

## TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CỦA CÁC PHỨC CHẤT NIKEN(II), PALADI(II) DIPIVALOYLMETAN

Đến Tòa soạn 4-3-2003

HOÀNG NHÂM<sup>1</sup>, NGUYỄN HÙNG HUY<sup>1</sup>, HOÀNG NHUẬN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQG Hà Nội

<sup>2</sup>Viện Xạ hiếm, Viện Năng lượng nguyên tử Quốc gia

### SUMMARY

The complexes of nickel(II) and palladium(II) with dipivaloylmethane (DPM: 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandion) were synthesized. The experimental results showed that the formula of the complex of nickel(II) with DPM formed in diethylether - ethanol(EtOH) solvent was  $Ni(DPM)_2 \cdot EtOH$ . This complex was converted into  $Ni(DPM)_2$  complex by heating at 80°C. The formula of Pd(II) - DPM complex was  $Pd(DPM)_2$ . Both of  $Pd(DPM)_2$  and  $Ni(DPM)_2$  were good volatile complexes.

### I - MỞ ĐẦU

Những năm gần đây, các  $\beta$ -dixetonat kim loại được nghiên cứu nhiều, đặc biệt về khả năng ứng dụng tính dễ thăng hoa của chúng trong lĩnh vực vật liệu mới và trong xúc tác hóa học [6, 7].

Các công trình nghiên cứu trước do chúng tôi thực hiện đã chỉ ra rằng các phức chất của Ni(II), Pd(II) với  $\beta$ -dixeton như axetylaxeton, benzoylaxeton... và các phức chất hỗn hợp của chúng với một số bazơ hữu cơ đều thăng hoa rất kém dưới áp suất thấp [1, 2]. Trong công trình này chúng tôi nghiên cứu một số phức chất kim loại [Ni(II), Pd(II)] với  $\beta$ -dixeton chứa nhóm tert-butyl (dipivaloylmetan - DPM) có kích thước lớn tạo hiệu ứng án ngữ không gian, ngăn cản quá trình polyme hóa phức chất rắn nên các phức chất tạo thành có khả năng thăng hoa tốt [5, 6].

### II - THỰC NGHIỆM

#### 1. Tổng hợp phức chất [3, 4]

Các hóa chất sử dụng để tổng hợp các phức

chất đều thuộc loại tinh khiết phân tích (p.a) của hãng Merk - Đức. Quá trình tổng hợp được tiến hành như sau:

Thêm 0,05 mol DPM trong dietylete - etanol vào dung dịch chứa lượng dư  $Ni(NO_3)_2$  trong etanol - nước. Thêm 0,05 mol DPM trong dietylete - axeton vào dung dịch chứa lượng dư  $PdCl_2$  trong axeton - nước, chỉnh pH của hỗn hợp phản ứng khoảng 6 - 7. Khuấy đều trong khoảng 5 - 6 giờ, để bay hơi hết dung môi hữu cơ, sau đó chiết các phức chất rắn tạo thành lên dietylete. Cho bay hơi dietylete thu lấy sản phẩm, rửa nhanh sản phẩm bằng etanol lạnh. Kết tinh lại sản phẩm trong dietylete - etanol. Kết quả tổng hợp được trình bày trong bảng 1.

#### 2. Khảo sát khả năng thăng hoa của các phức chất

Các phức chất được thăng hoa trong buồng chân không có áp suất 1 - 5 mmHg, phần hơi ngưng tụ (\*) được xác định thành phần và ghi phổ hồng ngoại. Các kết quả được trình bày ở các bảng 3 và 4.

