

## NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA PHỐI TỬ ĐẾN KHẢ NĂNG THĂNG HOA CỦA CÁC CACBOXYLAT ĐẤT HIẾM

Triệu Thị Nguyệt<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Hiền Lan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN-ĐHQGHN

<sup>2</sup>Khoa Hóa học, Trường ĐHSP-ĐHTN

Đến Tòa soạn 10-9-2009

### Abstract

26 carboxylate complexes (acetate (Acet), isobutyrate (Isb), isopentanoate (Isp), 2-methylbutyrate (2-Meb), pivalate (Piv)) of rare earths (Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Yb) and 20 mixed complexes of these carboxylates with *o*-phenantroline Ln(Cab)<sub>3</sub>.Phen (Cab: Acet, Isb, Isp, 2-Meb, Piv; Phen: *o*-phenantroline) have been synthesized and their sublimation ability has been studied. The results of the study have indicated that pivalates can evaporate the best. The mixed complexes sublime better than their corresponding carboxylates. The more bulky the hydrocarbon root is, the more limited the polymerization ability of carboxylate is, therefore the complexes are higher sublimability.

### 1. MỞ ĐẦU

Cùng với sự phát triển mạnh mẽ của công nghệ trong lĩnh vực chế tạo vật liệu mới thì hướng nghiên cứu các cacboxylat đất hiếm có khả năng thăng hoa tốt ngày càng có giá trị. Các phức chất có khả năng thăng hoa là những chất đầu trong kỹ thuật lắng đọng hơi hóa học (CVD) nhằm chế tạo các màng mỏng có nhiều tính chất quý báu [1, 2]. Khả năng thăng hoa của các phức chất đất hiếm phụ thuộc nhiều vào phối tử. Các phức chất chứa các phối tử công kênh hoặc các phức chất hỗn hợp thường có khả năng thăng hoa tốt hơn các phức chất cùng loại tương ứng do chúng bị polyme hóa ít hơn. Để 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 các phức chất tạo bởi các axit cacboxylic có gốc hydrocarbon R từ đơn giản đến phức tạp, cụ thể là axit axetic (HAcet), axit isobutyric (HIsb), axit 2-methylbutyric (H2-Meb), axit isopentanoic (HIsp), axit pivalic (HPiv) với các kim loại có tính chất rất giống nhau là các nguyên tố lantanit (Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Yb) và các phức chất hỗn hợp của chúng với *o*-phenantroline (Phen).

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Tổng hợp các cacboxylat đất hiếm

Các axetat đất hiếm được tổng hợp theo [3]. Các isobutyrtat đất hiếm, isopentanoat đất hiếm và

2-methylbutyrat đất hiếm được tổng hợp theo [4]. Các pivalat đất hiếm được tổng hợp theo [5].

Các phức chất hỗn hợp được tổng hợp mô phỏng theo [4]: hòa tan một lượng chính xác cacboxylat đất hiếm và *O*-phenantroline (Phen) theo tỷ lệ mol 1:1 trong dung môi rượu-nước. Hỗn hợp được đun hồi lưu trong bình cầu chịu nhiệt đáy tròn trong khoảng 1,5 - 2 giờ cho đến khi dung dịch trong suốt, sau đó xuất hiện váng tinh thể trên bề mặt. Để nguội, tinh thể phức chất từ từ tách ra. Lọc kết tủa và làm khô các sản phẩm trong bình hút ẩm đến khối lượng không đổi. Hiệu suất đạt 80 - 85%.

Sản phẩm được kiểm tra bằng các phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại, phân tích nhiệt và phân tích nguyên tố, kết quả cho thấy thành phần các phức chất thu được phù hợp với các tài liệu [3 - 5].

#### 2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Quá trình thăng hoa của các phức chất được thực hiện trong điều kiện áp suất thấp (khoảng 10 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 [6].

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả thăng hoa của các phức chất được đưa ra ở bảng 1.

Bảng 1: Kết quả thăng hoa của các cacboxylat đất hiếm và phức chất hỗn hợp của chúng với Phen

