

TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT CỦA HONMI, ECBI VỚI L-TRYPTOPHAN

Lê Hữu Thiêng¹, Nguyễn Trọng Uyển^{2*}, Trương Thị Huân¹

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên

²Khoa Hoá học, Trường Đại học KHTN - Đại học Quốc gia Hà Nội

Đến Tòa soạn 20-9-2013

Abstract

The complexes of some rare earth elements (Ho; Er) with L-tryptophane have been isolated in solid state. The complexes have the formula $[Ln(\text{tryp})_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$ (Ln: Ho, Er). The structure of the complexes has been recognized by the elemental analysis, IR spectra, thermal analysis methods and electrical conductivity measurements. It was found that the L-tryptophane utilized amino nitrogen and carboxyl oxygen for bonding.

Keywords: Complex, amino acid, L-tryptophane, rare earth element Holmium, Erbium.

1. MỞ ĐẦU

Các aminoaxit là những hợp chất hữu cơ tạp chức, trong phân tử có ít nhất hai nhóm chức: nhóm amin và nhóm cacboxyl, do đó chúng có khả năng tạo phức tốt với nhiều kim loại. Tùy thuộc vào các điều kiện phản ứng như môi trường, nhiệt độ, nồng độ, thời gian, tỉ lệ các chất tham gia phản ứng, cách tiến hành phản ứng, phức chất thu được có thể có thành phần cấu tạo và tính chất khác nhau. Trong bài báo [2] chúng tôi đã trình bày kết quả nghiên cứu sự tạo phức của samari với L-tyrosin. Bài báo [3] trình bày kết quả tổng hợp, nghiên cứu phức chất của tecbi, dysprosi với L-histidin. Trong bài báo này sẽ trình bày kết quả tổng hợp và nghiên cứu phức chất của honmi, ecbi với L-tryptophan và nghiên cứu tính chất của chúng bằng các phương pháp như phân tích nguyên tố, phân tích nhiệt, phổ hồng ngoại và đo độ dẫn điện.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp phức rắn của Honmi, Ecbi với L-tryptophan

Hòa tan $LnCl_3$ (Ln: Ho, Er) và L-tryptophan trong hỗn hợp nước-etanol = 1:1. Thêm từ từ dung dịch muối $LnCl_3$ vào dung dịch L-tryptophan theo tỉ lệ mol 1:3. Khuấy hỗn hợp trên bếp khuấy từ ở nhiệt độ 50 °C, thỉnh thoảng thêm vào hỗn hợp phản ứng

một lượng etanol tuyệt đối. Khi hỗn hợp phản ứng xuất hiện váng trên bề mặt thì ngừng đun, để nguội phức chất sẽ kết tinh. Lọc, rửa phức rắn bằng etanol tuyệt đối và bảo quản trong bình hút ẩm. Phức của Ho có màu vàng nhạt, của Er màu hồng nhạt. Các phức chất hút ẩm mạnh, dễ chảy rữa khi để ngoài không khí, tan tốt trong nước, kém tan trong các dung môi hữu cơ (benzen, cacbon disunfua...) [4].

2.2 Xác định thành phần phức rắn

Hàm lượng (%) của Ho, Er trong phức chất được xác định bằng cách nung một lượng xác định phức chất ở nhiệt độ 900 °C trong thời gian 2 giờ để phức chất bị phân hủy hoàn toàn và chuyển về dạng oxit kim loại (Ln_2O_3). Hoà tan oxit này trong dung dịch HCl loãng, rồi chuẩn độ ion Ln^{3+} bằng dung dịch DTPA, chỉ thị asenazo III, dung dịch đệm pH 4,0.

Hàm lượng (%) cacbon, nitơ trong phức chất được xác định trên máy phân tích đa nguyên tố Truspec CNS Leco (Mỹ).

Hàm lượng (%) clo xác định bằng phương pháp Mohr.

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

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Kết quả phân tích thành phần phức rắn

Kết quả phân tích thành phần của các phức chất nghiên cứu được chỉ ra ở bảng 1.

Bảng 1: Kết quả phân tích thành phần (%) Ln, C, N, Cl của các phức chất

Công thức giả thiết	Ln		C		N		Cl	
	LT	TN	LT	TN	LT	TN	LT	TN
[Ho(tryp) ₃]Cl ₃ .3H ₂ O	17,58	18,31	42,25	41,73	8,96	8,11	11,34	12,01
[Er(tryp) ₃]Cl ₃ .3H ₂ O	17,79	18,66	42,15	42,87	8,94	8,25	11,31	11,82

(Ln: Ho, Er; LT: lý thuyết; TN: thực nghiệm).

