

PHỔ HẤP THỤ ELECTRON CỦA MỘT SỐ PHỨC CHẤT CỦA NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM VỚI AXIT DL-2-AMINO-N-BUTYRIC

Đến Tòa soạn 19-9-2006

LÊ CHÍ KIÊN¹, ĐẶNG THỊ THANH LÊ², PHẠM ĐỨC ROÃN³

¹Khoa Hóa học, Trường ĐH Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

²Khoa Khoa học cơ bản, Trường ĐH Giao thông Vận tải

³Khoa Hóa học, Trường ĐH Sư phạm Hà Nội

SUMMARY

The electronic spectrum of some rare earth complexes with DL-2-amino-n-butyric acid have been recorded in the 400 ÷ 1100 nm region in water. It was found that the DL-2-amino-n-butyric acid utilized amino nitrogen and carboxyl oxygen for bonding.

Nghiên cứu sự tạo phức giữa các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) và amino axit có ý nghĩa cả về mặt lý thuyết và thực tiễn [4]. Phức chất của NTĐH với một số amino axit đã được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau (y học, nông nghiệp, công nghệ sinh học,...). Các kết quả nghiên cứu thu được khẳng định rằng phức chất của nguyên tố đất hiếm với một số amino axit có hoạt tính thuốc, tạo ra nhiều triển vọng nghiên cứu chúng trong y học [6]. Trong công trình [1, 2] chúng tôi đã tổng hợp và nghiên cứu các phức chất rắn của nguyên tố đất hiếm với axit DL-2-amino-n-butyric (Hbu) bằng phương pháp phân tích nguyên tố, độ dẫn điện mol, phổ IR và phân tích nhiệt. Trong công trình này, chúng tôi nghiên cứu các phức chất trên bằng phương pháp phổ hấp thụ electron. Hoạt tính kháng khuẩn các phức chất này được nghiên cứu trong công trình [3].

I - THỰC NGHIỆM

Các phức chất được điều chế dựa trên phản ứng của đất hiếm (III) clorua LnCl_3 với Hbu trong etanol ở 70 - 80°C trong 8 h. Các phức chất rắn thu được có thành phần: $[\text{Ln}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$ (Ln: Nd, Pr, Ho, Er; Hbu: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-}$

COOH), chúng tan tốt trong nước [1, 2].

Phổ hấp thụ electron của dung dịch các chất nghiên cứu trong nước ở nồng độ 10^{-2} M được ghi trên máy UV-1650PC Visible spectrophotometer Shimadzu. Các dải hấp thụ đặc trưng và giá trị mật độ quang của các dải đó được trình bày ở bảng 1.

II - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các phức chất rắn thu được có màu giống màu của ion đất hiếm, dễ chảy rữa trong không khí ẩm, tan tốt trong nước, ít tan trong etanol. Dung dịch các phức chất ở nồng độ 10^{-2} M có màu đặc trưng của ion đất hiếm.

Để nghiên cứu đặc trưng hấp thụ của các ion Ln^{3+} trong phức chất, chúng tôi khảo sát phổ hấp thụ electron của phối tử tự do Hbu, của muối LnCl_3 và của các phức chất $[\text{Ln}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$ ở nồng độ 10^{-2} M trong vùng bước sóng 400 ÷ 1100 nm.

Trong vùng bước sóng 400 ÷ 1100 nm dung dịch Hbu không hấp thụ ánh sáng. Phổ hấp thụ electron của của muối LnCl_3 và của hai phức chất đại diện là $[\text{Nd}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$ và $[\text{Er}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$ được trình bày ở hình 1.

1. Các dải hấp thụ đặc trưng và các chuyển mức tương ứng của chúng trong phổ hấp thụ electron của các phức chất

Vị trí các dải hấp thụ và các chuyển mức electron tương ứng trong phổ hấp thụ electron của các phức chất nghiên cứu được trình bày ở bảng 2.

Từ bảng 1 nhận thấy, đa số các dải hấp thụ của phức chất aquo và phức chất với phối tử Hbu có độ dài sóng λ trùng nhau, chỉ khác nhau ở cường độ hấp thụ ánh sáng. Điều này chứng tỏ trong các phức chất với Hbu cường độ của trường phối tử tăng lên khá mạnh khi tạo phức. Việc qui kết các chuyển mức ở bảng 2 tương tự như ở các phức chất aquo tương ứng [5].

