

# TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU CÁC PHỨC CHẤT CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM (Pr, Nd, Eu, Gd) VỚI DL-ALANIN

Đặng Thị Thanh Lê<sup>1,\*</sup>, Lê Hữu Thiêng<sup>2</sup>, Lý Minh Đức<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Bộ môn Hoá học, Trường Đại học Giao thông Vận tải Hà Nội

<sup>2</sup>Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên

<sup>3</sup>Trường THPT Chuyên Thái Nguyên

\*Liên hệ với tác giả: thanhledang@yahoo.com

Đến Tòa soạn ngày: 5/3/2011; Nhận đăng ngày: 9/6/2011

## 1. MỞ ĐẦU

Các phức chất của nguyên tố đất hiếm (NTĐH) với aminoaxit từ lâu đã được nghiên cứu rộng rãi. Các phức chất này đã được ứng dụng trong một số lĩnh vực như nông nghiệp và y học [1]. Trong công trình này, chúng tôi tổng hợp phức chất rắn của một số NTĐH nhẹ với DL-alanine và nghiên cứu tính chất của chúng bằng phương pháp phân tích nguyên tố, độ dẫn điện phân tử, phổ IR và phân tích nhiệt.

## 2. THỰC NGHIỆM

Đất hiếm (III) clorua  $\text{LnCl}_3$  được điều chế từ oxit  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  loại 99,9% tương ứng. Trộn 1 mmol  $\text{LnCl}_3$  và 3 mmol Ala ở dạng rắn trong cốc chịu nhiệt, sau đó cho 30 ml metanol vào được hỗn hợp ở dạng huyền phù. Khuấy hỗn hợp phản ứng bằng máy gia nhiệt ở 40 °C trong 8 giờ thu được dung dịch trong suốt. Làm lạnh từ từ hỗn hợp phản ứng đến nhiệt độ phòng, kết tủa phức chất có màu đặc trưng của ion đất hiếm sẽ xuất hiện từ từ. Lọc lấy kết tủa và làm khô sản phẩm trong bình hút ẩm. Hiệu suất tổng hợp đạt xấp xỉ 85%.

Hàm lượng đất hiếm được xác định bằng phương pháp chuẩn độ complexon [1]. Phổ IR được ghi trên máy Nicolet-AVATA 360 FT IRE.S.P (Thụy Sĩ). Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy Shimadzu DTA-50 trong không khí, thang nhiệt độ được ghi đến 800 °C với tốc độ nâng nhiệt 10 °C/phút. Độ dẫn điện được đo trên máy CDM 210 Conductivity Meter.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Thành phần phân tử của phức chất

Các phức chất thu được có màu giống màu của ion đất hiếm, dễ chảy rữa trong không khí ẩm, tan tốt trong nước. Kết quả phân tích nguyên tố, độ dẫn điện phân tử được đưa ra ở bảng 1.

So sánh các số liệu về hàm lượng nguyên tố tính theo lý thuyết với số liệu phân tích đối với từng nguyên tố trong mỗi phức chất có thể kết luận rằng các phức chất thu được có thành phần phù hợp với công thức phân tử nêu trong bảng 1.

**Bảng 1.** Kết quả phân tích nguyên tố, độ dẫn điện phân tử của các phức chất

STT	Công thức của phức chất	KL phân tử	%Ln		Độ dẫn điện phân tử ( $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
			Lt	Tn	
1	$\text{PrCl}_3 \cdot 3\text{Ala} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	568,5	24,78	24,33	362
2	$\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{Ala} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	572	25,22	25,17	417
3	$\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{Ala} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	580	26,22	25,94	378
4	$\text{GdCl}_3 \cdot 3\text{Ala} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	585	26,89	26,48	381

Độ dẫn điện phân tử của các phức chất với nồng độ  $10^{-3}$  M được đo ngay sau khi pha có giá trị từ  $362 \div 417 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Từ các giá trị đó, theo [3] thì đây là các phức chất điện II ra 4 ion trong dung dịch nước.

Từ các kết quả thực nghiệm trên chúng tôi đưa ra công thức của phức chất là  $[\text{Ln}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (với Ln là Pr, Nd, Eu, Gd; Ala là  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ )

### 3.2. Nghiên cứu phổ hồng ngoại của phức chất

Hình 1 đưa ra phổ IR của phối tử Ala tự do và của một phức chất đại diện là  $[\text{Eu}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Bảng 2 đưa ra tần số ( $\text{cm}^{-1}$ ) của các dải hấp thụ chính trong phổ IR của các phức chất.