Bảng 1 cho thấy, hàm lượng nguyên tố (Ho, Er, C, N, Cl) theo thực nghiệm (TN) khá phù hợp với kết quả tính theo công thức giả thiết (LT).

Ở công thức giả thiết của các phức chất hàm lượng nước xác định bằng thực nghiệm theo phương pháp phân tích nhiệt.

3.2 Nghiên cứu phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt

Giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất được ghi trên máy DTG – 60H Shimadzu của Nhật Bản. Tốc độ nâng nhiệt là 5 °C/phút trong môi trường không khí, khoảng nhiệt độ từ 30°C đến 800 °C. Giản đồ nhiệt và kết quả phân tích giản đồ nhiệt của các phức chất được trình bày trên hình 1, 2 và bảng 2.

Trên giản đồ phân tích nhiệt (đường DTA) của các phức chất, nhận thấy:

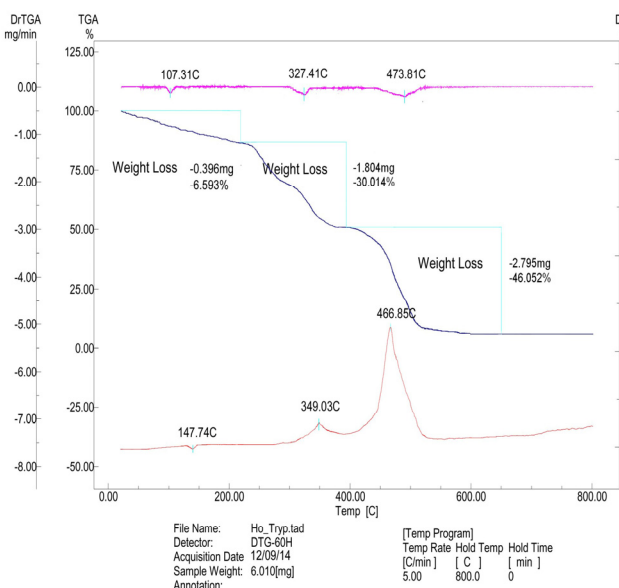
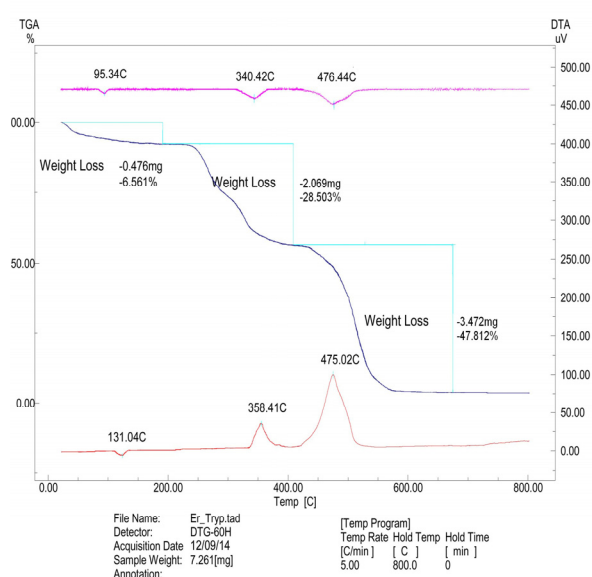
- Phức [Ho(tryp)₃]Cl₃.3H₂O (hình 1) có một hiệu ứng thu nhiệt tại 147,74 °C và hai hiệu ứng tỏa

hiệu ứng tại 349,03°C và 466,85 °C.

- Phức [Er(tryp)₃]Cl₃.3H₂O (hình 2) có một hiệu ứng thu nhiệt tại 131,04 °C và hai hiệu ứng tỏa nhiệt tại 358,41 °C và 475,02 °C.

Nhìn chung giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất có dạng giống nhau, chứng tỏ các phức chất có cấu trúc tương tự nhau.

