

## Nghiên cứu sự tạo phức của một số ion kim loại với glyxin bằng phương pháp phân tích nhiệt

Lê Văn Huỳnh

Trường Đại học Kinh tế Kỹ thuật Công nghiệp

Đến Tòa soạn 02-02-2017; Chấp nhận đăng 26-6-2017

### Abstract

The complex has been increasingly widely used in many fields such as industry, agriculture, manufacturing, new materials, food, cosmetics, wastewater treatment for environmental protection and metabolic organic compounds. In agriculture, it has been used as micronutrient fertilizer complexes with amino acids, increase soil fertility, increase rice production and tea. Done, not complex yet can also be used in practice, because each complex is characterized by constant reliability. If the mixture has a constant strength is too large, there is no catalytic activity, if there is a constant complex durable too small, vulnerable to hydrolysis are alkaline, some complexes have catalytic activity. Therefore, only a number of new complexes have potential application in the production process technology. This paper is the research results of some of the complexing metal ions  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  with glycine by thermal analysis methods.

**Keywords.** Research on the complex, thermal analysis method.

### 1. MỞ ĐẦU

Phân tử glyxin có 2 nhóm định chức ( $-\text{NH}_2$  và  $-\text{COOH}$ ), chúng vừa thể hiện tính axit và vừa thể hiện tính bazơ, có khả năng tạo phức với nhiều ion kim loại chuyển tiếp. Một số phức tạo thành có hoạt tính xúc tác và có khả năng kháng khuẩn, kháng nấm, nên các phức của chúng được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như: phân tích vi lượng, y học, nông nghiệp, công nghiệp, đặc biệt trong lĩnh vực xử lý nước thải công nghiệp [1, 2, 4].

Sự tạo phức của glyxin với các ion kim loại được quyết định bởi hai nhóm chức  $-\text{COOH}$  và nhóm  $-\text{NH}_2$ . Nguyên tử nitơ ở nhóm  $\text{NH}_2$  có khả năng cho electron, để tạo một liên kết cho nhận với ion kim loại. Trong khi đó, ion  $\text{H}^+$  cũng dễ dàng tách ra khỏi nhóm  $-\text{COOH}$  để tạo thành  $-\text{COO}^-$ , nhóm này dễ dàng tạo thành một liên kết cộng hoá trị với ion kim loại thông qua nguyên tử oxi. Chính vì vậy mà glyxin có khả năng tạo phức chất vòng càng 5 cạnh bền với nhiều ion kim loại [2, 3, 7].

Ion  $\text{Cu}^{2+}$  có cấu hình electron là  $[\text{Ar}]3d^9$ , trong nước tạo ion phức  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  có màu xanh do dung dịch hấp thụ mạnh ánh sáng trong vùng 600-800 nm. Ion  $\text{Cu}^{2+}$  là chất tạo phức mạnh [1, 5, 6].

Ion  $\text{Zn}^{2+}$  có số phối trí đặc trưng là 4 và có khả năng tạo nhiều phức chất với nhiều phối tử vô cơ và hữu cơ như:  $\text{NH}_3$ ;  $\text{CN}^-$ ; halogen, axetylaxeton, dioxiat... Trong đó, liên kết giữa ion trung tâm với các phối tử cũng được thực hiện qua nguyên tử

O và N, nguyên tử N dễ nhường electron hơn nguyên tử O. Nhờ cấu hình electron bền  $3d^{10}$ , các phức chất của ion  $\text{Zn}^{2+}$  đều không có màu [2, 3, 8].

Ion  $\text{Ni}^{2+}$  rất có khả năng tạo phức với số phối trí đặc trưng là 6 và 4, tương ứng với cấu hình bát diện, hình vuông hoặc tứ diện. Các phức bát diện của  $\text{Ni}(\text{II})$  đều thuận từ, trong đó ion  $\text{Ni}$  ở trạng thái lai hoá  $sp^3d^2$  như:  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . Phức chất với số phối trí 4 của  $\text{Ni}^{2+}$  có cấu hình vuông phẳng như  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ .

Trong dung dịch nước, ion  $\text{Ni}^{2+}$  tạo ion phức bát diện  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  có màu lục. Ion  $\text{Ni}^{2+}$  có khả năng tạo phức chất vòng càng bền với nhiều phối tử, nhờ liên kết giữa ion trung tâm với các nguyên tử O và N của phối tử [2, 4, 5].

Bài báo này là kết quả nghiên cứu sự tạo phức của một số ion kim loại  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  và  $\text{Ni}^{2+}$  với glyxin bằng phương pháp phân tích nhiệt.

### 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Các hóa chất được sử dụng để nghiên cứu có độ sạch PA của hãng Merck (CHLB Đức), là các muối chứa ion kim loại tạo phức như:  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  và  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Glyxin ( $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ) đóng vai trò là ligand tạo phức. Ở 25 °C, glyxin có  $\text{pK}_a = 2,21$ ;  $\text{pK}_b = 9,15$  là chất rắn màu trắng, tan nhiều trong nước, nhưng ít tan trong cồn.

Tổng hợp phức  $\text{Cu}(\text{II})$  với glyxin dựa trên phản



Tổng hợp phức cis-Cu(II) với glyxin: Hoà tan 0,01 mol muối  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  vào 25 ml nước nóng trong cốc thủy tinh 250 ml, thêm vào 25 ml etanol và giữ dung dịch ở 60 °C, được dung dịch I.

Hòa tan 0,02 mol glyxin vào 25 ml nước nóng ở 60 °C trong cốc thủy tinh 250 ml được dung dịch II.

Trộn 2 dung dịch I và II, rồi khuấy trộn đều, thấy xuất hiện kết tủa bông có màu lam đậm tách ra khỏi dung dịch. Làm lạnh hỗn hợp để kết tủa tách ra hoàn toàn, rồi lọc rửa sạch, sấy khô ở 50 °C, thu được chất rắn màu lam đậm, dạng bột rất to xốp.

Tổng hợp dạng trans-Cu(II) với glyxin: Trong quá trình tổng hợp dạng cis-Cu(II) với glyxin, khi lọc rửa kết tủa, giữ lại nước lọc, nhằm mục đích để cho pH của môi trường ổn định, tạo điều kiện tốt cho quá trình tạo mầm kết tinh tinh thể của phức tạo thành. Lấy 10 ml nước lọc cho vào bình chứa 1 g glyxin và 1,5 g dạng phức cis-Cu(II) glyxin và tiến hành đun hồi lưu ở nhiệt độ 60 °C trên bếp khuấy từ trong 2 giờ, thì thấy xuất hiện kết tủa màu xanh tím. Lọc, rửa, sấy khô được chất rắn màu xanh tím, dạng bột mịn.

Tổng hợp các phức của Ni(II) và Zn(II) với glyxin dựa trên phản ứng:



Lấy 0,005 mol muối  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hoặc  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , cho tác dụng với lượng vừa đủ NaOH, thu được hidroxit kim loại kết tủa, rồi lọc, rửa, sấy khô kết tủa ở nhiệt độ 60 °C.

Cho hidroxit kim loại vào cốc 100 ml, thêm tiếp 0,01 mol glyxin và nước cất, rồi khuấy đều ở nhiệt độ 70 °C cho đến khi dung dịch trong suốt, có màu đặc trưng của ion kim loại.

Cô cạn dung dịch, đến khi chuyển sang dạng sánh đặc như dầu, thì ngừng gia nhiệt, thêm cồn, khuấy nhẹ, thấy có kết tủa tách ra. Lọc, rửa, sấy khô kết tủa ở nhiệt độ 50 °C.

Các phức chất thu được đều tan trong nước, không tan trong cồn. Phức của niken có màu xanh lam, phức của kẽm không màu.

Phương pháp phân tích nhiệt dùng để nghiên cứu các phức chất rắn, cung cấp thông tin về tính chất nhiệt của phức chất, dựa trên giản đồ phân tích nhiệt [1, 3].

