

NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC CỦA LANTAN VỚI L-METHIONIN

Đến Tòa soạn 25-6-2007

NGUYỄN TRỌNG UYÊN¹, LÊ HỮU THIỀNG², NGUYỄN NGỌC KHÁNH¹,
NGUYỄN THỊ HẠNH¹

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên □ ĐHQGHN

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm □ Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

The composition and stability complex between lanthanum and L.methionine have been studied by pH-meter titration method at the temperature of 20, 30, 40, 50°C and ionic strength of 0.1 (KNO₃) solution. The first stability constant of this complex has been calculated. This complex has been isolated in solid state. The structure of the complex was determined by thermal composition and IR spectral methods.

I - MỞ ĐẦU

Nghiên cứu sự tạo phức của các nguyên tố đất hiếm với L.Methionin còn rất hạn chế, đặc biệt của lantan với L.Methionin thì chưa có tài liệu nào công bố. Bài báo này xin trình bày kết quả nghiên cứu sự tạo phức của lantan với L.Methionin.

II THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất và thiết bị

- Dung dịch La(NO₃)₃ được chuẩn bị từ La₂O₃ của hãng Wako (Nhật Bản) độ tinh khiết 99,99%.
- L.Methionin(HMet) có độ tinh khiết 99%.
- Các hóa chất dùng trong quá trình thực nghiệm có độ tinh khiết PA.
- Máy pH Meter MP-220 (Anh).

2. Nghiên cứu sự tạo phức của lantan với L.Methionin trong dung dịch bằng chuẩn độ pH

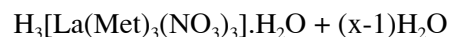
Chuẩn độ dung dịch L.Methionin trong môi trường axit bằng dung dịch KOH 5.10⁻² M trong

điều kiện không và có mặt ion lấy theo tỉ lệ La³⁺:H₂Met⁺ là 1:2, với nồng độ La³⁺ bằng 10⁻³ M, lực ion trong các thí nghiệm là 0,1 (dùng KNO₃ 1N để điều chỉnh lực ion). Kết quả được chỉ ra ở hình 1, bảng 1 và 2.

3. Tổng hợp phức chất của lantan với L.Methionin

Phức chất được điều chế dựa trên phản ứng của La(NO₃)₃ với L.Methionin trong hỗn hợp nước:etanol (1:1). Hỗn hợp phản ứng được đun cách thủy ở 50 - 60°C.

Phương trình phản ứng như sau:



Khi nước trong hỗn hợp còn tối thiểu thì ngừng đun. Để nguội các tinh thể phức tách ra ngay. Lọc rửa phức thu được bằng etanol tuyệt đối, làm khô trong bình hút ẩm [3]. Phức tổng hợp được có màu trắng.

4. Xác định thành phần phức chất

Hàm lượng lantan được xác định bằng cách nung một lượng xác định phức chất ở nhiệt độ 900°C trong 1 giờ, ở nhiệt độ này phức chất bị phân hủy và chuyển về dạng La₂O₃. Hòa tan oxit

này bằng HNO₃ loãng, đun trên bếp cách thủy để đuổi hết axit dư, định mức rồi chuẩn độ La³⁺ bằng dung dịch DTPA chỉ thị asenazo (III), pH = 4,2.

Hàm lượng nước được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt.

Hàm lượng nitơ xác định bằng phương pháp Kendan.

Hàm lượng NO₃⁻ xác định bằng phương pháp đo quang dựa trên sự tạo màu của ion nitrat với axit phenoldisunfonic.

III — KẾT QUẢ THẢO LUẬN

Bảng 1: Giá trị pK₁, pK₂ của L.Methionin tại 20, 30, 40, 50 °C

Nhiệt độ (°C)	20	30	40	50
pK ₁	2,42	2,25	2,12	2,09
pK ₂	9,44	9,11	9,08	8,76

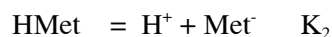
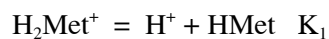
Kết quả thu được phù hợp với [2] chứng tỏ thiết bị thí nghiệm đủ độ tin cậy. Hằng số phân ly của L.Methionin thay đổi không đáng kể khi tăng nhiệt độ và tăng dần khi tăng nhiệt độ.

