

## NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC CỦA MỘT SỐ ION KIM LOẠI VỚI AXETYLAXETON BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH NHIỆT

Lê Văn Huỳnh\*, Trần Thị Tuyết Mai

*Trường Đại học Kinh tế – Kỹ thuật Công nghiệp*

Đến Tòa soạn 24-10-2014; Chấp nhận đăng 26-8-2015

### Abstract

The complex is made up of metal ions with acetylacetone are increasingly widely used in many fields such as extraction capability, thin film fabrication, electronic luminescence materials, catalyst ... In normal conditions acetylacetone molecules always exist two enol and ketone, depending on the pH of the reaction environment ketone or enol form dominates. Because the mobility of the hydrogen atoms in the enol group and the possibility for electrons in the oxygen atom of the ketone group, should have the ability to create complex acetylacetone very good with some metal ion coordination links. This paper is the result tucua study the structure of the complex, which is made by metal ions Al(III), Co(II), Ni(II) and Cu(II) with acetyl acetone by thermal analysis methods. The research results are scientific basis for the application of complex in the production the process of technology.

**Keywords.** Acetylacetone, film fabrication, electronic luminescence materials, thermal analysis method.

### 1. MỞ ĐẦU

Phân tử Axetylaxeton (Acac) có hai nhóm xeton (C=O) ở vị trí  $\beta$  đối với nhau, nên nguyên tử H ở vị trí  $\alpha$  rất linh động, ở điều kiện thường, chúng tồn tại ở 2 dạng là xeton và enol, tùy thuộc vào pH của môi trường mà dạng xeton hay enol chiếm ưu thế. Trong dung môi phân cực, dạng xeton chiếm ưu thế, còn trong dung môi không phân cực dạng enol chiếm ưu thế. Do tính linh động của nguyên tử H ở nhóm enol và khả năng cho electron của nguyên tử O ở nhóm xeton nên axetylaxeton có khả năng tạo phức chất với nhiều ion kim loại khác nhau, tạo nên các phức chất chelat (6 cạnh) [1, 5].

Những ion Al(III) và Co(II) có khả năng tạo phức với nhiều phối tử vô cơ cũng như hữu cơ, một số hợp chất của Co(II) có dạng muối kép, chúng phân hủy khi pha bằng nước, nên màu của dung dịch biến đổi từ màu xanh sang màu đỏ - hồng.

Ion Ni(II) bền trong nước, cho dung dịch màu lục sáng do tạo nên phức  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Đa số phức chất của Ni(II) có cấu hình bát diện.

Ion Cu(II) tạo thành một số lớn phức chất với số phối trí thay đổi từ 3 đến 8, phổ biến nhất là số phối trí 4 có cấu trúc tứ diện hay vuông phẳng và số phối trí 6 có cấu trúc bát diện lệch. Ion Cu(II) trong nước tồn tại ở dạng ion phức  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  màu xanh lam.

Khả năng thăng hoa, cùng với những sản phẩm đa dạng trong quá trình phân hủy nhiệt của các axetylaxetonat kim loại, là cơ sở cho những ứng

dụng của các phức chất này vào lĩnh vực chế tạo các màng mỏng công nghệ cao và tạo ra các loại vật liệu nano như: Màng mỏng trong suốt dẫn điện Cu-Al-O được tạo ra bằng cách ngưng tụ hơi các axetylaxetonat kim loại  $\text{Cu}(\text{Acac})_2$  và  $\text{Al}(\text{Acac})_3$  với tỉ lệ 1:1 trong khí quyển argon ở 150 °C. Các màng này được sử dụng để tạo các mối nối p-n trong kỹ thuật điện tử. Màng mỏng CuO trên Ta, TaN, Ru và  $\text{SiO}_2$  được chế tạo từ axetylaxetonat đồng(II), dùng để chế tạo dây dẫn dạng màng có kích thước nano trong các thiết bị điện tử. Một số phức chất có hoạt tính chống cháy nổ, một số phức chất khác lại có tính kháng khuẩn, kháng nấm tốt [3].

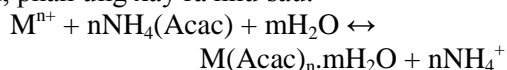
Bài báo này là kết quả nghiên cứu sự tạo phức chất của một số ion kim loại với axetylaxeton bằng phương pháp phân tích nhiệt. Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học cho việc ứng dụng các phức chất vào trong các quá trình công nghệ sản xuất.