Trong phổ của phức chất của Pr^{3+} chỉ xuất hiện 4 dải hấp thụ mạnh trong vùng 444 ÷ 589 nm, các dải hấp thụ này tương ứng với các chuyển mức: $^3\text{H}_4\text{-}^3\text{P}_2$; $^3\text{H}_4\text{-}^3\text{P}_1$; $^3\text{H}_4\text{-}^3\text{P}_0$; $^3\text{H}_4\text{-}^1\text{D}_2$.

Trong phổ của phức chất của Nd^{3+} xuất hiện nhiều dải hấp thụ mạnh và yếu xen kẽ nhau, trong đó có 8 dải hấp thụ mạnh trong vùng 512 ÷ 864 nm, các dải hấp thụ này tương ứng với các chuyển mức: $^4\text{I}_{9/2}\text{-}^2\text{G}_{9/2}$; $^4\text{I}_{9/2}\text{-}^4\text{G}_{7/2}$; $^4\text{I}_{9/2}\text{-}^2\text{G}_{7/2}$; $^4\text{I}_{9/2}\text{-}^4\text{S}_{3/2}$; $^4\text{I}_{9/2}\text{-}^4\text{F}_{7/2}$; $^4\text{I}_{9/2}\text{-}^2\text{H}_{9/2}$; $^4\text{I}_{9/2}\text{-}^4\text{F}_{5/2}$; $^4\text{I}_{9/2}\text{-}^4\text{F}_{3/2}$.

Các dải hấp thụ mạnh trong vùng 451 ÷ 641 nm trong phổ của phức chất của Ho^{3+} tương ứng với các chuyển mức: $^5\text{I}_8\text{-}^5\text{F}_6$; $^5\text{I}_8\text{-}^5\text{F}_3$; $^5\text{I}_8\text{-}^5\text{F}_4$; $^5\text{I}_8\text{-}^5\text{F}_5$.

Bảng 1: Các dải hấp thụ đặc trưng và giá trị mật độ quang của chúng trong phổ hấp thụ electron của dung dịch các chất nghiên cứu ở nồng độ 10^{-2} M, cuvet cỡ 1 cm

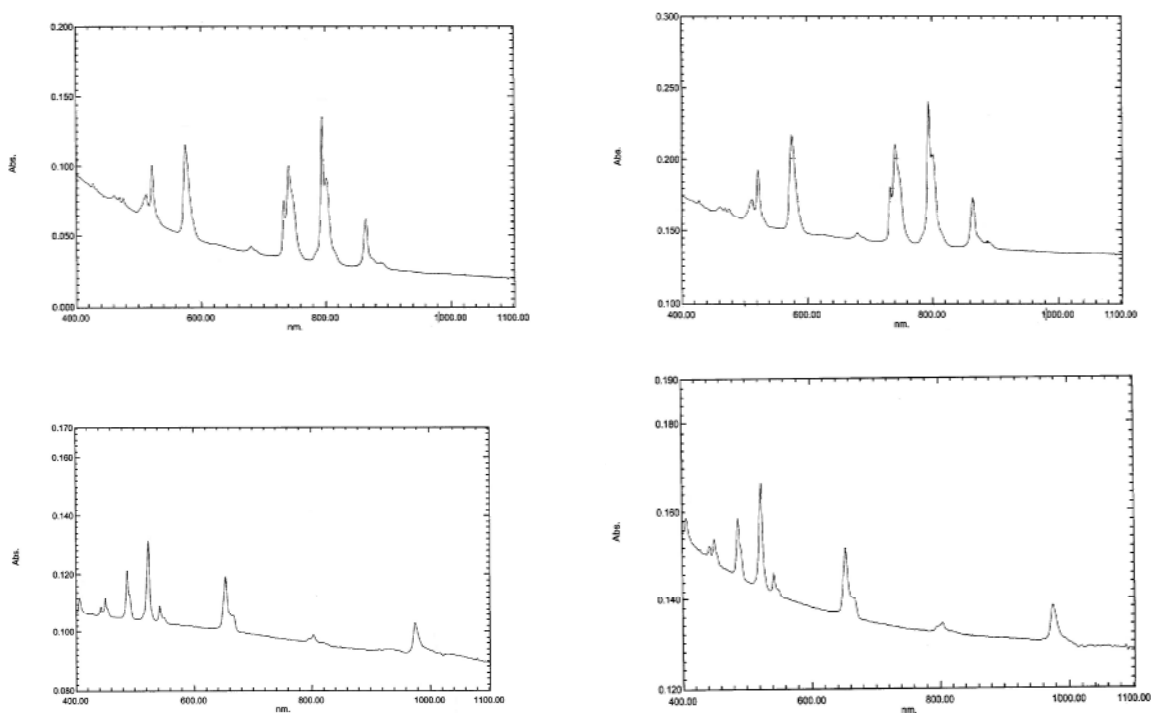
STT	Nguyên tố	LnCl_3		$[\text{Ln}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$	
		λ_{aq} , nm	D_{aq}	λ_{p} , nm	D_{p}
1	Pr	444,00	0,146	444,00	0,306
		469,00	0,089	469,00	0,247
		482,00	0,078	482,00	0,232
		589,00	0,054	589,00	0,196
2	Nd	512,00	0,080	512,00	0,172
		521,50	0,099	522,00	0,192
		575,00	0,114	575,00	0,217
		731,50	0,075	732,50	0,183
		740,00	0,101	740,00	0,210
		794,00	0,134	794,00	0,241
		800,50	0,091	801,50	0,204
		864,00	0,062	864,00	0,173
3	Ho	451,50	0,073	451,00	0,207
		485,50	0,041	485,00	0,171
		537,50	0,071	538,00	0,194
		641,00	0,052	641,00	0,175
4	Er	487,00	0,121	487,00	0,158
		523,00	0,131	523,00	0,166
		652,50	0,119	653,00	0,151

