

**TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CỦA
PHỨC CHẤT Eu(III), Yb (III) VỚI HỖN HỢP
PHỐI TỬ L-LOXIN VÀ IMIDAZOL**

Đến tòa soạn 12 - 9 - 2017

Lê Hữu Thiêng, Diễm Thị Dung

Khoa hóa học, Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

**SYNTHESIS, CHARACTERIAL THE COMPLEXES OF Eu (III), Yb(III)
WITH MIXTURE LIGAND L-LEUCINE AND IMIDAZOLE**

The complexes $Ln(Leu)_3ImCl_3 \cdot 3H_2O$ (Ln: Eu, Yb; Leu: L-leucine; Im: imidazole) have been synthesized and characterized by the elemental analysis method, IR spectra and thermal analysis. IR spectra indicated that the rare earth ions are coordinated by both the oxygen atom from the COO^- group and the nitrogen atom from the NH_2 group from L-leucine and coordinated with the 3-nitrogen atom for imidazole. The complexes thermal dissociation.

1. MỞ ĐẦU

Với cấu hình electron đặc biệt, có nhiều obitan trống, các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) có khả năng tạo phức hỗn hợp với nhiều loại phối tử. Phức chất của NTĐH với hỗn hợp phối tử amino axit và bazơ hữu cơ đã được nghiên cứu rộng rãi trong những năm gần đây [2-7]. Một số phức chất có khả năng phát huỳnh quang, khả năng kháng khuẩn tốt hơn so với các cấu tử thành phần và có khả năng gây độc tế bào ung thư. Trong công trình này, chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp các phức chất của Eu(III), Yb(III) với hỗn hợp phối tử L-loxin,

imidazol và nghiên cứu chúng bằng phương pháp phân tích nguyên tố, phổ hấp thụ hồng ngoại (IR) và phân tích nhiệt.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

- Muối $LnCl_3$ (Ln: Eu, Yb) được chuẩn bị từ oxit Ln_2O_3 loại 99,99% (hãng Wako, (Nhật Bản) và HCl (hãng Merck).
- L-loxin, imidazol, etanol (hãng Merck)
- Nước cất 2 lần.

2.2. Tổng hợp phức chất

Lấy chính xác 1 mmol $LnCl_3$ (Ln: Eu, Yb) và 3 mmol L-loxin, hòa tan vào

một lượng thích hợp dung dịch etanol 1:1. Đun hồi lưu ở 60° C cho đến khi phản ứng xảy ra hoàn toàn. Thêm từ từ vào hỗn hợp trên 1 mmol imidazol trong dung dịch etanol 1:1 (đã được điều chỉnh đến pH=6) . Sau 5h phản ứng và chưng cất chân không, phức chất được tách ra ở dạng rắn. Lọc rửa phức chất bằng axeton và làm khô trong bình hút ẩm. Phức chất tan trong nước, không tan trong axeton,...[7]

2.3. Phương pháp nghiên cứu

- Hàm lượng NTĐH trong các phức chất được xác định bằng phương pháp chuyển phức chất về dạng oxit (nung ở 1000°C trong 1h) từ oxit về dạng muối LnCl_3 ; chuẩn độ Ln^{3+} bằng phương pháp chuẩn độ complexon, chất chuẩn là DTPA, chỉ thị asenazo (III), dung dịch đệm pH=4.
- Hàm lượng nitơ được xác định theo phương pháp Kendan. Quá trình

chưng cất nitơ được thực hiện trên máy UDK 139 Semi Automatic Distillation Unit.

- Hàm lượng clo xác định bằng phương pháp Mohr với chất chuẩn AgNO_3 , chỉ thị K_2CrO_4 .
- Phổ IR đo trên máy quang phổ Manga IR 760 spectrometer ESP Nicinet (Mỹ). Mẫu được chế tạo bằng cách trộn và ép viên với KBr
- Giảm đồ phân tích nhiệt ghi trên máy LabSys EVO (Pháp) trong không khí, nhiệt độ nâng từ nhiệt độ phòng đến 1000°C với tốc độ đốt nóng 10°C/phút.