TT	Phức chất	Nhiệt độ thăng hoa, °C	Phần thăng hoa		Phần cặn		% kim loại đã thăng hoa
			% theo khối lượng	Hàm lượng kim loại, %	% theo khối lượng	Hàm lượng kim loại, %	
1	Nd(Acet) <sub>3</sub> .HAcet	365-370	46,35±0,4	0	53,65±0,4	79,12±0,2	0
2	Sm(Acet) <sub>3</sub> .HAcet	365-370	45,51±0,3	0	54,49±0,3	82,47±0,3	0
3	Gd(Acet) <sub>3</sub> .HAcet	365-370	43,18±0,5	0	56,82±0,5	81,56±0,2	0
4	Ho(Acet) <sub>3</sub> .HAcet	365-370	41,29±0,4	0	58,71±0,4	83,45±0,2	0
5	Er(Acet) <sub>3</sub>	365-370	39,54±0,4	0	60,46±0,4	80,39±0,3	0
6	Yb(Acet) <sub>3</sub>	365-370	40,66±0,3	0	59,34±0,3	84,24±0,3	0
7	Sm(Acet) <sub>3</sub> .Phen	370-375	52,09±0,5	0	47,91±0,5	73,45±0,2	0
8	Gd(Acet) <sub>3</sub> .Phen	370-375	53,62±0,4	0	46,38±0,4	72,52±0,1	0
9	Ho(Acet) <sub>3</sub> .Phen	370-375	51,63±0,6	0	48,37±0,6	74,31±0,3	0
10	Yb(Acet) <sub>3</sub> .Phen	370-375	48,74±0,5	0	51,26±0,5	76,43±0,3	0
11	Sm(Isb) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	340-350	54,66±0,4	17,08±0,2	45,34±0,4	47,71±0,2	26,50±0,2
12	Gd(Isb) <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	340-350	50,13±0,3	13,32±0,1	49,87±0,3	49,48±0,2	18,47±0,3
13	Ho(Isb) <sub>3</sub>	350-360	47,82±0,5	10,75±0,3	52,18±0,5	55,78±0,2	13,32±0,3
14	Yb(Isb) <sub>3</sub>	350-360	43,16±0,4	9,51±0,2	56,84±0,4	56,12±0,3	10,34±0,2
15	Sm(Isb) <sub>3</sub> .Phen	345-355	73,44±0,5	12,63±0,1	26,56±0,5	44,74±0,3	36,47±0,3
16	Gd(Isb) <sub>3</sub> .Phen	345-355	71,19±0,4	10,36±0,2	28,81±0,4	48,35±0,2	28,06±0,2
17	Ho(Isb) <sub>3</sub> .Phen	355-360	68,25±0,4	7,59±0,2	31,75±0,4	51,39±0,3	19,03±0,4
18	Yb(Isb) <sub>3</sub> .Phen	355-360	64,79±0,6	8,46±0,1	35,21±0,6	54,66±0,2	19,45±0,3
19	Nd(Isp) <sub>3</sub>	340-350	23,59±0,5	12,42±0,3	76,41±0,5	39,47±0,3	9,15±0,2
20	Sm(Isp) <sub>3</sub>	340-350	18,44±0,4	11,48±0,2	81,56±0,4	37,99±0,3	6,39±0,2
21	Gd(Isp) <sub>3</sub>	340-350	22,45±0,7	11,51±0,2	77,55±0,7	40,54±0,2	7,58±0,3
22	Ho(Isp) <sub>3</sub>	350-360	19,37±0,6	10,41±0,1	80,63±0,6	41,14±0,1	5,73±0,2
23	Er(Isp) <sub>3</sub>	350-360	17,84±0,6	9,45±0,2	82,16±0,6	38,46±0,2	4,74±0,3
24	Yb(Isp) <sub>3</sub>	350-360	18,54±0,5	9,86±0,1	81,46±0,5	41,75±0,3	5,03±0,2
25	Sm(Isp) <sub>3</sub> .Phen	330-350	31,34±0,4	8,33±0,3	68,56±0,4	33,43±0,2	11,04±0,3
26	Gd(Isp) <sub>3</sub> .Phen	330-350	35,56±0,6	7,07±0,2	64,44±0,6	34,29±0,3	10,27±0,3
27	Ho(Isp) <sub>3</sub> .Phen	340-360	40,12±0,5	8,52±0,1	59,88±0,5	36,90±0,2	13,45±0,3
28	Yb(Isp) <sub>3</sub> .Phen	340-360	39,34±0,5	8,17±0,3	60,66±0,5	37,42±0,2	12,21±0,2
29	Sm(2-Meb) <sub>3</sub>	345-355	17,98±0,4	15,40±0,2	82,02±0,4	36,90±0,1	8,36±0,2
30	Gd(2-Meb) <sub>3</sub>	345-355	20,36±0,5	12,20±0,2	79,64±0,5	39,63±0,3	7,29±0,3
31	Ho(2-Meb) <sub>3</sub>	355-360	21,85±0,4	10,42±0,3	78,15±0,4	42,08±0,2	6,47±0,4
32	Yb(2-Meb) <sub>3</sub>	355-360	22,12±0,6	11,86±0,1	77,88±0,6	43,53±0,3	7,23±0,1
33	Sm(2-Meb) <sub>3</sub> .Phen	340-360	30,29±0,6	8,18±0,1	69,71±0,6	30,39±0,2	10,45±0,2
34	Gd(2-Meb) <sub>3</sub> .Phen	340-360	32,44±0,3	8,56±0,3	67,56±0,3	32,15±0,1	11,34±0,3
35	Ho(2-Meb) <sub>3</sub> .Phen	340-360	38,29±0,5	8,23±0,3	61,71±0,5	36,01±0,3	12,39±0,2
36	Yb(2-Meb) <sub>3</sub> .Phen	340-360	40,48±0,4	8,57±0,2	59,52±0,4	38,28±0,2	13,17±0,2
37	Nd(Piv) <sub>3</sub>	350-360	91,28±0,6	26,77±0,1	18,72±0,6	54,34±0,1	76,36±0,3
38	Sm(Piv) <sub>3</sub> .HPiv	350-360	80,02±0,6	27,54±0,2	19,98±0,6	55,41±0,4	66,64±0,1

