

TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT VÀ KHẢO SÁT KHẢ NĂNG THĂNG HOA MỘT SỐ PIVALAT ĐẤT HIẾM

Đến Tòa soạn 24-12-2007

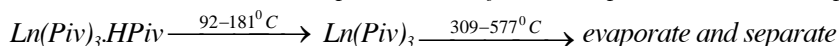
TRIỆU THỊ NGUYỆT¹, NGUYỄN THỊ HIỀN LAN²

¹Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN-ĐHQGHN

²Khoa Hóa học, Trường ĐHSP-ĐHTN

SUMMARY

Some complexes between rare-earth elements and pivalic acid $Ln(Piv)_3 \cdot HPiv$ (Ln : Sm, Gd, Ho, Yb; $HPiv$: pivalic acid) were synthesized and their sublimation ability have been studied. The synthesized complexes were studied by IR, thermal analysis and mass-spectroscopy methods. The obtained results show that pivalates evaporate comparatively well. The thermal separation of the pivalates is supposed as follows:



I - MỞ ĐẦU

Những nghiên cứu gần đây đã phát hiện ra khả năng thăng hoa của các cacboxylat đất hiếm [4 - 7]. Điều đó đã làm thay đổi quan điểm trước đây cho rằng các cacboxylat với bản chất chủ yếu là liên kết ion thì không có khả năng thăng hoa [2]. Với khả năng thăng hoa, các cacboxylat được ứng dụng để chế tạo các màng oxit [1, 3] để ứng dụng trong các lĩnh vực: kỹ thuật điện tử, vật liệu mới. Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp, nghiên cứu tính chất và khả năng thăng hoa các pivalat của một số nguyên tố đất hiếm.

II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp các pivalat đất hiếm [5]

Cho một lượng hydroxit đất hiếm ứng với 0,003 mol Ln^{3+} và 0,06 mol (6,6 ml) axit pivalic ($HPiv$) vào bình cầu chịu nhiệt đáy tròn. Đun hồi lưu khoảng 2 - 3 giờ cho đến khi thu được dung dịch trong suốt và xuất hiện vẩn tinh thể trên bề mặt. Cô cạn bớt axit. Để nguội, lọc kết

tủa và làm khô các sản phẩm trong bình hút ẩm. Hiệu suất đạt 70 - 80%. Sản phẩm có màu đặc trưng của ion đất hiếm và có công thức là $Ln(Piv)_3 \cdot HPiv$ ($Ln = Sm, Gd, Ho, Yb$; $HPiv$: axit pivalic).

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 [8].

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

Giản đồ 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.

Sự thăng hoa của các phức chất được thực hiện trong hệ thống thăng hoa chân không, nhiệt độ được tăng từ nhiệt độ phòng đến 360°C.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả phân tích nguyên tố, phổ hấp thụ hồng ngoại, phân tích nhiệt, khảo sát khả năng thăng hoa và phổ khối lượng của các phức chất được đưa ra ở các bảng 1, 2, 3, 4 và 5 tương ứng. Công thức giả định của các phức chất đưa ra được dựa trên cơ sở kết hợp kết quả phân tích nguyên tố, phân tích nhiệt và phổ hấp thụ hồng

ngoại. Hình 1 là phổ hồng ngoại của $\text{Sm}(\text{Piv})_3 \cdot \text{HPiv}$, hình 2 là giản đồ phân tích nhiệt của $\text{Sm}(\text{Piv})_3 \cdot \text{HPiv}$, hình 3 là phổ khối lượng của $\text{Yb}(\text{Piv})_3 \cdot \text{HPiv}$.

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

Bảng 1: Kết quả phân tích hàm lượng đất hiếm trong các phức chất

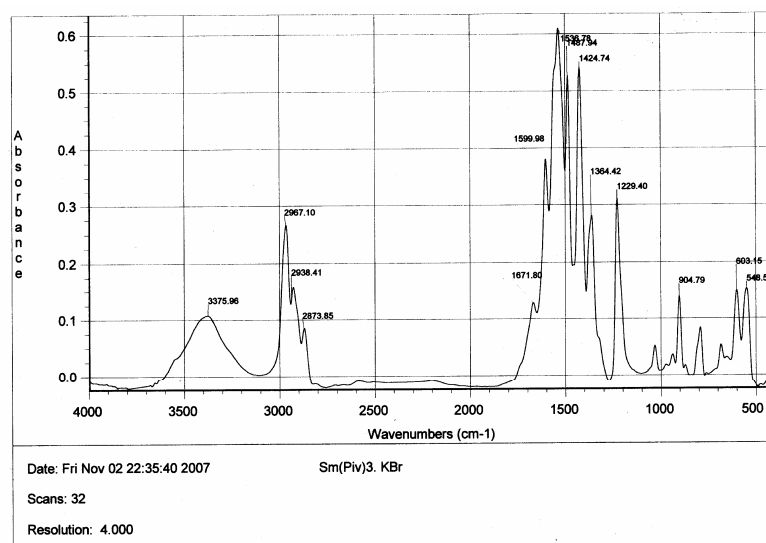
STT	Công thức giả định của các phức chất	Hàm lượng ion kim loại trong các phức chất (%)	
		Lý thuyết	Thực nghiệm
1	$\text{Sm}(\text{Piv})_3 \cdot \text{HPiv}$	33,14	33,04
2	$\text{Gd}(\text{Piv})_3 \cdot \text{HPiv}$	34,10	34,21
3	$\text{Ho}(\text{Piv})_3 \cdot \text{HPiv}$	35,22	35,12
4	$\text{Yb}(\text{Piv})_3 \cdot \text{HPiv}$	36,31	36,28

Bảng 2: Các dải hấp thụ đặc trưng trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các hợp chất (ν , cm^{-1})

STT	Hợp chất	ν_{COO^-}	$\nu_{\text{as C=O}}$	$\nu_{\text{s C=O}}$	$\nu_{(\text{CH}_3)}$	$\nu_{(\text{OH})}$
1	HPiv	1702			2995	3074
2	$\text{Sm}(\text{Piv})_3 \cdot \text{HPiv}$	1671	1536	1487	2967	3375
3	$\text{Gd}(\text{Piv})_3 \cdot \text{HPiv}$	1679 1603	1538	1484	2974	3383
4	$\text{Ho}(\text{Piv})_3 \cdot \text{HPiv}$	1674 1625	1535	1482	2970	3376
5	$\text{Yb}(\text{Piv})_3 \cdot \text{HPiv}$	1672 1612	1534	1485	2965	3373

Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của HPiv, dải $\nu_{\text{C=O}}$ có số sóng thấp (1702 cm^{-1}) chứng tỏ HPiv tồn tại ở dạng dime do tạo thành liên kết hidro [9]. Các dải ở vùng 2995 cm^{-1} thuộc về dao động hóa trị của nhóm $-\text{CH}_3$, dải ở số sóng 3074 cm^{-1} được quy cho dao động của nhóm OH của axit.

Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất xuất hiện dải hấp thụ yếu ở vùng $1603 - 1679 \text{ cm}^{-1}$, dải này được quy cho dao động của nhóm COO^- , dải ở vùng $3373 - 3383 \text{ cm}^{-1}$ được quy cho dao động của nhóm OH của axit phối trí trong phân tử phức chất. Dải rộng có cường độ mạnh ở vùng $1534 - 1538 \text{ cm}^{-1}$ được quy cho dao động bất đối xứng của nhóm C=O . So với phổ của phối tử tự do chúng dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn, chứng tỏ trong các phức chất, liên kết kim loại — phối tử đã được hình thành qua nguyên tử oxi của nhóm $-\text{COO}^-$ làm cho liên kết C=O trong phối tử bị yếu đi.



Hình 1: Phổ hồng ngoại của $\text{Sm}(\text{Piv})_3 \cdot \text{HPiv}$

Bảng 3: Các hiệu ứng nhiệt và phần trăm mất khối lượng của các phức chất

STT	Phức chất	Nhiệt độ	Hiệu ứng nhiệt	Cấu tử tách	Phần còn lại	% mất khối lượng	
						Lý thuyết	Thực nghiệm
1	$\text{Sm}(\text{Piv})_3 \cdot \text{HPiv}$	173,68	Thu nhiệt	HPiv	$\text{Sm}(\text{Piv})_3$	18,37	15,97
		337,01	Thu nhiệt	Thăng hoa và phân hủy			91,26
		570,12	Thu nhiệt				
2	$\text{Gd}(\text{Piv})_3 \cdot \text{HPiv}$	92,08	Thu nhiệt	HPiv	$\text{Gd}(\text{Piv})_3$	18,14	14,29
		181,42	Thu nhiệt				
		309,02	Thu nhiệt	Thăng hoa và phân hủy			74,74
		500,62	Thu nhiệt				
		577,87	Thu nhiệt				
3	$\text{Ho}(\text{Piv})_3 \cdot \text{HPiv}$	174,51	Thu nhiệt	HPiv	$\text{Ho}(\text{Piv})_3$	17,9	19,73
		472,61	Thu nhiệt	Thăng hoa và phân hủy			81,72
		566,51	Thu nhiệt				
4	$\text{Yb}(\text{Piv})_3 \cdot \text{HPiv}$	94,43	Thu nhiệt	HPiv	$\text{Yb}(\text{Piv})_3$	17,65	18,48
		492,81	Thu nhiệt	Thăng hoa và phân hủy			90,03
		565,39	Thu nhiệt				

