TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CỦA MỘT SỐ ISOBUTYRAT ĐẤT HIẾM

Triệu Thị Nguyệt, Trịnh Ngọc Châu

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

1. Mở đầu

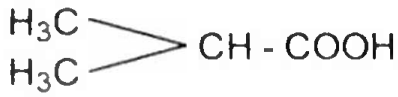
Các cacboxylat có ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực khác nhau như phân tích, tách và làm sạch các nguyên tố, chế tạo vật liệu mới, làm chất phụ gia để giảm khả năng kích nổ của động cơ đốt trong [1].

Tác giả [2] đã tổng hợp được một số pivalat đất hiếm và xác định được tính thăng hoa rất định lượng của chúng.

Axit pivaloic $(CH_3)_3C$-COOH là một phối tử cồng kềnh nên khi tạo phức với các ion đất hiếm nó có khả năng làm giảm bớt quá trình polime hoá của các pivalat đất hiếm và quyết định tính thăng hoa của chúng.

Lợi dụng tính chất này mà người ta đã tách được đất hiếm ra khỏi các nguyên tố Ba, Ca, Sr, U và Th bằng phương pháp thăng hoa [3,4,5]. Tuy các cacboxylat đã được nghiên cứu nhiều nhưng các isobutyrat đất hiếm được nghiên cứu còn ít.

Axit isobutyric (Hisb) có cấu tạo tương tự như axit pivaloic.



Nên có thể chờ đợi các isobutyrat đất hiếm cũng có những tính chất tương tự các pivalat đất hiếm. Để đóng góp vào lĩnh vực nghiên cứu này chúng tôi tiến hành tổng hợp và nghiên cứu tính chất của một số isobutyrat đất hiếm.

2. Thực nghiệm

Các isobutyrat đất hiếm được tổng hợp phỏng theo phương pháp tổng hợp các pivalat đất hiếm ở tài liệu [2]: cân chính xác một lượng oxit đất hiếm (10^{-3} mol) cho vào bình cầu đáy tròn. Thêm vào bình 1 ml axit isobutyric (10^{-2} mol) và 5ml nước cất. Đun hồi lưu hỗn hợp cho tới khi xuất hiện kết tủa bám vòng quanh thành bình và lượng oxit đất hiếm ở đáy bình đã tan hết thì ngừng đun (khoảng 2-3 giờ). Để nguội, lọc, rửa kết tủa bằng dietylete. Làm khô sản phẩm trong bình hút ẩm. Sản phẩm thu được ở dạng bột mịn, có màu sắc đặc trưng của ion đất hiếm. Hiệu suất tổng hợp gần 80%. Sản phẩm tan tốt trong cloroform, etanol, axeton, nước rất ít tan trong dietylete.

Phổ hồng ngoại được ghi trên máy quang phổ Shimadzu ER /IR 08101M của Nhật. Mẫu được ép viên với KBr.

Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy Shimadzu TGA- 50H của Nhật, trong dòng khí N_2 đến 700°C, với tốc độ đốt 10°/phút.

Hàm lượng các ion đất hiếm Ln^{3+} được xác định bằng phương pháp chuẩn độ complexon với chỉ thị asenazo III [6]. Hàm lượng cacbon được xác định trên máy phân tích tự động.

3. Kết quả và thảo luận

Kết quả phân tích nguyên tố, phổ hồng ngoại và phân tích nhiệt của các sản phẩm được đưa ra ở các bảng 1, 2 và 3.

Bảng 1. Kết quả phân tích nguyên tố

TT	Công thức dự kiến	Ln^{3+} (%)		C (%)	
		Tính toán	Thực nghiệm	Tính toán	Thực nghiệm
1	Y $(Isb)_3.3H_2O$	24,2	24,5	13,05	13,41
2	Pr $(Isb)_3.3H_2O$	32,2	32,0	10,96	11,10
3	Nd $(Isb)_3.3H_2O$	31,4	31,1	10,45	10,50
4	Sm $(Isb)_3.3H_2O$	32,3	32,6	10,31	10,52
5	Eu $(Isb)_3.3H_2O$	32,5	32,2	10,28	10,35
6	Gd $(Isb)_3.3H_2O$	33,3	33,1	10,17	10,34
7	Er $(Isb)_3.3H_2O$	34,6	34,7	9,95	10,22

Từ kết quả phân tích hàm lượng Ln^{3+} và cacbon chúng tôi đưa ra công thức giả thiết của các sản phẩm tổng hợp được (bảng 1).

Để quy kết các dải trong phổ hấp thụ hồng ngoại, chúng tôi so sánh phổ của sản phẩm tạo thành với phổ của phối tử tự do HIsb. Trong phổ hồng ngoại của axit isobutyric, các dải ở vùng 2977 - 2560cm^{-1} được quy cho dao động biến dạng của nhóm CH_3. Các dải nằm ở vùng 1705 cm^{-1} quy cho dao động hoá trị của nhóm -COO , dải này có cường độ yếu chứng tỏ axit isobutyric có cấu tạo đime tạo bởi liên kết hiđro [5].

Trong phổ hồng ngoại của các sản phẩm isobutyrat đất hiếm có dải rộng, có cường độ mạnh trong vùng số sóng 3200 - 3600cm^{-1}, dải này được quy cho dao động hoá trị của nhóm OH trong phân tử nước. Điều đó chứng tỏ trong các sản phẩm có H_2O. Các dải ở vùng 1535 - 1541cm^{-1} thuộc về dao động hoá trị của nhóm -C=O, dải ở vùng 2970 - 2972cm^{-1} được quy cho dao động biến dạng của nhóm CH_3. So với phổ của axit isobutyric, các dải này đã chuyển về vùng có số sóng thấp hơn. Điều đó có

thể giải thích rằng khi tạo thành các isobutyrat đất hiếm, mật độ electron trong các liên kết C = O đã bị giảm đi do tạo thành liên kết cho nhận O → Ln, tức là cacboxyl liên kết với đất hiếm ở dạng anion R-COO⁻- Ln⁺ và liên kết được thực hiện qua nguyên tử oxy của nhóm cacboyl. Giả thiết này còn được xác nhận qua dải ν_{CH} trong phổ của các sản phẩm đã chuyển dịch sang vùng có số sóng lớn hơn so với trong phổ của HIsb.

Các kết quả thu được ở trên chứng tỏ quá trình tổng hợp đã tạo thành sản phẩm mới, trong thành phần của sản phẩm có nước và liên kết - COO - M được thực hiện qua nguyên tử oxy của nhóm cacboxyl và chủ yếu mang tính ion.

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

Phức chất	$\nu_{C=O}$	δCH_3	ν_{CH}	ν_{OH}
HIsb	1705	2977	809	
Y $(Isb)_3.3H_2O$	1541	2972	857	3441
Pr $(Isb)_3.3H_2O$	1535	2970	852	3371
Nd $(Isb)_3.3H_2O$	1536	2971	853	3386
Sm $(Isb)_3.3H_2O$	1535	2972	854	3380
Eu $(Isb)_3.3H_2O$	1536	2971	853	3365
Gd $(Isb)_3.3H_2O$	1538	2971	853	3386
Er $(Isb)_3.3H_2O$	1548	2972	857	3379

Bảng 3. Kết quả phân tích nhiệt

Phức chất	Nhiệt độ(°C)	Hiệu ứng nhiệt	Cấu tử tách	Sản phẩm còn lại	Độ giảm khối lượng(%)	
					Tính toán	Thực nghiệm
Nd $(Isb)_3.3H_2O$	114,5	Thu nhiệt	$3\ H_2O$	$Nd(Isb)_3$	11,8	8,5
	342-363	Tỏa nhiệt	Phân hủy và cháy	$Nd_2(CO_3)_3$	46,8	43,4
Er $(Isb)_3.3H_2O$	138,8	Thu nhiệt	$3\ H_2O$	$Er(Isb)_3$	11,2	10,1
	379	Tỏa nhiệt	Phân hủy và cháy	$Er_2(CO_3)_3$	39,1	41,4

Trên giản đồ phân tích nhiệt của 2 phức chất của Nd và Er có một hiệu ứng thu nhiệt ở 114,5°C và 138,5°C tương ứng và một hiệu ứng toả nhiệt mạnh ở 342 -

363°C (với sản phẩm của Nd) và 379°C (với sản phẩm của Er). Tương ứng với hai hiệu ứng nhiệt này là hai hiệu ứng mất khối lượng trên đường DTG (bảng 3).

Chúng tôi giả thiết rằng hiệu ứng thu nhiệt ứng với sự tách nước trong các sản phẩm. Nhiệt độ tách 114,5 - 138,8°C chứng tỏ nước tham gia phối trí. Như vậy công thức chung của các sản phẩm là $Ln(Isb)_3.3H_2O$. Sau khi tách nước, sản phẩm trung gian tạo thành là $Ln(Isb)_3$. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các dữ liệu phổ hấp thụ hồng ngoại.

Hiệu ứng toả nhiệt mạnh ở 358 - 379 °C ứng với khối lượng bị mất là 43,4% (với sản phẩm của Nd) và 41,4% (với sản phẩm của Er). Chúng tôi giả thiết ở nhiệt độ này đã xảy ra quá trình phân huỷ và cháy của $Ln(Isb)_3$ và tạo thành $Ln_2(CO_3)_3$. Vì hai quá trình này xảy ra ở nhiệt độ rất gần nhau nên trên đường DTA chỉ quan sát được một pic và cũng chỉ có một hiệu ứng mất khối lượng. Kết quả này tương tự như kết quả thu được khi nghiên cứu sự phân hủy nhiệt của một số n-butyrat đất hiếm trong [7].

Với các giả thiết trên chúng tôi thấy % mất khối lượng theo tính toán phù hợp với số liệu thực nghiệm (bảng 3).

Qua đó chúng tôi giả thiết sơ đồ phân huỷ nhiệt của các isobutyrat đất hiếm như sau:

$$Ln(Isb)_3.nH_2O \rightarrow Ln(Isb)_3 \rightarrow Ln_2(CO_3)_3.$$

Các kết quả phân tích nguyên tố, phổ hồng ngoại và phân tích nhiệt, đều khẳng định các phức chất thu được đều có nước tham gia phối trí. Tương tự các pivalat đất hiếm nói riêng [2] và các cacboxylat khác nói chung [5], các $Ln(Isb)_3.nH_2O$ đều tan trong nước và H_2O tham gia vào cầu phối trí. Số phân tử H_2O thay đổi tuỳ thuộc vào bản chất của nguyên tố đất hiếm và điều kiện tổng hợp phức ($0,5 \leq n \leq 5$).

Chúng tôi hy vọng rằng các isobutyrat đất hiếm cũng có những đặc tính quí giá tương tự như các pivalat đất hiếm.

4. Kết luận

1. Đã tổng hợp được các isobutyrat của Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd và Er dưới dạng rắn $Ln(Isb)_3.n\ H_2O$.

2. Đã nghiên cứu các sản phẩm bằng phương pháp phổ hồng ngoại, thấy rằng trong thành phần của các sản phẩm có H_2O tham gia phối trí và liên kết -COO-Ln được thực hiện qua nguyên tử oxy và chủ yếu mang tính ion.

3. Đã nghiên cứu các sản phẩm bằng phương pháp phân tích nhiệt và đã giả thiết sơ đồ phân huỷ nhiệt.

$$Ln(Isb)_3.\ nH_2O \rightarrow Ln(Isb)_3 \rightarrow Ln_2(CO_3)_3.$$

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Писаревкий А.П., Мартыненко Л. И., "Карбоксилты, алкоксиды и β-дикетонаты висмута (III)", *Коорд. химия*, Том 20, N^{0} 5(1994), с.324 – 349,

2. Кузвмина Н. Л., Мартыненко Л. И, "Пивалаты редкоземльных элементов(III)", *Ж. неорг. химии*, Том 39, N^{0} 4(1994), с. 538 – 546,

3. Paul R.C., Singh G., Gotra T.S., "Carboxylates of praseodymium (III), neodynium (III), and samarium (III)", *Ind. J. Chem.*, N^{0} 11(1973), p. 294,

4. Асчанов Л.А., Ионов В. М., Кискбаев И., Д., "О влиянии радикалов в монокарбоновых кислотах RCOOH на стереохимические функции карбоксильных групп в карбоксилатах РЗэ", *Коор. химия*, Том 2, N^{0} 12(1976), с. 1674 – 1680,

5. Шкловер Л. П., Плющеи В. Е., "Формиаты тяжёлых лантанидов", *Ж. неорг. химии*, Том 10, N^{0} 10(1965), с. 1121 – 1125,

6. Г. Шарло, *Методы аналистической химии*, Изд.-во., "Химия", М.1969.

7. Логинова В. Е., Дворникова Л. М., Хазов Л. А., Рубиштейн А. С. "Исследование физико-химических свойств бутиратов некоторых редкоземельных элементов", *Ж. неорг. химии*, Том 20, N^{0} 4(1975), с. 895-900,

VNU JOURNAL OF SCIENCE, Nat., Sci., & Tech., T.XIX, N$_{0}$1, 2003

SYNTHESIS AND CHARACTERIZING OF SOME RARE-EARTH ISOBUTYRATERS

Trieu Thi Nguyet, Trinh Ngoc Chau

Department of Chemical, College of Science, VNU

Ln $(Isb)_3.nH_2O$ (Ln: rare-earth element; Isb$^-$: Isobutyrate ion) were prepared by the treatment of Ln_2O_3 with HIsb. The IR study and thermal analysis data reveal that the rare-earth isobutyrates contain H_2O and the bonding between Ln^{3+} and Isb^- has ion charater.