Bảng 1: Kết quả tổng hợp phức chất

Phức chất	Môi trường tổng hợp	Màu sắc - dạng kết tủa	Hiệu suất
Ni(DPM) <sub>2</sub> EtOH	Nước - etanol - dietylete	Xanh nhạt - tinh thể hình kim	92%
Pd(DPM) <sub>2</sub>	Nước - axeton - dietylete	Vàng sẫm - bột mịn	90%

Bảng 2: Kết quả thăng hoa của các phức chất

Phức chất	Áp suất	t <sub>thăng hoa</sub> , °C	H%
Ni(DPM) <sub>2</sub>	1 - 5 mmHg	175	98%
Pd(DPM) <sub>2</sub>	1 - 5 mmHg	191	93%

H% - phần trăm khối lượng phức chất đã thăng hoa

### 3. Phân tích hàm lượng các ion trung tâm

Hàm lượng các ion trung tâm được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử các kết quả được trình bày trong bảng 3

Bảng 3: Kết quả phân tích hàm lượng ion trung tâm

Phức chất	Hàm lượng kim loại	
	% lý thuyết	% thực nghiệm
Ni(DPM) <sub>2</sub>	13,70	13,38
Ni(DPM) <sub>2</sub> .EtOH	12,34	12,54
Pd(DPM) <sub>2</sub>	22,46	22,01
*Ni(DPM) <sub>2</sub>	13,70	13,42
*Pd(DPM) <sub>2</sub>	22,46	22,12

### 4. Phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất

Phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất được ghi trên máy IR-470 của hãng Shimadzu Nhật Bản, kết quả được trình bày ở bảng 4.

Bảng 4: Phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất

Dao động	DPM	Ni(DPM) <sub>2</sub> .EtOH	Pd(DPM) <sub>2</sub>	*Ni(DPM) <sub>2</sub>	*Pd(DPM) <sub>2</sub>
v <sub>O-H</sub>		3368,20			
v <sub>CH<sub>3</sub></sub>	2976,19	2959,62	2963,72	2961,64	2961,84
v <sub>C=O</sub>	1606,21	1550,64	1540,86	1536,30	1539,30
δ <sub>CH</sub>	1485,52	1458,87	1496,13	1494,98	1489,81
δ <sub>CH<sub>3</sub></sub>		1408,38	1379,57	1391,68	1381,35
δ <sub>CH</sub>	1367,50	1362,10	1358,05	1355,52	1355,52
	796,8	791,60	793,76	787,37	792,54
v <sub>M-O</sub> [3]		514,12	516,38	518,79	513,63

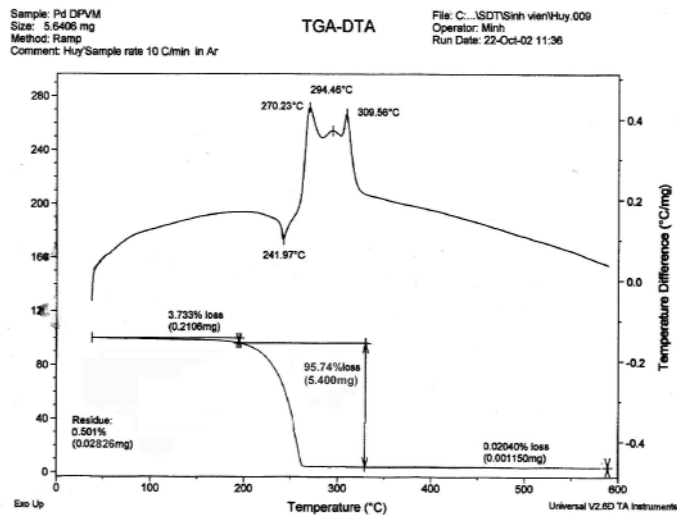
## 5. Giải độ phân tích nhiệt của các phức chất

Giải độ phân tích nhiệt của các phức chất được ghi trên máy Universal V2.6DTA trong môi trường Ar với tốc độ gia nhiệt là 10°C/phút. Các kết quả được tóm tắt ở bảng 5, hình 1 và hình 2.

