

## TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT CỦA EUROPI VỚI L. METHIONIN

Đến Tòa soạn 21-11-2006

NGUYỄN TRỌNG UYÊN<sup>1</sup>, LÊ HỮU THIỀNG<sup>2</sup>, NGUYỄN THỊ THỦY<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN

<sup>2</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm - ĐHTH Thái Nguyên

### SUMMARY

*The complex of europium with L. methionine have been isolated on solid state. The complex has the formula  $H_3[Eu(Met)_3(NO_3)_3]$ . The structure of the complex was determined by thermal composition and IR spectral methods.*

### I - MỞ ĐẦU

Hiện nay số công trình nghiên cứu về phức chất của nguyên tố đất hiếm (NTĐH) với aminoaxit không thay thế còn ít [1]. Chưa có công trình nào nghiên cứu phức chất của europi với L. methionin, một aminoaxit không thay thế có trong cơ thể động vật và người. Chính vì điều đó, chúng tôi đã tiến hành tổng hợp, xác định thành phần, nghiên cứu cấu tạo phức chất của europi với L. methionin.

### II - THỰC NGHIỆM

#### 1. Tổng hợp phức rắn của europi với L. methionin

Hoà tan riêng rẽ 0,1 mmol  $Eu(NO_3)_3$  với 0,35 mmol L. methionin trong 50 ml hỗn hợp nước:etanol là 1:1, sau đó trộn với nhau và đun cách thuỷ ở nhiệt độ 50 - 60°C, thỉnh thoảng thêm vào hỗn hợp phản ứng một lượng chính xác etanol tuyệt đối. Khi xuất hiện vẩn trên bề mặt thì ngừng đun, để nguội phức chất sẽ kết tinh. Lọc rửa các tinh thể phức rắn nhiều lần bằng etanol tuyệt đối và bảo quản trong bình hút ẩm. Phức rắn thu được là tinh thể có màu vàng nhạt, tan tốt trong nước, kém tan trong dung môi

hữu cơ như etanol, axeton....

#### 2. Xác định thành phần phức chất

Hàm lượng (%) của Eu trong phức chất được xác định bằng cách nung một lượng xác định phức chất ở nhiệt độ 900°C trong thời gian là 1 giờ. Ở nhiệt độ này phức chất bị phân huỷ và chuyển về dạng  $Eu_2O_3$ . Hoà tan oxit này trong dung dịch  $HNO_3$  loãng, cô cạn dung dịch để đuổi hết axit dư. Dùng nước cất hai lần hoà tan muối thu được và định mức đến thể tích xác định, chuẩn độ ion  $Eu^{3+}$  bằng dung dịch  $DTPA.10^{-3} M$ , chỉ thị asenazo III, pH = 4,2.

Hàm lượng (%) N xác định bằng phương pháp Kendan.

Kết quả phân tích hàm lượng (%) của các nguyên tố Eu, N trong phức rắn cho thấy sự sai lệch giữa lý thuyết và thực nghiệm là không đáng kể. Như các công trình trước đây [2, 3], chúng tôi sơ bộ kết luận công thức giả thiết của phức chất:  $H_3[Eu(Met)_3(NO_3)_3]$  là tương đối phù hợp.

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

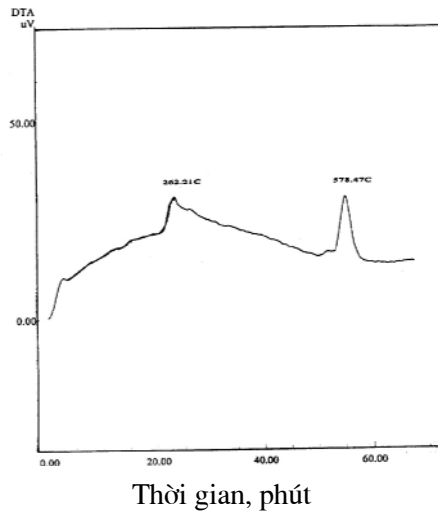
Giản đồ phân tích nhiệt của phức  $H_3[Eu(Met)_3(NO_3)_3]$  được ghi trong điều kiện: chất so sánh là  $Al_2O_3$ , tốc độ gia nhiệt  $10^\circ C/phút$  trong không khí, khoảng nhiệt độ  $30 - 900^\circ C$ . Giản đồ phân tích nhiệt của phức chất europi với L. methionin được chỉ ra ở hình 1 và 2