Đường DTA cho biết khi nào có hiệu ứng thu nhiệt và phát nhiệt. Đường TGA cho biết biến thiên khối lượng mẫu trong quá trình gia nhiệt, từ đó suy ra thành phần của chất, độ bền nhiệt, phức có chứa nước hay không chứa nước, hiện tượng đồng phân.

Giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất được ghi trên máy Shimadzu của Nhật Bản trong khí quyển trơ  $\text{N}_2$  với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút, từ nhiệt độ phòng đến 800 °C, chất so sánh là  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Xác định hàm lượng các kim loại và clo trong phức rắn

Xác định hàm lượng % Ni và Cu trong phức, theo phương pháp chuẩn độ complexon dựa trên phản ứng tạo phức bền của các ion  $\text{Ni}^{2+}$  và  $\text{Cu}^{2+}$  với EDTA (Ethylenediaminetetraacetic axit) trong môi trường pH 8 và theo công thức:

$$\%M = \frac{M \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot 10^{-3} \cdot C_{\text{EDTA}} \cdot 100}{V \cdot m} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó:  $C_{\text{EDTA}}$  là nồng độ dung dịch EDTA đã dùng (mol/l);  $V_{\text{EDTA}}$  là thể tích dung dịch EDTA tiêu tốn (ml);  $V$  thể tích dung dịch  $\text{M}^{2+}$  đem chuẩn độ (ml);  $M$  là khối lượng mol nguyên tử kim loại (gam);  $m$  là khối lượng phức chất đem phân tích (gam).

Xác định hàm lượng kẽm theo phương pháp chuẩn độ complexon dựa trên phản ứng tạo phức bền của  $\text{Zn}^{2+}$  với EDTA ở pH 10 và theo công thức (1) với  $M = 65,38$ . Kết quả nghiên cứu được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1: Hàm lượng kim loại chứa trong phân tử các phức

Kim loại	Công thức phân tử của phức	Hàm lượng kim loại trong phức	
		Tính theo lý thuyết (%)	Thực nghiệm (%)
Cu	cis-Cu(gly) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O (M = 229,686)	27,67	27,31
Cu	trans- Cu(gly) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O (M = 229,686)	27,67	27,55
Zn	Zn(gly) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O (M = 321,53)	28,24	28,03
Ni	Ni(gly) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (M = 242,83)	24,17	24,02

#### 3.2. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt

Căn cứ vào hiệu ứng nhiệt để nghiên cứu những

quá trình phát sinh khi đun nóng hoặc làm nguội chất. Trên giản đồ phân tích nhiệt, thường quan tâm tới 2 đường quan trọng là đường DTA và đường TGA.

Đường DTA cho biết khi nào có hiệu ứng thu nhiệt (cực tiểu trên đường cong), khi nào có hiệu ứng phát nhiệt (cực đại trên đường cong).

Mỗi quá trình biến đổi hóa học như: các phản ứng pha rắn, sự phân hủy mẫu hay sự chuyển pha, thường đều có một hiệu ứng nhiệt tương ứng. Đường TGA cho biết biến thiên khối lượng mẫu trong quá trình gia nhiệt.

Các quá trình trên có thể kèm theo sự thay đổi khối lượng của mẫu chất nghiên cứu như: Quá trình thăng hoa, bay hơi hay các phản ứng phân hủy.

Dựa vào việc tính toán các hiệu ứng mất khối

lượng và các hiệu ứng nhiệt tương ứng, có thể dự đoán được các giai đoạn cơ bản xảy ra trong quá trình phân hủy nhiệt của phức chất. Từ đó suy ra thành phần của phức chất và xác định được phức có chứa nước hay không chứa nước.

Đối với phức có chứa nước, hiệu ứng mất nước thường là thu nhiệt. Nhiệt độ của hiệu ứng mất nước kết tinh thấp hơn nhiệt độ của hiệu ứng mất nước phối trí. Xác định đồng phân của phức thường kèm theo hiệu ứng tỏa nhiệt.

Quá trình phân hủy nhiệt của các phức được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2: Kết quả phân tích nhiệt của các phức chất

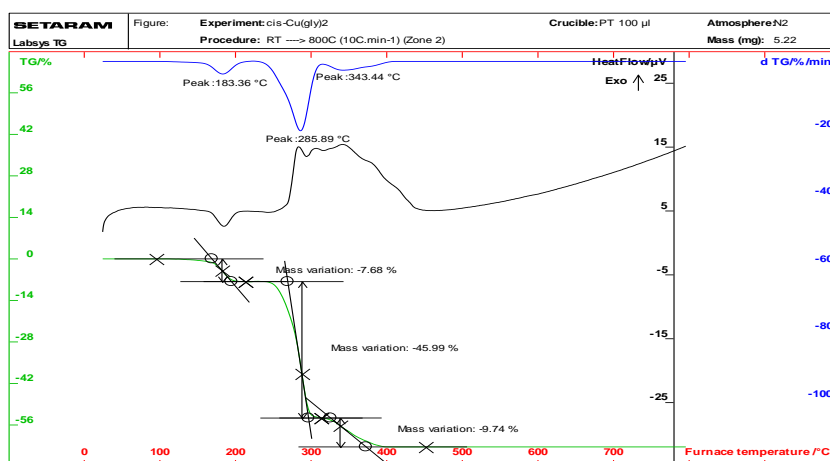
STT	Phức chất	Hiệu ứng nhiệt	Nhiệt độ (°C)	Phần còn lại	% mất khối lượng	
					TN	LT
1	cis-Cu(gly) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O (M=229,686)	Thu	183,36	Cu(gly) <sub>2</sub>	7,68	7,84
		Tỏa	285,89	CuO	45,99	57,38
		Tỏa	343,44		9,74	
2	trans-Cu(gly) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O (M = 229,686)	Thu	133,62	Cu(gly) <sub>2</sub>	7,31	7,84
		Tỏa	276,61	CuO	56,75	57,38
3	Zn(gly) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O (M = 321,53)	Thu	150,23	Zn(gly) <sub>2</sub>	7,18	7,77
		Thu	327,48	ZnO	19,16	63,99
		Tỏa	435,54		51,26	
4	Ni(gly) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O (M = 242,83)	Thu	198,61	Ni(gly) <sub>2</sub>	12,57	14,83
		Thu	396,88	NiO	58,83	61,01
		Tỏa	528,85		35,02	

Giản đồ phân tích nhiệt dạng *cis*- của phức Cu(II) được thể hiện trên hình 1 cho thấy:

Có một hiệu ứng thu nhiệt ở nhiệt độ 183,36 °C và kèm theo sự mất khối lượng là 7,31 %. Hiệu ứng thu nhiệt này nằm trong giới hạn của nhiệt độ mất

nước kết tinh, điều đó chứng tỏ trong phân tử của phức có chứa nước.

Giả thiết rằng, tại nhiệt độ này xảy ra quá trình tách 1 phân tử nước và nước có trong thành phần của phức là nước hidrat.



Hình 1: Giản đồ phân tích nhiệt của phức dạng *cis*-Cu(II) với glyxin

Trên giản đồ cho thấy, các hiệu ứng tỏa nhiệt không rõ ràng, có thể do xảy ra đồng thời hiệu ứng tỏa nhiệt (của quá trình cháy) và thu nhiệt (của quá trình phân hủy).

Trong khoảng nhiệt độ từ 280 °C đến 440 °C, có các hiệu ứng tỏa nhiệt không rõ ràng, kèm theo hai quá trình mất khối lượng 45,99 % ở nhiệt độ 285,89 °C và 9,74 % ở nhiệt độ 343,44 °C.

Các hiệu ứng toả nhiệt không rõ ràng có thể do xảy ra đồng thời, hiệu ứng toả nhiệt của quá trình cháy và thu nhiệt của quá trình phân huỷ.

