

TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT VÀ KHẢO SÁT KHẢ NĂNG THĂNG HOA PHỨC CHẤT 2-METYL BUTYRAT CỦA GADOLI VÀ YTECBI

Nguyễn Thị Hiền Lan (Trường ĐH Sư phạm – ĐH Thái Nguyên)
- Triệu Thị Nguyệt (Trường ĐHKH Tự nhiên-ĐHQG Hà Nội)

1. MỞ ĐẦU

Phức chất các nguyên tố đất hiếm là lĩnh vực được rất nhiều nhà khoa học quan tâm, đặc biệt là khả năng thăng hoa của chúng. Vì nhờ có khả năng thăng hoa mà nhiều phức chất các nguyên tố đất hiếm đã được ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau như: tách, làm sạch và làm giàu các nguyên tố đất hiếm, tạo các màng mỏng ôxit...[1,2]. Một số phức chất isobutyrat đất hiếm đã được quan tâm nghiên cứu, còn các phức chất 2-Metylbutyrat thì chưa có công trình nào đề cập đến. Vì vậy trong công trình này chúng tôi đã tiến hành tổng hợp, nghiên cứu tính chất phức chất 2-Metylbutyrat của gadoli, ytecbi và khảo sát khả năng thăng hoa của chúng.

2. THỰC NGHIỆM VÀ THẢO LUẬN KẾT QUẢ

2.1. Hoá chất và máy móc

- Các hydroxit $\text{Ln}(\text{OH})_3$ (Ln: Gd, Yb) được chuẩn bị từ Ln_2O_3 có độ tinh khiết 99,99% (Nhật Bản)

- Axit 2-Metylbutyric có độ tinh khiết 99,9 % (Merk, Đức)

- Các hoá chất khác dùng trong quá trình thí nghiệm có độ tinh khiết PA

- Máy đo quang phổ hồng ngoại Magna-IR 760 Spectrometer E.S.T Nicolet (Mỹ)

- Máy phân tích nhiệt Labsys TG/DSC Setaram (Pháp)

- Hệ thống thăng hoa chân không (Mỹ)

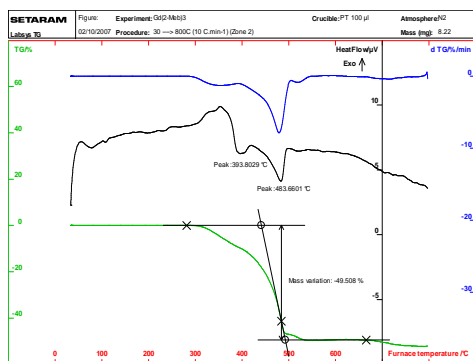
2.2. Tổng hợp các phức chất 2-Metylbutyrat của gadoli và ytecbi [3,4]

Cho một lượng hydroxit đất hiếm ứng với 0,002 mol ion đất hiếm (Gd^{3+} ; Yb^{3+}) và 0,04 mol (4,4 ml) axit 2-Metylbutyric (2-HMeb) vào bình cầu chịu nhiệt đáy tròn. Đun hồi lưu khoảng 2÷2,5 giờ cho đến khi thu được dung dịch trong suốt. Cô cạn bớt axit. Để nguội, tinh thể phức chất từ từ tách ra. Lọc, rửa và làm khô các phức chất trong bình hút ẩm. Hiệu suất đạt 70-80 %. Từ kết quả phân tích nguyên tố, phân tích nhiệt và phổ hấp thụ hồng ngoại cho phép kết luận các phức chất có công thức chung là $\text{Ln}(\text{2-Meb})_3$.

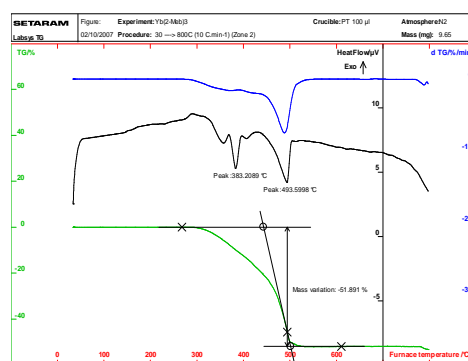
(Ln: Gd, Yb; 2-Meb: 2-Metylbutyrat)

2.3. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt

Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trong khí quyển nitơ. Nhiệt độ được nâng từ nhiệt độ phòng đến 800°C với tốc độ nâng nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$. Kết quả được chỉ ra ở hình 1, 2 và bảng 1.