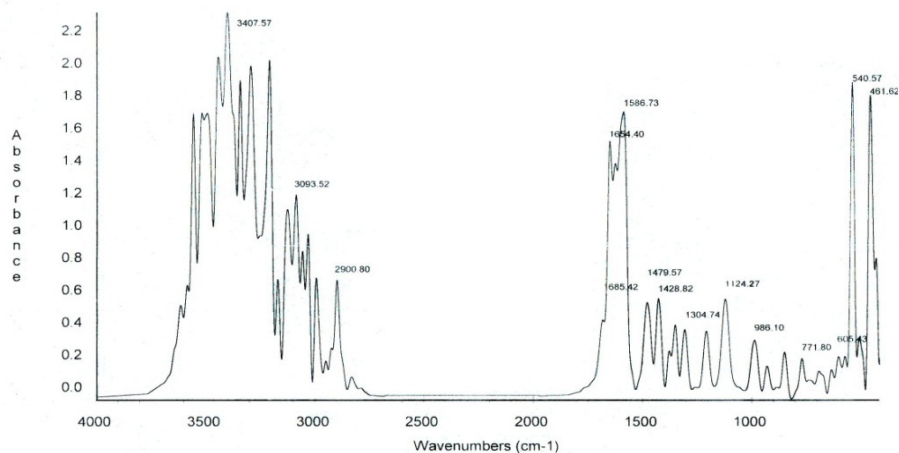
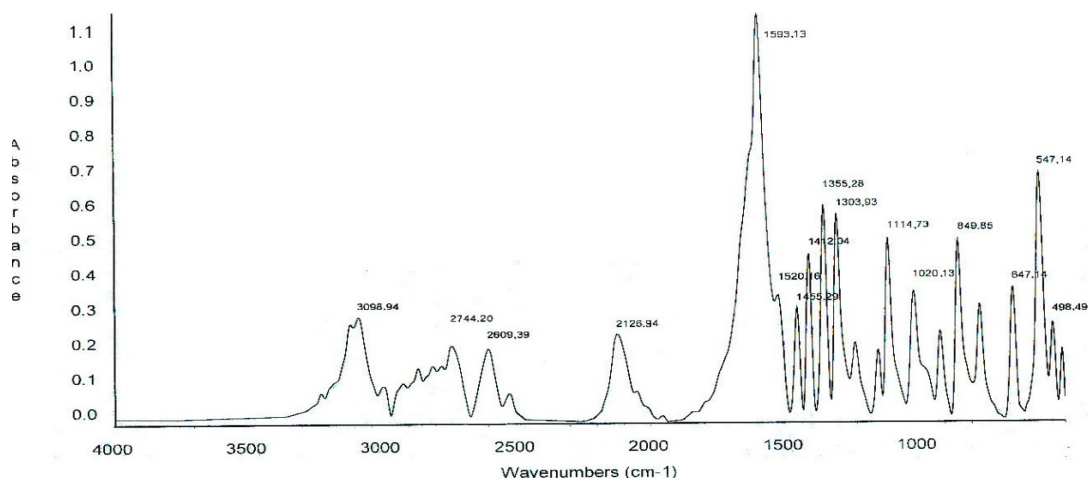
**Bảng 2.** Tần số ( $\text{cm}^{-1}$ ) của các dải hấp thụ chính trong phổ IR

STT	Hợp chất	$\nu_{\text{OH}}$	$\nu_{\text{NH}_3^+}$	$\nu_{\text{NH}_2}$	$\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$	$\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$
1	Ala	-	3085	-	1594	1407
2	$\text{PrCl}_3 \cdot 3\text{Ala} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3478	-	2971	1600	1425
3	$\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{Ala} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3529	-	2894	1608	1430
4	$\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{Ala} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3442	-	2896	1648	1427
5	$\text{GdCl}_3 \cdot 3\text{Ala} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3486	-	2917	1627	1425