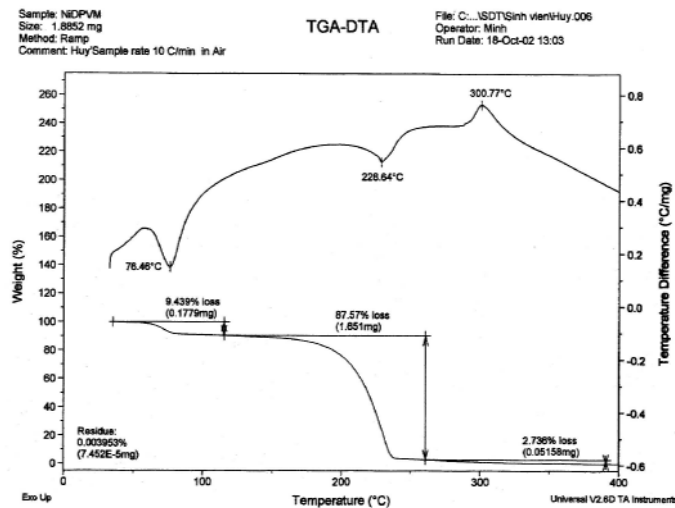
Bảng 5: Kết quả phân tích nhiệt của các phức chất

Phức chất	Nhiệt độ tách cấu tử (°C)	Cấu tử bị tách	Giảm khối lượng		Sp còn lại	%lt	%tn
			% lt	% tn			
Ni(DPM) <sub>2</sub> .EtOH	60 - 80	EtOH	9,79	9,44	Ni(DPM) <sub>2</sub>	90,21	90,54
	220 - 240	Ni(DPM) <sub>2</sub>	90,21	87,57			
Pd(DPM) <sub>2</sub>	250 - 265	Pd(DPM) <sub>2</sub>	100	98,8		0,00 <sup>a</sup>	0,32

(<sup>a</sup> - giả thuyết các phức chất bay hơi hoàn toàn)



Hình 1: Giải độ phân tích nhiệt của Pd(DPM)<sub>2</sub>



Hình 2: Giải độ phân tích nhiệt của Ni(DPM)<sub>2</sub>.EtOH

## 6. Phổ khối lượng của các phức chất

Các phức chất Ni(DPM)<sub>2</sub> và Pd(DPM)<sub>2</sub> được ghi phổ khối lượng trên máy HP 5989B-MS Engine của Nhật Bản với năng lượng bắn phá là 70 eV, các kết quả được tóm tắt ở bảng 6.

Bảng 6: Kết quả phân tích phổ khối lượng các phức chất

Phức chất	m/z	Công thức	%	m/z	Công thức	%
Ni(DPM) <sub>2</sub>	424	A <sup>+</sup>	18,7	283	NiDPMCOCHCH <sup>+</sup>	6,01
	409	NiĐP <sub>M</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COCHCOC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	0,65	241	NiDPM <sup>+</sup>	9,17
	367	NiDPM <sub>C</sub> <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COCHCO <sup>+</sup>	59,9	185	NiC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COCHCHO <sup>+</sup>	9,89
	339	NiDPM <sub>C</sub> <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COCH <sup>+</sup>	1,55	127	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COCHCOH <sup>+</sup>	24,8
	311	NiDPMCHCOCHCO <sup>+</sup>	0,31	57	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	100
Pd(DPM) <sub>2</sub>	472	A <sup>+</sup>	3,22	205	PdC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	10,0
	457	PdDPM <sub>C</sub> <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COCHCOC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	0,20	161	PdHCOCHCH <sup>+</sup>	20,9
	415	PdDPM <sub>C</sub> <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COCHCO <sup>+</sup>	2,81	148	PdHCOCH <sup>+</sup>	7,11
	387	PdDPM <sub>C</sub> <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COCH <sup>+</sup>	0,26	122	PdO <sup>+</sup>	0,89
	331	PdDPMCHCOCH <sup>+</sup>	1,64	106	Pd <sup>+</sup>	1,00
	289	PdDPM <sup>+</sup>	6,94	127	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COCHCOH <sup>+</sup>	9,73
	233	PdC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COCHCHO <sup>+</sup>	9,27	57	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup>	100

(A<sup>+</sup> là mảnh ion phân tử phức chất)