Hình 1. Giảm đồ phân tích nhiệt của phức chất $Gd(2-Meb)_3$

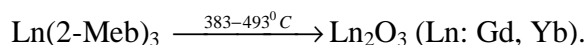


Hình 2. Giảm đồ phân tích nhiệt của phức chất $Yb(2-Meb)_3$

Bảng 1. Các hiệu ứng nhiệt và phần trăm mất khối lượng của các phức chất

STT	Phức chất	Nhiệt độ	Hiệu ứng nhiệt	Phần còn lại	% Mất khối lượng	
					Lý thuyết	Thực nghiệm
1	$Gd(2-Meb)_3$	393,80	Thu nhiệt	Gd_2O_3	52,90	49,50
		483,66	Thu nhiệt			
2	$Yb(2-Meb)_3$	383,21	Thu nhiệt	Yb_2O_3	54,02	51,89
		493,60	Thu nhiệt			

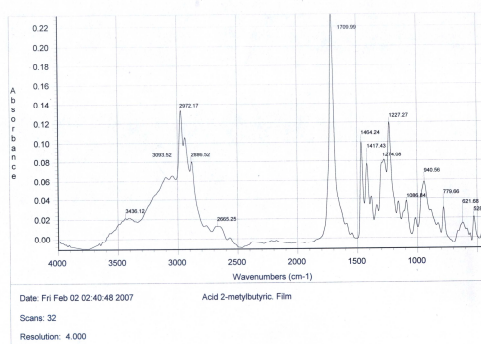
Nghiên cứu giảm đồ nhiệt của các phức chất thấy rằng vùng dưới $383^{\circ}C$ không xuất hiện hiệu ứng nhiệt, chứng tỏ trong thành phần của các phức chất không có nước kết tinh và nước phối trí. Trên đường DTA của các phức chất, xuất hiện hai hiệu ứng thu nhiệt ở khoảng nhiệt độ $383\div 393$ và $483\div 493$. Các hiệu ứng nhiệt này ứng với quá trình giảm khối lượng trên đường TGA. Từ phần trăm mất khối lượng của các quá trình tương ứng, giả thiết rằng: hai hiệu ứng thu nhiệt ứng với quá trình phân hủy của $Ln(2-Meb)_3$ tạo thành sản phẩm cuối cùng là Ln_2O_3 . Sơ đồ phân hủy nhiệt của các phức chất được giả thiết như sau:



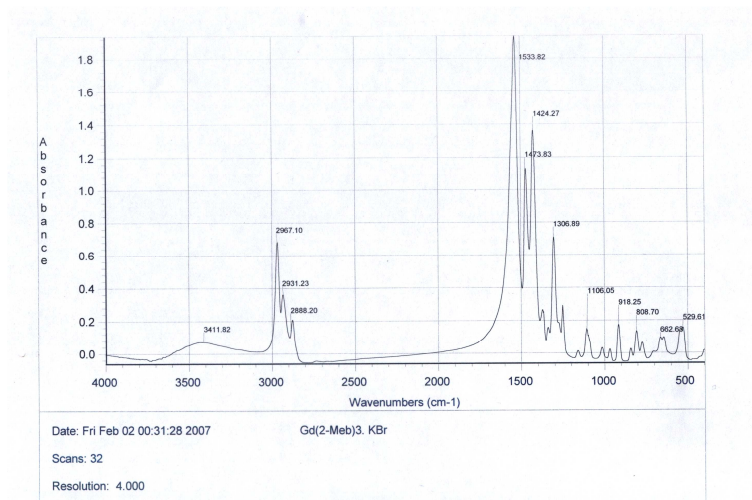
Nhiệt độ phân hủy các phức tạp chứng tỏ các phức chất tổng hợp được kém bền nhiệt.