λ_{aq} và D_{aq} là độ dài sóng hấp thụ cực đại và mật độ quang tương ứng của phức chất aquo;
 λ_{p} và D_{p} là độ dài sóng hấp thụ cực đại và mật độ quang tương ứng của phức chất với Hbu.

Bảng 2: Các dải hấp thụ đặc trưng và các chuyển mức tương ứng của chúng trong phổ hấp thụ electron của dung dịch các phức chất

[Pr(Hbu) ₄]Cl ₃		[Nd(Hbu) ₄]Cl ₃		[Ho(Hbu) ₄]Cl ₃		[Er(Hbu) ₄]Cl ₃	
λ _p , nm	Chuyển mức	λ _p , nm	Chuyển mức	λ _p , nm	Chuyển mức	λ _p , nm	Chuyển mức
444,00	³ H ₄ – ³ P ₂	512,00	⁴ I _{9/2} – ² G _{9/2}	451,00	⁵ I ₈ – ⁵ F ₆	487,00	⁴ I _{15/2} – ⁴ F _{7/2}
469,00	³ H ₄ – ³ P ₁	522,00	⁴ I _{9/2} – ⁴ G _{7/2}	485,00	⁵ I ₈ – ⁵ F ₃	523,00	⁴ I _{15/2} – ² H _{11/2}
482,00	³ H ₄ – ³ P ₀	575,00	⁴ I _{9/2} – ² G _{7/2}	538,00	⁵ I ₈ – ⁵ F ₄	653,00	⁴ I _{15/2} – ⁴ F _{9/2}
589,00	³ H ₄ – ¹ D ₂	732,50	⁴ I _{9/2} – ⁴ S _{3/2}	641,00	⁵ I ₈ – ⁵ F ₅		
		740,00	⁴ I _{9/2} – ⁴ F _{7/2}				
		794,00	⁴ I _{9/2} – ² H _{9/2}				
		801,50	⁴ I _{9/2} – ⁴ F _{5/2}				
		864,00	⁴ I _{9/2} – ⁴ F _{3/2}				

H, P, I, G, F là các số hạng cơ bản và các số hạng bị kích thích do ảnh hưởng của trường phối tử Hbu.