### 2. THỰC NGHIỆM

Các hóa chất được sử dụng để nghiên cứu:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  và Axetylaxeton (Acac)  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$  đều có độ sạch PA, do hãng Merck của CHLB Đức sản xuất.

Tổng hợp các axetylaxetonat kim loại bằng phương pháp Xtaix như sau: Dung dịch amoni axetylaxetonat  $\text{NH}_4(\text{Acac})$  với lượng dư 50 % được thêm vào dung dịch muối của kim loại tương ứng và

khuấy đều, phản ứng xảy ra như sau:



Việc lấy dư 50 %  $NH_4(Acac)$  là để cân bằng chuyển dịch hoàn toàn về phía tạo thành sản phẩm. pH của dung dịch có ảnh hưởng rất lớn quyết định tới hiệu suất phản ứng.

Khi pH của dung dịch thấp thì cân bằng chuyển dịch về phía làm giảm nồng độ của ion  $Acac^-$ . Khi pH của dung dịch cao, thì ngoài phản ứng tạo phức, còn có phản ứng phụ tạo kết tủa:  $M^{n+} + nOH^- \rightarrow M(OH)_n$

Phản ứng phụ này làm giảm hiệu suất tổng hợp phức chất, đồng thời sản phẩm thu được không tinh khiết. Vì vậy, phải giữ pH của dung dịch nhỏ hơn pH bắt đầu tạo hydroxit kim loại một ít [4, 5].

Phương pháp phân tích nhiệt được sử dụng để nghiên cứu tính bền nhiệt của các phức chất. Giảm độ phân tích nhiệt được ghi trên máy Shimadzu TGA-50H của Nhật Bản trong khí quyển Argon với tốc độ gia nhiệt  $10^\circ C/phút$ , nhiệt độ được nâng từ nhiệt độ phòng đến  $600^\circ C$ .

Nghiên cứu khả năng thăng hoa của các phức chất như sau: Lượng mẫu cần thăng hoa, cho vào thuyền thủy tinh, rồi đặt vào ống thạch anh. Lắp ống thạch anh vào hệ thống thăng hoa. Tiến hành đốt nóng mẫu ở áp suất ổn định  $\approx 160$  mmHg. Tăng nhiệt độ từ từ và theo dõi nhiệt độ trong hệ thống. Chất sau khi thăng hoa sẽ ngưng tụ lại trên ống thạch anh, nhờ hệ thống làm lạnh. Dừng đốt nóng khi chất đã thăng hoa hết hoặc không thăng hoa nữa. Để hệ thống trở về nhiệt độ phòng, lấy mẫu ra, xác định khối lượng chất đã thăng hoa và cặn, đồng thời xác định hàm lượng kim loại trong mỗi phần.

Khả năng thăng hoa của các phức được đánh giá thông qua các đại lượng:

% m là phần trăm khối lượng của mỗi phần, so với khối lượng của phức ban đầu đem thăng hoa.

% M là phần trăm kim loại đã thăng hoa, bằng khối lượng kim loại có trong mỗi phần, chia cho lượng kim loại có trong phức ban đầu.

$C_M$  (%) là hàm lượng kim loại có trong mỗi phần, bằng khối lượng kim loại có trong mỗi phần, chia cho khối lượng của mỗi phần.

Cân 2,8093 gam  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  có  $M = 280,9300$ , hòa tan trong 10 ml dung dịch  $H_2SO_4$  10 %, thêm 40 ml nước cất, rồi chuyển vào bình định mức 50 ml, lắc đều thu được dung dịch Co(II) có nồng độ 0,2 M.

Cân 2,8087 gam  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  có  $M = 280,8700$ , rồi hòa tan vào 10 ml dung dịch  $H_2SO_4$  10 %, thêm 40 ml nước cất hai lần và lắc đều thu được dung dịch Cu(II) có nồng độ 0,2 M.

Cân 2,4960 gam  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  có  $M = 249,6066$ , rồi hòa tan trong 10 ml dung dịch  $H_2SO_4$  10 %, thêm 40 ml nước cất hai lần và lắc đều sẽ thu được dung dịch Cu(II) có nồng độ 0,2 M.

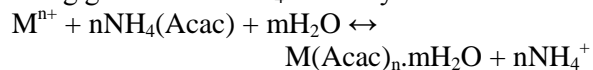
Cho 6,6600 gam  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  hòa tan vào 50 ml nước cất. Thêm từ từ  $NH_4Acac$  đã lấy dư 50 %, khuấy đều trong khoảng 60 phút được kết tủa vàng nhạt, tách, lọc, rửa, làm khô [2].

