

TÍNH HẰNG SỐ BỀN CỦA PHỨC FOMAZAN CHỨA DỊ VÒNG VỚI MỘT SỐ ION KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP

Caculation of the equilibrium constant of heterocyclic fomazane complexes with transition-metal ions

TRẦN THỊ THANH VÂN, NGUYỄN ĐÌNH TRIỆU

Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN

Summary

Formazanes can be formed coloured-complexes with transition-metal ions. The equilibrium constant of reaction is caculated by standard curved line method of Brejium. There are 16 equilibriumes constant have been identified. The research results showed that, almost coloured-complexes are solid in 3-5 days under experimental conditions, the equilibrium constant of reaction in 10^6 - 10^8 .

Đặt vấn đề

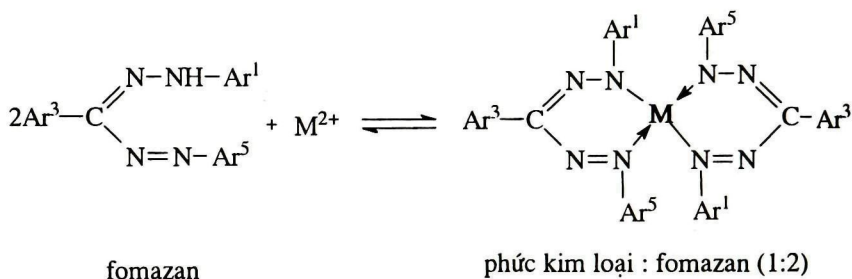
Fomazan là nhóm hợp chất hữu cơ có số lượng vô cùng phong phú và có ứng dụng lớn. Hợp chất fomazan được ứng dụng nhiều trong sản xuất thuốc nhuộm, ảnh màu, trong y học, dược học, sinh học, đặc biệt tính chất quan trọng của các hợp chất này là khả năng tạo phức màu với các ion kim loại và nó được sử dụng như là một thuốc thử trong hoá học phân tích để phát hiện ra lượng vết các ion kim loại như: Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ... Để phục vụ cho mục đích này, trong các công trình trước đây [1-3], chúng tôi đã thông báo về tổng hợp dãy các hợp chất chứa nhân dị vòng furan, thiophen, pirol, indol, quynolin... Bên cạnh đó, chúng tôi cũng sử dụng một số fomazan tổng hợp được và

4,5 dimethylthiazolyl fomazan để tính hằng số bền của các phức fomazan với một số ion kim loại chuyển tiếp và ứng dụng phản ứng tạo phức làm thuốc thử phân tích xác định một số ion kim loại trong quy mô phòng thí nghiệm.

Dựa vào cấu tạo của fomazan, các tác giả đi trước ở Việt Nam [1-3] và trên thế giới [4-6] đã khẳng định khả năng tạo phức của nhóm hợp chất này:

1. Thực nghiệm

1.1. Phản ứng tạo phức



Trong đó: Ar¹: p-bromphenyl

Ar³: 2-pirolyl, 2-4,5-dimethylthiazolyl

Ar⁵: m,p-nitrophenyl, p-clophenyl, p-cacboxylphenyl

Dung dịch fomazan $10^{-3}M$ được điều chế từ các fomazan tinh khiết hòa tan bằng etanol tuyệt đối trong bình định mức 50ml.

Dung dịch các ion kim loại $10^{-3}M$ được điều chế từ các muối clorua hoặc axetat kim loại tương ứng hòa tan bằng nước cất 2 lần trong bình định mức 50ml.

Từ các dung dịch đầu này pha loãng bằng etanol đến nồng độ cần thiết để nghiên cứu.

Các phản ứng và các phép đo đều thực hiện ở nhiệt độ phòng. Các fomazan nghiên cứu có màu từ đỏ mặn, tím hồng, tím huế khi tương tác với ion kim loại (tỉ lệ 1:2 - ion kim loại: fomazan) ở pH thích hợp được các phức dung dịch có màu xanh lam, xanh tím, xanh nõn chuối... tùy thuộc vào mỗi thuốc thử và ion kim loại.