Hình 1: Phổ hấp thụ electron của các chất ở nồng độ 10⁻² M
a) NdCl₃; b) [Nd(Hbu)₄]Cl₃; c) ErCl₃; d) [Er(Hbu)₄]Cl₃

Trong phổ của phức chất của Er³⁺ xuất hiện nhiều dải hấp thụ, trong đó có 3 dải hấp thụ mạnh trong vùng 487 ÷ 653 nm, các dải hấp thụ này tương ứng với các chuyển mức: ⁴I_{15/2} – ⁴F_{7/2}; ⁴I_{15/2} – ²H_{11/2}; ⁴I_{15/2} – ⁴F_{9/2}.

Các dải hấp thụ của phức chất của nguyên tố đất hiếm với phối tử Hbu, cũng như với các phối tử vô cơ và hữu cơ khác (ví dụ như nước, cacboxylat) đều khá hẹp và yếu. Đó là do các chuyển mức electron tương ứng xảy ra trong giới hạn của phân lớp f bị tách, phân lớp này nằm sâu bên trong và được các phân lớp 5s² và 5p⁶ bên ngoài chắn mạnh đối với tác động bên ngoài.

2. Sự thay đổi các đặc trưng phổ hấp thụ electron của các phức chất so với phổ của các ion đất hiếm trong dung dịch nước

Sự tạo phức của các ion đất hiếm Ln³⁺ với

các phối tử thể hiện ở sự thay đổi cường độ và vị trí các dải hấp thụ trong phổ của phức chất so với phổ của các ion aquo (Ln³⁺.aq) tương ứng. Tuy nhiên, sự thay đổi này là kết quả tác động của nhiều yếu tố không chỉ của trường phối tử mà còn của tương tác spin-orbital, tương tác giữa các electron, ... Đại lượng độ dịch chuyển cực đại hấp thụ thường không lớn, vào khoảng 0,5 ÷ 6,0 nm [5].

Bảng 3 đưa ra các giá trị độ dịch chuyển cực đại hấp thụ ($\Delta\lambda$) và độ tăng cường độ các dải hấp thụ trong phổ của các phức chất với Hbu so với phổ của các phức chất aquo tương ứng (ϵ_p/ϵ_{aq}).

Bảng 3: Đặc trưng phổ hấp thụ electron của các phức chất và các đại lượng độ dịch chuyển cực đại hấp thụ, độ tăng cường độ các dải hấp thụ của dung dịch phức chất với Hbu so với phức chất aquo

TT	Nguyên tố	LnCl ₃		[Ln(Hbu) ₄]Cl ₃		$\Delta\lambda$ ($\lambda_p - \lambda_{aq}$)	ϵ_p/ϵ_{aq}
		λ_{aq} , nm	ϵ_{aq}	λ_p , nm	ϵ_p		
1	Pr	444,00	14,6	444,00	30,6	0	2,10
		469,00	8,9	469,00	24,7	0	2,78
		482,00	7,8	482,00	23,2	0	2,97
		589,00	5,4	589,00	19,6	0	3,63
2	Nd	512,00	8,0	512,00	17,2	0	2,15
		521,50	9,9	522,00	19,2	+0,5	1,94
		575,00	11,4	575,00	21,7	0	1,90
		731,50	7,5	732,50	18,3	+1,0	2,44
		740,00	10,1	740,00	21,0	0	2,08
		794,00	13,4	794,00	24,1	0	1,80
		800,50	9,1	801,50	20,3	+1,0	2,23
		864,00	6,2	864,00	17,3	0	2,70
3	Ho	451,50	7,3	451,00	20,7	-0,5	2,84
		485,50	4,1	485,00	17,1	-0,5	4,17
		537,50	7,1	538,00	19,4	+0,5	2,73
		641,00	5,2	641,00	17,5	0	3,37
4	Er	487,00	12,1	487,00	15,8	0	1,31
		523,00	13,1	523,00	16,6	0	1,27
		652,50	11,9	653,00	15,1	+0,5	1,27

ϵ_{aq} là hệ số hấp thụ mol của phức chất aquo; ϵ_p là hệ số hấp thụ mol của phức chất với Hbu.