TT	Phức chất	Nhiệt độ thăng hoa, °C	Phần thăng hoa		Phần cặn		% kim loại đã thăng hoa
			% theo khối lượng	Hàm lượng kim loại, %	% theo khối lượng	Hàm lượng kim loại, %	
39	Gd(Piv) <sub>3</sub> .HPiv	350-360	72,11±0,5	23,39±0,3	27,89±0,5	56,41±0,3	49,39±0,2
40	Ho(Piv) <sub>3</sub> .HPiv	360-380	62,72±0,3	20,45±0,2	37,28±0,3	60,03±0,2	36,31±0,2
41	Er(Piv) <sub>3</sub>	370-380	60,91±0,6	18,46±0,2	39,09±0,6	65,38±0,2	31,86±0,3
42	Yb(Piv) <sub>3</sub> .HPiv	370-380	78,04±0,5	24,19±0,2	21,96±0,5	74,55±0,3	51,97±0,3
43	Sm(Piv) <sub>3</sub> .Phen	340-370	88,73±0,7	17,64±0,1	11,27±0,7	58,34±0,2	66,32±0,2
44	Gd(Piv) <sub>3</sub> .Phen	340-370	80,47±0,6	15,23±0,2	13,53±0,6	59,42±0,2	50,02±0,2
45	Ho(Piv) <sub>3</sub> .Phen	350-380	75,71±0,5	14,49±0,3	24,29±0,5	61,41±0,1	43,08±0,2
46	Yb(Piv) <sub>3</sub> .Phen	350-380	82,58±0,3	16,45±0,1	17,42±0,3	58,34±0,3	51,82±0,3

$$(\% \text{ kim loại đã thăng hoa} = \frac{m \cdot C_M}{m^0 \cdot C_M^0} \cdot 100\%).$$

Trong đó:  $m$  là khối lượng của phần thăng hoa hoặc phần cặn (g);  $m^0$  là khối lượng mẫu ban đầu lấy để thăng hoa (g);  $C_M$  là hàm lượng kim loại có trong phần thăng hoa (%);  $C_M^0$  là hàm lượng kim loại có trong mẫu ban đầu lấy để thăng hoa (%).

Kết quả ở bảng 1 cho thấy, các axetat đất hiếm và phức chất hỗn hợp của chúng đều không có khả năng thăng hoa (% kim loại đã thăng hoa bằng 0). Kết quả này phù hợp với kết quả phổ MS của Sm(Acet)<sub>3</sub>.HAcet, rằng phức chất bị polyme hoá rất mạnh ở điều kiện ghi phổ [3]. Hàm lượng kim loại trong phần cặn của các phức chất bậc hai và phức chất hỗn hợp rất cao (từ ~ 79% đến ~ 84%), gần giống trong các oxit tương ứng Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (từ ~ 71% đến ~ 88%). Chúng tôi giả thiết rằng khi bị đốt nóng các axetat đã bị phân huỷ gần như hoàn toàn và tạo thành oxit đất hiếm. Giả thiết này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích nhiệt của các phức chất [3].

Khác với các axetat, các isobutyrat đất hiếm và phức chất hỗn hợp của chúng với Phen đều thăng hoa với % kim loại thăng hoa 10 - 28%. Khả năng thăng hoa khác biệt của các isobutyrat so với các axetat có thể được lí giải do cấu tạo vòng kền của gốc R trong axit isobutyric so với axit axetic. Cấu trúc này đã tạo nên hiệu ứng không gian ngăn cản quá trình polyme hóa của các isobutyrat đất hiếm.