Khi tính toán độ giảm khối lượng trên đường TGA (hình 1, 2) thấy rằng: ở hiệu ứng thu nhiệt có xấp xỉ 3 phân tử nước tách ra trong mỗi phức chất. Nhiệt độ tách nước trong các phức chất (từ 131,04 °C đến 147,74 °C) thuộc khoảng tách nước kết tinh của các hợp chất, từ đó có thể kết luận rằng nước có trong các phức chất là nước kết tinh. Các hiệu ứng tỏa nhiệt (từ 349,03 °C đến 475,02 °C) ứng với quá trình cháy và phân hủy tuần tự các thành phần của phức chất. Ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ của hiệu ứng tỏa nhiệt thứ hai đối với mỗi phức chất thì độ giảm khối lượng của chúng không đáng kể, giả thiết có sự hình thành các oxit đất hiếm tương ứng Ln₂O₃.

Hình 1: Giản đồ phân tích nhiệt [Ho(tryp)₃]Cl₃.3H₂OHình 2: Giản đồ phân tích nhiệt [Er(tryp)₃]Cl₃.3H₂O

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

Phức chất	Hiệu ứng thu nhiệt			Hiệu ứng tỏa nhiệt			Dự đoán cấu tử tách ra hoặc phân hủy	Dự đoán sản phẩm cuối cùng
	t ⁰ (pic)	Độ giảm khối lượng, %		t ⁰ (pic)	Độ giảm khối lượng, %			
		LT	TN		LT	TN		
[Ho(tryp) ₃]Cl ₃ .3H ₂ O	147,74	5,743	6,593	-	-	-	3H ₂ O	-
		-	-	349,03	29,238	30,014	1 tryp + 2 Cl	-
		-	-	466,85	47,174	46,502	2 tryp + 1 Cl	-
							-	Ho ₂ O ₃
[Er(tryp) ₃]Cl ₃ .3H ₂ O	131,04	5,729	6,561	-	-	-	3H ₂ O	-
		-	-	358,41	29,163	28,503	1 tryp + 2 Cl	-
		-	-	475,02	47,054	47,812	2 tryp + 1 Cl	-
							-	Er ₂ O ₃

(-) Không xác định; LT: lí thuyết; TN: thực nghiệm.

3.3. Nghiên cứu phức chất bằng phương pháp phổ hồng ngoại

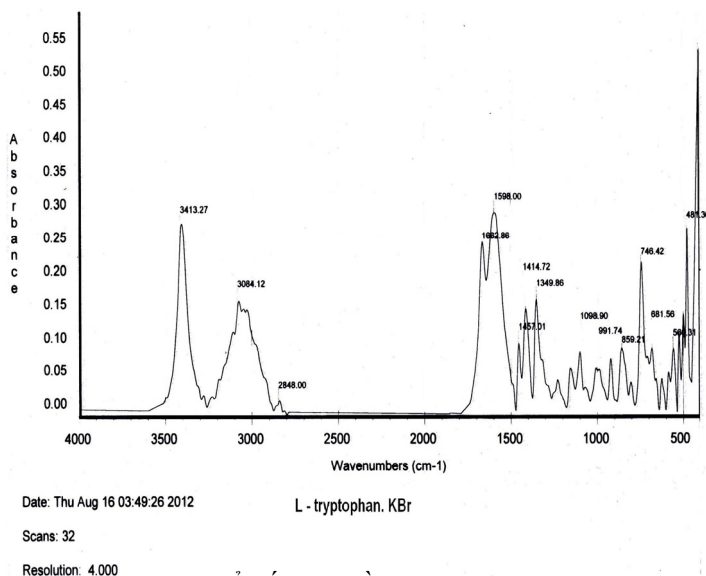
Phổ hấp thụ hồng ngoại của L-tryptophan và các phức chất được ghi trên máy Mangna IR 760 Spectrometer ESP Nicinet của Mỹ, trong vùng tần số từ 400÷4000 cm⁻¹, các mẫu được trộn đều, nghiền nhỏ và ép viên với KBr. Sự quy kết các dải hấp thụ đặc trưng trong các phổ dựa theo tài liệu [4]. Kết quả được trình bày trên hình 3, 4, 5 và bảng 3.

Trong phổ hồng ngoại của L-tryptophan dải hấp thụ ở tần số 3084,12 cm⁻¹ quy cho dao động hóa trị của nhóm NH₃⁺. Dải hấp thụ ở tần số 1598,00 cm⁻¹ và 1414,72 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng và dao động hóa trị đối xứng của nhóm COO⁻.

