

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT PHỨC CHẤT DIPIVALOYLMETANAT CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM

Đến Tòa soạn 22-01-2008

TRIỆU THỊ NGUYỆT¹, NGUYỄN THỊ HIỀN LAN²

¹Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN-ĐHQGHN

²Khoa Hóa học, Trường ĐHSP-Đại học Thái Nguyên

ABSTRACT

The complexes of some rare earth elements with dipivaloylmethane (2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandion) was synthesized and studied. The complexes was formed in mixture of ethanol - water solvent and their formula were $Ln(DPM)_3$ (Ln : Sm, Gd, Er, Yb; DPM: dipivaloylmethanate). The synthesized complexes was studied by IR, thermal analysis and mass-spectroscopy methods. The obtained results showed that dipivaloylmethanates are monomes and thermostable. The separation of dipivaloylmethanates was supposed.

I - MỞ ĐẦU

Nhờ có nhiều tính chất quý báu mà phức chất β -dixetonat của các nguyên tố đất hiếm được rất nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Các β -dixetonat được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực tách, làm sạch và làm giàu các nguyên tố đất hiếm, tạo các màng mỏng oxit [1 - 3]. Với mục đích góp phần nghiên cứu vào lĩnh vực các β -dixetonat kim loại, trong công trình này, chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp và nghiên cứu tính chất phức chất dipivaloylmetanat của một số nguyên tố đất hiếm. Phối tử dipivaloylmetan (HDPM) là một β -dixeton có nhóm thế tert-butyl công kênh nên phức chất của nó với các nguyên tố đất hiếm thường không bị polyme hóa và do đó hứa hẹn nhiều ứng dụng trong công nghệ tách và tạo các màng mỏng oxit.

II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp phức chất

Phối tử dipivaloylmetan được sử dụng để

tổng hợp phức chất có độ tinh khiết trên 97% (Merck). Qui trình tổng hợp phức chất được mô phỏng theo tài liệu [4]: thêm 0,006 mol NaOH trong etanol 50% vào dung dịch chứa 0,006 mol HDPM trong etanol 95%. Khuấy hỗn hợp trên máy khuấy từ khoảng 30 phút rồi thêm tiếp vào đó 0,002 mol $Ln(NO_3)_3$ (Ln : Sm, Gd, Er, Yb) trong etanol 50%. pH của hỗn hợp được giữ ổn định trong khoảng 6 - 7. Phản ứng được thực hiện dưới áp suất thấp, hỗn hợp tiếp tục được khuấy khoảng 4 - 5 giờ. Khi lượng dung môi bay hơi còn khoảng 50% thì thêm khoảng 30ml nước cất vào hỗn hợp phản ứng. Phức chất rắn tách ra được rửa bằng hỗn hợp etanol - nước trên phễu lọc chân không và được kết tinh lại trong *n*-hexan. Phức chất được làm khô trong bình hút ẩm. Hiệu suất tổng hợp đạt 80 - 85%. Phức chất thu được có màu đặc trưng của ion đất hiếm, tan tốt trong một số dung môi hữu cơ như etanol, dietylete, CCl_4 và $CHCl_3$.

2. Các phương pháp nghiên cứu

Hàm lượng $Ln(III)$ được xác định bằng phương pháp chuẩn độ Complexon với chất chỉ thị Arsenazo III [5].

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

Giản đồ phân tích nhiệt của phức chất được ghi trên máy Labsys TG/DSC SETARAM (Pháp) trong khí quyển nitơ. Nhiệt độ được nâng từ nhiệt độ phòng đến 700°C với tốc độ đốt nóng 10°C/phút.

Phổ khối lượng được ghi trên máy LC-MSD-Trap-SL bằng phương pháp bắn phá ESI-mod. Nhiệt độ khí làm khô 325°C, áp suất khí phun:

30 psi.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả phân tích nguyên tố, phổ hấp thụ hồng ngoại, phân tích nhiệt và phổ khối lượng của các phức chất được trình bày ở các bảng 1, 2, 3 và 4 tương ứng. Hình 1 là phổ hồng ngoại của Gd(DPM)₃. Hình 2 là giản đồ phân tích nhiệt của Yb(DPM)₃. Hình 3 là phổ khối lượng của Gd(DPM)₃.