1.2. Tính nồng độ phối tử tự do lúc cân bằng của phản ứng tạo phức

Sử dụng phương pháp đường cong chuẩn của Bjerrum. Xây dựng đường cong chuẩn sự phụ thuộc của $D_{\lambda_{\max}}$ vào $f(C_A)$ tại bước sóng nhất định và C_M không thay đổi. Lấy một dung dịch có nồng độ C_A^x và C_M^x đo quang thu được D^x (thực nghiệm trên máy). Từ D^x và đường chuẩn xác định được C'_A tương ứng và $C'_M = C_M$. Khi đó:

$$\text{Nồng độ phối tử tự do lúc cân bằng: } [A] = \frac{C_M^x \cdot C'_A - C'_M \cdot C_A^x}{C_M^x - C'_M}$$

1.3. Xác định hằng số bền của phức

Sau khi tính được nồng độ phối tử tự do lúc cân bằng, chúng tôi lập chương trình tính toán bằng ngôn ngữ lập trình Pascal để giải hệ phương trình 3 ẩn và tính được các giá trị hằng số bền của phức.

1.4. Ứng dụng phản ứng tạo phức của fomazan để phân tích định lượng một số ion kim loại

Sử dụng phương pháp đường cong chuẩn sự phụ thuộc của mật độ quang D vào nồng độ ion kim loại trong khoảng nồng độ từ 10^{-4} - 10^{-5} M ở cùng một điều kiện (nhiệt độ, pH) để xác định nồng độ ion Zn^{2+} và Ni^{2+} .

2. Kết quả và thảo luận

1.1. Kết quả xác định hằng số bền của phức

Tùy thuộc vào phối tử và ion kim loại khác nhau mà các phức có độ bền khác nhau. Kết quả tính hằng số bền cho thấy trong phức của ion Zn^{2+} đối với các fomazan nghiên cứu có hằng số bền lớn nhất, phức của ion Cu^{2+} có hằng số bền nhỏ nhất. Điều này cũng phù hợp với thực tế quan sát được, phức của fomazan với ion Zn^{2+} khá bền vững sau 3-5 ngày, phức với ion Cu^{2+} bị phá hủy sau 1 ngày, các phức của fomazan với các ion khác thì sau 2 ngày sẽ giảm cường độ màu dần dần và sau đó bị phá hủy.

**Bảng 1: Kết quả xác định hằng số bền của một số fomazan
với ion kim loại**

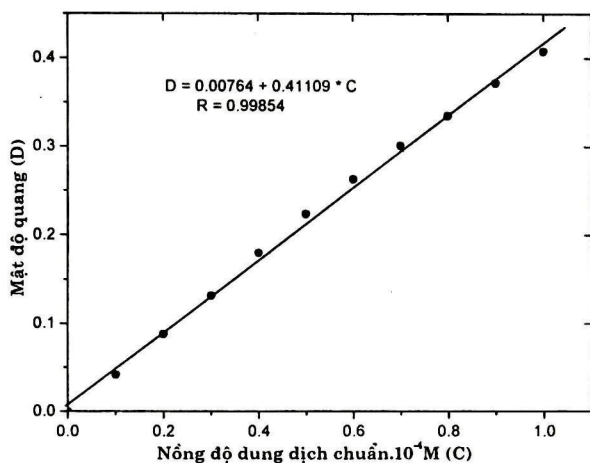
Phối tử	Kim loại	pH tối ưu	Phổ tử ngoại ($\lambda_{\max}$; $D_{\max}$)		Hằng số bền (β)
			Phối tử	Phức	
F1	Cu	6-7	478 ; 0.3093	490 ; 0.2920	$3,52.10^6$
	Ni	6-7	478 ; 0.3093	564 ; 0.3462	$5,07.10^6$
	Zn	6-7	478 ; 0.3093	569 ; 0.3949	$6,40.10^6$
	Hg	8-9	478 ; 0.3093	546 ; 0.3247	$1,95.10^7$
F2	Zn	6-7	500 ; 0.5182	518 ; 0.5212	$2,49.10^6$
	Hg	8-9	500 ; 0.5182	526 ; 0.4329	$4,20.10^6$
F3	Ni	6-7	475 ; 0.5071	500 ; 0.3258	$3,91.10^6$
	Zn	6-7	475 ; 0.5071	510 ; 0.4562	$4,54.10^6$
	Hg	8-9	475 ; 0.5071	532 ; 0.4008	$6,20.10^6$
F4	Cu	6-7	515 ; 0.575	605 ; 0.7580	$2,39.10^6$
	Co	6-7	515 ; 0.575	620 ; 0.6090	$4,67.10^6$
	Ni	6-7	515 ; 0.575	648 ; 0.7361	$1,20.10^7$
Thia	Cu	4-5	555 ; 0.3705	598 ; 0.3892	$2,78.10^6$
	Co	4-5	555 ; 0.3705	740 ; 0.6504	$3,82.10^6$
	Ni	6-7	555 ; 0.3705	565 ; 0.3952	$7,25.10^6$
	Zn	8-9	555 ; 0.3705	617 ; 0.5648	$8,49.10^6$