Bảng 4: Kết quả khảo sát khả năng thăng hoa của các phức chất

STT	Phức chất	Nhiệt độ thăng hoa	Phần thăng hoa			Phần cặn		
			% theo khối lượng (*)	Hàm lượng kim loại	% theo kim loại (**)	% theo khối lượng (*)	Hàm lượng kim loại	% theo kim loại (**)
1	Sm(Piv) ₃ .HPiv	355-360	78,04	24,19	51,97	21,94	79,55	48,07
2	Gd(Piv) ₃ .HPiv	355-360	62,72	20,45	36,41	37,28	60,03	63,55
3	Ho(Piv) ₃ .HPiv	370-380	72,11	23,39	49,39	27,89	56,41	50,59
4	Yb(Piv) ₃ .HPiv	370-380	80,02	27,54	66,64	19,95	55,41	33,36

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

Trong đó: m : là khối lượng của phần thăng hoa hoặc phần cặn (g)

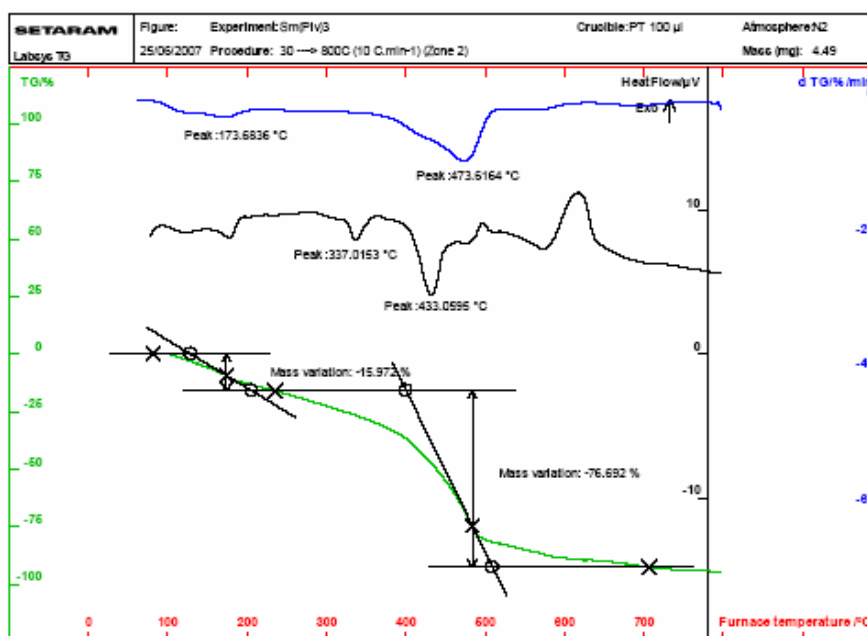
m^0 : là khối lượng mẫu ban đầu lấy để thăng hoa (g)

m_M : là khối lượng kim loại có trong phần thăng hoa hoặc phần cặn (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 phần thăng hoa hoặc phần cặn (%)

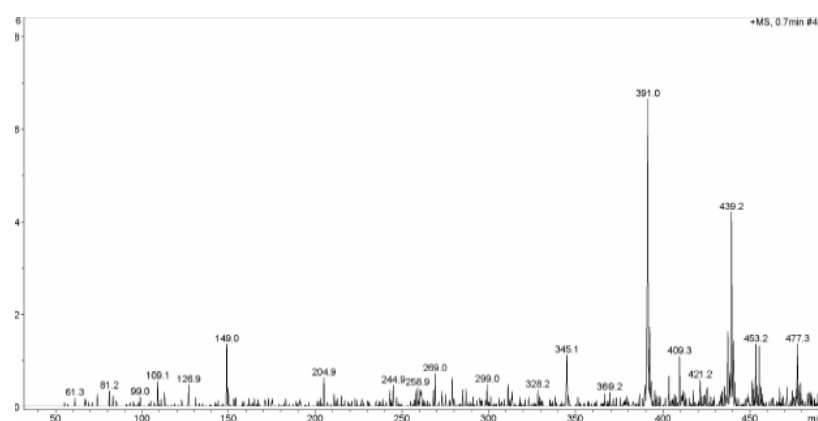
C_M^0 : là hàm lượng kim loại có trong mẫu ban đầu lấy để thăng hoa (%)