Mặt khác, phần trăm khối lượng thăng hoa và phần trăm kim loại thăng hoa của các isobutyrat đất hiếm thuộc nhóm nhẹ lớn hơn so với các isobutyrat đất hiếm thuộc nhóm nặng. Như vậy, khả năng thăng hoa của các isobutyrat đất hiếm giảm khi đi từ các nguyên tố đất hiếm thuộc nhóm nhẹ đến các nguyên tố đất hiếm thuộc nhóm nặng. Kết quả ở bảng 1 cho thấy các phức chất isopentanoat đất hiếm và 2-metylbutyrat đất hiếm có khả năng thăng hoa nhưng % kim loại thăng hoa thấp (4 - 9%). Điều này đã được dự đoán từ kết quả phổ khối lượng của các phức chất [4], cụ thể là isopentanoat và 2-metylbutyrat đất hiếm đều tồn tại ở dạng trime và

đime nên khả năng thăng hoa của chúng không tốt.

Khác với các isopentanoat và 2-metylbutyrat đất hiếm, các pivalat đất hiếm thăng hoa tương đối tốt (% kim loại thăng hoa 31 - 76%). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích nhiệt và kết quả phổ khối lượng của các phức chất, rằng ở trạng thái hơi hầu hết các pivalat đất hiếm tồn tại ở dạng monome [7]. Tương tự các isobutyrat đất hiếm, nhìn chung các pivalat của các nguyên tố đất hiếm nhóm nhẹ có khả năng thăng hoa tốt hơn các pivalat của các nguyên tố đất hiếm nhóm nặng. Khả năng thăng hoa vượt trội của các pivalat so với các isopentanoat và 2-metylbutyrat là do đặc thù của phối tử pivalat có cấu tạo vòng kền gây ra hiệu ứng không gian, làm giảm tương tác giữa các phân tử và làm tăng khả năng thăng hoa của các phức chất.

Đối với các isopentanoat, 2-metylbutyrat và các pivalat, hàm lượng kim loại trong phần cặn tăng lên, còn trong phần thăng hoa lại giảm đi so với trong phức chất ban đầu. Chúng tôi giả thiết rằng khi bị đốt nóng đã xảy ra đồng thời quá trình thăng hoa và phân huỷ không hoàn toàn các cacboxylat đất hiếm này.

Kết quả ở bảng 1 cho thấy, các phức chất hỗn hợp đều thăng hoa tốt hơn các phức chất bậc hai tương ứng ban đầu. Điều đó chứng tỏ sự phối trí của Phen trong phức hỗn hợp đã làm bão hòa cầu phối trí, do đó làm giảm khuynh hướng polime và làm tăng khả năng thăng hoa của các phức chất.

#### 4. KẾT LUẬN

Đã khảo sát khả năng thăng hoa của 26 phức chất cacboxylat đất hiếm và 20 phức chất hỗn hợp

của chúng với *o*-phenantrolin, kết quả thu được cho thấy:

1. Phối tử có cấu tạo càng cồng kềnh thì phức chất thăng hoa càng tốt. Khả năng thăng hoa của các cacboxylat đất hiếm tăng theo dãy: axetat < 2-metylbutyrat ~ isopentanoat < isobutyrat < pivalat.

2. Khả năng thăng hoa của các phức chất đất hiếm thuộc nhóm nhẹ tốt hơn khả năng thăng hoa của các phức chất đất hiếm thuộc nhóm nặng.

3. Các phức chất hỗn hợp có khả năng thăng hoa tốt hơn so với phức bậc hai tương ứng ban đầu.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. E. Iljina, A. Korjeva, N. Kuzmina, S. Troyanov, K. Dunaeva and L. Martynenko. *Materials Science and Engineering*, Vol. 18(3), 234 - 236 (1993).
2. A. Grodzicki, I. Lakomska, P. Piszczek, I. Szymanka,

E. Szlyk. *Coordination Chemistry Review*, Vol. 249, 2232 - 2258 (2005).

3. Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Thị Hiền Lan. *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, T. 13(2), 61 - 65 (2008).
4. Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Thị Hiền Lan, Nguyễn Thị Mai. *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, T. 12(4), 52 - 56 (2007).
5. Tu A. Zoon, 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).
6. Charlot G. *Metodur analisichitreskoi khimii*. Vol.II, p. 953 - 954, Izd-vo, Khimia (1969).
7. Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Thị Hiền Lan. *Tạp chí Hóa học*, T. 47(1), 28 - 33 (2009).

*Liên hệ:* **Triệu Thị Nguyệt**

Khoa Hóa học

Trường Đại học KHTN, ĐHQG Hà Nội

19 Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội.