

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU CÁC PHỨC CHẤT CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM (Tb, Dy, Ho, Er, Tm) VỚI *DL*-ALANIN

Đặng Thị Thanh Lê^{1, *}, Lê Hữu Thiêng², Vũ Thị Thủy²

¹Bộ môn Hoá học, Trường Đại học Giao thông Vận tải Hà Nội, Địa chỉ

²Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên, Địa chỉ

*Email: thanhledang@yahoo.com

Đến Tòa soạn: 10/6/2012; Chấp nhận đăng: 4/6/2013

TÓM TẮT

Phức chất rắn của nguyên tố đất hiếm với *DL*-alanin đã được tổng hợp và nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nguyên tố, độ dẫn điện phân tử, phổ IR và phân tích nhiệt. Phức chất rắn tạo thành có công thức $[Ln(Ala)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$ [Ln: Tb, Dy, Ho, Er và Tm; Ala: $CH_3CH(NH_2)COOH$]. Trong các phức chất, *DL*-alanin tham gia phối trí với ion Ln^{3+} qua nguyên tử N của nhóm amin và nguyên tử O ($O=C$) của nhóm cacboxyl.

Từ khóa: phức chất đất hiếm, *DL*-alanin, phân tích nguyên tố, độ dẫn điện, phổ hồng ngoại, phân tích nhiệt.

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 [4]. Phức chất rắn của một số NTĐH nhẹ (Pr, Nd, Eu, Gd) với *DL*-alanin (Ala) đã được nghiên cứu trong công trình [3]. Trong công trình này, chúng tôi tổng hợp phức chất rắn của một số NTĐH nặng (Tb, Dy, Ho, Er và Tm) với *DL*-alanin 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

2.1. Tổng hợp các phức chất rắn

Điều chế đất hiếm (III) clorua $LnCl_3$ từ oxit Ln_2O_3 loại 99,9 % tương ứng. Sau đó trộn 1 mmol $LnCl_3$ và 3 mmol Ala ở dạng rắn trong cốc chịu nhiệt, 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 80 %.

2.1. Xác định thành phần và cấu tạo của các phức chất rắn

Hàm lượng đất hiếm trong các phức chất được xác định bằng phương pháp chuẩn độ complexon [4]. Hàm lượng cacbon và nitơ trong các phức chất được xác định trên máy phân tích nguyên tố tự động Analytik Jena AG (Đức).

Phổ IR của các phức chất và DL-alanin được ghi trên máy Mangna IR 760 Spectrometer ESP Nicinet (Mỹ) trong vùng tần số từ 400 - 4000 cm^{-1} , các mẫu được trộn đều, nghiền nhỏ rồi ép viên với KBr.

Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy DTG -60H Shimadzu trong không khí, thang nhiệt độ được ghi đến 800 $^{\circ}\text{C}$ với tốc độ nâng nhiệt 10 $^{\circ}\text{C}/\text{phút}$.

Độ dẫn điện của các dung dịch được đo trên máy IURE7 của Mỹ.

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.

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

TT	Công thức của phức chất	KL phân tử	%Ln Lt(Tn)	%C Lt(Tn)	%N Lt(Tn)	Độ dẫn điện phân tử ($\text{om}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
1	[Tb(Ala) ₃]Cl ₃ .3H ₂ O	586,61	27,09 (26,46)	18,43 (17,70)	7,16 (6,88)	392
2	[Dy(Ala) ₃]Cl ₃ .3H ₂ O	590,19	27,42 (27,36)	18,32 (17,59)	7,12 (6,72)	417
3	[Ho(Ala) ₃]Cl ₃ .3H ₂ O	592,62	27,83 (27,32)	18,24 (17,62)	7,09 (6,85)	431
4	[Er(Ala) ₃]Cl ₃ .3H ₂ O	594,95	28,11 (27,29)	18,17 (17,58)	7,06 (6,83)	411
5	[Tm(Ala) ₃]Cl ₃ .3H ₂ O	596,62	28,32 (27,32)	18,12 (17,45)	7,04 (6,78)	391

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.

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 391 ÷ 431 $\text{om}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Từ các giá trị đó, theo [2] thì đây là các phức chất điện li ra 4 ion trong dung dịch nước.

Từ các kết quả thực nghiệm trên chúng tôi đưa ra công thức của phức chất là $[Ln(Ala)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$ [với Ln là Tb, Dy, Ho, Er và Tm; Ala là $CH_3CH(NH_2)COOH$].

3.2. Nghiên cứu phổ hồng ngoại của phức chất

Hình 1 đưa ra phổ IR của phối tử *DL*-alanin tự do và của hai phức chất đại diện là $[Tb(Ala)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$ và $[Tm(Ala)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$. Bảng 2 đưa ra số sóng (cm^{-1}) của các dải hấp thụ chính trong phổ IR của *DL*-alanin và của các phức chất.

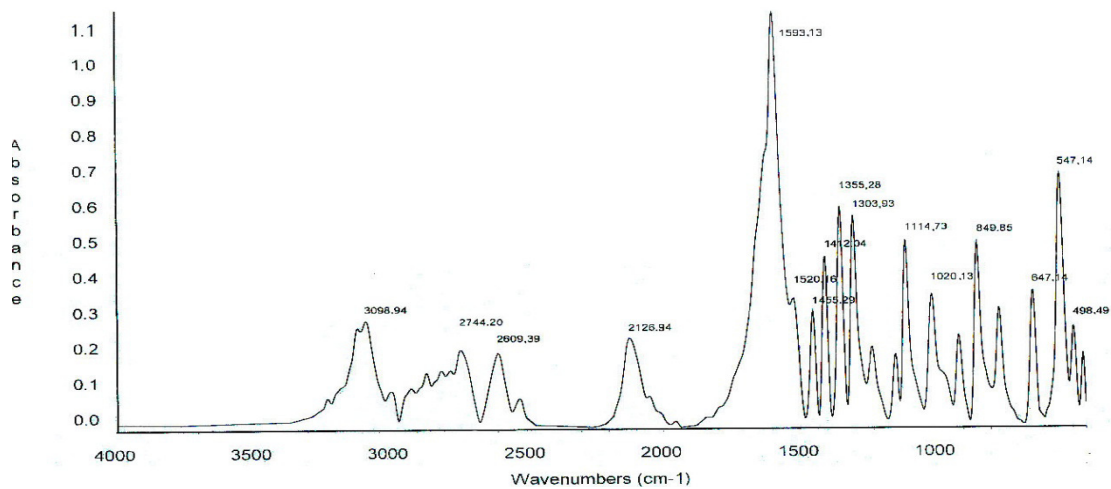
Bảng 2. Số sóng (cm^{-1}) của các dải hấp thụ chính trong phổ IR.

TT	Hợp chất	ν_{OH}	$\nu_{NH_3^+}$	ν_{NH_2}	$\nu_{C=O}$	$\nu_{as(COO^-)}$	$\nu_s(COO^-)$
1	Ala	-	3098	-	-	1593	1412
2	$[Tb(Ala)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$	3427	-	2998	1687	1601	1430
3	$[Dy(Ala)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$	3455	-	3010	1695	1597	1434
4	$[Ho(Ala)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$	3436	-	3006	1694	1599	1426
5	$[Er(Ala)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$	3436	-	3007	1696	1600	1433
6	$[Tm(Ala)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$	3447	-	3001	1696	1601	1430

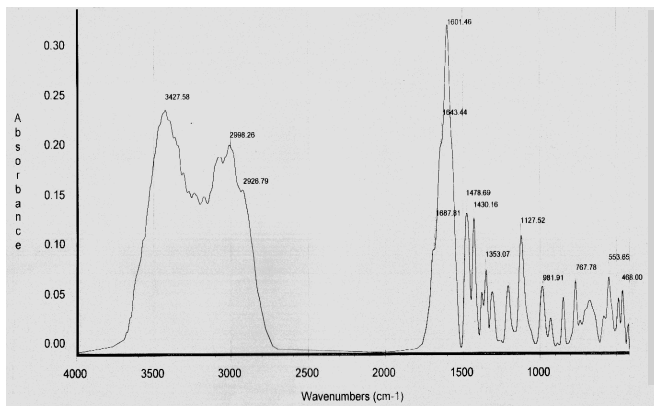
Phổ IR của các phức chất $[Ln(Ala)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$ đều khác với phổ IR của phối tử *DL*-alanin tự do về hình dạng cũng như vị trí các vân hấp thụ. Điều này khẳng định sự tạo phức đã xảy ra giữa ion Ln^{3+} và *DL*-alanin. Phổ IR của các phức chất nghiên cứu đều có cùng dạng, chúng tỏ chúng đều có cùng kiểu cấu trúc. Trong phổ IR của *DL*-alanin tự do không có các dải đặc trưng cho nhóm $-COOH$ (dải $\nu_{C=O}$ trong vùng $1730 \div 1700 \text{ cm}^{-1}$) và nhóm $-NH_2$ (dải ν_{N-H} trong vùng $3500 \div 3300 \text{ cm}^{-1}$), chứng tỏ *DL*-alanin trong trạng thái tinh thể tồn tại dưới dạng ion lưỡng cực. Trong phổ IR của *DL*-alanin tự do dải ở 3098 cm^{-1} thuộc về dao động của nhóm NH_3^+ tồn tại ở dạng ion lưỡng cực $CH_3-CH(NH_3^+)-COO^-$. Ở đây dải $\nu_{NH_3^+}$ xuất hiện ở vùng thấp hơn so với dải ν_{NH_2} bình thường quan sát được ($\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$) trong amin tự do có lẽ là do có sự tương tác giữa nhóm NH_3^+ và COO^- trong ion lưỡng cực [5, 6, 7].

Việc qui kết các dải hấp thụ trong phổ IR của các phức chất được nghiên cứu ở đây dựa trên việc so sánh phổ IR của các phức chất với phổ IR của phối tử *DL*-alanin tự do. Trong phổ IR của các phức chất xuất hiện một dải ở vùng $2998 \div 3010 \text{ cm}^{-1}$ và một dải ở vùng $3427 \div 3455 \text{ cm}^{-1}$ (dải này không có ở phổ IR của *DL*-alanin tự do). Dải hấp thụ ở vùng $2998 \div 3010 \text{ cm}^{-1}$ trong phổ của phức chất rõ ràng là thuộc về dao động hoá trị của nhóm NH_2 . Vị trí của dải ν_{NH_2} trong phức chất thấp hơn dải NH_2 bình thường quan sát được (3400 cm^{-1}) chứng tỏ nhóm NH_2 trong *DL*-alanin đã tham gia phối trí với ion Ln^{3+} trong phức chất. Các dải hấp thụ mạnh xuất hiện ở vùng $3427 \div 3455 \text{ cm}^{-1}$ trong phổ IR của các phức chất không có ở phổ IR của phối tử, dải này được qui cho ν_{OH} của nước trong phức chất. Sự có mặt của nước trong phức chất sẽ được xác

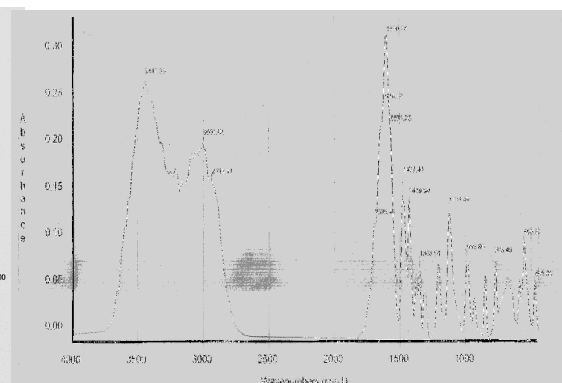
nhận thêm khi nghiên cứu giản đồ nhiệt của các phức chất ở phần sau. Trong phổ của phối tử *DL*-alanin tự do có hai dải ở 1593 cm^{-1} và 1412 cm^{-1} tương ứng với dao động hoá trị bất đối xứng ν_{as,COO^-} và dao động hoá trị đối xứng ν_{s,COO^-} . Nhưng trong phổ IR của phức chất dải ν_{as,COO^-} di chuyển về vùng ($1597 \div 1601\text{ cm}^{-1}$), dải ν_{s,COO^-} di chuyển về vùng ($1426 \div 1434\text{ cm}^{-1}$), là những vùng có tần số cao hơn. Những sự chuyển dịch này chỉ ra rằng *DL*-alanin đã tham gia phối trí với ion Ln^{3+} qua nguyên tử oxi của nhóm cacboxyl. Ngoài ra, trong phổ của các phức chất còn xuất hiện dải ở vùng $1687 \div 1696\text{ cm}^{-1}$ (dải này cũng không xuất hiện ở phổ IR của phối tử tự do *DL*-alanin), dải này được qui cho $\nu_{C=O}$ của nhóm COOH phối trí. Vị trí của dải $\nu_{C=O}$ trong các phức chất đều thấp hơn dải $\nu_{C=O}$ trong axit tự do ($1730 \div 1700\text{ cm}^{-1}$) [1, 2, 5]. Những sự thay đổi này chứng tỏ nguyên tử O trong nhóm C=O của *DL*-alanin đã tham gia phối trí với ion Ln^{3+} .



(a)



(b)



(c)

Hình 1. Phổ IR của: a) *DL*-alanin; b) $[Tb(Ala)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$; c) $[Tm(Ala)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$.

Như vậy *DL*-alanin đã phối trí với ion Ln^{3+} qua nguyên tử nitơ của nhóm amin và nguyên tử oxi $\text{O}=\text{C}$ của nhóm cacboxyl.

Từ kết quả nghiên cứu phổ IR có thể rút ra nhận xét: trong các phức chất, *DL*-alanin thể hiện là phối tử hai phối vị, liên kết với ion Ln^{3+} được thực hiện qua nguyên tử N của nhóm amin và nguyên tử O ($\text{O}=\text{C}$) của nhóm cacboxyl. Các phức chất thu được đều chứa nước. Việc phân tích kết quả giản đồ nhiệt tiếp theo sau đây cho phép chúng tôi khẳng định thêm kết quả này và rút ra một vài nhận xét khác về cấu tạo của phức chất nghiên cứu.

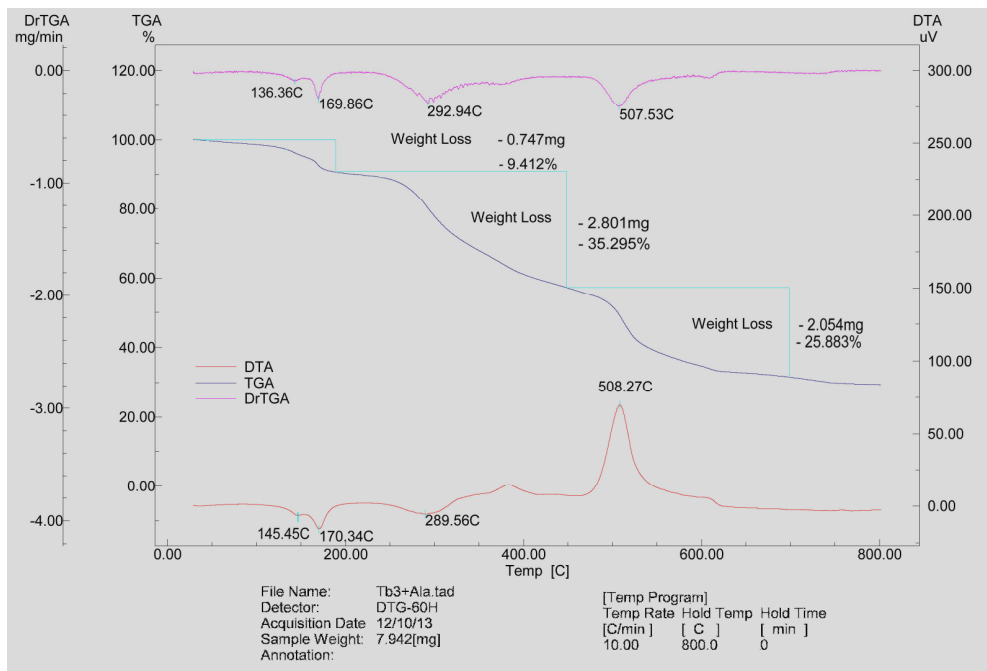
3.3. Nghiên cứu giản đồ phân tích nhiệt của phức chất

