

TỔNG HỢP PHỨC HỖN HỢP CỦA CÁC AXETYLAXETONAT ĐẤT HIẾM VỚI O-PHENANTROLIN VÀ ỨNG DỤNG TRONG VIỆC TINH CHẾ VÀ TẠO MÀNG

Trịnh Ngọc Châu, Triệu Thị Nguyệt

Khoa Hoá, Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội

1. Mở đầu

Các phức chất hỗn hợp giữa axetylaxetonat kim loại với các bazơ hữu cơ có ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực phân tích, làm giàu, tách và làm sạch các nguyên tố đất hiếm, tạo màng oxit kim loại có tính siêu dẫn ... [1, 2, 3]. Ở Việt Nam, các công trình nghiên cứu ứng dụng của các β -dixetonat còn rất ít.

Trong bài báo này chúng tôi tổng hợp và nghiên cứu khả năng ứng dụng phức chất hỗn hợp của các nguyên tố đất hiếm với axetylaxetonat (acac) và o-phenantrolin (Phen) để tách các nguyên tố đất hiếm khỏi Ca - một nguyên tố thường tồn tại cùng các nguyên tố đất hiếm trong tự nhiên và bước đầu nghiên cứu khả năng tạo màng của chúng.

2. Thực nghiệm

1. Điều chế phức chất hỗn hợp

Các axetylaxetonat $M(acac)_n \cdot mH_2O$ ($M = Ca, Pr, Nd, Er, Ho$) được tổng hợp theo phương pháp Stites [4] bằng cách cho từ từ dung dịch $NH_4(acac)$ với lượng dư 50% vào dung dịch muối MCl_n tương ứng. Điều chỉnh pH của hỗn hợp để sao cho không tạo thành các kết tủa hidroxit $M(OH)_n$, khuấy nhẹ. Dần dần sẽ thấy các kết tủa axetylaxetonat xuất hiện với màu đặc trưng của các ion kim loại. Khuấy đều thêm một giờ nữa để phản ứng xảy ra hoàn toàn. Lọc, rửa kết tủa bằng nước cất. Làm khô sản phẩm trong không khí. Hiệu suất đạt 80 - 85%.

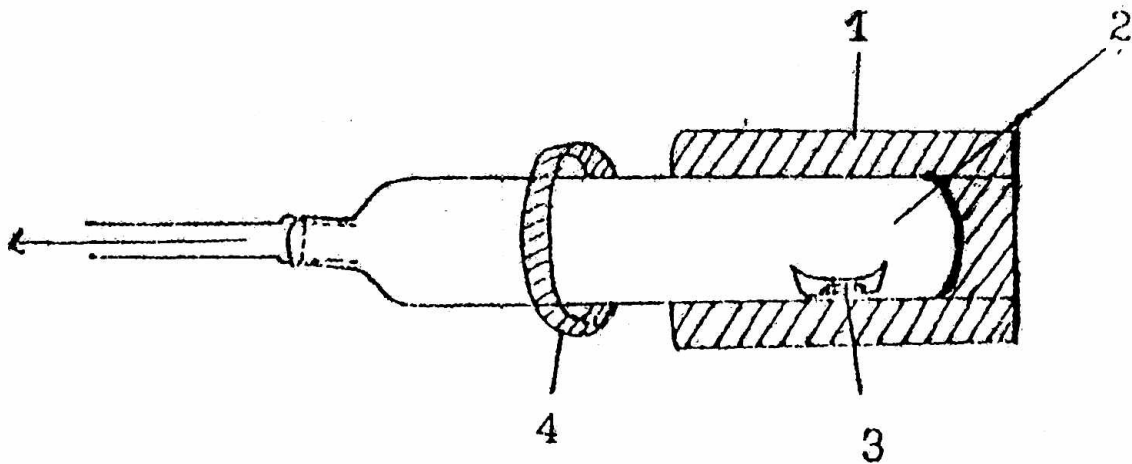
Các phức hỗn hợp của đất hiếm với axetylaxeton và o-phenantrolin được tổng hợp theo phương pháp như [5]: cân những lượng chính xác $Ln(acac)_3 \cdot 3H_2O$ và một lượng o-phenantrolin với tỉ lệ về mol là 1:1. Trộn đều và nghiền hỗn hợp trong cối mã não khoảng 20 phút. Trong quá trình trộn thỉnh thoảng thêm vài giọt n-hexan để tăng sự tiếp xúc giữa các chất phản ứng. Sản phẩm được bảo quản trong bình hút ẩm.