Các kết quả thu được cho thấy hầu hết các phức đều khá bền vững, hằng số bền của chúng nằm trong khoảng 10^6 - 10^8 .

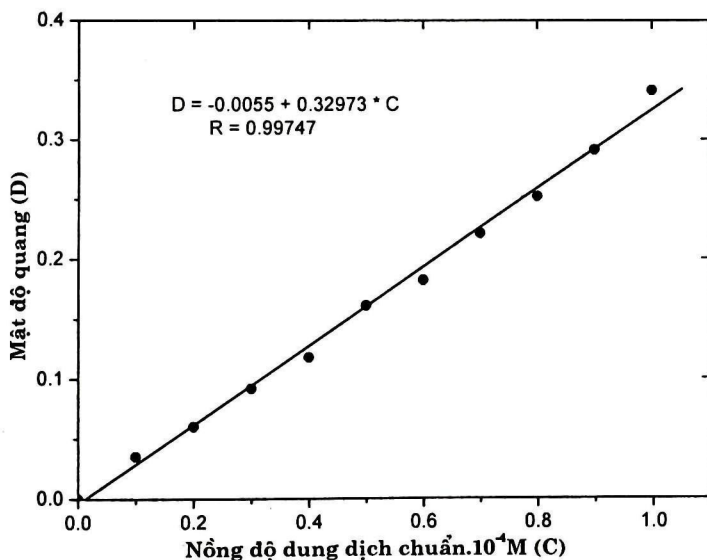
1.2. Ứng dụng phản ứng tạo phức của fomazan để phân tích định lượng một số ion kim loại

Hiện nay một số lớn các công trình nghiên cứu trên thế giới về fomazan là nhằm ứng dụng fomazan làm thuốc thử phân tích một số ion kim loại qua phản ứng tạo phức màu của chúng với ion kim loại. Do đó, bên cạnh việc nghiên cứu tổng hợp fomazan mới và tổng hợp phức của chúng với ion kim loại, chúng tôi cũng tiến hành nghiên cứu ứng dụng phản ứng tạo phức của fomazan để phân tích định lượng một số ion kim loại trong quy mô phòng thí nghiệm. Chúng tôi chọn hai

ion là Zn^{2+} và Ni^{2+} với thuốc thử là 4,5-dimethylthiazolyl fomazan để nghiên cứu vì kết quả tính hằng số bền và thực tế quan sát được cho thấy phức của fomazan với các ion này có độ bền lớn nhất và phức cũng ổn định trong khoảng thời gian tương đối dài.



Hình 1: Đường chuẩn sự phụ thuộc của mật độ quang vào nồng độ ion Zn^{2+} .



Hình 2: Đường chuẩn sự phụ thuộc của mật độ quang vào nồng độ ion Ni^{2+} .

