

TỔNG HỢP MỘT SỐ PHỨC CHẤT HỖN HỢP CỦA ION URANYL, ANION SALIXYLAT VỚI MỘT SỐ DẪN XUẤT PYRAZOLON

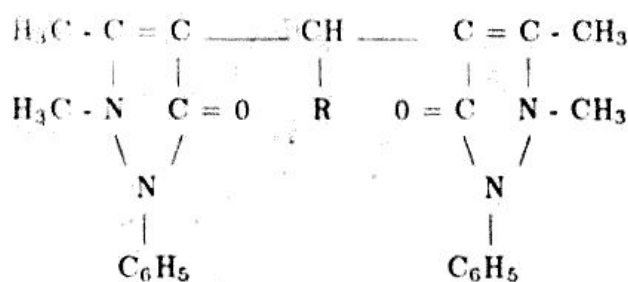
Hoàng Nhâm - Lê Chí Kiên
Khoa Hóa - ĐHTH Hà Nội

Ion uranyl (UO_2^{2+}) có khả năng tạo phức rất lớn. Một số phức hỗn hợp của nó đã được dùng để tách và xác định uran. Chẳng hạn, có thể tách uran từ dung dịch loãng (tới $2 \cdot 10^{-9}$ mol/l) bằng cách dùng clorofom chiết phức chất hỗn hợp của uranyl với diantipyrimetan và thioxianat, [1] xác định uranyl bằng phương pháp chiết trắc quang hệ phức chất ion uranyl - bromua - diantipyrimetan - metoxi - oxiphenylmeta [2] v.v....

Trong bài này chúng tôi nghiên cứu các phức chất hỗn hợp tạo thành trong các hệ UO_2^{2+} - anion salixylat - dẫn xuất pyrazolon và khảo sát phổ hồng ngoại của chúng.

PHẦN THỰC NGHIỆM

Các dẫn xuất pyrazolon gồm antipyrin, pyramidon và các sản phẩm thu được khi trùng ngưng antipyrin với một số andehyt và xeton, công thức chung là :



Ở đây chúng tôi sử dụng các dẫn xuất pyrazolon sau đây : Antipyrin, diantipyrimetan (R là H), diantipyrimetylmetan (R là CH_3) và diantipyrimphenylmetan (R là C_6H_5). Các dẫn xuất Pyrazolon này được chúng tôi điều chế theo [3]

I. Tổng hợp các phức chất hỗn hợp

1. Phức chất tạo thành trong hệ UO_2^{2+} - salixylat - antipyrin:

Hòa tan 1,5 g axit salixylic ($C_6H_4 \begin{matrix} - OH \\ - COOH \end{matrix}$) và 2,5 g antipyrin vào 300 ml nước cất. Điều chỉnh pH của dung dịch đến 4,5 (bằng HNO_3 và NH_4OH loãng); nếu có kết tủa thì thêm nước cất đến khi kết tủa tan hết. Thêm từ từ từng giọt vào dung dịch trên (vừa thêm vừa khuấy) một dung dịch chứa 2,5 g uranyl nitrat $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ trong 50 ml nước cất (ở pH = 4). Kết tủa vàng lập tức xuất hiện. Tiếp tục khuấy mạnh cốc trong nửa giờ, lọc kết tủa trên phễu Busne,

rửa vài lần bằng nước cất và làm khô sản phẩm trong bình hút ẩm đến khối lượng không đổi

2. Phức chất tạo thành trong hệ UO_2^{2+} - salixylat - các dẫn xuất pyrazolon khác :

Phức chất của diantipyrimetan (DMA), diantipyrimetylmetan (DAMM) và diantipyrimphenylmetan (DAPM) được điều chế theo cách giống như phức chất của antipyrin nêu trên, chỉ khác ở chỗ là các dẫn xuất pyrazolon này khó tan trong nước. Vì vậy chúng tôi phải dùng dung môi là etanol - rượu với tỷ lệ etanol là 60 - 70% về thể tích.

Các phức chất hỗn hợp điều chế được có màu đặc trưng, từ vàng nhạt đến da cam.

