nguyên tố đất hiếm (NTĐH)

Các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) bao gồm: 3 nguyên tố thuộc nhóm IIIB là scandi (Sc, Z = 21), ytri (Y, Z = 39), lantan (La, Z = 57) và các nguyên tố họ lantanit. Họ lantan (Ln) gồm 14 nguyên tố 4f có số thứ tự từ 58 đến 71 được xếp vào cùng một ô với lantan [5]: Xeri ($_{58}\text{Ce}$), prazeodim ($_{59}\text{Pr}$), neodim ($_{60}\text{Nd}$), prometi ($_{61}\text{Pm}$), samari ($_{62}\text{Sm}$), europi ($_{63}\text{Eu}$), gadolini ($_{64}\text{Gd}$), tecbi ($_{65}\text{Tb}$), disprozi ($_{66}\text{Dy}$), honmi ($_{67}\text{Ho}$), ecbi ($_{68}\text{Er}$), tuli ($_{69}\text{Tm}$), ytecbi ($_{70}\text{Yb}$) và lutexi ($_{71}\text{Lu}$). Như vậy các nguyên tố đất hiếm thuộc nhóm IIIB và chu kỳ 6 của bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học.

Cấu hình electron chung của của nguyên tố đất hiếm là:



Trong đó: n có giá trị từ 0 đến 14

m nhận giá trị 0 hoặc 1

Dựa vào đặc điểm xây dựng electron trên phân lớp 4f mà các nguyên tố lantanit được chia thành hai phân nhóm [12].

Bảy nguyên tố đầu từ Ce đến Gd có electron điền vào các obitan 4f tuân theo quy tắc Hund, nghĩa là mỗi obitan một electron, hợp thành *phân nhóm xeri* hay *nhóm lantanit nhẹ*.

							La
							$4f^0 5d^1$
Phân nhóm xeri	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
	$4f^2$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^7 5d^1$