Hình 2 đưa ra giản đồ phân tích nhiệt của của hai phức chất đại diện là $[\text{Tb}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và $[\text{Tm}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Bảng 3 đưa ra kết quả phân tích nhiệt của các phức chất.

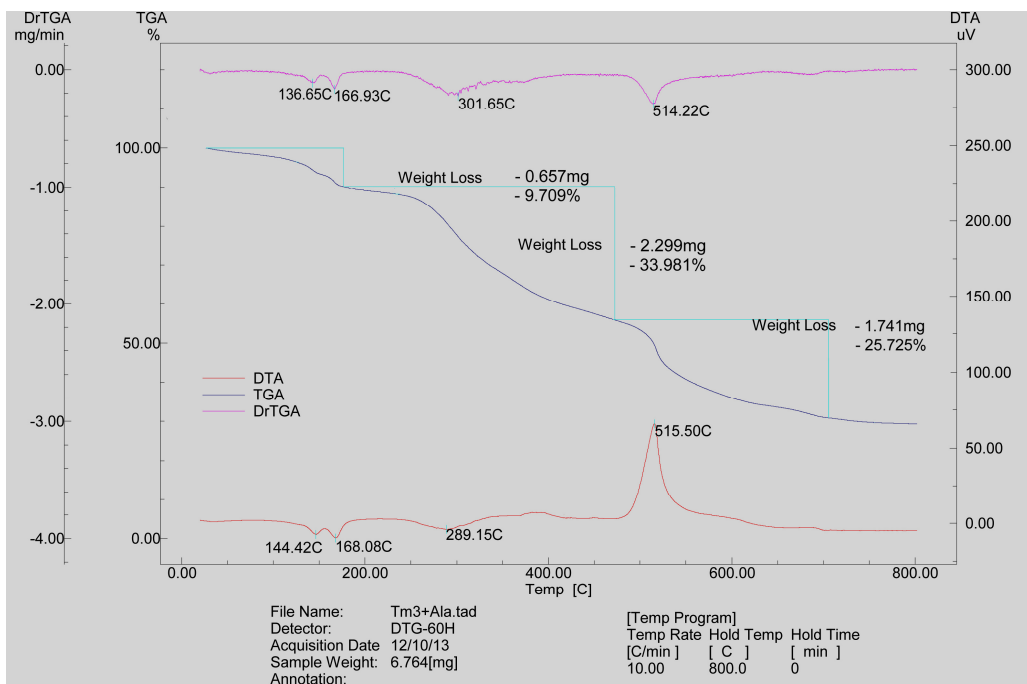
Bảng 3. Kết quả phân tích nhiệt.

TT	Phức chất	Nhiệt độ của hiệu ứng nhiệt ($^{\circ}\text{C}$)	Hiệu ứng nhiệt	Hàm lượng H_2O trong phức chất (%) Lt (Tn)	Hàm lượng oxit Ln_2O_3 còn lại (%) Lt (Tn)
1	$[\text{Tb}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	145,45; 170,34	Thu nhiệt	9,21 (9,41)	31,188 (29,41) ^(*)
		289,56	Thu nhiệt		
		508,27	Tỏa nhiệt		
2	$[\text{Dy}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	144,16; 165,95	Thu nhiệt	9,16 (9,68)	31,60 (30,74)
		288,95	Thu nhiệt		
		507,55	Tỏa nhiệt		
3	$[\text{Ho}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	145,38; 163,63	Thu nhiệt	9,12 (9,18)	31,88 (31,13)
		286,16	Thu nhiệt		
		526,37	Tỏa nhiệt		
4	$[\text{Er}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	143,45; 151,80	Thu nhiệt	9,08 (9,36)	32,15 (30,43)
		284,51	Thu nhiệt		
		528,36	Tỏa nhiệt		
5	$[\text{Tm}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	144,42; 168,08	Thu nhiệt	9,06 (9,71)	32,34 (30,59)
		289,15	Thu nhiệt		
		515,50	Tỏa nhiệt		