2.4. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại

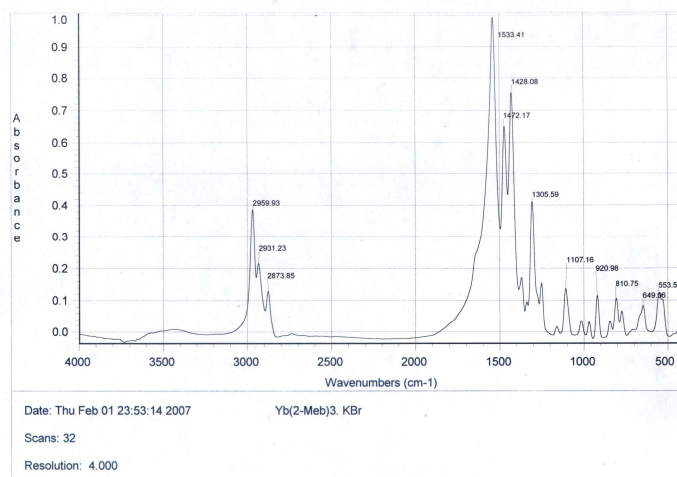
Phổ hấp thụ hồng ngoại của phối tử và các phức chất ghi trong vùng tần số $400\div 4000\text{ cm}^{-1}$. Mẫu được trộn, nghiền nhỏ và ép viên với KBr. Kết quả được chỉ ra ở hình 3, 4, 5 và bảng 2.



Hình 3. Phổ hấp thụ hồng ngoại của axit 2-Metylbutyric



Hình 4. Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $Gd(2-Meb)_3$



Hình 5. Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $Yb(2-Meb)_3$

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^{CO}	ν^{CH_3}	ν^{OH}
1	2-HMeb	1710	2972	3436
2	$Gd(2-Meb)_3$	1533	2967	-
3	$Yb(2-Meb)_3$	1533	2959	-

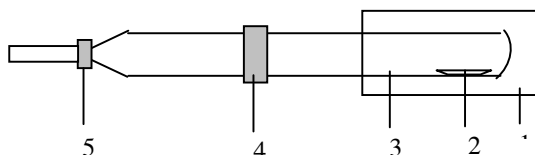
Cơ sở để quy kết dải hấp thụ trong phổ hồng ngoại của các sản phẩm là dựa trên việc so sánh phổ của các phức chất với phổ của axit 2-Metylbutyric. Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của 2-HMeb, vị trí của dải $\nu_{C=O}$ trong nhóm $-COOH$ có số sóng thấp (1710 cm^{-1}) chứng tỏ 2-HMeb tồn tại ở dạng dime do liên kết hiđro [6]. Trong vùng $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ xuất hiện dải hấp thụ yếu ở số sóng 3436 cm^{-1} , chứng tỏ trong axit ban đầu đã có lẫn một ít nước. Các dải ở vùng 2972 cm^{-1} thuộc về dao động hóa trị của nhóm $-CH_3$.

Phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất có dạng rất giống nhau chứng tỏ cách phối trí của phối tử với các ion đất hiếm như nhau. 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 2-Metylbutyrat gadoli và ytecbi. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với dữ kiện của giản đồ phân tích nhiệt. Dải rộng có cường độ mạnh ở vùng 1533 cm^{-1} được quy cho dao động bất đối xứng của nhóm C=O, so với phổ của 2-HMeb 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 thông qua oxi của nhóm $-\text{COO}^-$ và làm cho liên kết C=O trong phối tử bị yếu đi. Liên kết M-O có độ bền tương đương nhau trong các phức nghiên cứu.

So với phổ hồng ngoại của 2-HMeb tự do, Vị trí của các dải $\nu_{-\text{CH}_3}$ trong phổ của các phức chất 2-Mebutyrat gadoli và ytecbi đều bị giảm cường độ và dịch chuyển khỏi vùng có số sóng 2972 cm^{-1} , tuy sự dịch chuyển này không nhiều nhưng chứng tỏ sự tạo phức đã ảnh hưởng đến độ bền liên kết CH_3 .

2.5. Nghiên cứu khả năng thăng hoa trong chân không của các phức chất.

Sự thăng hoa trong chân không của các phức chất được thực hiện trong thiết bị được mô tả như hình 1.



Hình 1. Sơ đồ thiết bị thăng hoa trong chân không.

1. Lò nung, 2. Thuyền đựng chất, 3. Ống thạch anh, 4. Vòng làm lạnh,
5. Bộ nối với hệ thống hút chân không

Cách tiến hành như sau: Cân một lượng chính xác mẫu cần thăng hoa (khoảng 0,1 g) cho vào thuyền thạch anh, đưa thuyền vào ống thăng hoa, chạy máy hút chân không đến khi áp suất trong hệ ổn định. Đốt nóng, điều chỉnh nhiệt độ của lò nung bằng máy biến áp. Tăng nhiệt độ từ từ và theo dõi nhiệt độ của hệ thống qua nhiệt kế đặt trong lò. Chất sau khi thăng hoa sẽ ngưng tụ ở phần ống bao. Ngừng đốt nóng khi chất không thăng hoa nữa. Để hệ thống về nhiệt độ phòng. Tắt máy bơm chân không, lấy thuyền ra. Xác định khối lượng chất đã thăng hoa và khối lượng chất còn lại, sau đó phân tích xác định hàm lượng kim loại trong mỗi phần bằng phương pháp chuẩn độ complexon [5]. Kết quả trình bày ở bảng 3.