### III - THẢO LUẬN KẾT QUẢ

Phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất xuất hiện thêm dải hấp thụ đặc trưng của liên kết ν<sub>M-O</sub> đồng thời các dải hấp thụ của ν<sub>C=O</sub> bị dịch chuyển mạnh về vùng sóng dài so với phổ hấp thụ hồng ngoại của DPM chứng tỏ đã có sự tạo phức chất giữa DPM và M<sup>2+</sup> thông qua hai nguyên tử O của DPM. Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất Ni(DPM)<sub>2</sub>.EtOH xuất hiện dải hấp thụ đặc trưng của nhóm OH trong EtOH. Các dữ kiện phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất này cũng chỉ ra các phức chất không chứa nước trong cấu trúc (bảng 4).

Các kết quả phân tích hàm lượng ion trung tâm cho thấy các phức chất ứng với công thức Ni(ĐPM)<sub>2</sub>.EtOH (kết tinh từ dung môi dietyl-ete - etanol), Ni(ĐPM)<sub>2</sub> (khi sấy Ni(ĐPM)<sub>2</sub>.EtOH ở 80°C) và Pd(ĐPM)<sub>2</sub>. Các dữ kiện của phổ khối lượng cũng khẳng định thêm kết luận này,

trong các phổ khối lượng của các phức chất đều xuất hiện mảnh ion phân tử A<sup>+</sup> ứng đúng với công thức M(ĐPM)<sub>2</sub>.

Dưới áp suất thấp (1 - 5 mmHg) các phức chất đều thăng hoa rất tốt, phức chất Ni(ĐPM)<sub>2</sub>.EtOH màu xanh nhạt chuyển sang màu tím nhạt ở 50°C rồi thăng hoa ở 175°C cho tinh thể màu tím nhạt còn Pd(DPM)<sub>2</sub> thăng hoa ở 191°C cho dạng bột mịn màu vàng sẫm. Kết quả phân tích hàm lượng ion trung tâm và phổ hấp thụ hồng ngoại cho thấy các phần hơi ngưng tụ của phức chất Ni(DPM)<sub>2</sub>.EtOH có công thức là Ni(DPM)<sub>2</sub> (màu tím nhạt) còn phức Pd(DPM)<sub>2</sub> bay hơi không phân hủy.

Các dữ kiện phân tích nhiệt cho thấy phức chất Ni(DPM)<sub>2</sub>.EtOH tách EtOH ở nhiệt độ 60 - 80°C tạo thành phức chất Ni(DPM)<sub>2</sub>. Các phức chất Ni(DPM)<sub>2</sub>, Pd(DPM)<sub>2</sub> rất bền nhiệt, thăng hoa hoàn toàn ngay tại áp suất thường.

#### IV - KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được các phức chất giữa Ni(II), Pd(II) với dipivaloylmetan. Các phương pháp phân tích cho thấy các phức chất này (sau khi sấy ở 80°C) có công thức  $M(DPM)_2$ .

2. Các phức chất tổng hợp được thăng hoa rất tốt ở áp suất 1 - 5 mmHg cũng như ở áp suất thường.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hoàng Nhâm và Nguyễn Hùng Huy. Tạp chí Hóa học và Công nghiệp hóa chất, Tập 67, số 2, Tr. 11-14 (2001).
2. Hoàng Nhâm và Nguyễn Hùng Huy. Tạp chí Hóa học, Tập 39, số 2, Tr. 77-81 (2001).
3. L. I. Matumenko.  $\beta$ -diketonatur metallov. Izđ Nauka, Moskva (1978).
4. N. V. Meltrkova.  $\beta$ -diketonatur. Izđ Nauka, Moskva (1986).
5. T. Shigenmatsu, M. Matsui, and K. Utsunomiya. Jap. J. Chem. Soc., Vol. 42, P. 1273 (1968).
6. H. Brush, A. Fink, and A. Muller. Jap. J. App. Phys. Part 1, Vol. 70, P. 4 (1991).
7. H. Zama and T. Miyake. Jap. J. App. Phys. Part 1, Vol. 31 (12A) (1992).