II. Phân tích thành phần hóa học của các phức chất vừa tổng hợp

1. Xác định hàm lượng ion UO_2^{2+}

Cân chính xác khoảng 0,1 - 0,2 g phức chất cho vào bình hình nón cỡ 250 ml - Tắm ướt mẫu bằng một ít cồn tuyệt đối, rồi thêm 20 ml dung dịch trilon B 0,025 M, 2 g axit ascorbic, dùng HNO_3 loãng đưa pH dung dịch về 4, đun sôi dung dịch 10 phút. Uran bị khử về trạng oxi hóa +4 ở trạng thái này nó tạo phức rất bền với complexon, lúc này dung dịch có màu lục. Để nguội, thêm HNO_3 loãng đến pH 2 ÷ 3 (chỉ thị là giấy congo đỏ). Chuẩn độ lượng dư complexon bằng dung dịch thori nitrat 0,025 M với chỉ thị là xilenol da cam.

Phương pháp xác định này rất thuận lợi với phức chất của antipyrin. Đối với phức chất của các dẫn xuất pyrazolon còn lại gặp khó khăn ở chỗ khi khử ion uranyl bằng axit ascorbic, các bazơ hữu cơ bị đẩy ra ở dạng không tan trong nước, cản trở việc phân tích tiếp theo. Để khắc phục trở ngại đó, chúng tôi nung mẫu đã cân ở $800^\circ C$ trong nửa giờ, sau đó hòa tan bã rắn còn lại bằng HNO_3 loãng, rồi mới xác định UO_2^{2+} như trên

2. Xác định axit salixylic

Cân chính xác 0,05 đến 0,1 g phức chất, cho vào phễu chiết. Thêm 5 ml ete etylic, lắc đều, thêm tiếp 20 ml dung dịch HNO_3 1M. Tiếp tục lắc phễu cho đến khi phức rắn tan hết, rồi chiết lấy ete (chiết 2 lần, mỗi lần bằng 5 ml ete). Rửa phần chiết 3 - 4 lần bằng nước cất. Cho ete bay hơi hết trong một bình hình nón. Hòa tan những tinh thể hình kim trắng của axit salixylic trong cồn tuyệt đối (đã trung hòa theo phenolphthalein), rồi chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 0,01 M với chỉ thị phenolphthalein.

3. Các mẫu phức chất còn được phân tích hàm lượng C, H

Hàm lượng N được xác định theo phương pháp Duyma. Từ hàm lượng N sẽ tính ra hàm lượng bazơ hữu cơ trong phức chất.

Từ các kết quả phân tích (bảng 1) chúng tôi đưa ra công thức của các phức chất hỗn hợp: $UO_2(HSal)_2(Ant)_2$ đối với phức của antipyrin, $UO_2(HSal)_2B$ đối với phức của DAM, DAMM, DAPM.

Bảng 3 là kết quả so sánh các hàm lượng UO_2^{2+} , C, H, N (%), tính theo công thức ứng với các tỷ lệ hợp thức ở bảng 1 với các kết quả phân tích hóa học. Các kết quả đem so sánh tương đối phù hợp với nhau, chứng tỏ các công thức hóa học của các phức chất nêu ra ở trên là hợp lý.

III. Khảo sát phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất

Phổ hấp thụ hồng ngoại của Ant, DAM, DAMM, DAPM và của các phức chất hỗn hợp đều

ợc ghi trên máy UR - 20; mẫu nghiên cứu được chuẩn bị bằng cách ép tinh thể các hợp chất i trên với KBr thành viên (tablet)

Trên phổ của các phối tử tự do Ant, DAM, đều có dải hấp thụ rất mạnh ở 1680 cm^{-1} , đó là i hấp thụ của nhóm C = O.