Xác định hàm lượng kim loại trong phức bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử AA-6800 Shimadzu của Nhật Bản, tại bước sóng 240,7nm đối với Co(II) và 309,3nm đối với Al(III), còn đối với Ni(II) và Cu(II) được xác định theo phương pháp chuẩn độ Complexon với chất chỉ thị murexit ( $NH_4Ind$ ) ở pH = 8.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

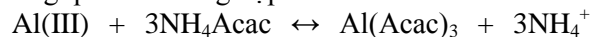
#### 3.1. Tổng hợp các phức chất

Khi tổng hợp các axetylaxetonat kim loại theo phương pháp Xtaix, pH ảnh hưởng rất lớn đến quá trình tạo phức. Tiến hành tổng hợp axetylaxetonat kim loại, ở pH nhỏ hơn pH bắt đầu kết tủa hydroxit kim loại một ít. Cho dung dịch  $NH_4Acac$  với lượng dư 50% vào 25ml dung dịch muối  $M^{2+}$  của kim loại tương ứng, khuấy đều, điều chỉnh pH thích hợp. Phản ứng giữa  $M^{2+}$  và  $NH_4Acac$  xảy ra như sau:



Với  $m = 0$  khi M là Cu;  $m = 2$  khi M là Co và Ni.

Trong các dung dịch xuất hiện kết tủa có màu đặc trưng: Màu xanh lục nhạt của axetylaxetonat Cu(II), màu lam nhạt của axetylaxetonat Ni(II), màu hồng nhạt của axetylaxetonat Co(II). Phản ứng xảy ra trong quá trình tổng hợp:



Bảng 1: Hàm lượng kim loại trong một số phức axetylaxetonat kim loại

Nguyên tố	Công thức giả định của phức chất	Hàm lượng ion kim loại trong phức chất	
		Lý thuyết (%)	Thực nghiệm (%)
Al	$Al(Acac)_3$	8,33	8,09
Co	$Co(Acac)_2 \cdot 2H_2O$	20,14	20,80
Ni	$Ni(Acac)_2 \cdot 2H_2O$	20,14	20,07
Cu	$Cu(Acac)_2$	24,28	23,99

### 3.2. Xác định hàm lượng kim loại trong các phức

Hàm lượng kim loại trong các phức được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử trên máy AA-6800 Shimadzu của Nhật Bản, tại bước sóng 240,7 nm đối với Co(II) và 309,3 nm đối với Al(III).

Đối với Ni(II) và Cu(II) được xác định theo phương pháp chuẩn độ Complexon với chất chỉ thị murexit ( $\text{NH}_4\text{Ind}$ ) ở pH = 8.

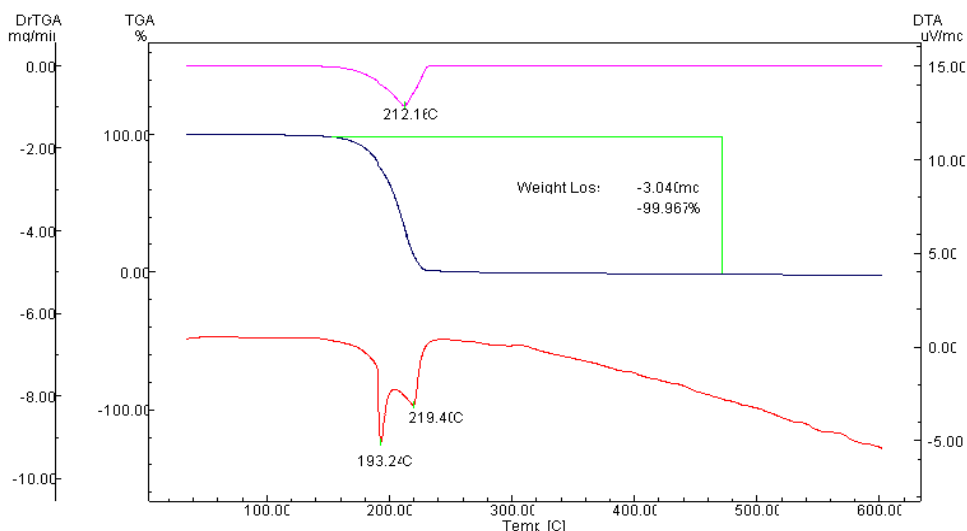
Kết quả nghiên cứu được thể hiện trên bảng 1 cho thấy: Phân tích hàm lượng kim loại trong các phức chất, khá phù hợp với các công thức giả định.