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	Sm(DPM) ₃	21,46	21,25
2	Gd(DPM) ₃	22,24	22,43
3	Er(DPM) ₃	23,32	23,11
4	Yb(DPM) ₃	24,96	24,30

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 công thức giả định.

Trong phổ hồng ngoại của HDPM xuất hiện dải hấp thụ rộng đặc trưng cho dao động hoá trị ν_{OH} của nhóm -OH ở vùng 3300 - 3500 cm^{-1} , chứng tỏ nó tồn tại ở dạng enol. Dải này vắng mặt trong phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất. Dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hoá trị

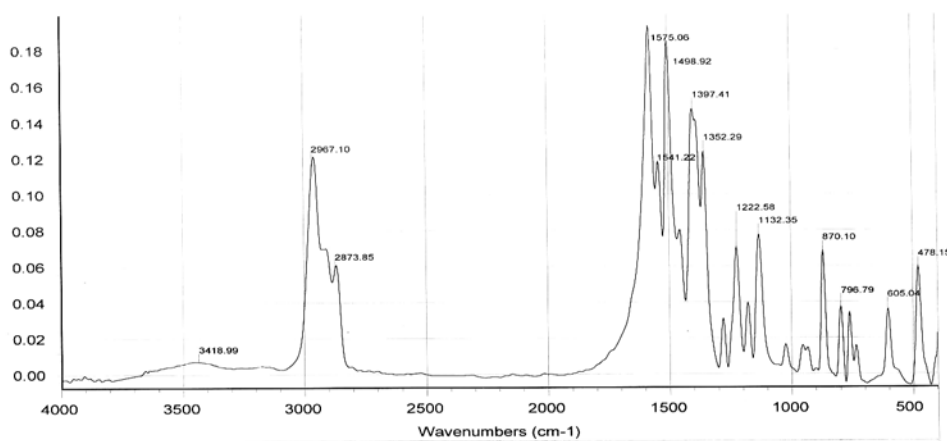
của C=O trong phân tử HDPM (1604,9 cm^{-1}) bị dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn (1551 - 1575 cm^{-1}) trong phổ của các phức chất. Ngoài ra, trong phổ của các phức chất còn xuất hiện dải hấp thụ đặc trưng của dao động hoá trị ν_{Ln-O} ở vùng 603 ÷ 612 cm^{-1} . Các kết quả thu được chứng tỏ ion Ln³⁺ đã thay thế proton trong nhóm enol và liên kết phối trí với DPM⁻ qua nguyên tử O của nhóm C=O, các phức chất thu được đều ở dạng khan.

Bảng 2: Các dải hấp thụ chính trong phổ hấp thụ hồng ngoại của HDPM và các phức chất (cm^{-1})