Bảng 1. Kết quả phân tích xác định thành phần phức chất

Phức chất	UO_2^{2+} (%)	HSal (%)	N (%)	Bazo (%)	Tỉ lệ $\text{UO}_2^{2+} : \text{HSal} : \text{Bazo}$
UO_2^{2+} -HSal-Ant	30,65	29,73	6,27	42,09	$\frac{30,65}{270} : \frac{29,73}{137} : \frac{42,09}{188} = 1 : 2 : 2$
UO_2^{2+} -HSal-DAM	28,85	28,61	5,99	41,50	$\frac{28,89}{270} : \frac{28,61}{137} : \frac{41,5}{388} = 1 : 2 : 1$
UO_2^{2+} -HSal-DAMM	27,81	28,31	5,80	41,63	$\frac{27,81}{270} : \frac{28,31}{137} : \frac{41,63}{402} = 1 : 2 : 1$
UO_2^{2+} -HSal-DAPM	29,02	26,08	5,48	46,83	$\frac{29,02}{270} : \frac{26,08}{137} : \frac{46,83}{464} = 1 : 2 : 1$

Bảng 2. So sánh hàm lượng (%) các nguyên tố tính theo công thức với các kết quả phân tích hóa học

Phức chất	UO_2^{2+}		C		H		N	
	Lý Thuyết	Thực nghiệm	Lý Thuyết	Thực nghiệm	Lý Thuyết	Thực nghiệm	Lý Thuyết	Thực nghiệm
UO_2^{2+} -HSal-Ant	29,40	30,65	46,9	43,87	3,92	3,57	5,08	6,27
UO_2^{2+} -HSal-DAM	28,96	28,89	43,0	42,60	3,87	4,02	6,00	5,89
UO_2^{2+} -HSal-DAMM	28,53	27,81	48,2	48,80	4,03	4,60	5,90	5,80
UO_2^{2+} -HSal-DAPM	27,00	29,02	50,0	48,52	3,80	4,40	5,53	5,48

và một dải hấp thụ ở 1610 cm^{-1} ứng với dao động hóa trị của liên kết kép C = C của dị vòng [4]. Dải hấp thụ ở 1610 cm^{-1} của liên kết kép C = C cũng thấy rõ trên các phổ của DAMM clohidrat và của DAPM clohidrat, nhưng dải hấp thụ ở 1680 cm^{-1} chỉ còn lại một dải rất yếu ở phổ của DAPM clohidrat và chỉ còn là một dải hẹp ở phổ của DAMM clohidrat. Điều này là do khi các dẫn xuất pyrazolon kết hợp với HCl để tạo ra clohidrat, proton của HCl đã kết hợp với nguyên tử oxi của nhóm carbonyl từ đó làm yếu hoặc làm mất dải hấp thụ ứng với dao động hóa trị của nhóm này.

Trên phổ của các phức chất hỗn hợp đều có dải hấp thụ ở vùng $910 - 925 \text{ cm}^{-1}$, dải này không có trên phổ của ion salixylat, cũng như trên phổ của các dẫn xuất pyrazolon. Đó chính là dải hấp thụ ứng với dao động hóa trị bất đối duy nhất hoạt động trong phổ hồng ngoại của nhóm UO_2^{2+} . Dao động này của nhóm UO_2^{2+} ở $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ứng với tần số 977 cm^{-1} , ở $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ứng với 941 cm^{-1} [5]. Như đã biết, tính cho của phối tử càng mạnh, thì tần số của nhóm UO_2^{2+} giảm càng nhiều. Ion salixylat và đặc biệt là các dẫn xuất pyrazolon là những phối tử cho mạnh. Do đó tần số dao động của nhóm UO_2^{2+} trong phức chất chứa các phối tử này phải giảm nhiều. Như vậy, dải hấp thụ mạnh ở vùng $910 - 925 \text{ cm}^{-1}$ trong phổ của các phức đang xét chắc chắn thuộc về dao động của nhóm UO_2^{2+} và điều này xác nhận sự tạo phức đã xảy ra trong các hệ.

Các dải hấp thụ ở 1260 cm^{-1} và 875 cm^{-1} quan sát thấy trên phổ của các phức chất hỗn hợp thể hiện sự có mặt của phối tử salixylat trong các phức chất đó. Hai dải này đặc trưng cho vùng benzen có hai nhóm thế của phối tử salixylat [6].