### 3.3. Nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt

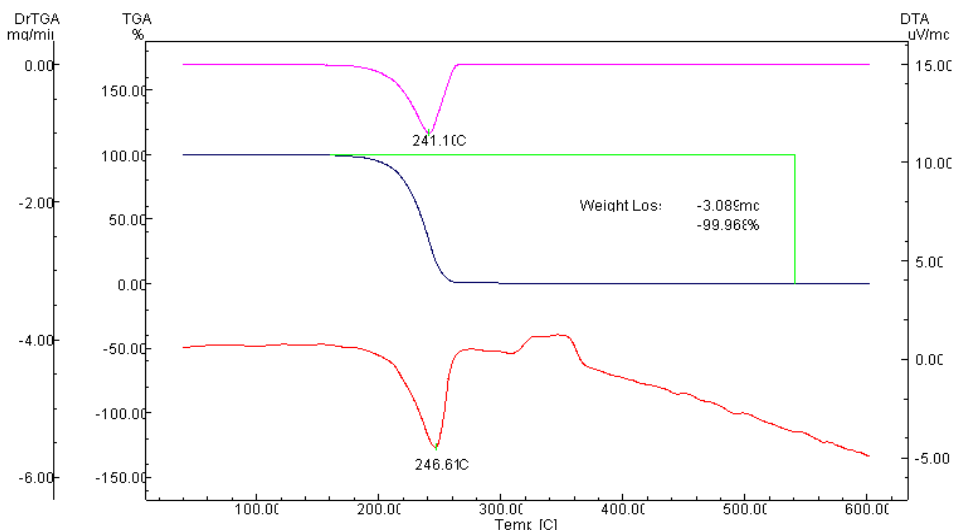
Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy Shimadzu TGA-50H của Nhật Bản. Kết quả nghiên cứu phân tích nhiệt được thể hiện trên bảng 2 và các hình từ 1 đến 4.

Bảng 2: Kết quả phân tích nhiệt của các phức chất

STT	Phức chất	Nhiệt độ (°C)	Hiệu ứng nhiệt	Sản phẩm còn lại	% giảm khối lượng	
					Lý thuyết	Thực nghiệm
1	$\text{Al}(\text{Acac})_3$	212	Thu	–	–	99,97
2	$\text{Co}(\text{Acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	112-500	Thu – Tỏa	CoO	74,51	81,741
3	$\text{Ni}(\text{Acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	155,34	Thu	$\text{Ni}(\text{Acac})_2$	12,29	12,32
		200-700	Tỏa – Thu	NiO	62,22	67,11
4	$\text{Cu}(\text{Acac})_2$	241	Thu	–	–	99,97



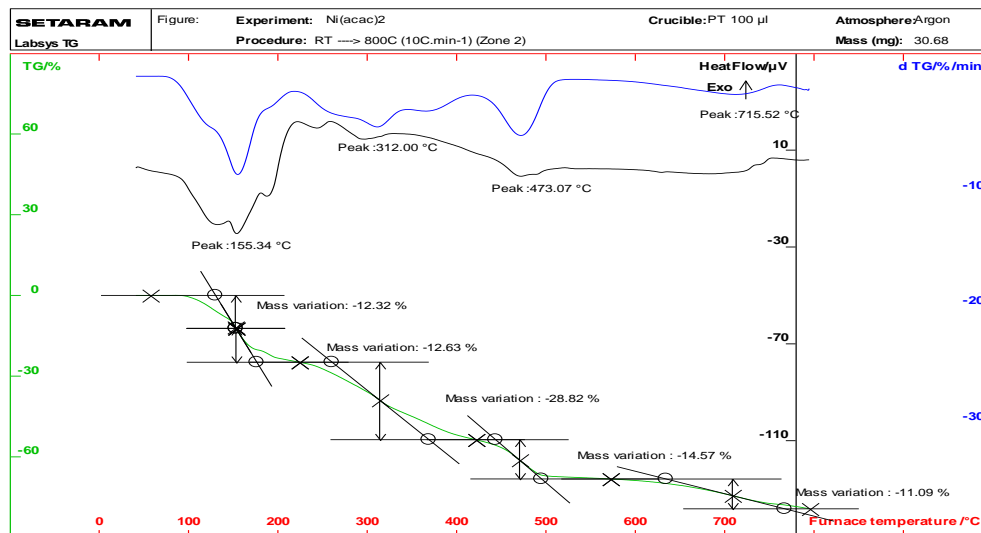
Hình 1: Giản đồ phân tích nhiệt của axetylaxetonat Al(III)