Từ hình 1 nhận thấy đường cong chuẩn độ trung hòa L.Methionin khi có mặt La³⁺ trong môi trường axit (4 đường phía dưới) khi a>1 thấp hơn hẳn xuống. Điều này là do có sự tạo phức trong dung dịch theo sơ đồ sau:

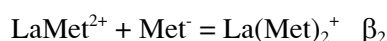


1. Kết quả nghiên cứu phức trong dung dịch

L.Methionin trong môi trường axit phân ly theo phương trình:



Với K₁, K₂ là hằng số phân ly bậc 1 và bậc 2 của L.Methionin. Từ hình 1 nhận thấy, đường cong chuẩn độ dung dịch L.Methionin (4 đường phía trên) có 2 miền đệm rõ rệt nằm cách xa nhau. Giá trị K₁ được tính cho miền đệm thứ 1 (a<1), giá trị K₂ được tính cho miền đệm thứ 2 (a>1). Kết quả tính toán thu được trình bày ở bảng 1.



Với β₁, β₂ là hằng số bền bậc 1 và 2 của phức chất.

Để xác định hằng số bền của phức tạo thành chúng tôi sử dụng phương pháp Bjerrum, phương pháp tính toán tương tự tài liệu [1]. Khi a>1,4 nhận thấy xuất hiện kết tủa lantan hydroxit vì vậy chỉ xác định được hằng số bền bậc 1 của phức chất. Kết quả thu được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2: Logarit hằng số bền bậc 1 của phức chất tại 20, 30, 40, 50 °C

	20°C	30°C	40°C	50°C
lgβ ₁	5,07	4,81	4,69	4,43

Hằng số bền của phức chất giảm dần theo chiều tăng nhiệt độ chứng tỏ phản ứng tạo phức là phản ứng tỏa nhiệt.

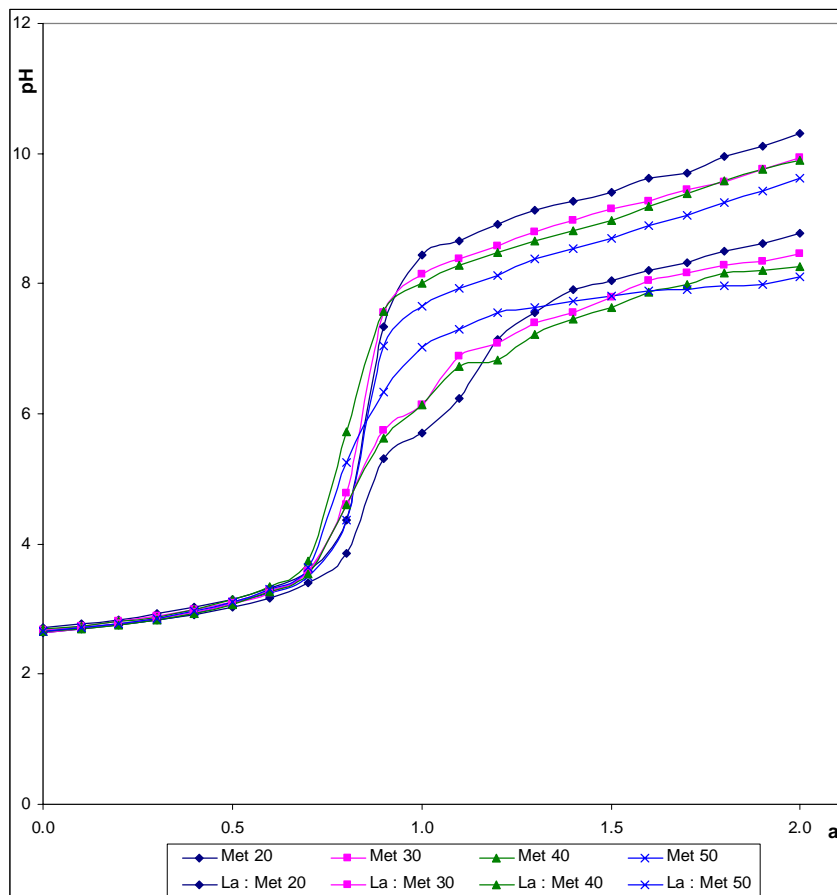
2. Kết quả nghiên cứu phức rắn

Bảng 3: Hàm lượng (%) của lantan, nitrat và nitơ trong phức chất

Công thức giả thiết	La		NO ₃ ⁻		N	
	LT	TN	LT	TN	LT	TN
H ₃ [La(Met) ₃ (NO ₃) ₃].H ₂ O	17,50	16,69	23,44	22,85	10,59	9,88

Ghi chú: LT-Lý thuyết; TN-Thực nghiệm.