Ở nhiệt độ trên  $490\text{ }^{\circ}\text{C}$ , độ giảm khối lượng của phức chất là không đáng kể, chứng tỏ quá trình phân huỷ phức chất đã kết thúc và sản phẩm cuối cùng là oxit đồng CuO.

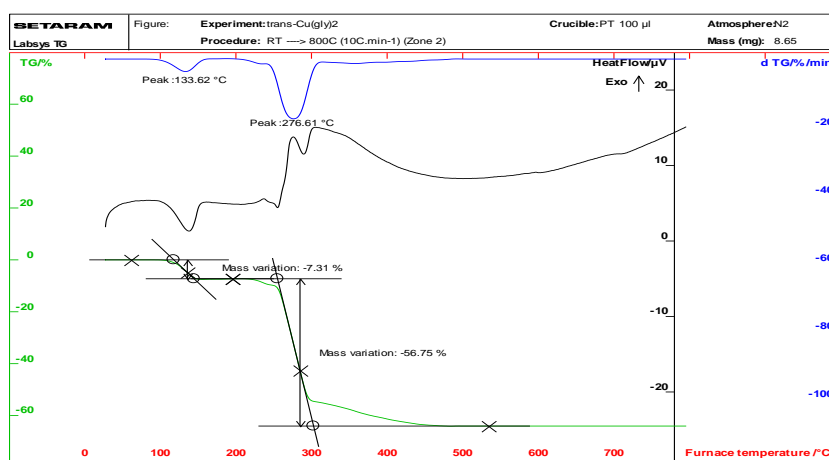
Giải đồ phân tích nhiệt dạng phức trans-Cu(II) thể hiện trên hình 2 cho thấy:

- Có một hiệu ứng thu nhiệt ở nhiệt độ  $133,62\text{ }^{\circ}\text{C}$ , kèm theo sự giảm khối lượng là  $7,31\text{ }%$ , ứng với sự mất 1 phân tử nước.
- Ở khoảng nhiệt độ từ  $260$  đến  $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ , có các

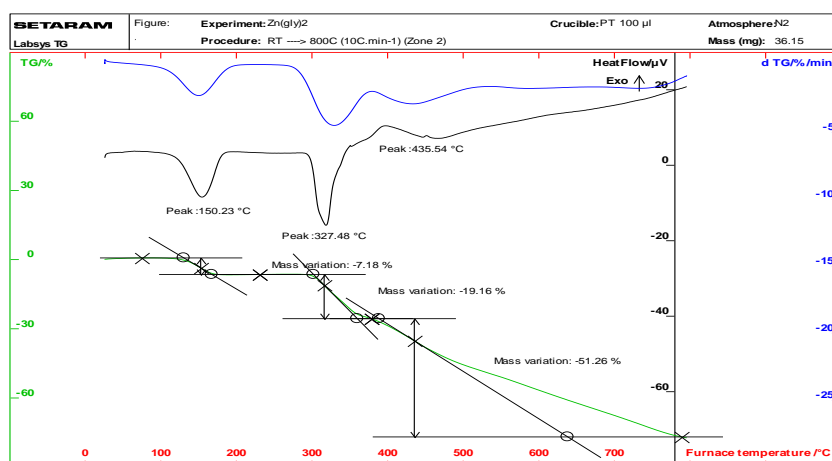
hiệu ứng thu nhiệt và toả nhiệt xen kẽ nhau, nhưng chỉ có một quá trình mất khối lượng là  $56,75\text{ }%$ , xấp xỉ bằng tổng % mất khối lượng của 2 quá trình mất khối lượng trên đường phân tích nhiệt dạng phức cis-Cu(II), trong khoảng nhiệt độ tương ứng.

Như vậy, đã xảy ra đồng thời hai quá trình phân huỷ phức chất và quá trình cháy của phức, cho sản phẩm cuối cùng là đồng oxit CuO.