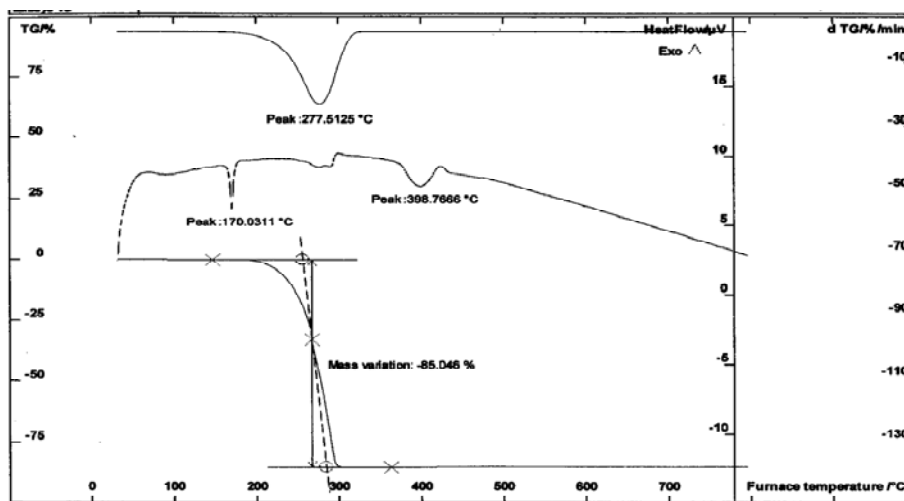
STT	Hợp chất	ν_{OH}	ν_{CH_3}	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	δ_{CH}	δ_{CH_3}	ν_{Ln-O}
1	HDPM	3440,5	2967,1 2873,9	1604,9	-	1465,7	1371,0	-
2	Sm(DPM) ₃	-	2962,5 2876,6	1575,1	1499,1	1385,1	1355,3	603,5
3	Gd(DPM) ₃	-	2967,1 2873,9	1575,1	1498,9	1397,4	1352,3	605
4	Er(DPM) ₃	-	2967,1 2866,7	1551,1	1505,6	1398,4	1360,9	608,1
5	Yb(DPM) ₃	-	2969,6 2876,6	1552,9	1506,0	1409,8	1360,4	612,8

Bảng 3: Kết quả phân tích nhiệt của các phức chất

STT	Phức chất	Nhiệt độ, °C	Hiệu ứng nhiệt	% mất khối lượng
1	Sm(DPM) ₃	206 — 484	Thu nhiệt	85,7
2	Gd(DPM) ₃	187 — 440	Thu nhiệt	89,3
3	Er(DPM) ₃	178 — 450	Thu nhiệt	87,7
4	Yb(DPM) ₃	170 — 400	Thu nhiệt	85,0



Hình 1: Phổ hấp thụ hồng ngoại của Gd(DPM)₃



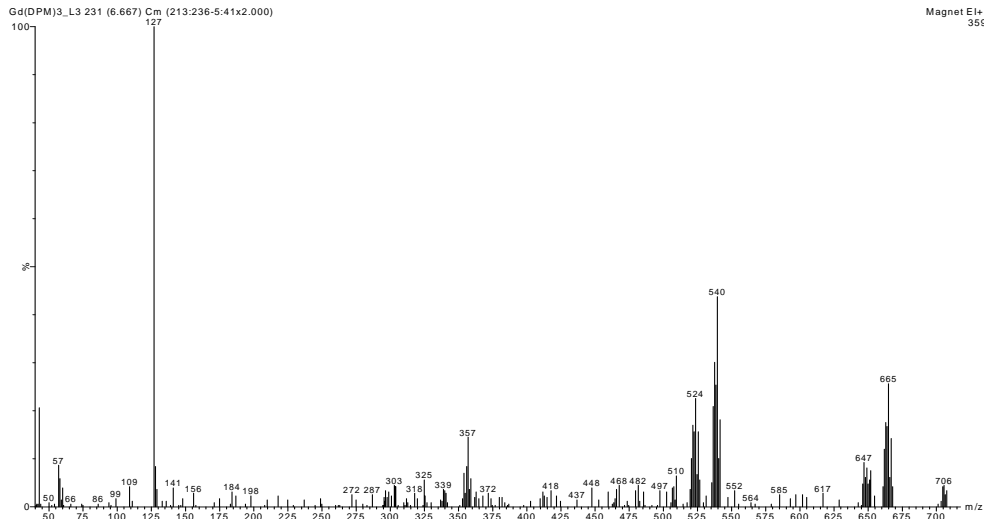
Hình 2: Giảm đồ phân tích nhiệt của Yb(DPM)₃

Trên giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất Ln(DPM)₃ đều xuất hiện một hiệu ứng thu nhiệt mạnh ở 170 ÷ 206°C, sự mất khối lượng nhanh (85 ÷ 89%) trên đường TG cho thấy các phức chất đã thăng hoa trong điều kiện phân tích nhiệt. Trên giản đồ nhiệt của các

dipivaloylmetanat đều không xuất hiện hiệu ứng nhiệt cũng như hiệu ứng mất khối lượng dưới 170°C. Điều đó 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.