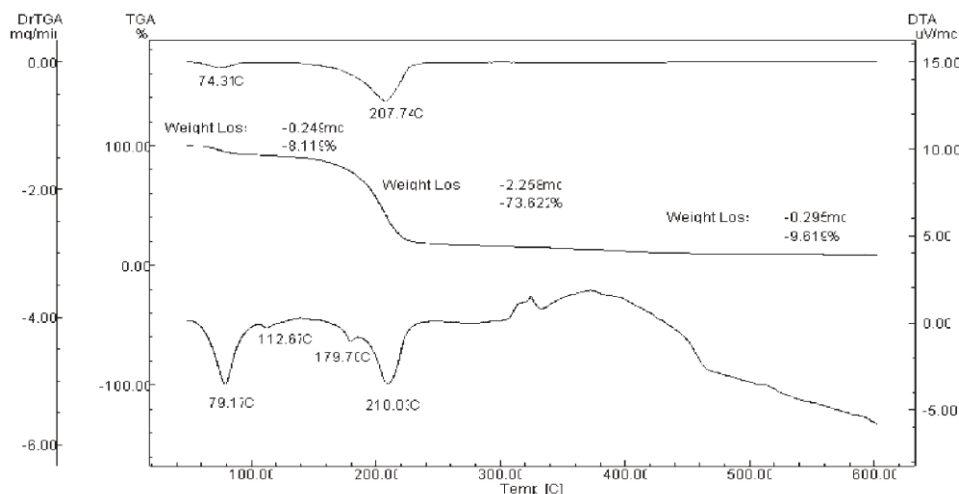
Hình 2: Giản đồ phân tích nhiệt của axetylaxetonat Cu(II)

Trên giản đồ phân tích nhiệt của axetylaxetonat Cu(II) và axetylaxetonat Al(III) được thể hiện trên hình 1 và 2 cho thấy, ở nhiệt độ dưới 200 °C, không có hiệu ứng mất khối lượng, cũng như hiệu ứng nhiệt. Điều này chứng tỏ các phức chất này bền tới nhiệt độ này và trong thành phần của chúng không có nước.

Tại nhiệt độ 212 °C đối với phức Al(Acac)<sub>3</sub> và ở nhiệt độ 241 °C đối với Cu(Acac)<sub>2</sub> có một hiệu ứng thu nhiệt rất mạnh, kèm theo sự mất khối lượng gần như hoàn toàn. Chứng tỏ ở trong khoảng nhiệt độ này, các phức chất đã thăng hoa hoàn toàn.



Hình 3: Giản đồ phân tích nhiệt của axetylaxetonat Ni(II)



Hình 4: Giản đồ phân tích nhiệt của axetylaxetonat Co(II)

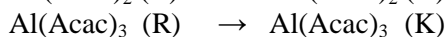
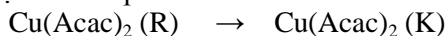
Giản đồ phân tích nhiệt của axetylaxetonat Ni(II) và Co(II) được thể hiện trên hình 3 và 4 cho thấy, quá trình phân hủy nhiệt của chúng diễn ra tương đối phức tạp.

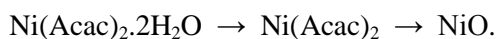
Tại khoảng nhiệt độ 110÷155 °C có một hiệu ứng thu nhiệt, kèm theo sự mất khối lượng, tại đây đã xảy ra quá trình tách hai phân tử nước.

Trong khoảng nhiệt độ 200÷500 °C có các hiệu ứng thu nhiệt và tỏa nhiệt xen kẽ nhau và kèm theo các quá trình mất khối lượng. Với % mất khối lượng tương ứng trong khoảng nhiệt độ này, xảy ra đồng

thời các quá trình phân hủy nhiệt và quá trình cháy, sản phẩm cuối cùng là các oxit kim loại NiO và CoO tương ứng. Từ các kết quả nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt cho thấy: Phần trăm mất khối lượng thực nghiệm của các chất nghiên cứu, tương đối phù hợp với kết quả tính toán lý thuyết.

Từ kết quả thu được, giả thiết quá trình phân hủy nhiệt của các phức diễn ra như sau:





### 3.4. Khảo sát khả năng thăng hoa của các phức

Các phức chất trên đều được tiến hành khảo sát khả năng thăng hoa. Kết quả nghiên cứu được thể hiện trên bảng 3 cho thấy:

- Đối với phức  $\text{Al}(\text{Acac})_3$ , thì cả phần thăng hoa và phần cặn của phức này đều có màu vàng nhạt của phức chất ban đầu.

