

TỔNG HỢP VÀ KHẢO SÁT KHẢ NĂNG THĂNG HOA MỘT SỐ PHỨC CHẤT CỦA CÁC NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM VỚI AXIT CACBOXYLIC

Đến Tòa soạn 4-11-2007

TRIỆU THỊ NGUYỆT¹, NGUYỄN THỊ HIỀN LAN²

¹Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN-ĐHQGHN

²Khoa Hóa học, Trường ĐHSP-ĐHTN

SUMMARY

Some complexes between rare-earth elements and isopentanoic acid Ln(Isp)₃, 2-methylbutyric acid Ln(2-Meb)₃ and pivaloic acid Ln(Piv)₃ (Ln: Sm, Gd, Ho, Yb; Isp: isopentanoat; 2-Meb: 2-methylbutyrat; Piv: pivaloat) were synthesized and their sublimation ability have been studied. The obtained results show that pivaloates evaporate comparatively well, whereas the sublimation of isopentanoates and 2-methylbutyrates are low.

I - MỞ ĐẦU

Phức chất các nguyên tố đất hiếm đóng vai trò quan trọng trong nghiên cứu và trong thực tiễn [1 - 3]. Đặc biệt, khả năng thăng hoa của các phức chất đã mở rộng phạm vi ứng dụng của chúng như: tách, làm sạch các nguyên tố đất hiếm, tạo các màng mỏng ôxit, chế tạo vật liệu mới [4 - 6]. Các β -đixetonat có khả năng thăng hoa đã được nghiên cứu nhiều, trong khi đó các cacboxylat đất hiếm còn ít được nghiên cứu. Khả năng thăng hoa của các phức chất đất hiếm phụ thuộc nhiều vào phối tử. Phức chất với các phối tử công kênh thường có khả năng thăng hoa tốt do hiệu ứng không gian ngăn cản quá trình polime hóa các phức chất. Với mục đích làm sáng tỏ mối liên hệ giữa cấu tạo phối tử và khả năng thăng hoa của các phức chất, chúng tôi đã nghiên cứu tính chất và khả năng thăng hoa của một số phức chất giữa các nguyên tố đất hiếm với các đồng phân của axit pentanoic: isopentanoic (HIsp), 2-methylbutyric (H(2-Meb)) và pivaloic (HPiv).

II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp các cacboxylat đất hiếm

Các isopentanoat đất hiếm và 2-methylbutyrat đất hiếm được tổng hợp theo [7]. Các pivaloat đất hiếm được tổng hợp theo [8]. Hiệu suất tổng hợp đạt 70 - 80%. Sản phẩm có màu đặc trưng của ion đất hiếm.

2. Các phương pháp nghiên cứu

Hàm lượng đất hiếm được xác định bằng phương pháp chuẩn độ complexon với chất chỉ thị arsenazo III [9].

Phổ hấp thụ hồng ngoại được ghi trên máy Impact 410 - Nicolet (Mỹ). Mẫu được chế tạo bằng cách ép viên với KBr.

Giải độ phân tích nhiệt được ghi trên máy Labsys TG/DSC- Setaram (Pháp), trong môi trường khí nitơ. Nhiệt độ được nâng từ nhiệt độ phòng đến 800°C với tốc độ đốt nóng 10°C/phút.

Phổ khối lượng được ghi trên máy LC-MSD-Trap-SL. Nguồn ion: ESI-mod. Nhiệt độ khí làm khô 325°C. Áp suất khí phun: 30 psi.

3. Thăng hoa phức chất trong chân không

Sự thăng hoa của các phức chất được thực hiện trong điều kiện áp suất thấp (khoảng 100 mmHg), mẫu được gia nhiệt từ từ đến khoảng 400°C. Sau khi quá trình thăng hoa kết thúc, xác định khối lượng chất đã thăng hoa, khối lượng chất còn lại và phân tích xác định hàm lượng kim loại trong mỗi phần bằng phương pháp chuẩn độ complexon [9].

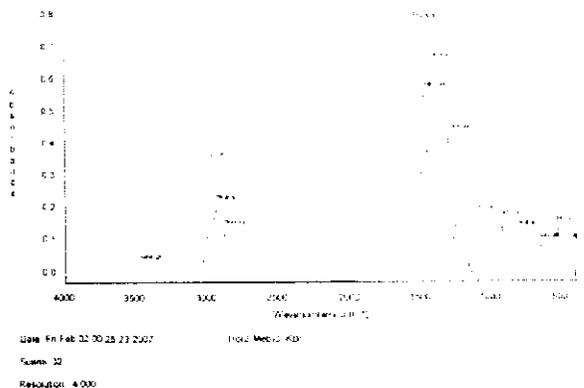
III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả phân tích hàm lượng các ion đất hiếm được đưa ra ở bảng 1. Kết quả thăng hoa của các phức chất được trình bày ở bảng 2. Hình 1 là phổ hấp thụ hồng ngoại của $\text{Ho}(2\text{-Meb})_3$, hình 2 là giản đồ phân tích nhiệt của $\text{Ho}(\text{Isp})_3$, hình 3 là phổ khối lượng của các phức chất Yb (III).

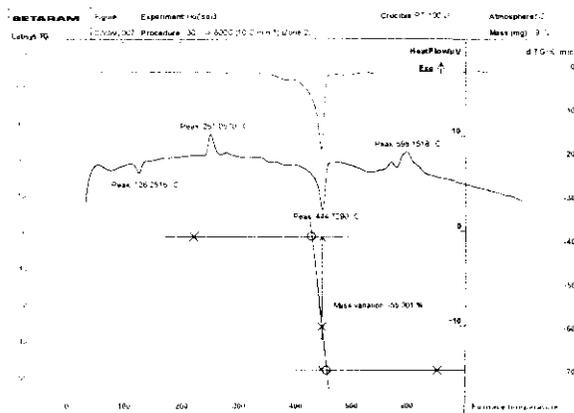
Bảng 1: Kết quả phân tích hàm lượng kim loại trong các phức chất

STT	Công thức giả định của các phức chất	Hàm lượng ion kim loại trong các phức chất	
		Lý thuyết	Thực nghiệm
1	$\text{Sm}(\text{Isp})_3$	33,14	33,27
2	$\text{Gd}(\text{Isp})_3$	34,10	34,19
3	$\text{Ho}(\text{Isp})_3$	35,22	35,38
4	$\text{Yb}(\text{Isp})_3$	36,31	36,12
5	$\text{Sm}(2\text{-Meb})_3$	33,14	33,85
6	$\text{Gd}(2\text{-Meb})_3$	34,10	34,22
7	$\text{Ho}(2\text{-Meb})_3$	35,22	35,59
8	$\text{Yb}(2\text{-Meb})_3$	36,31	36,11
9	$\text{Sm}(\text{Piv})_3$	33,14	33,04
10	$\text{Gd}(\text{Piv})_3$	34,10	34,21
11	$\text{Ho}(\text{Piv})_3$	35,22	35,12
12	$\text{Yb}(\text{Piv})_3$	36,31	36,28

Các kết quả ở bảng 1 cho thấy hàm lượng đất hiếm trong các phức chất xác định bằng thực nghiệm tương đối phù hợp với tính theo lý thuyết.



Hình 1: Phổ hấp thụ hồng ngoại của $\text{Ho}(2\text{-Meb})_3$



Hình 2: Giản đồ phân tích nhiệt của $\text{Ho}(\text{Isp})_3$

Bảng 2: Kết quả khảo sát khả năng thăng hoa của các phức chất

Stt	Phức chất	Nhiệt độ thăng hoa	Phân thăng hoa			Phân cận		
			% theo khối lượng (*)	Hàm lượng kim loại	% theo kim loại (**)	% theo khối lượng (*)	Hàm lượng kim loại	% theo kim loại (**)
1	Sm(Isp) ₃	340-360	18,44	11,48	6,39	81,29	37,99	93,21
2	Gd(Isp) ₃	350-360	22,45	11,51	7,58	77,2	40,54	91,78
3	Ho(Isp) ₃	350-360	19,37	10,41	5,73	80,25	41,14	93,74
4	Yb(Isp) ₃	340-350	20,54	14,86	8,36	79,53	41,75	91,42
5	Sm(2-Meb) ₃	350-360	17,98	15,44	8,36	82,02	37,11	91,58
6	Gd(2-Meb) ₃	350-360	20,36	12,20	7,29	79,64	39,71	92,75
7	Ho(2-Meb) ₃	350-360	21,85	10,42	6,47	78,15	42,11	93,46
8	Yb(2-Meb) ₃	340-350	22,12	11,86	7,23	77,88	43,22	92,72
9	Sm(Piv) ₃	355-360	80,02	27,54	66,64	19,95	55,41	33,36
10	Gd(Piv) ₃	355-360	72,11	23,39	49,39	27,89	56,41	50,59
11	Ho(Piv) ₃	370-380	62,72	20,45	36,41	37,28	60,03	63,55
12	Yb(Piv) ₃	370-380	78,04	24,19	51,97	21,94	79,55	48,07

$$(*) \% \text{ theo khối lượng} = \frac{m}{m^0} \cdot 100\%; \quad (**)\ \% \text{ theo kim loại} = \frac{m_M}{m_M^0} = \frac{m \cdot C_M}{m^0 \cdot C_M^0} \cdot 100\%$$

Trong đó: m là khối lượng của phân thăng hoa hoặc phân cận (g)

m^0 là khối lượng mẫu ban đầu lấy để thăng hoa (g)

m_M là khối lượng kim loại có trong phân thăng hoa hoặc phân cận (g)

m_M^0 là khối lượng kim loại có trong mẫu ban đầu lấy để thăng hoa (g)

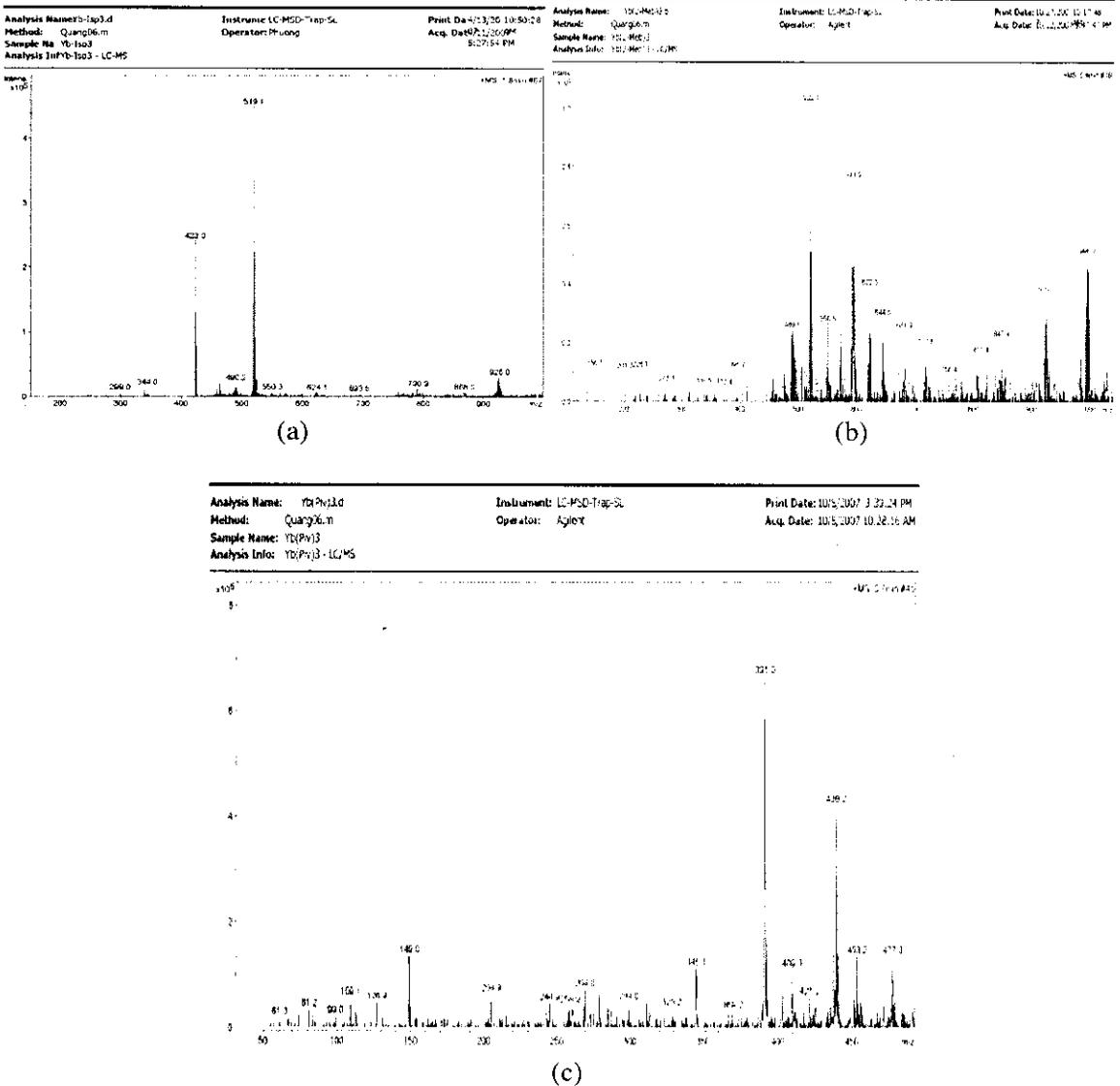
C_M là hàm lượng kim loại có trong phân thăng hoa hoặc phân cận (%)

C_M^0 là hàm lượng kim loại có trong mẫu ban đầu lấy để thăng hoa (%).

Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất không xuất hiện dải ở vùng 3000 - 3500 cm^{-1} , chứng tỏ không có nước trong thành phần của các phức chất. Dải ở vùng 1710 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm -COOH trong các axit bị dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn trong các phức chất (1526 - 1544 cm^{-1}), chứng tỏ trong các phức chất, liên kết kim loại-phối tử đã được hình thành qua nguyên tử oxi của nhóm -COO⁻ làm cho liên kết C=O trong phối tử bị yếu đi.

Nghiên cứu các giản đồ nhiệt của các phức chất thấy rằng vùng dưới 235°C không xuất hiện hiệu ứng nhiệt và hiệu ứng mất khối lượng, chứng tỏ trong thành phần của các phức chất không có nước. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với dữ kiện của phổ hấp thụ hồng ngoại. Các hiệu ứng thu nhiệt và tỏa nhiệt còn lại ứng với quá trình phân hủy của các phức chất tạo ra sản phẩm cuối cùng là các oxit Ln₂O₃, riêng quá trình phân hủy nhiệt của các 2-metylbutyrat rất phức tạp, sản phẩm cuối cùng của quá trình

phân hủy nhiệt không ửng với các oxit Ln₂O₃.



Hình 3: Phổ khối lượng của: a) Yb(2-Meb)₃; b) Yb(2-Meb)₃; c) Yb(Piv)₃

Từ các kết quả thu được ở bảng 1 thấy rằng khả năng thăng hoa của các phức chất isopentanoat đất hiếm và 2-metylbutyrat đất hiếm đều thấp. Phổ khối lượng của Yb(2-Meb)₃ và Yb(Piv)₃ (hình 3a và 3c) cho thấy pic ứng với m/z lớn nhất có giá trị là 925 và 997 tương ứng, trong khi đó khối lượng phân tử của Yb(2-Meb)₃ và Yb(Piv)₃ đều là 476,4. Điều đó chứng tỏ ở trạng thái hơi isobutyrat và 2-metylbutyrat của ytecbi tồn tại ở dạng polyme,

do đó hạn chế khả năng thăng hoa của các phức chất. Trong khi đó, các phức pivaloat đất hiếm thăng hoa tốt hơn hẳn hai loại phức chất trên. Phổ khối lượng của Yb(Piv)₃ (hình 3c) cho thấy pic ứng với m/z lớn nhất có giá trị đúng bằng khối lượng phân tử của Yb(Piv)₃. Điều đó cho thấy, khác với các isopentanoat và 2-metylbutyrat, ở trạng thái hơi pivaloat của ytecbi tồn tại ở dạng monome. Vì vậy các pivaloat có khả năng thăng hoa tốt. Nguyên

nhân của sự khác nhau này là do axit pivaloic chứa nhóm *tert*-butyl công kênh đã tạo ra hiệu ứng không gian ngăn cản hữu hiệu quá trình polime hóa của các phức pivaloat đất hiếm, vì vậy sự thăng hoa của các pivaloat là tương đối tốt. Như vậy cấu tạo của các phối tử ảnh hưởng đến khả năng thăng hoa của phức chất: phối tử càng công kênh thì phức chất thăng hoa càng tốt.

IV - KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được các isopentanoat, 2-metylbutyrat và pivaloat đất hiếm LnL₃ (Ln: Sm, Gd, Ho, Yb; L: isopentanoat, 2-metylbutyrat, pivaloat).

2. Đã nghiên cứu các sản phẩm thu được bằng phương pháp phổ hồng ngoại, phương pháp phân tích nhiệt và phương pháp phân tích nguyên tố. Kết quả cho thấy các phức chất tổng hợp được đều ở dạng khan và có công thức Ln(Isp)₃, Ln(2-Meb)₃ và Ln(Piv)₃ (Ln: Sm, Gd, Ho, Yb; Isp: isopentanoat; 2-Meb: 2-metylbutyrat; Piv: pivaloat).

3. Đã khảo sát khả năng thăng hoa của các phức chất, kết quả thu được cho thấy: các pivaloat thăng hoa tương đối tốt, trong khi đó các isopentanoat và 2-metylbutyrat thăng hoa kém.

4. Đã nghiên cứu phổ khối lượng của các phức chất của ytecbi. Kết quả cho thấy ở trạng thái hơi isopentanoat và 2-metylbutyrat tồn tại ở dạng polyme, còn pivaloat tồn tại ở dạng

monome.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. A. Peters, J. Huskens, D. J. Raber. *Porg. Nucl. Magn. Reson. Spectrum*, 28, 283 (1996).
2. S. Aime, M. Botta, M. Fasano, E. Terreno. *Chem. Soc. Rev.*, 27, 19 (1998).
3. C. H. Evans, in: E. Frieden (Ed). *Biochemistry of Lanthanides*, Plenum Press, New York (1990).
4. AH. CCCP Stroenhie, svoistva i primenhenhie β-diketonatov, M. Nauka (1978).
5. AH. CCCP Problemy khimii i primenhenhie β-diketonatov, M. Nauka (1982).
6. A. P. Pisarevskii, N. D. Mitrofannova, S. N. Frolovskaya, L. I. Matinenko. *J. Coordination Chemistry*, Vol. 21(11), 868 - 871 (1995).
7. Triệu Thị Nguyệt, Trịnh Ngọc Châu. *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, T. 19(1), 50 - 54 (2003).
8. Tu A. Zoan, Nataliya P. Kuzmina, Svetlana N. Frolovskaya, Anatoli N. Rykov, Nina D. Mitrofanova, Sergey I. Troyanov, Alexander P. Pisarevsky, Larissa I. Martynenko, Yury M. Korenev. *Journal of Alloys and Compounds*, 225, 396 - 399 (1995).
9. Charlot G. *Metodur analisichitreskoi khimii*. Vol. II, 953 - 954, Izd-vo Khimia (1969).