^(*) Đối với Tb thì oxit là Tb_4O_7 .



(a)



(b)

Hình 2. Giải đồ phân tích nhiệt của: a) $[Tb(Ala)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$; b) $[Tm(Ala)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$.

Giải đồ phân tích nhiệt của các phức chất có dạng giống nhau, chứng tỏ chúng có cấu trúc tương tự nhau. Trên giải đồ phân tích nhiệt của các phức chất, dưới $170\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $284\text{ }^{\circ}\text{C} \div 289\text{ }^{\circ}\text{C}$ và một hiệu ứng tỏa nhiệt nằm trong khoảng $508\text{ }^{\circ}\text{C} \div 528\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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. Khối lượng Ln_2O_3 còn lại tính theo lí thuyết và thực nghiệm là tương đối phù hợp.

Kết quả phân tích nhiệt cho thấy các phức chất tổng hợp được đều chứa nước kết tinh và có thành phần phù hợp với công thức đã đề nghị $[\text{Ln}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được các phức chất của ion đất hiếm nặng Ln^{3+} với *DL*-alanin. Phức chất rắn tạo thành có công thức $[\text{Ln}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [với Ln là Tb, Dy, Ho, Er và Tm; Ala là $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$].

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: trong các phức chất, *DL*-alanin thể hiện là phối tử hai phối vị, liên kết với ion Ln^{3+} được thực hiện qua nguyên tử N của nhóm amin và nguyên tử O ($\text{O}=\text{C}$) của nhóm cacboxyl. Các phức chất thu được là phức điện li, mỗi phân tử phức chất phân li thành 4 ion trong dung dịch nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Thanh Hồng - Tính chất và phản ứng của hợp chất phối trí, NXB Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 2004.
2. Lê Chí Kiên - Hóa học phức chất, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội, 2007.
3. Đặng Thị Thanh Lê, Lê Hữu Thiêng, Lý Minh Đức - Tổng hợp và nghiên cứu các phức chất của một số nguyên tố đất hiếm (Pr, Nd, Eu, Gd) với *DL*-alanin, Tạp chí Khoa học và Công nghệ **49** (6) (2011) 33-38.
4. 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 sĩ Hoá học, Hà Nội, 2002.
5. Nguyễn Đình Triệu - Các phương pháp vật lý và hoá lí, NXB Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội, Hà Nội, 2001.
6. 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.
7. 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.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND STUDY ON THE COMPLEXES OF SOME RARE EARTHS (Tb, Dy, Ho, Er, Tm) WITH *DL*-ALANINE

Dang Thi Thanh Le^{1,*}, Le Huu Thieng², Vu Thi Thuy²

¹*Department of Chemistry, University of Transport and Communications, Address*

²*Faculty Chemistry, Thai Nguyen University of Education, Address*

*Email: thanhledang@yahoo.com

The complexes of some rare earths with *DL*-alanine were synthesized. These solid complexes have the general formula $[Ln(Ala)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$ [Ln: Tb, Dy, Ho, Er, Tm and Ala: $CH_3CH(NH_2)COOH$]. The structure of the complexes have been recognised on the basic 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.

Keywords: rare earth complex, alanine, synthesis, IR, conductivity, thermal analysis.

Ý kiến TBT:

Đề nghị bổ sung địa chỉ cơ quan

Đề nghị đảo lại trật tự trong Danh sách tài liệu tham khảo sao cho tài liệu trích dẫn lần đầu là số [1], sau đó [2]...