Hình 2: Giảm đồ phân tích nhiệt của Sm(Piv)₃.HPiv

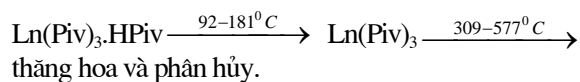
Bảng 5: Kết quả phổ khối lượng của các phức chất

STT	Phức chất	$M_{\text{phức}}$	$M_{\text{Ln(Piv)}_3}$	m/z (max)
1	Sm(Piv) ₃ .HPiv	555	453	453
2	Gd(Piv) ₃ .HPiv	562	460	460
3	Ho(Piv) ₃ .HPiv	561	468	468
4	Yb(Piv) ₃ .HPiv	578	476	476



Hình 3: Phổ khối lượng của Yb(Piv)₃.HPiv

Nghiên cứu các giản đồ nhiệt của các pivalat đất hiếm thấy rằng trên đường DTA của các phức chất xuất hiện ba hiệu ứng thu nhiệt ở khoảng $92 \div 181^\circ\text{C}$, $309 \div 500^\circ\text{C}$ và $565 \div 577^\circ\text{C}$. Ba hiệu ứng thu nhiệt này ứng với ba hiệu ứng giảm khối lượng trên đường TGA. Ứng với hiệu ứng thu nhiệt thứ nhất chúng tôi giả thiết là quá trình tách phân tử axit phối trí trong phức chất. Hiệu ứng thu nhiệt thứ hai và thứ ba ứng với quá trình thăng hoa và phân hủy phức chất. Chúng tôi giả thiết sơ đồ phân hủy nhiệt của các phức chất như sau:



Kết quả ở bảng 4 cho thấy, các pivalat đất hiếm thăng hoa tương đối tốt, phần còn lại là sản phẩm phân hủy của phức chất trong quá trình đốt nóng, chủ yếu là các oxit. Kết quả phổ khối lượng các pivalat của Sm(III), Gd(III), Ho(III) và Yb(III) (bảng 5) cho thấy pic ứng với m/z lớn nhất có giá trị đúng bằng khối lượng của các Ln(Piv)₃ tương ứng. Điều đó chứng tỏ trong điều

kiện ghi phổ, khi bị đốt nóng, phân tử HPiv phối trí đã bị tách khỏi các Ln(Piv)₃.HPiv, còn lại các Ln(Piv)₃ tồn tại ở dạng monome, vì vậy các pivalat có khả năng thăng hoa tốt.

IV - KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được các phức chất Ln(Piv)₃.HPiv (Ln = Sm, Gd, Ho, Yb; HPiv: axit pivalic).
2. Đã nghiên cứu các sản phẩm bằng phương pháp phổ hồng ngoại. Kết quả cho thấy Piv đã tham gia phối trí với các ion kim loại qua oxi của nhóm —COO⁻ và trong phân tử các phức chất có phân tử axit phối trí.
3. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt và đã đưa ra sơ đồ phân hủy nhiệt của chúng.
4. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ khối lượng. Kết quả cho thấy sau khi tách HPiv, các Ln(Piv)₃ tồn tại ở dạng monome.
5. Kết quả khảo sát khả năng thăng hoa của

các phức chất cho thấy: khả năng thăng hoa của các pivalat tương đối cao. Sự thăng hoa của các pivalat kèm theo sự phân hủy nhiệt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. N. P. Kuzmina, L. I. Martynenko, T. A. Zoan, R. Kaul, G. G. Girichev, N. I. Giricheva, A. N. Rykov and Yu. M. Korenev. *J. Physique IV*, 31, 385 (1993).
2. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Vol. 39, p. D5 (1984).
3. N. P. Kuzmina, L. I. Martynenko, T. A. Zoan, S. I. Troyanov, A. N. Rykov and Yu. M. Korenev, *Zh. Neorg. Khim.*, 39, 538 (1994).
4. Triệu Thị Nguyệt, Trịnh Ngọc Châu. *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, Khoa Tự nhiên và Công nghệ* (2003).
5. 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).
6. Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Thị Hiền Lan, Nguyễn Thị Mai. *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, T. 12(3), 69 - 72 (2007).
7. Tu A. Zoan, Nataliya P. Kuzmina et. al. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 225, 396 - 399 (1995).
8. Charlot G. *Metodur analisishtreskoi khimii*. Vol. II, 953 - 954, Izd-vo Khimia (1969).
9. R. C. Paul, G. Singh, T. S. Ghotra. *Ind. J. Chem*, Vol. 11, 2194 (1973).