Hàm lượng các ion kim loại được xác định bằng phương pháp chuẩn độ complexon [6].

Phổ hấp thụ hồng ngoại được ghi trên máy quang phổ FR/IR 08101M của hãng Shimadzu. Mẫu được ép viên với KBr.

Phổ nhiễu xạ tia X được đo trên máy Spectrophotometer U - 2001.

Sự thăng hoa và tách các nguyên tố được thực hiện trên thiết bị thăng hoa trong chân không (hình 1).



Hình 1: Sơ đồ thiết bị thăng hoa

1: Lò nung; 2: Ống thạch anh; 3: Thuyền thạch anh; 4: Làm lạnh

Quá trình thăng hoa được tiến hành như sau: cân một lượng chính xác mẫu chất nghiên cứu (cỡ 0,1g) cho vào thuyền thạch anh, sau đó cho thuyền vào ống thạch anh. Hút chân không. Khi áp suất trong hệ đã ổn định (cỡ 1 - 10mmHg), tiến hành đốt nóng từ từ với tốc độ khoảng 5°/phút. Chất thăng hoa sẽ được ngưng tụ ở phần ống bao và được làm lạnh bằng không khí. Khi chất đã thăng hoa hết để nguội hệ thống đến nhiệt độ phòng. Xác định khối lượng chất đã thăng hoa và khối lượng còn lại, đồng thời phân tích xác định hàm lượng kim loại trong mỗi phần.

2. Tách Er khỏi Ca bằng phương pháp thăng hoa

Thí nghiệm tách Er khỏi Ca được tiến hành như sau: Mẫu tách được chuẩn bị từ hỗn hợp gồm: $\text{Ca}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Er}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và o-phen theo tỉ lệ về mol là 1:1:2. Nghiền hỗn hợp trong cối sứ. Cho toàn bộ hỗn hợp vào thiết bị thăng hoa chân không. Nung nhiệt độ từ từ lên đến 200°C và giữ ở nhiệt độ này khoảng 30 phút. Phân tích xác định hàm lượng Er^{3+} và Ca^{2+} trong phần thăng hoa và phần cặn. Trong thí nghiệm này, hàm lượng Er^{3+} được xác định bằng phương pháp trắc quang [6].

3. Chế tạo màng

Các thí nghiệm tạo màng được thực hiện trên đế đồng và đế thủy tinh trong điều kiện chân không đạt 10^{-3} bar và nhiệt độ 210°C. Thời gian nung từ nhiệt độ phòng đến 210°C là 3 phút.

3. Kết quả và thảo luận

Kết quả xác định hàm lượng các ion kim loại, phổ hấp thụ hồng ngoại của các sản phẩm, kết quả thăng hoa và tách được đưa ra ở các bảng 1, 2, 3 và 4 tương ứng.

Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của $\text{Pr}(\text{acac})_3 \cdot \text{Phen}$ và màng của nó trên đế huỷ tinh và đế đồng.

Bảng 1: Hàm lượng của ion kim loại trong các sản phẩm

STT	Phức chất	% kim loại (theo khối lượng)	
		Tính toán	Thực nghiệm
1.	$\text{Ca}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	15,6	15,8 ($\pm 0,2$)
2.	$\text{Ho}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	32,0	31,9 ($\pm 0,2$)
3.	$\text{Er}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	32,1	31,9 ($\pm 0,3$)
4.	$\text{Nd}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	29,1	28,8 ($\pm 0,3$)
5.	$\text{Pr}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	28,7	28,5 ($\pm 0,3$)
6.	$\text{Ho}(\text{acac})_3 \cdot \text{Phen}$	25,0	25,0 ($\pm 0,1$)
7.	$\text{Er}(\text{acac})_3 \cdot \text{Phen}$	25,2	25,0 ($\pm 0,2$)
8.	$\text{Nd}(\text{acac})_3 \cdot \text{Phen}$	22,6	22,5 ($\pm 0,2$)
9.	$\text{Pr}(\text{acac})_3 \cdot \text{Phen}$	22,2	22,0 ($\pm 0,2$)