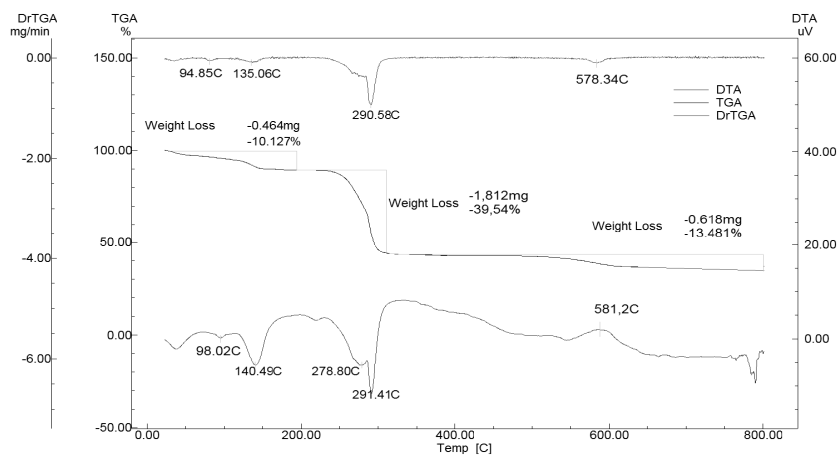
Các phổ IR của các phức chất nghiên cứu đều có cùng dạng, chứng tỏ cấu trúc của các phức chất giống nhau. Việc quy kết các dải hấp thụ trong phổ IR của các phức chất dựa trên việc so sánh phổ IR của các phức chất với phổ IR của phối tử tự do Ala. Trong phổ IR của Ala tự do

dải ở  $3085\text{ cm}^{-1}$  thuộc về dao động của nhóm  $\text{NH}_3^+$  trong Ala tồn tại ở dạng ion lưỡng tính  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$  [3, 4]. Thực tế dải  $\nu_{\text{NH}_3^+}$  xuất hiện ở vùng thấp hơn dải  $\nu_{\text{NH}_2}$  bình thường quan sát được ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ) trong axit amin tự do là do có sự tương tác giữa nhóm  $\text{NH}_3^+$  và  $\text{COO}^-$  trong ion lưỡng tính [3, 4, 5]. Trong phổ IR của các phức chất dải  $\nu_{\text{NH}_2}$  xuất hiện ở vùng  $2894 \div 2971\text{ cm}^{-1}$ . Vị trí của dải  $\nu_{\text{NH}_2}$  trong phức chất thấp hơn dải  $\text{NH}_2$  trong phối tử tự do ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ), chứng tỏ nhóm  $\text{NH}_2$  trong Ala đã tham gia phối trí với ion kim loại trong phức chất. Các dải hấp thụ mạnh xuất hiện ở vùng  $3442 \div 3529\text{ cm}^{-1}$  trong phổ IR của các phức chất không có ở phổ IR của phối tử, dải này được qui cho  $\nu_{\text{OH}}$  của nước trong phức chất. Trong phổ của phối tử tự do có 2 dải ở  $1594$  và  $1407\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với  $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$  và  $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$ . Nhưng trong phổ IR của phức chất dải  $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$  di chuyển về vùng ( $1600 \div 1648\text{ cm}^{-1}$ ), dải  $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$  di chuyển về vùng ( $1425 \div 1430\text{ cm}^{-1}$ ), là những vùng có tần số cao hơn. Những sự chuyển dịch này chỉ ra rằng Ala đã tham gia phối trí với ion  $\text{Ln}^{3+}$  qua nguyên tử oxi của nhóm cacboxyl.

Như vậy Ala đã phối trí với ion kim loại qua nguyên tử N của nhóm amin và nguyên tử O của nhóm cacboxyl.



Hình 2. Phổ IR của: a) Ala; b)  $[\text{Ln}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3$



### 3.3. Nghiên cứu giản đồ phân tích nhiệt của phức chất

Hình 2 đưa ra giản đồ phân tích nhiệt của phức chất đại diện là  $[Eu(Ala)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$ . Bảng 3 đưa ra kết quả phân tích nhiệt của các phức chất.

Bảng 3. Kết quả phân tích nhiệt

TT	Hợp chất	Nhiệt độ của hiệu ứng nhiệt ( $^{\circ}C$ )	Hiệu ứng nhiệt	Độ giảm khối lượng, %		Cấu tử tách ra
				LT	TN	
1	$PrCl_3 \cdot 3Ala \cdot 3H_2O$	85,34;127,70	Thu nhiệt	9,45	8,78	$3H_2O$
		280,67	Thu nhiệt	-	35,67	-
		394,72	Tỏa nhiệt	-	12,62	-
2	$NdCl_3 \cdot 3Ala \cdot 3H_2O$	78,45;128,09	Thu nhiệt	9,45	10,22	$3H_2O$
		287,40	Thu nhiệt	-	38,56	-
		405,63	Tỏa nhiệt	-	11,58	-
3	$EuCl_3 \cdot 3Ala \cdot 3H_2O$	98,02;140,49	Thu nhiệt	9,32	10,13	$3H_2O$
		291,41	Thu nhiệt	-	39,54	-
		581,20	Tỏa nhiệt	-	13,48	-
4	$GdCl_3 \cdot 3Ala \cdot 3H_2O$	91,97;138,45	Thu nhiệt	9,23	8,22	$3H_2O$
		282,81	Thu nhiệt	-	36,19	-
		597,63	Tỏa nhiệt	-	13,24	-

Giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất có dạng giống nhau, chứng tỏ chúng có cấu trúc tương tự nhau. Trên giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất, dưới 140 °C đều có hai hiệu ứng thu nhiệt kèm theo hiệu ứng mất khối lượng. Độ giảm khối lượng trên đường TGA của các giản đồ nhiệt tương ứng với hiệu ứng thu nhiệt có xấp xỉ 3 phân tử nước trong mỗi phức chất được tách ra. Nhiệt độ tách các phân tử nước thấp và thuộc khoảng nhiệt độ tách nước kết tinh của các hợp chất, chứng tỏ nước có trong các phức chất là nước kết tinh (ở cầu ngoại của phức chất). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các dữ liệu phổ IR ở trên. Trên giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất đều có một hiệu ứng thu nhiệt nằm trong khoảng 280 °C ÷ 291 °C và một hiệu ứng tỏa nhiệt nằm trong khoảng 394 °C ÷ 598 °C. Ứng với các hiệu ứng nhiệt này đều có hiệu ứng giảm khối lượng trên đường DTG. Hiệu ứng thu nhiệt có thể ứng với quá trình phân hủy Ala trong phức, còn hiệu ứng tỏa nhiệt có thể ứng với quá trình phân hủy phức kèm theo sự đốt cháy các phần hữu cơ còn lại.

#### 4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được các phức chất của ion  $\text{Ln}^{3+}$  với *DL*-alanine. Phức chất rắn tạo thành có công thức  $[\text{Ln}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Ln: Pr, Nd, Eu, Gd)

Đã nghiên cứu các phức chất thu được bằng phương pháp phân tích nguyên tố, độ dẫn điện phân tử, phổ IR và phân tích nhiệt. Kết quả cho thấy *DL*-alanine đã tham gia phối trí với  $\text{Ln}^{3+}$  qua nguyên tử N của nhóm amin và nguyên tử O của nhóm cacboxyl.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Hữu Thiêng - Tổng hợp, nghiên cứu tính chất và thăm dò hoạt tính sinh học các phức chất của nguyên tố đất hiếm với L-phenylalanin, Luận án Tiến sỹ Hoá học, Hà Nội, 2002.
2. Lê Chí Kiên, Đặng Thị Thanh Lê, Phạm Đức Roãn - Tổng hợp và nghiên cứu tính chất của một số phức chất của nguyên tố đất hiếm nặng với axit *DL*-2-amino-n-butyric, Tạp chí Hoá học **44** (1) (2006).
3. Nguyễn Đình Triệu - Các phương pháp vật lý ứng dụng trong hoá học, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội, 1999.
4. He Qizhuang, Yang Jing, Min Hui - Studies on the spectra and antibacterial properties of rare earth dinuclear complexes with L-phenylalanine and o-phenanthroline, Materials Letters **60** (2006) 317-320.
5. Xin Min Wu, Wei Li, ZhiCheng Tan and SongSheng Qu - Heat capacity and thermodynamical properties of the crystal of  $[\text{RE}_2(\text{Glu})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (RE = Nd, Eu, Dy), Science in China Series B: Chemistry **52** (7) (2009) 862-867.

#### SUMMARY

SYNTHESIS AND STUDY ON THE COMPLEXES OF SOME RARE EARTHS  
(Pr, Nd, Eu, Gd) WITH *DL*-ALANINE

The complexes of some rare earths with *DL*-alanine were synthesized. These solid complexes have the general formula  $[\text{Ln}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [Ln: Pr, Nd, Eu, Gd and Ala:  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ ]. The structure of the complexes have been recognised on the basis of elemental analysis, conductivity measurements, IR spectra and thermal analysis methods. It was found that the *DL*-alanine utilized amino nitrogen and carboxyl oxygen for bonding.

*Keyword.* Rare earth complex, alanine, synthesis, thermal analysis