Quá trình phân huỷ nhiệt của phức chất dạng cis-Cu(II), phức tạp hơn so với phức dạng trans-Cu(II). Tuy nhiên, sản phẩm phân huỷ của hai dạng đều giống nhau, đều tạo ra cùng một sản phẩm là đồng oxit CuO.



Hình 2: Giải đồ phân tích nhiệt của phức dạng trans-Cu(II) với glyxin



Hình 3: Giải đồ phân tích nhiệt của phức Zn(II) với glyxin

Giải đồ phân tích nhiệt của phức Zn(II) với glyxin được thể hiện trên hình 3 cho thấy:

Xuất hiện hai hiệu ứng thu nhiệt ở nhiệt độ  $150,23$  và  $327,48\text{ }^{\circ}\text{C}$ , đồng thời xuất hiện một hiệu ứng toả nhiệt ở nhiệt độ  $435,54\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Hiệu ứng thu nhiệt ở nhiệt độ  $150,23\text{ }^{\circ}\text{C}$ , với độ giảm khối lượng là  $7,18\text{ }%$ , ứng với sự mất 1 phân tử nước. Hai quá trình mất khối lượng tiếp theo với

phần trăm (%) mất khối lượng tổng cộng là  $(19,16 + 51,26 = 70,42\text{ }%)$ , ứng với quá trình phân huỷ phức, sản phẩm cuối cùng là kẽm oxit ZnO.

Giải đồ phân tích nhiệt của phức Ni(II) với glyxin được thể hiện trên hình 4 cho thấy:

Có một hiệu ứng thu nhiệt ở nhiệt độ  $198,61\text{ }^{\circ}\text{C}$ , kèm theo độ giảm khối lượng là  $12,57\text{ }%$ , tương ứng với sự tách 2 phân tử nước. Hiệu ứng thu nhiệt ở

nhệt độ 396,88 °C, ứng với độ giảm khối lượng là 58,83 %. Như vậy, quá trình phân hủy phức tạo thành sản phẩm cuối cùng là niken oxit NiO.

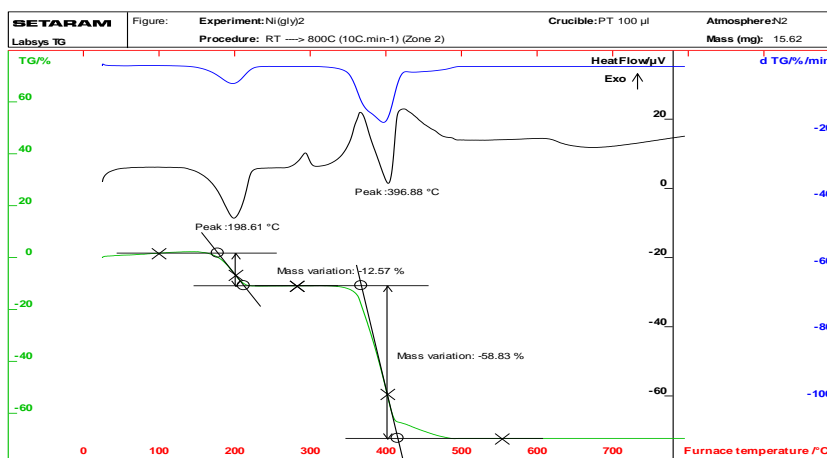
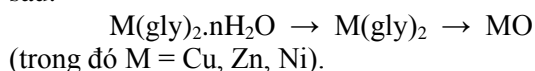
Kết quả phân tích nhiệt cho thấy, trong phân tử của các phức tạo bởi ion Cu(II), Zn(II), Ni(II) với glyxin có chứa nước.

Dựa vào nhiệt độ phân hủy của các phức cho thấy: Phức dạng trans-Cu(II) glyxinat, kém bền nhiệt hơn so với phức dạng cis-Cu(II), Zn(II) và Ni(II) với

glyxin.