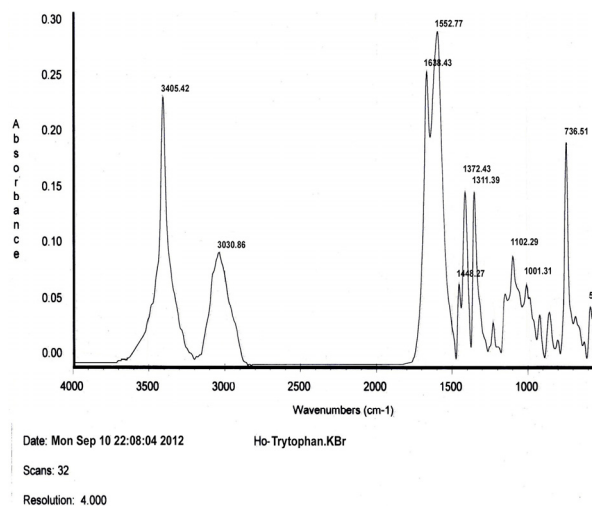
Nhận thấy, phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức

chất đều khác với phổ của phối tử tự do về hình dạng cũng như vị trí của các dải hấp thụ đặc trưng. Điều này cho biết sự tạo phức đã xảy ra giữa các ion Ho³⁺, Er³⁺ với L-tryptophan.

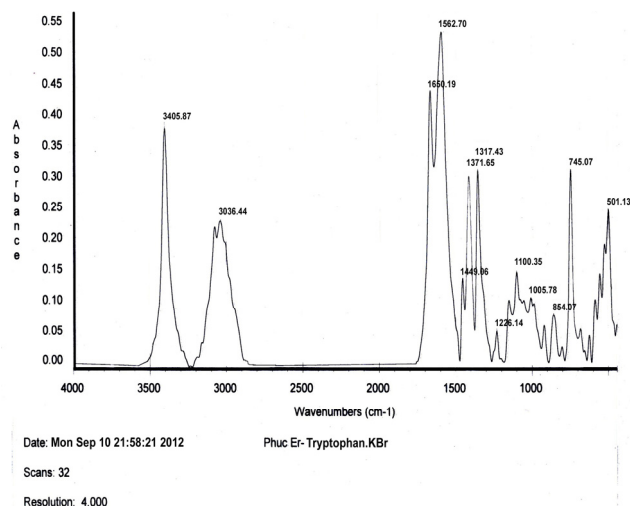
So sánh phổ hồng ngoại của các phức chất và phổ hồng ngoại của L-tryptophan ở trạng thái tự do (hình 3) thấy dải hấp thụ ở 1598,00 cm⁻¹ và 1414,72 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng ($\nu_{as}^{COO^-}$) và đối xứng ($\nu_{s}^{COO^-}$) của nhóm COO⁻ trên phổ của L - tryptophan tự do dịch chuyển tương ứng về vùng tần số thấp hơn 1562,70 cm⁻¹ ÷ 1568,77 cm⁻¹ và 1371,65 cm⁻¹ ÷ 1372,43 cm⁻¹ trên phổ của các phức chất. Điều này chứng tỏ nhóm cacboxyl của L - tryptophan đã liên kết với ion Ho³⁺, Er³⁺. Sự chênh lệch tần số dao động hóa trị bất đối xứng và đối xứng của nhóm COO⁻ ($\Delta\nu_{as-s}^{COO^-}$) của các phức chất



Hình 3: Phổ hấp thụ hồng ngoại của L-tryptophan



Hình 4: Phổ hấp thụ hồng ngoại của $[\text{Ho}(\text{tryp})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Hình 5: Phổ hấp thụ hồng ngoại của $[\text{Er}(\text{tryp})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Bảng 3: Các tần số hấp thụ đặc trưng (cm^{-1}) của L-tryptophan và các phức chất

Hợp chất	ν^{OH^-}	$\nu^{\text{NH}_3^+}$	$\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$	$\nu_{\text{s}}^{\text{COO}^-}$	$\Delta \nu_{\text{as-s}}^{\text{COO}^-}$
L-tryptophan	-	3084,12	1598,00	1414,72	183,28
$[\text{Ho}(\text{tryp})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3405,42	3030,86	1568,77	1372,43	196,34
$[\text{Er}(\text{tryp})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3405,87	3036,44	1562,70	1371,65	191,05

(-) Không xác định.