Bảng 1: Hàm lượng Eu, N theo công thức giả thiết và thực nghiệm

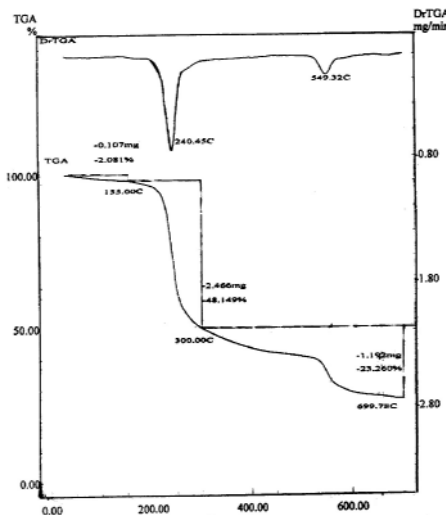
| Phức chất<br>Hàm lượng, % | $H_3[Eu(Met)_3(NO_3)_3]$ |             |
|---------------------------|--------------------------|-------------|
|                           | Lý thuyết                | Thực nghiệm |
| Eu                        | 19,34                    | 19,25       |
| N                         | 5,35                     | 5,26        |

Trên giản đồ DTA (hình 1) của phức, cho thấy có 2 hiệu ứng tỏa nhiệt (ứng với 2 pic cực đại) ở các nhiệt độ  $262,21^\circ C$ ;  $578,47^\circ C$ . Trên giản đồ phân tích nhiệt không có hiệu ứng thu nhiệt (không có pic cực tiểu) chứng tỏ phức chất không có nước kể cả nước phối trí và nước kết tinh.

Trên giản đồ TGA (hình 2) của phức chất  $H_3[Eu(Met)_3(NO_3)_3]$  có 3 lần giảm khối lượng tương ứng với 3 khoảng nhiệt độ:  $30^\circ C - 155,00^\circ C$ ;  $155,00^\circ C - 300^\circ C$ ;  $300^\circ C - 699,78^\circ C$  ứng với việc đốt cháy và phân hủy các thành phần của phức chất. Sản phẩm cuối cùng là oxit của europi ( $Eu_2O_3$ ).



Hình 1: Giản đồ DTA của phức chất  $H_3[Eu(Met)_3(NO_3)_3]$



Hình 2: Giản đồ TGA của phức chất  $H_3[Eu(Met)_3(NO_3)_3]$

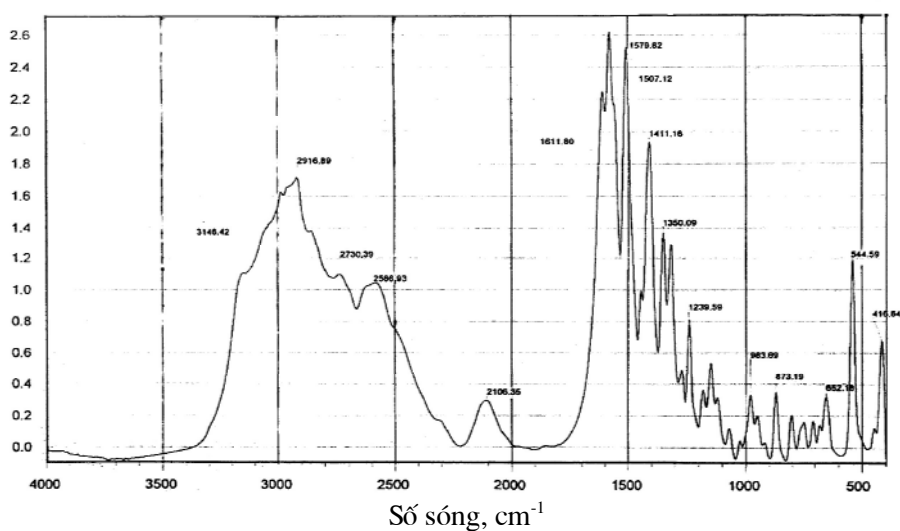
## 2. Nghiên cứu phức chất bằng phương pháp phổ hồng ngoại