Kết quả nghiên cứu bằng thực nghiệm, cũng như tính toán lý thuyết về phần trăm mất khối lượng của các phức là tương đối phù hợp.

Kết quả nghiên cứu bằng thực nghiệm cho thấy, quá trình phân hủy nhiệt của các phức diễn ra như sau:

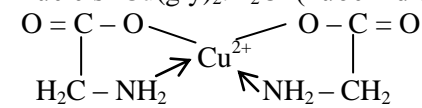


Hình 4: Giảm độ phân tích nhiệt của phức Ni(II) với glyxin

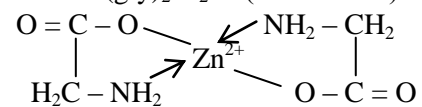
Kết quả nghiên cứu phù hợp với các công trình đã công bố, xác định công thức phân tử của phức

bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại [7, 8]. Công thức cấu tạo của các phức như sau:

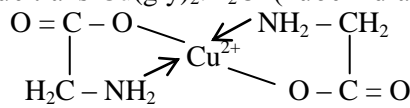
Phức cis- Cu(gly)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (nước hydrat)



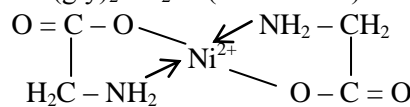
Phức Zn(gly)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (nước hydrat)



Phức trans-Cu(gly)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (nước hydrat)



Phức Ni(gly)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (nước hydrat)

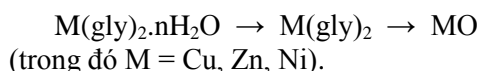


#### 4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được các phức tạo bởi các ion Cu<sup>2+</sup>; Zn<sup>2+</sup> và Ni<sup>2+</sup> với glyxin với các công thức tương ứng là Cu(gly)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O; Zn(gly)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O; Ni(gly)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O. Riêng phức của ion Cu(II) với glyxin đã tổng hợp được cả dạng cis và dạng trans.

Đã xác định được hàm lượng kim loại chứa trong các phức nghiên cứu.

Bằng phương pháp phân tích nhiệt, quá trình phân hủy các phức chất như sau:



#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Thị Đà, Nguyễn Hữu Đình. *Phức chất, phương pháp tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc*, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2007).
2. Lê Chí Kiên. *Hóa học phức chất*, Nxb. Đại học Quốc gia Hà Nội (2006).
3. Nguyễn Đình Triệu. *Các phương pháp phân tích vật lý và hoá lý*, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật (2001).
4. Lê Văn Huỳnh. *Luận án Tiến sĩ hóa học*, Trường ĐHBK Hà Nội (2012).
5. Manuel Castillo and Elias Ramirez. *Synthesis and spectral properties of new complexes between glycine and titanium(III), vanadium(III), chromium(III), iron(III), cobalt(II), nickel(II) and copper(II)*, Transition Metal Chemistry, **9**(7), 268-270 (1994).

6. Robert J. Lancashire. *Investigation of Copper(II) amino acid complexes*, The Department of Chemistry, University of the West Indies (1995).
7. Lê Văn Huỳnh, Ngô Kim Định. *Nghiên cứu sự tạo phức của một số ion kim loại với Glyxin bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại*, Hội nghị Quốc tế Khoa học công nghệ Hàng hải 2016, 579-584 (2016).
8. Lê Văn Huỳnh, Trần Thị Tuyết Mai. *Nghiên cứu sự tạo phức của một số ion kim loại với Axetylaxeton bằng phương pháp phân tích nhiệt*, Tạp chí Hóa học, **53(4)**, 436-440 (2015).

**Liên hệ: Lê Văn Huỳnh**

Trường Đại học Kinh tế – Kỹ thuật Công nghiệp

Cơ sở 1: 456 Minh Khai, Quận Hai Bà Trưng, Hà Nội

Cơ sở 2: 353 Trần Hưng Đạo thành phố Nam Định

E-mail: lehuynh1058@gmail.com; Điện thoại: 0912208709.