Bảng 2: Các tần số hấp thụ đặc trưng trong phổ hấp thụ hồng ngoại (cm^{-1})

STT	Hợp chất	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{O}=\text{H}}$
1.	Hacac	1.600	1.700	-	2.950 (rộng)
2.	o-phen	-	-	1.421	-
3.	$\text{Ca}(\text{acac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.522	1.601	-	3.150(rộng)
4.	$\text{Pr}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.520	1.599	-	3.200(rộng)
5.	$\text{Nd}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.522	1.605	-	3.250(rộng)
6.	$\text{Er}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.522	1.605	-	3.400(rộng)
7.	$\text{Ho}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.523	1.605	-	3.430(rộng)
8.	$\text{Pr}(\text{acac})_3 \cdot \text{Phen}$	1.516	1.593	1.399	-
9.	$\text{Nd}(\text{acac})_3 \cdot \text{Phen}$	1.516	1.593	1.399	-
10.	$\text{Er}(\text{acac})_3 \cdot \text{Phen}$	1.521	1.598	1.409	-
11.	$\text{Ho}(\text{acac})_3 \cdot \text{Phen}$	1.521	1.598	1.409	-

Bảng 3: Kết quả thăng hoa của các sản phẩm

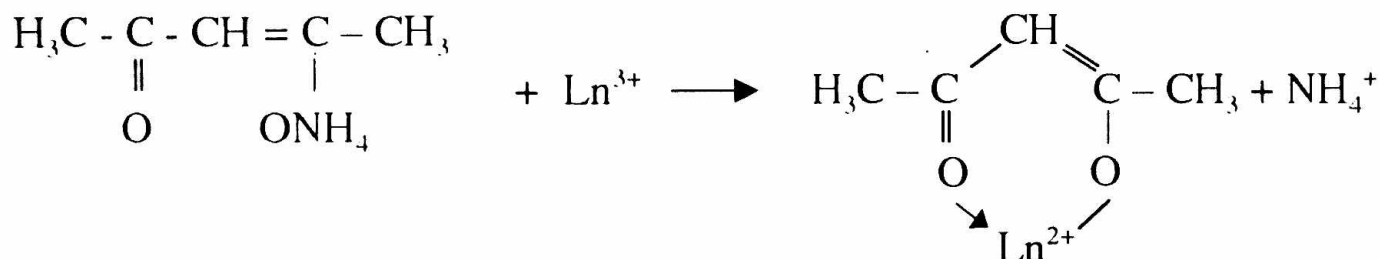
TT	Hợp chất	Nhiệt độ thăng hoa (°C)	Phần thăng hoa		Phần cặn	
			Theo khối lượng (%)	Theo hàm lượng kim loại (%)	Theo khối lượng (%)	Theo hàm lượng kim loại (%)
1	Ca(acac) ₂ .H ₂ O	230	-	-	100	100
2	Pr(acac) ₃ .3H ₂ O	230	-	-	100	100
3	Nd(acac) ₃ .3H ₂ O	230	-	-	100	100
4	Ho(acac) ₃ .3H ₂ O	230	-	-	100	100
5	Er(acac) ₃ .3H ₂ O	230	-	-	100	100
6	Pr(acac) ₃ .Phen	180-200	97	97	3	-
7	Nd(acac) ₃ .Phen	180-200	97	97	3	-
8	Ho(acac) ₃ .Phen	180-200	99	99	1	-
9	Er(acac) ₃ .Phen	160-180	99	99	1	-