Phổ hấp thụ hồng ngoại của L. methionin và phức chất được ghi trên máy Magna-IR 760 Spectrometer (Mỹ) trong vùng tần số 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Các mẫu được trộn và ép viên với KBr. Sự

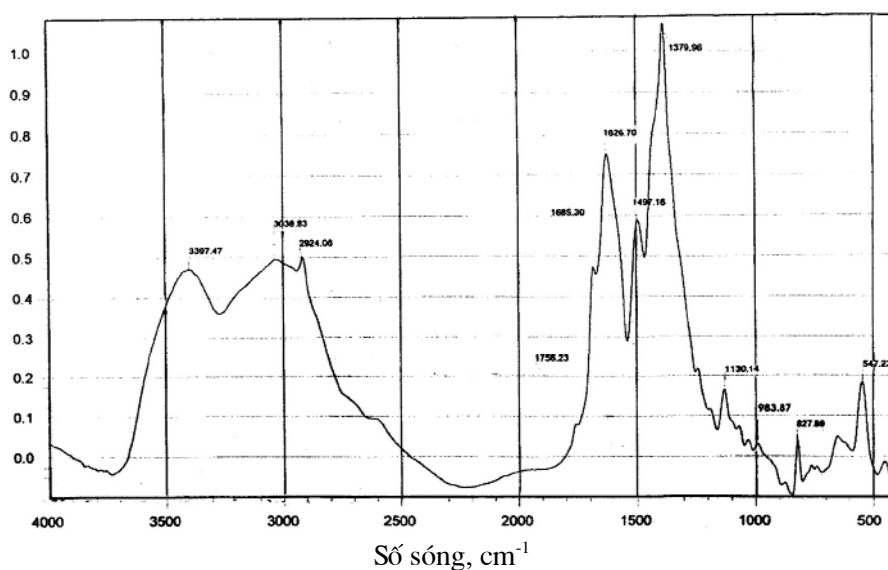
quy kết các giải pháp hấp thụ trong phổ hồng ngoại của L. methionin và phức chất theo tài liệu [4]. Phổ hấp thụ hồng ngoại của L. methionin và phức chất được chỉ ra ở hình 4 và 5, các dải tần số dao động đặc trưng trong phổ được đưa ra ở bảng 2.

Bảng 2: Các tần số hấp thụ đặc trưng ( $\text{cm}^{-1}$ ) của L. methionin và phức chất

| Hợp chất   | $\nu_{\text{As}}^{\text{COO}^-}$ | $\nu_{\text{S}}^{\text{COO}^-}$ | $\nu_{\text{N}_3}^{\text{NH}_3^+}$ | $\nu_{\text{N}_2}^{\text{NH}_2}$ | $\nu_{\text{I}}^{\text{NO}_3^-}$ | $\nu_{\text{O}}^{\text{NO}_3^-}$ | $\nu_{\text{O}}^{\text{NO}_3^-}$ |
|--|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| L. methionin   | 1597,82                          | 1411,16                         | 3146,42                            |                                  |                                  |                                  |                                  |
| $\text{H}_3[\text{Eu}(\text{Met})_3(\text{NO}_3)_3]$ | 1626,76                          | 1397,96                         |                                    | 3038                             | 1497,16                          | 1130                             | 893,87                           |



Hình 3: Phổ hấp thụ hồng ngoại của L. methionin



Hình 4: Phổ hấp thụ hồng ngoại của  $\text{H}_3[\text{Eu}(\text{Met})_3(\text{NO}_3)_3]$

Trong phổ hồng ngoại của L. methionin (hình 3) dải hấp thụ ở tần số  $3146,42\text{ cm}^{-1}$  ứng với dao động hóa trị của nhóm  $\text{NH}_3^+$ . Các dải hấp thụ ở  $1579,82\text{ cm}^{-1}$  và  $1411,16\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động hóa trị bất đối xứng và đối xứng của nhóm  $\text{COO}^-$ .