Trên phổ MS của các phức chất $\text{Ln}(\text{DPM})_3$ đều xuất hiện pic ion phân tử ứng đúng với công thức phân tử giả định của các phức chất (bảng 4). Như vậy, các dipivaloylmetanat đất hiếm có

công thức chung là $\text{Ln}(\text{DPM})_3$, ở trạng thái hơi tồn tại ở dạng monome. Tuy nhiên, các phức chất này không bền trong điều kiện ghi phổ, chúng bị phân chia thành các mảnh ion nhỏ hơn.



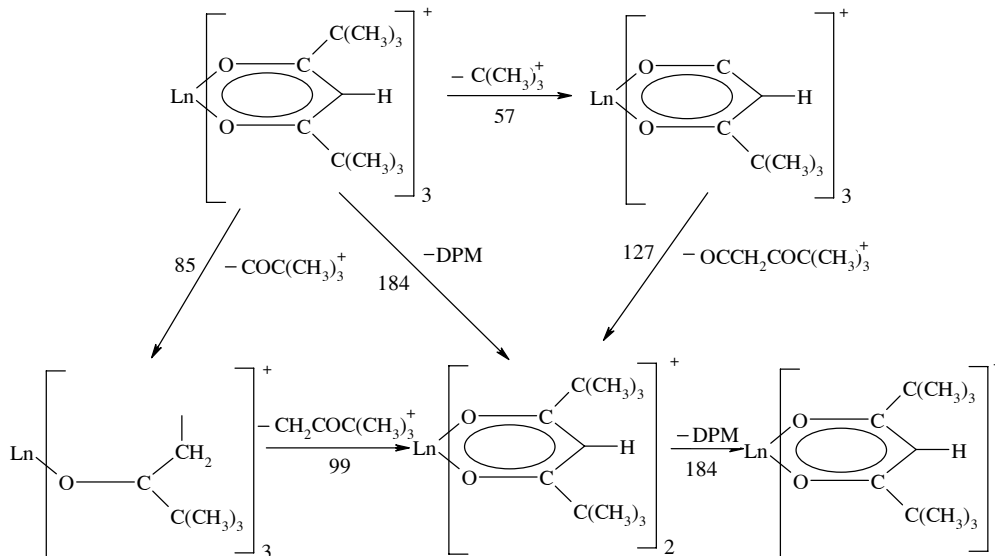
Hình 3: Phổ khối lượng của $\text{Gd}(\text{DPM})_3$

Sự phân mảnh của các phức chất chủ yếu theo hai cơ chế [4, 6]:

- Cơ chế thứ nhất: đầu tiên cắt nhóm $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ ($m/z = 57$), sau đó cắt nhóm $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{CO}^+$ ($m/z = 127$).
- Cơ chế thứ hai: đầu tiên cắt nhóm

$(\text{CH}_3)_3\text{CCO}^+$ ($m/z = 85$), sau đó cắt nhóm $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2^+$ ($m/z = 99$).

Dựa trên các kết quả thu được ở bảng 4 và các dữ kiện ở tài liệu [4, 6], chúng tôi đưa ra sơ đồ phân mảnh chủ yếu của các phức chất như sau:



Bảng 4: Kết quả phổ MS của các phức chất Ln(DPM)₃

STT	Phức chất	M	Mảnh ion	m/z	%
1	Sm(DPM) ₃	700	Sm(DPM) ₃ ⁺	701	0,14
			Sm(DPM) ₂ (CH ₃) ₃ CCOCH ₂ CO ⁺	644	3,96
			Sm(DPM) ₂ ⁺	518	10,64
			Sm(DPM) ⁺	335	4,37
			DPM	184	5,46
			(CH ₃) ₃ CCOCH ₂ CO ⁺	127	100,00
			(CH ₃) ₃ CCOCH ₂ ⁺	99	10,64
			(CH ₃) ₃ CCO ⁺	85	6,96
			(CH ₃) ₃ C ⁺	57	57,98
2	Gd(DPM) ₃	706	Gd(DPM) ₃ ⁺	706	4,46
			Gd(DPM) ₂ (CH ₃) ₃ CCOCH ₂ CO ⁺	649	8,08
			Gd(DPM) ₂ ⁺	524	22,56
			Gd(DPM) ⁺	340	3,34
			DPM	184	3,06
			(CH ₃) ₃ CCOCH ₂ CO ⁺	127	100,00
			(CH ₃) ₃ CCOCH ₂ ⁺	99	1,67
			(CH ₃) ₃ CCO ⁺	85	0,56
			(CH ₃) ₃ C ⁺	57	8,64
3	Er(DPM) ₃	717	Er(DPM) ₃ ⁺	716	15,03
			Er(DPM) ₂ (CH ₃) ₃ CCOCH ₂ CO ⁺	660	78,43
			Er(DPM) ₂ ⁺	532	93,06
			Er(DPM) ⁺	351	1,01
			DPM	184	6,33
			(CH ₃) ₃ CCOCH ₂ CO ⁺	127	91,26
			(CH ₃) ₃ CCOCH ₂ ⁺	99	2,37
			(CH ₃) ₃ CCO ⁺	85	8,70
			(CH ₃) ₃ C ⁺	57	100,00
4	Yb(DPM) ₃	722	Yb(DPM) ₃ ⁺	722	0,44
			Yb(DPM) ₂ (CH ₃) ₃ CCOCH ₂ CO ⁺	665	14,73
			Yb(DPM) ₂ ⁺	540	15,02
			Yb(DPM) ⁺	356	2,95
			DPM	184	9,43
			(CH ₃) ₃ CCOCH ₂ CO ⁺	127	100,00
			(CH ₃) ₃ CCOCH ₂ ⁺	99	5,01
			(CH ₃) ₃ CCO ⁺	85	22,24
			(CH ₃) ₃ C ⁺	57	35,05

III - KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được các phức chất dipivaloylmatanat Ln(DPM)₃ (Ln: Sm, Gd, Er, Yb; DPM: dipivaloylmetanat).

2. Bằng phương pháp IR đã xác định được liên kết giữa ion Ln (III) và DPM⁻ được thực

hiện qua hai nguyên tử oxi của DPM⁻ và phức chất không chứa nước.

3. Bằng phương pháp phân tích nhiệt đã xác định được phức chất tương đối bền nhiệt trong điều kiện khảo sát.

4. Bằng phương pháp phổ khối lượng đã đưa ra giả thiết các phức chất dipivaloylmatanat tồn

tại ở dạng monome và đã giả thiết về sơ đồ phân mảnh của các phức chất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Yinzhu Jiang, Haizheng Song et. al. Journal of Crytal Growth. Vol. 267, 256 - 262 (2004).
2. N. P. Kuzmina, Lyu Fenkhua, L. I. Martynenko. Russian Journal of Coordination chemistry, Vol. 24(5), 363 - 367 (1998).
3. Yinzhu Jiang, Haizheng Song, Qianli Ma, Guangyao Meng. Thin Solid Films, Vol. 510, 88 - 94 (2006).
4. Kent J. Eisentraut, Robert E. Sievers. J. Am. Chem. Soc, Vol. 31, 5254 - 5256 (1965).
5. Charlot G. Metodur analisshitreskoi khimii. Vol.II, p. 953 - 954, Izd-vo Khimia (1969).
6. V. Alan Mode and David H. Sisson. Inorg. Nucl. Chem. Letters, Vol. 8, 357 - 365 (1972).

Tác giả liên hệ: **Triệu Thị Nguyệt**
Khoa Hóa học,
Trường Đại học KHTN, ĐHQG Hà Nội.