Bảng 4: Kết quả tách Er khỏi Ca

Phân đoạn	Hàm lượng Er (%)	Hàm lượng Ca (%)
Thăng hoa	95	-
Cặn	-	100

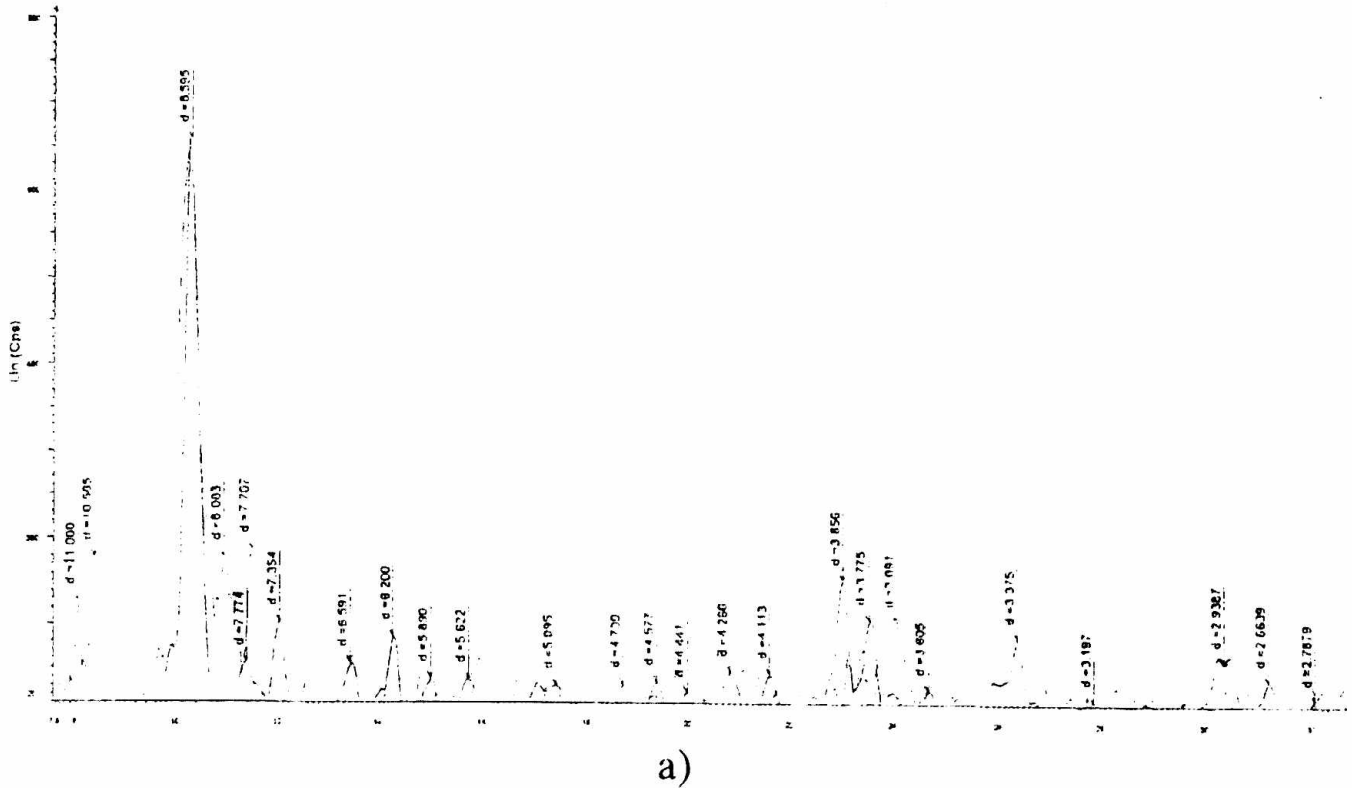
Kết quả thực nghiệm ở bảng 1 cho thấy hàm lượng các ion kim loại trong các sản phẩm thu được hoàn toàn phù hợp với giá trị tính toán.

Sự chuyển dịch của các dải $\nu_{C=O}$ và $\nu_{C=C}$ trong các sản phẩm về vùng có số sóng thấp hơn so với vị trí của nó trong phổ của Hacac chứng tỏ đã tạo thành liên kết giữa Ln với các nhóm carbonyl trong axetylaxetonat:

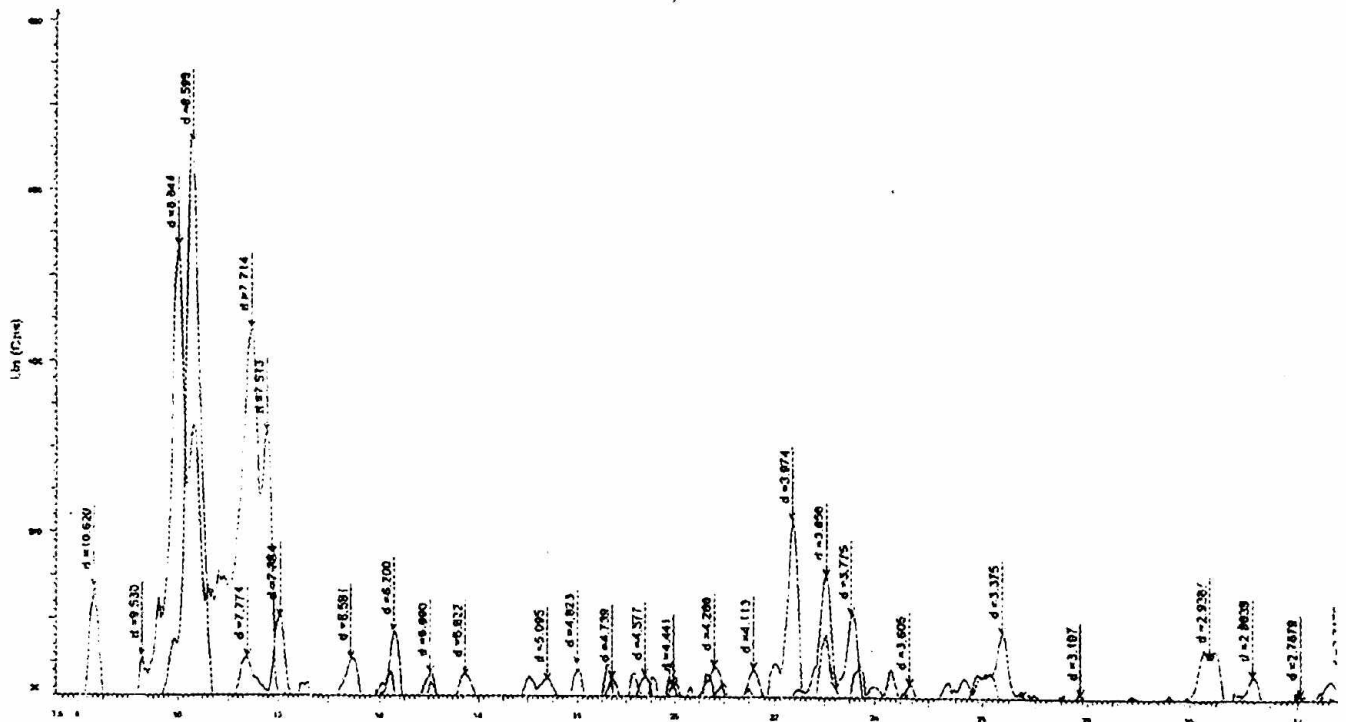


Sự xuất hiện của dải hấp phụ $\nu_{C=N}$ ở vùng 1399 - 1409cm⁻¹ và đồng thời sự biến mất của các dao động ν_{OH} ở vùng 3200 - 3500cm⁻¹ (đặc trưng cho nước hidrat trong Ln(acac)₃.3H₂O) trong phổ của các phức hỗn hợp chứng tỏ o-phen đã đẩy nước ra khỏi cầu phối trí và đã tạo thành các sản phẩm thể Ln(acac)₃.Phen (bảng 2).

Kết quả ở bảng 3 cho thấy các phức chất hỗn hợp $\text{Ln}(\text{acac})_3$.Phen thăng hoa hoàn toàn định lượng, còn các hidrat $\text{M}(\text{acac})_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ cho đến 230°C vẫn không thăng hoa. Mặt khác, hàm lượng kim loại trong phần thăng hoa và phần cặn hoàn toàn tương ứng với khối lượng chất trong mỗi phân, chứng tỏ trong quá trình thăng hoa các phức $\text{Ln}(\text{acac})_3$.Phen không bị phân hủy.



a)



b)

Hình 2: Giải đồ nhiễu xạ tia X của $\text{Pr}(\text{acac})_3$.Phen (đường nét liền) và của màng (đường nét đứt): a) trên đế thủy tinh; b) trên đế đồng.

Khác với các axetylaxetonat đất hiếm, các axetylaxetonat canxi không có khả năng tạo thành các phức chất hỗn hợp [7]. Mặt khác, khả năng thăng hoa của các hidrat và các phức hỗn hợp rất khác nhau nên có thể tách các nguyên tố đất hiếm khỏi Ca, là nguyên tố thường tồn tại cùng với các nguyên tố đất hiếm trong tự nhiên bằng phương pháp thăng hoa trong chân không.

Kết quả ở bảng 4 cho thấy Er đã được tách một cách định lượng khỏi Ca. Trong phần thăng hoa là phức hỗn hợp của Er, còn Ca nằm lại trong phần cặn.

Khả năng thăng hoa rất định lượng của các phức hỗn hợp $\text{Ln}(\text{acac})_3$.Phen là cơ sở cho việc chế tạo màng mỏng. Chúng tôi chọn thủy tinh và đồng làm đế để tạo màng với ý nghĩa thủy tinh đại diện cho vật liệu cách điện, còn đồng đại diện cho vật liệu dẫn điện.

Qua giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 2) ta thấy pic đặc trưng nhất của chất đầu tại $d = 8,595$ trùng với pic đặc trưng của màng trên hai đế đồng và thủy tinh. Như vậy, sau khi tạo màng phức chất $\text{Pr}(\text{acac})_3$.Phen cơ bản vẫn giữ nguyên thành phần. Kết quả này phù hợp với kết quả nghiên cứu khả năng thăng hoa trong chân không của phức chất ở trên. Bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, chúng tôi đã xác định được màng có bề dày $5 \mu\text{m}$ và được phân bố tương đối đồng đều.

Các kết quả thu được cho thấy, bằng phương pháp thăng hoa trong chân không các phức chất hỗn hợp $\text{Ln}(\text{acac})_3$.Phen có thể được dùng để tách các nguyên tố đất hiếm khỏi các nguyên tố khác như Ca và có thể tạo được màng mỏng trên cả vật liệu dẫn điện và cách điện. Tuy nhiên, đây mới chỉ là các kết quả nghiên cứu ban đầu. Để có được ứng dụng trong thực tế, cần phải có những nghiên cứu tiếp theo.

4. Kết luận

1. Đã tổng hợp và nghiên cứu các axetylaxetonat của Ca, Pr, Nd, Er, Ho và các phức chất hỗn hợp $\text{Ln}(\text{acac})_3$.Phen bằng phương pháp phổ hồng ngoại và thăng hoa trong chân không.
2. Đã tách được Er khỏi Ca bằng phương pháp thăng hoa trong chân không.
3. Đã tạo được màng mỏng của $\text{Pr}(\text{acac})_3$.Phen trên đế đồng và đế thủy tinh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов - М. Наука, 1982.
2. Писаревский А.П., Мартыненко Л. И., “Карбоксилты, алкоксиды и β -дикетонаты висмута (III)”. Кооп.л Химия, том 20, N^o 5(1994), с.324 - 349.
3. Кузвмина Н. Л., Мартыненко Л. И.,..., “Пивалаты редкоземельных элементов (III)”. М. Неорг. Химии, том 39, N^o 4(1994), с. 538 - 546.

4. Stites J.G., Mc-carty C.N., Quill L. The rare-earth metals and their compounds. VIII. An improved method for the synthesis of some rare earth acetylacetonates. *J. Amer. Chem Soc.*, , N^o 70(1948), p. 3142 - 3143.
5. Дзюбенко Н. Г., Мартыненко Л. И. Свойства и строение аддуктов трие - ацетилацетонатов редкоземельных элементов с о - фенантролином. *Ж. неорг. химии*, Том 31, N^o7(1986), с. 1699 - 1705.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. М., Изд - во "химия", 1969.
7. Мартыненко Л. И., Спицын В. И. Избранные главы неорганической химии. М., Изд-во Московского Университета, 1988.

VNU. JOURNAL OF SCIENCE, Nat., Sci., & Tech., T.XVIII, N^o4, 2002

SYNTHESIZING MIXED COMPLEXES OF RARE-EARTH ELEMENTS WITH ACETYLACETONE AND O-PHENANTROLINE AND THEIR UTILISATION FOR PURIFYING AND MAKING THIN FILM MATERIALS

Trinh Ngoc Chau, Trieu Thi Nguyet

Department of Chemistry, College of Science, VNU

The mixed complexes $\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot \text{Phen}$ (Ln: Pr, Nd, Er, Ho; acac: acetylacetonate; Phen: o-phenanthroline) were synthesized. Er is separated from Ca by evaporation. The thin film of $\text{Pr}(\text{acac})_3 \cdot \text{Phen}$ on copper and glass supports are obtained.