Dải hấp thụ ở 1610 cm^{-1} ứng với dao động hóa trị của liên kết kép $\text{C} = \text{C}$ của dị vòng pyrazolon đều thấy có ở phổ của tất cả các phức hỗn hợp đang nghiên cứu. Nhưng dải hấp thụ ở 1680 cm^{-1} của nhóm cacbonyl $\text{C} = \text{O}$ của các dẫn xuất pyrazolon thì hoàn toàn biến mất trong phổ của các phức chất. Từ đó có thể kết luận rằng khi tạo phức với ion uranyl, các dẫn xuất pyrazolon liên kết với ion trung tâm qua nguyên tử oxi của nhóm cacbonyl, chứ không phải qua nitơ của dị vòng.

Kết luận này cũng phù hợp với những dữ kiện về thành phần của các phức chất. Trong phân tử antipyrin có một nhóm $\text{C} = \text{O}$, nên nó phải có dung lượng phối trí 1, còn phân tử DAM, DAMM, DAPM có hai nhóm $\text{C} = \text{O}$ nên chúng phải có dung lượng phối trí 2. Vì vậy, trong khi các phức chất của DAM, DAMM, DAPM có thành phần $\text{UO}_2(\text{HSal})_2\text{R}$ (R là DAM, DAMM, DAPM), thì phức chất của antipyrin lại có thành phần $\text{UO}_2(\text{HSal})_2(\text{Ant})_2$.

IV. Kết luận

1. Đã tổng hợp 4 phức hỗn hợp của ion uranyl với ion salixylat và các dẫn xuất pyrazolon sau: antipyrin, diantipyrilmetan, diantipyrilmetylmetan và dinatipyrilphenylmetan. Các phức chất này được tạo thành ở $\text{pH} = 4 \div 4,5$.

2. Phức chất hỗn hợp với antipyrin có thành phần $\text{UO}_2^{2+} : \text{HSal} : \text{Ant} = 1 : 2 : 2$, còn với DAM, DAMM, DAPM có thành phần $\text{UO}_2^{2+} : \text{HSal} : \text{Bazo} = 1 : 2 : 1$. Thành phần tìm được của các phức chất này phù hợp với điện tích, cũng như về số phối trí thường gặp của ion uranyl là 6.

3. Các dữ kiện về phổ hấp thụ hồng ngoại cho thấy rằng các dẫn xuất pyrazolon liên kết với UO_2^{2+} qua các nguyên tử oxi của nhóm $\text{C} = \text{O}$, do đó Ant có dung lượng phối trí 1, còn DAM, DAMM, DAPM có dung lượng phối trí 2.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. А. К. Бабко, Ж АХ, 18, 1036 (1963).
2. А. И. Бысев, Успехи химии, 34, 565 (1965).
3. А. И. Бусев, Синтез новых органических реагентов, М., 192-195 (1972).
4. А. Кросс, Введение в практическую ИК-Спектроскопию. Изд. инос. литературы, Москва, 1961.
5. В. К. Марков, Уран, Методы и определения. Атомизд., М., 1960.

3. K. Uens, A. Martell, Infrared spectra of selected chemical compounds, J. Phys. Chem, **60**, 1270 (1956).

**STUDY ON THE MIXED COMPLEXES FORMED BETWEEN
URANYL SALICYLATE AND PYRAXOLONE DERIVATIVES**

Hoang Nham and Le Chi Kien †
Faculty of Chemistry, Hanoi University

The mixed complexes formed between uranyl salicylate and antipyrine (Ant), diantipyryl-methan (DAM), diantipyrylmethylmethane (DAMM), diantipyrylphenylmethane (DAPM) have been synthesized.

The ratio of UO_2^{2+} HSaI : Ant 1 : 2 : 2

The ratios of UO_2^{2+} : HSaI : Pyraz are 1 : 2 : 1, where Pyraz is Ant, DAM, DAMM, DAPM.

Infrared spectra of mixed complexes are discussed.