- Đối với phức  $\text{Co}(\text{Acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , thì phần thăng hoa ở dạng keo trong màu hồng nhạt, còn phần cặn có màu nâu là  $\text{CoO}$ .

- Đối với phức  $\text{Ni}(\text{Acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , thì phần thăng hoa ở dạng bột mịn màu xanh lam, còn phần cặn có màu nâu đất  $\text{NiO}$ .

- Đối với phức  $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ , thì phần thăng hoa ở dạng tinh thể hình kim màu xanh thẫm, còn phần cặn có màu xanh của phức chất ban đầu.

Bảng 3: Kết quả khảo sát khả năng thăng hoa của phức chất

STT	Phức chất	Nhiệt độ (°C)	Phần thăng hoa		Phần cặn		% M
			% m	$C_M$ (%)	% m	$C_M$ (%)	
1	$\text{Al}(\text{Acac})_3$	120±5	95,18	9,30	4,82	–	93,6
2	$\text{Co}(\text{Acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	125±5	90,00	19,30	10	29,76	92,5
3	$\text{Ni}(\text{Acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	190±5	69,89	14,42	30,11	33,20	71,7
4	$\text{Cu}(\text{Acac})_2$	155±5	96,36	20,30	3,64	–	93,7

Như vậy, các phức chất đều thăng hoa tốt. Phức chất của  $\text{Al}(\text{III})$  và  $\text{Cu}(\text{II})$  thăng hoa gần như hoàn toàn và không bị phân hủy, kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt.

Đối với các phức chất của  $\text{Co}(\text{II})$  và  $\text{Ni}(\text{II})$ , thì hàm lượng kim loại trong phần cặn lớn hơn trong phần thăng hoa và lớn hơn trong phức chất ban đầu (xem bảng 1). Điều này chứng tỏ, các phức chất này đã bị phân hủy trong quá trình thăng hoa.

### 4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu tổng hợp được các phức chất có công thức phân tử như sau:  $\text{Co}(\text{Acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Al}(\text{Acac})_3$ ;  $\text{Ni}(\text{Acac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ .

Bằng phương pháp phân tích nhiệt cho thấy, nước có trong thành phần của các phức axetylaxetonat  $\text{Co}(\text{II})$  và  $\text{Ni}(\text{II})$  ở dạng hidrat.

Khả năng thăng hoa của các phức chất axetylaxetonat  $\text{Al}(\text{III})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$  và  $\text{Cu}(\text{II})$  rất tốt, còn phức axetylaxetonat  $\text{Ni}(\text{II})$  thăng hoa kém hơn.

Trong quá trình phân hủy nhiệt các phức axetylaxetonat  $\text{Ni}(\text{II})$  và  $\text{Co}(\text{II})$  bị cháy đến sản

phẩm cuối cùng là  $\text{NiO}$  và  $\text{CoO}$ .

Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học cho việc ứng dụng các phức chất vào trong các quá trình công nghệ sản xuất.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Fujino, Y. Hoshino, S. Iragashi. *Prepare structure and properties of oxalate-bridged binuclear iron(III) complex*, *Inorganic Chimica Acta*, **357**, 11-18 (2004).
2. Manisha Shirodker, Vrinda Borker, C. Nather, W. Bensch, K. S. Rane. *Synthesis and structure of tris (acetylacetonato) aluminum (III)*, *Indian Journal of Chemistry*, **49**, 1607-1611 (2010).
3. Waechtler T., Oswald S., Roth N., Jakob A., Lang H., Ecke R., Schulz S. E., Gessner T. *Copper Oxide Films Grown by Atomic Layer Deposition from Bis (tri-n-butylphosphane) Copper(II) Acetylacetonate*, *Journal of the Electrochemical Society*, **156**, 453-459 (2009).
4. Yamamoto, Yasushi, Kakeya, Noboru. *Process for production of biphenyltetracarboxylic acid tetraesters*, U.S.Pat. 6914154 (2005).
5. Lê Văn Huỳnh. Luận án Tiến sĩ Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội (2012).

Liên hệ: **Lê Văn Huỳnh**

Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp

Số 353, Trần Hưng Đạo, Thành phố Nam Định hoặc

Số 456, Minh Khai, Quận Hai Bà Trưng, Hà Nội

E-mail: lehuynh1058@gmail.com; Điện thoại: 0912208709.