lớn hơn so với của L-tryptophan tự do. Chứng tỏ L-tryptophan đã liên kết với ion Ho^{3+} , Er^{3+} qua nguyên tử oxy của nhóm cacboxyl. Dải dao động hóa trị ($\nu^{\text{NH}_3^+}$) của nhóm NH_3^+ trên phổ của L-tryptophan ($3084,12 \text{ cm}^{-1}$) dịch chuyển về vùng tần số thấp hơn ($3030,86 \div 3036,44 \text{ cm}^{-1}$) trên phổ của các phức chất. Chứng tỏ L-tryptophan cũng đã liên kết với ion Ho^{3+} , Er^{3+} qua nguyên tử nitơ của nhóm amin. Ngoài ra trên phổ của các phức chất còn xuất hiện dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH của nước ($3405,42 \div 3405,87 \text{ cm}^{-1}$). Điều này chứng tỏ trong thành phần của các phức chất có chứa nước và hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích nhiệt ở trên.

3.4. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp đo độ dẫn điện

Độ dẫn điện mol (μ) của dung dịch L-tryptophan và các phức chất nghiên cứu được chỉ ra ở bảng 4.

Theo kết quả bảng 4, tương đương với độ dẫn điện mol là $11,34 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, L-tryptophan tồn tại ở dạng ion lưỡng cực trong dung dịch, độ dẫn điện

mol $381 \div 386 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, mỗi phân tử phức chất điện li thành 4 ion trong dung dịch, phù hợp với công thức giả thiết [1].

Bảng 4: Độ dẫn điện mol (μ) của dung dịch L-tryptophan và các phức chất ở $25 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$

Dung dịch (10^{-3} M)	$\mu (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
L-tryptophan	11,34
$[\text{Ho}(\text{tryp})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	386
$[\text{Er}(\text{tryp})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	381

4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được phức chất của Ho^{3+} , Er^{3+} với L-tryptophan.

2. Bằng phương pháp phân tích nguyên tố, phân tích nhiệt, phổ hồng ngoại và đo độ dẫn điện có thể kết luận:

- Hai phức chất tổng hợp được có thành phần gần đúng là $[\text{Ln}(\text{Tryp})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln: Ho, Er).

- Mỗi phân tử L-tryptophan chiếm 2 vị trí phối trí trong các phức chất, liên kết với ion Ho^{3+} , Er^{3+} qua

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

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Chí Kiên. *Hoá học phức chất*, Nxb. Đại học Quốc gia Hà Nội (2007).
2. Lê Hữu Thiêng, Nguyễn Trọng Uyển, Nguyễn Thị Hiếu. *Nghiên cứu sự tạo phức của samary với L-tyrosin*, Tạp chí Hoá học, **50(3)**, 336-339 (2012).
3. Lê Hữu Thiêng, Lê Thị Bích Ngọc. *Tổng hợp, nghiên cứu phức chất của tecbi, dysprosi với L-histidin*, Tạp chí Hoá học, **50(5B)**, 83-87 (2012).
4. Celia R Carubelli, Ana M. G. Massabni and Sergio R. de A.l Leite. *Study of the binding of Eu^{3+} and Tb^{3+} to L-phenylalanin and L-triptophan*, J. Brazil. Chem. Soc, **8(6)**, Brazil, 597-602 (1997).
5. Hao Xu, Liang Chen. *Study on the complex site of L-tyrosine with rare earth element Eu^{3+}* , Spectrochimica Acta Part A, **59**, 657-662 (2003).
6. Julia Torres, Carlos Kremer, Helena Pardo, et al. *Preparation and crystal structure of new Samarium complexes with glutamic acid*, Journal of Molecular Structure, **660**, 99-106 (2003).
7. P. Idrasenana, M. Lakshmy. *Synthesis and infrared spectral studies of some lanthanide complexes with leucine*, Indian Journal of Chemistry, **36A**, 998-1000 (1997).
8. Z. H. Zhang, Z. J. Ku, H. R. Li, Y. Lin and S. S. Qu. *Calorimetric and thermal decomposition kinetic study of $Tb(Tyr)(Gly)_3Cl_3 \cdot H_2O$* , Journal of thermal analysis and calorimetry, **79**, 169-173 (2005).

Liên hệ: **Nguyễn Trọng Uyển**

Khoa Hóa học,

Trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQG Hà Nội

19 Lê Thánh Tông, Quận Hoàn Kiếm, Hà Nội.