Kết quả ở bảng 3 cho thấy hàm lượng lantan, nitrat và nito xác định bằng thực nghiệm tương đối phù hợp với công thức giả thiết của phức chất.



Hình 1: Đường cong chuẩn độ 50 ml $H_2Met^+ 2.10^{-3}M$ (4 đường trên) và hệ $La^{3+}:H_2Met^+$ tỉ lệ 1:2 (4 đường dưới) tại 20, 30, 40, 50°C bằng dung dịch $KOH 5.10^{-2}M$

*Nghiên cứu phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt

Giản đồ phân tích nhiệt của phức chất được ghi trong không khí, tốc độ gia nhiệt $10^\circ C/phút$ ở 30 - $900^\circ C$. Kết quả được trình bày ở các hình 2,3.

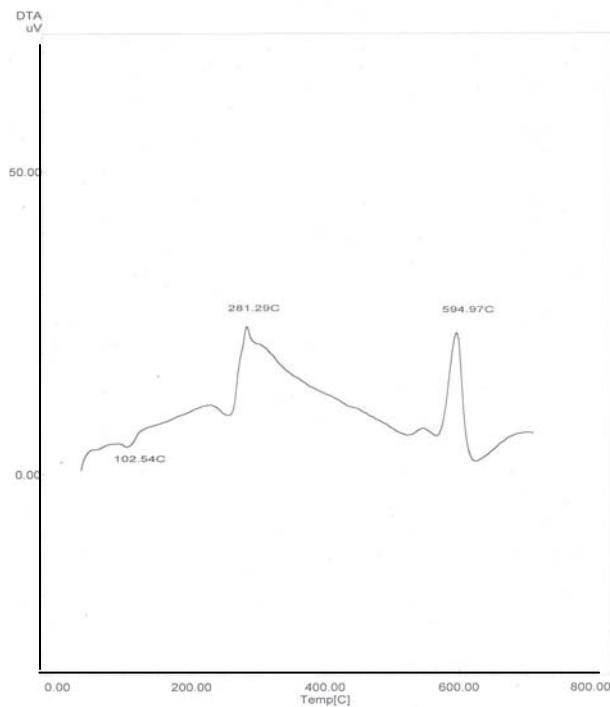
Trên giản đồ DTA có một hiệu ứng thu nhiệt tại $102,54^\circ C$, chứng tỏ phức thu được có chứa nước, nhiệt độ tách nước cao $102,54^\circ C$ thuộc khoảng nhiệt độ tách nước kết tinh của các hợp chất, từ đó chúng tôi kết luận nước có trong phức chất là nước kết tinh nằm ở cấu ngoại phức chất. Ngoài ra còn có hai hiệu ứng tỏa nhiệt tại $281,29^\circ C$ và $549,97^\circ C$ tương ứng với các thành

phần tiếp theo của phức tách ra hoặc phân hủy.

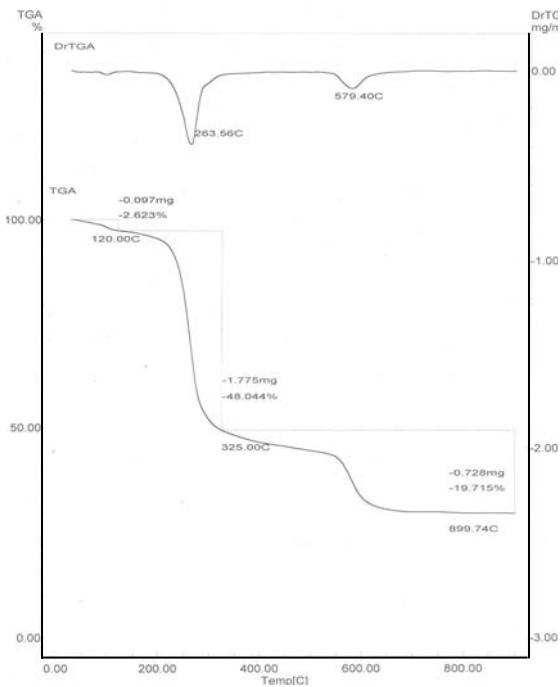
Tính toán độ giảm khối lượng trên giản đồ TGA, quá trình giảm khối lượng lần thứ nhất bắt đầu từ $30-120^\circ C$, khối lượng mẫu giảm 2,623% tương ứng với một phân tử nước tách ra.

Quá trình giảm nhanh khối lượng lần thứ hai từ $120 - 325^\circ C$ khối lượng mẫu giảm 48,044% tương ứng với sự phân hủy ba ion Met^+ .

Quá trình giảm khối lượng tiếp theo từ $325 - 900^\circ C$ khối lượng mẫu giảm 19,715% tương ứng với sự phân hủy ba ion nitrat. Khi nhiệt độ $>900^\circ C$ độ giảm khối lượng không đáng kể dự đoán đã hình thành La_2O_3 .



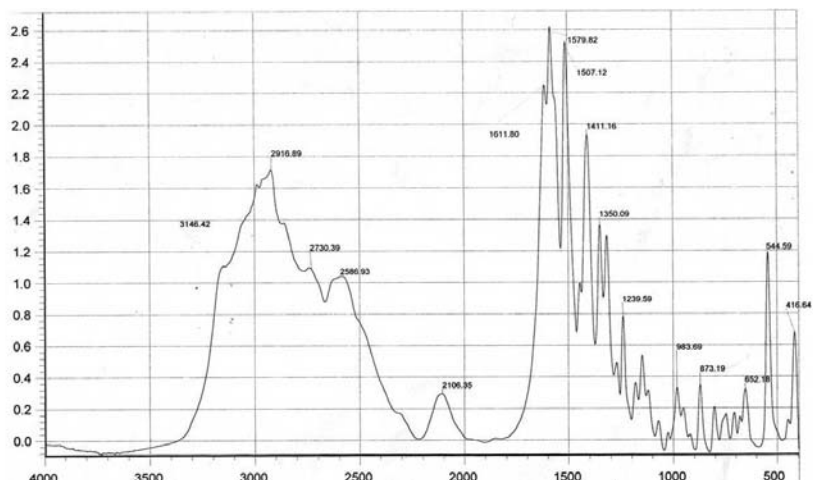
Hình 2: Giải đồ DTA của phức chất



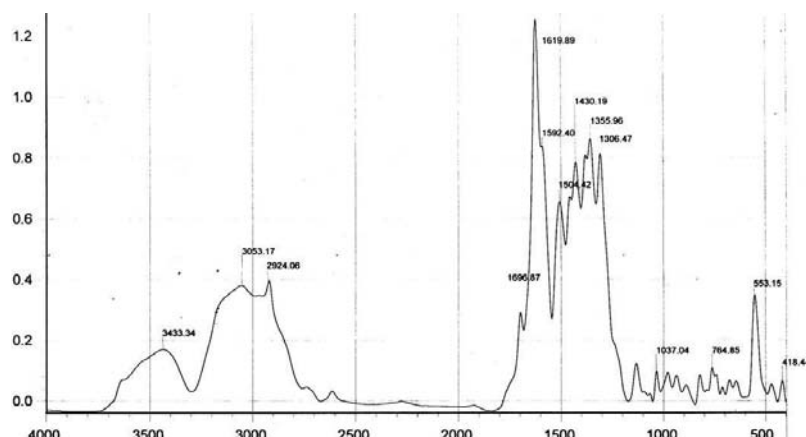
Hình 3: Giải đồ TGA của phức chất

*** Nghiên cứu phức chất bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại**

Phổ hấp thụ hồng ngoại của L.Methionin và phức chất được ghi tại Viện Hóa học — Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Trong vùng từ 4000 - 400 cm^{-1} kết quả chỉ ra ở hình 4, 5 và bảng 4.