Các dải hấp thụ trong vùng 400 ÷ 1100 nm trong phổ của các phức chất với Hbu đều xuất hiện trong phổ của các phức chất aquo. Cường độ của các dải hấp thụ trong phổ của các phức

chất với Hbu đều lớn hơn so các giá trị tương ứng trong phổ của các phức chất aquo, còn vị trí chỉ bị dịch chuyển ít đối với một số dải. Trong phổ của các phức chất với Hbu đều có sự tăng

manh cường độ của các dải hấp thụ đặc trưng, được biểu thị bằng đại lượng ϵ_p/ϵ_{aq} . Đối với nguyên tố Pr, cường độ của dải ở 589,00 nm tăng lên 3,63 lần, còn đối với Ho cường độ của dải hấp thụ ở 485,50 nm tăng lên 4,17 lần. Sự tăng cường độ các dải hấp thụ này tạo khả năng làm tăng độ chính xác của các phép xác định riêng biệt ion đất hiếm trong hỗn hợp của chúng bằng phương pháp trắc quang.

Một điều thú vị là đối với nguyên tố Ho cường độ của các dải hấp thụ tăng nhiều ($2,73 \div 4,17$ lần), trong khi đối với Er cường độ của các dải hấp thụ chỉ tăng rất ít ($1,27 \div 1,3$ lần). Điều này tạo điều kiện thuận lợi khi sử dụng phương pháp phổ hấp thụ electron để xác định riêng biệt Ho và Er khi chúng có mặt đồng thời.

Những sự thay đổi cường độ của các dải hấp thụ trong phổ của các phức chất nghiên cứu khá giống với sự thay đổi của chúng trong phức chất với EDTA [5], trong đó cấu phối trí gồm các nguyên tử O và N. Như vậy có thể suy luận rằng cấu phối trí của các phức chất nghiên cứu cũng gồm các nguyên tử liên kết O và N của các phối tử, nghĩa là khi chuyển từ trạng thái rắn sang trạng thái dung dịch trong nước, các phức chất này bảo toàn sự phối trí của cấu nội. Điều này hoàn toàn phù hợp với các dữ liệu về phổ hồng ngoại đã nêu ở [1, 2].

III - KẾT LUẬN

1. Đã nghiên cứu các phức chất thu được bằng phương pháp phổ hấp thụ electron. Các chuyển mức electron tương ứng với các dải hấp thụ đã được xác định. Những đặc trưng phổ ($\Delta\lambda$, ϵ) đã được khảo sát, cho thấy hiệu ứng tạo phức của phối tử Hbu với các ion Ln^{3+} gây ra sự thay đổi các đặc trưng trong phổ hấp thụ electron của các phức chất so với phổ của các ion aquo Ln^{3+} tương ứng.

2. Đã xác định được những sự thay đổi

cường độ của các dải hấp thụ trong phổ của các phức chất. Kết quả cho thấy cấu phối trí của các phức chất nghiên cứu gồm các nguyên tử liên kết O và N của các phối tử (điều này hoàn toàn phù hợp với các dữ liệu về phổ hồng ngoại đã nêu ở [1, 2]), khi chuyển từ trạng thái rắn sang trạng thái dung dịch trong nước, các phức chất này bảo toàn sự phối trí của cấu nội.

3. Sự tăng cường độ các dải hấp thụ trong phổ của các phức chất của NTĐH với phối tử Hbu tạo khả năng làm tăng độ chính xác khi sử dụng phương pháp phổ hấp thụ electron của các phức chất này để xác định riêng biệt ion đất hiếm trong hỗn hợp bằng phương pháp trắc quang. Ứng dụng này sẽ được trình bày trong công trình khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Chí Kiên, Đặng Thị Thanh Lê, Phạm Đức Roãn. Tạp chí Hóa học, số 4, Tr. 479 - 482 (2004).
2. Lê Chí Kiên, Đặng Thị Thanh Lê, Phạm Đức Roãn. Tạp chí Hóa học, số 1, Tr. 52 - 56 (2006).
3. Lê Chí Kiên, Đặng Thị Thanh Lê, Phạm Đức Roãn. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, T. 44, số 6, Tr. 27 - 32 (2006).
4. Đặng Vũ Minh, Lưu Minh Đại. Tuyển tập báo cáo của Viện Khoa học vật liệu - Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia, Hà Nội (1995).
5. N. X. Poluektov, L. I. Kononenko. Spectrophotometricheskie metody opredeleniia individualnykh elementov, Izd. Naykova Dumka, Kiev (1968).
6. Nuichunji, Ni Jiazuan. Programme and abstracts of the third international symposium on Applied bioinorganic Chemistry (ISABC-3), Australia (1994).