Khi so sánh phổ hồng ngoại của phức chất  $\text{H}_3[\text{Eu}(\text{Met})_3(\text{NO}_3)_3]$  (hình 4) và phổ hồng ngoại L. methionin (hình 3) ở trạng thái tự do, chúng tôi thấy dải hấp thụ đặc trưng của nhóm  $\text{COO}^-$  đối xứng  $\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$  ở tần số  $1579,82\text{ cm}^{-1}$  ở L. methionin tự do dịch chuyển về vùng tần số  $1625,4\text{ cm}^{-1}$ , còn dải hấp thụ của nhóm  $\text{COO}^-$  đối xứng  $\nu_{\text{s}}^{\text{COO}^-}$  ở tần số  $1411,16\text{ cm}^{-1}$ , dịch chuyển về vùng tần số  $1397,96\text{ cm}^{-1}$ . Điều này chứng tỏ nhóm cacboxyl của L. methionin đã phối trí với ion  $\text{Eu}^{3+}$ .

Dải hấp thụ của nhóm  $-\text{NH}_3^+$  trong L. Methionin dịch chuyển về vùng tần số  $3038\text{ cm}^{-1}$ , chứng tỏ phân tử L. methionin đã phối trí với ion  $\text{Eu}^{3+}$  qua nguyên tử nitơ của nhóm  $-\text{NH}_2$ .

Trên phổ hồng ngoại của phức chất ta thấy còn có sự xuất hiện các tần số đặc trưng của các nhóm  $\text{NO}_3^-$ ,  $\nu_1^{\text{NO}_3^-}$  ở khoảng  $1479,16\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2^{\text{NO}_3^-}$  ở khoảng  $1130\text{ cm}^{-1}$  và  $\nu_3^{\text{NO}_3^-}$  ở khoảng  $983,87\text{ cm}^{-1}$ . Điều đó chứng tỏ nhóm  $\text{NO}_3^-$  đã phối trí với ion  $\text{Eu}^{3+}$ .

Dựa vào kết quả nghiên cứu bằng phổ hồng ngoại có thể thấy rằng phức chất tổng hợp được là phức vòng.

Mỗi phân tử L. methionin chiếm hai vị trí

phối trí, mỗi nhóm nitrat chiếm một vị trí phối trí trong phức chất. Số phối trí của  $\text{Eu}^{3+}$  trong phức chất là 9.

#### IV - KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được phức rắn của  $\text{Eu}^{3+}$  với L. methionin.

Bằng các phương pháp phân tích nguyên tố, phân tích nhiệt và quang phổ hồng ngoại cho phép kết luận phức rắn có thành phần là  $\text{H}_3[\text{Eu}(\text{Met})_3(\text{NO}_3)_3]$ .

Mỗi phân tử L. methionin chiếm hai vị trí phối trí trong cấu trúc, liên kết với  $\text{Eu}^{3+}$  được thực hiện qua nguyên tử nitơ ở nhóm amin ( $-\text{NH}_2$ ) và qua nguyên tử oxi của nhóm cacboxyl ( $-\text{COOH}$ ). Phức chất không chứa nước.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. Celia Carubelli, Ana M. G. Massabni and Sergio R. deA Leite, J. Braz. Chem. Soc, Vol. 8, No. 6, P. 597 - 602 (1997).
2. Nguyễn Trọng Uyển, Lê Hữu Thiêng, Phạm Ngọc Quý. Tạp chí Hóa học, T. 44 (1), Tr. 48 - 51 (2006).
3. Nguyễn Trọng Uyển, Lê Hữu Thiêng, Lê Minh Tuấn. Tạp chí Hóa học, T. 44 (3), Tr. 311 - 316 (2006).
4. Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà. Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử. NXB Giáo dục, Hà Nội (1999).