Bảng 2: Kết quả xác định ion Zn^{2+}

Nồng độ ion kim loại đã lấy	Nồng độ dung dịch $Zn^{2+} \cdot 10^{-5}$ tìm được (sai số tương đối, %)	Nồng độ dung dịch $Ni^{2+} \cdot 10^{-5}$ tìm được (sai số tương đối, %)
5,500	5,516 (+0,29)	5,526 (+0,47)
5,000	5,034 (+0,68)	5,083 (+1,6)
4,500	4,465 (-0,78)	4,539 (+0,96)
4,000	4,032 (+0,80)	3,976 (-0,60)

Kết quả xác định cho thấy có thể dùng 4,5-dimethylthiazolylfomazan làm thuốc thử để xác định hai ion Zn^{2+} và Ni^{2+} . Sai số của phép đo nằm trong giới hạn cho phép, độ lặp lại lớn.

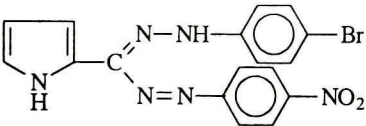
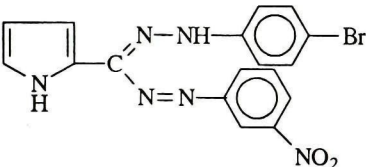
Vì mật độ quang của dung dịch fomazan và phức của nó với ion Zn^{2+} , Ni^{2+} phụ thuộc vào pH dung dịch nên khi xây dựng đường chuẩn để xác định mật độ quang cần phải điều chỉnh pH dung dịch về pH tối ưu.

3. Kết luận

1. Đã nghiên cứu tổng hợp và tính toán hằng số bền của 16 phức fomazan chứa dị vòng với một số ion kim loại chuyển tiếp. Hầu hết các phức khá bền vững, hằng số bền nằm trong khoảng từ 10^6 - 10^8 .

2. Áp dụng kết quả tính hằng số bền đã lựa chọn 4,5-dimethylthiazolyl fomazan để xác định hai ion Zn^{2+} , Ni^{2+} trong quy mô phòng thí nghiệm bằng phương pháp đo quang.

Các kí hiệu sử dụng trong bài:

Kí hiệu	Công thức	Tên gọi
F1		1-(4-bromophenyl)-3-(2-pirol-5-yl)-5-(4-ityrophenyl) fomazan
F2		1-(4-bromophenyl)-3-(2-pirol-5-yl)-5-(3-ityrophenyl) fomazan

F3		1-(4-bromophenyl)-3-(2-pirol-2-yl)-5-(4-chlorophenyl) fomazan
F4		1-phenyl-3-(2-thienyl)-5-(4-nitrophenyl) fomazan
Thia		4,5-dimethylthiazolyl fomazan

Tài liệu tham khảo

1. Nguyễn Đình Triệu, Nguyễn Minh Thảo, Trần Hữu Phận (1986), *Tổng hợp phức Ni của 3-(2-furyl)-1,5-diarylfomazan*, Tạp chí hoá học. 24(4), tr 18.
2. Nguyễn Đình Triệu, Đoàn Duy Tiên, Trần Thị Thanh Vân (2001), *Phổ hồng ngoại của một số fomazan chứa dị vòng piridin và quynolin*, Tuyển tập các công trình khoa học-Hội nghị lần thứ 2 ngành hoá, Nxb. ĐHQGHN.
3. Nguyễn Đình Triệu, Hà Thị Điệp, Lại Kim Dung (1989), *Tổng hợp và tính chất của các hợp chất fomazan. IX*, Tạp chí Khoa học trường ĐHTHHN, 4, tr 33-36.
4. Banciu A. C. (1992), *New Ni (II) formazane complexes. The IR and electronic spectra of these compounds*, Rev. Roum. Chim, 37 (5), pp 575-586.
5. Banciu A. C. (1999), *New Ni (II) formazane complexes. The IR and electronic spectra of these compounds*, Rev. Roum. Chim. 44(1), pp 3-10.
6. Gati. S (1979), *Method of preparing complex metal formazane azo dyes*, Patent CS, 194-223.