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

Phức chất	Nhiệt độ thăng hoa	Phân thăng hoa			Phân cặn		
		% theo khối lượng (*)	Hàm lượng kim loại	% theo kim loại (**)	% theo khối lượng (*)	Hàm lượng kim loại	% theo kim loại (**)
Gd(2-Meb) ₃	350-360	40,56	20,83	24,77	59,44	43,08	75,11
Yb(2-Meb) ₃	350-360	24,87	13,84	9,48	74,58	43,75	89,88

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

Trong đó:

m : là khối lượng của 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 (%)

Các kết quả ở bảng 3 cho thấy khả năng thăng hoa của phức chất 2-Metylbutyrat gadoli tuy có lớn hơn của 2-Metylbutyrat ytecbi, nhưng nhìn chung hai phức chất này đều thăng hoa không tốt. Chúng tôi giả thiết rằng khi bị đốt nóng các phức chất 2-Metylbutyrat của gadoli và ytecbi đã bị polime hóa, vì vậy chúng đã bị giảm khả năng thăng hoa.

3. KẾT LUẬN

1. Tổng hợp được hai phức 2-Metylbutyrat: $\text{Ln}(\text{2-Meb})_3$ (Ln: Gd, Yb)
2. Bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại, nghiên cứu hai phức chất, kết quả cho thấy 2-HMeb đã tham gia phối trí với Ln^{3+} và tạo ra các phức chất có công thức chung là $\text{Ln}(\text{2-Meb})_3$.
3. Bằng phương pháp phân tích nhiệt, nghiên cứu thu được hai phức chất và đưa ra sơ đồ phân hủy nhiệt của các phức.
4. Kết quả khảo sát khả năng thăng hoa của các phức chất cho thấy: các phức chất 2-Metylbutyrat gadoli và ytecbi đều có khả năng thăng hoa không cao 📖

Tóm tắt

Các phức chất của gadoli và ytecbi với axit 2-Metylbutyric đã được tổng hợp và khảo sát khả năng thăng hoa, chúng được nghiên cứu bằng phương pháp phổ hồng ngoại và phương pháp phân tích nhiệt. Các phức chất 2-Metylbutyrat đã tách ra dưới dạng tinh thể. Các phức chất có công thức giả thiết là: $\text{Ln}(\text{2-Meb})_3$ (Ln: Gd, Yb; 2-Meb: 2-Metylbutyrat). Sơ đồ phân hủy nhiệt của các phức chất được giả thiết như sau: $\text{Ln}(\text{2-Meb})_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3$

Summary

Studies on preparation and sublimation of gadoli and ytecbi complexes with 2-Metylbutyric acid

The preparation and sublimation of ytecbi and gadoli complexes with 2-Metylbutyric acid are studied. The synthesized complexes were studied by IR and thermal analysis methods. The 2-Metylbutyrats were crystallized out from solution. The formula for the complexes is $\text{Ln}(\text{2-Meb})_3$ (Ln: Gd, Yb; 2-Meb: 2-Metylbutyrat). The thermal separation of 2-Metylbutyrats is supposed as follows: $\text{Ln}(\text{2-Meb})_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3$

Tài liệu tham khảo

- [1]. AH. CCCP *Stroenie, svoistva i primeneniye β -diketonatov*, M.Nauka (1978).
- [2]. AH. CCCP *Problemy khimii i primeneniye β -diketonatov*, M.Nauka (1982).
- [3]. Pliosev V.E., Scover L.P., i dr. (1965), *svoistva formiamov RDE v riadu lantanna-golmia*, Dokl. AH SSSR, N^o2, xtr. 366-369.
- [4]. Scover L.P., Pliosev V.E., i dr (1965), "*Formityri tajeluc lantaniđov*", J. neorg. Khimi, N^o5. x. 1121-1125.
- [5]. Charlot G. *Metody analichitreskoj khimii*. Izd-vo "Khimia" (1969).
- [6]. Paul R.C, Singh G., Ghotra T. S. "*Carboxylates of praseodymium (III), neodymium (III) and samarium (III)*". Ind.J.Chem, vol 11, p. 2194, (1973).