Hình 4: Phổ hấp thụ hồng ngoại của L.Methionin



Hình 5: Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất

Bảng 4: Các tần số hấp thụ đặc trưng (cm^{-1}) của methionin và phức chất

Hợp chất	ν^{OH}	$\nu^{+\text{NH}_3}$	ν^{NH_2}	$\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$	$\nu_{\text{s}}^{\text{COO}^-}$
Methionin	-	2946,89	-	1579,82	1411,16
Phức chất	3433,34	-	3053,17	1619,89	1430,19

Từ các hình trên nhận thấy phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất khác phối tử tự do về hình dạng cũng như các dải hấp thụ chứng tỏ có sự tạo phức xảy ra giữa ion La^{3+} và L-Methionin.

Trên phổ hấp thụ hồng ngoại của L-Methionin, dải hấp thụ ở $2946,89 \text{ cm}^{-1}$ được gán cho dao động hoá trị của nhóm $^+\text{NH}_3$, các dải hấp thụ ở $1579,82$ và $1411,16 \text{ cm}^{-1}$ được gán cho dao động hoá trị bất đối xứng và đối xứng của nhóm COO^- [3].

Trên phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất, giá trị $\nu^{\text{NH}_2} = 3053,17 \text{ cm}^{-1}$ thấp hơn hẳn giá trị ν^{NH_2} bình thường quan sát được của các amino axit, chứng tỏ nhóm NH_2 của L-Methionin đã phối trí với ion La^{3+} . Các dải hấp thụ: $\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-} = 1579,82 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}^{\text{COO}^-} = 1411,16 \text{ cm}^{-1}$ trên phổ của L-Methionin tự do đã chuyển dịch về vùng tần số cao hơn, tương ứng là $\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-} = 1619,89 \text{ cm}^{-1}$ và $\nu_{\text{s}}^{\text{COO}^-} = 1430,19 \text{ cm}^{-1}$ chứng tỏ nhóm cacboxyl của L-Methionin cũng đã phối trí với ion La^{3+} .

Sự chênh lệch giữa các giá trị $\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$ và $\nu_{\text{s}}^{\text{COO}^-}$ bằng: $189,17 \text{ cm}^{-1}$ cho thấy khi phối trí

với ion La^{3+} nhóm cacboxyl của L-Methionin chiếm một vị trí trong phức chất.

Ngoài ra trên phổ hồng ngoại của phức chất còn có dải hấp thụ rộng ở $3433,34 \text{ cm}^{-1}$ ứng với dao động hoá trị của nhóm OH^- trong phân tử nước, chứng tỏ phức chất thu được có chứa nước, điều này phù hợp với kết quả nghiên cứu phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt đã trình bày ở trên.

IV — KẾT LUẬN

1. Đã nghiên cứu sự tạo phức của La^{3+} với L-Methionin ở các nhiệt độ 20, 30, 40, 50°C. Trong dung dịch phức có thành phần là LaMet^{2+} . Sự tạo phức tốt xảy ra ở pH = 5-7, phản ứng tạo phức là tỏa nhiệt.
2. Đã tổng hợp được phức rắn của lanthan với L-Methionin theo tỉ lệ 1:3 về số mol. Bằng các phương pháp phân tích vật lý, hoá học cho kết luận phức theo tỉ lệ 1:3 có thành phần là: $\text{H}_3[\text{La}(\text{Met})_3(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- Mỗi phân tử HMet chiếm 2 vị trí phối trí trong cầu nội, liên kết với La^{3+} qua nguyên tử

nitơ của nhóm amin và qua nguyên tử oxi của nhóm cacboxyl.

- Mỗi nhóm nitrat chiếm một vị trí phối trí trong cấu trúc phức chất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Trọng Uyển, Lê Hữu Thiêng, Lê Minh Tuấn, Dư Đình Động. Tạp chí Hóa học, T. 44(3), 311 - 316 (2006).
2. Shimadzu, HPLC amino acid analysis system, application data book, c 1990 — E004, pp.5 (1996).
3. Celia R. Carubelli, Ana M. G. Massabni and Sergio R. de A. Leite. J. Brazil Chem, soc, Vol. 8(6), 597 - 602 (1997).
4. C. A. McAuliffe, J. V. Quagliano, L. M. Vallarino. *Metal Complexes of the Amino Acid DL-Methionine* contribution from the department of chemistry of the Florida State University, Tallahassee, Florida (1966).