3.KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định thành phần của phức chất bằng phương pháp phân tích nguyên tố

Kết quả xác định hàm lượng (%)Ln(Ln: Eu,Yb),N, Cl của các phức chất được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Hàm lượng (%) Ln, N, Cl của các phức chất

Công thức giả thiết của phức chất	Ln		N		Cl	
	LT	TN	LT	TN	LT	TN
$\text{Eu(Leu)}_3\text{ImCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$	19,64	18,67	5,43	5,02	13,74	14,32
$\text{Yb(Leu)}_3\text{ImCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$	21,77	21,31	5,28	4,89	13,38	13,52

(LT: lý thuyết, TN: thực nghiệm)

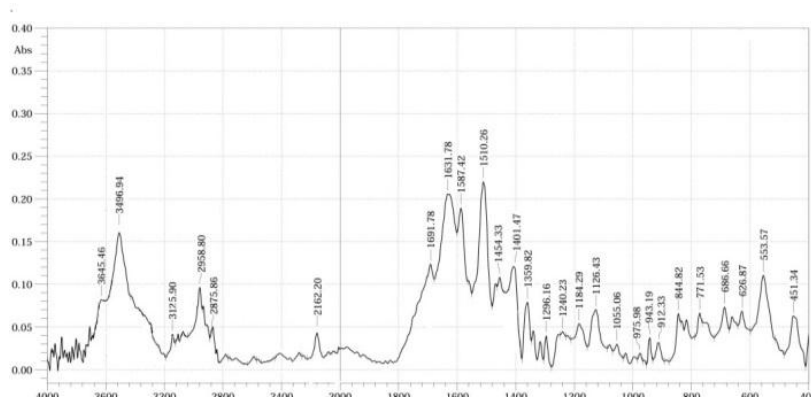
Trong công thức giả thiết các phức chất, số phân tử H_2O được xác định theo phương pháp phân tích nhiệt (ở phần sau).

Bảng 1 cho thấy kết quả phân tích hàm lượng các nguyên tố (Eu, Yb, N, Cl) rất phù hợp với công thức giả thiết $\text{Eu(Leu)}_3\text{ImCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Yb(Leu)}_3\text{ImCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$.

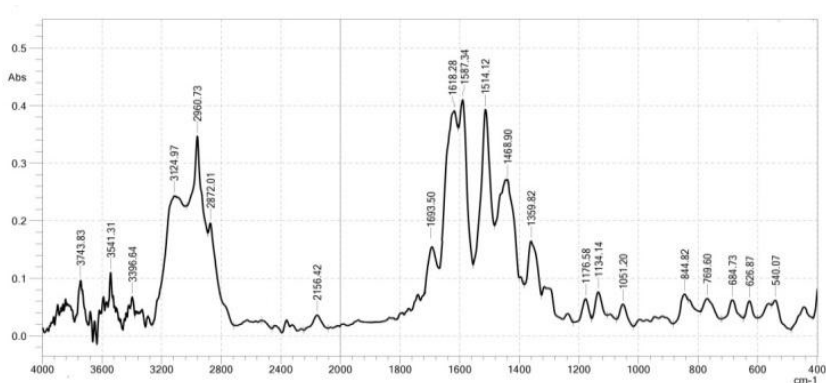
3.2. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ IR

Sự quy gán các dải hấp thụ cho các nhóm đặc trưng của L-loxin, imidazol và các phức chất [1,7].

Hình 1, hình 2 là phổ IR của các phức chất, các số sóng đặc trưng của các phối tử và các phức chất được trình bày ở bảng 2.



Hình 1. Phổ IR của phức chất $\text{Eu}(\text{Leu})_3\text{ImCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Hình 2. Phổ IR của phức chất $\text{Yb}(\text{Leu})_3\text{ImCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Bảng 2. Các số sóng đặc trưng (cm^{-1}) của các phối tử và các phức chất.

Hợp chất	Leu	Im	$\text{Eu}(\text{Leu})_3\text{ImCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Yb}(\text{Leu})_3\text{ImCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
V^{OH^-}	-	-	3496,94	3396,64
V^{NH_2}	-	-	2958,80	2960,73
$\text{V}^{\text{NH}_3^+}$	3106,11	-	-	-
$\text{V}_{as}^{\text{COO}^-}$	1588,56	-	1587,42	1587,34
$\text{V}_s^{\text{COO}^-}$	1417,82	-	1401,47	1359,82
$\text{V}^{\text{C=N}}$	-	1670,35	1691,78	1693,50
$\text{V}^{\text{N-H}}$	-	3124,68	3125,90	3124,97

(-): không xác định

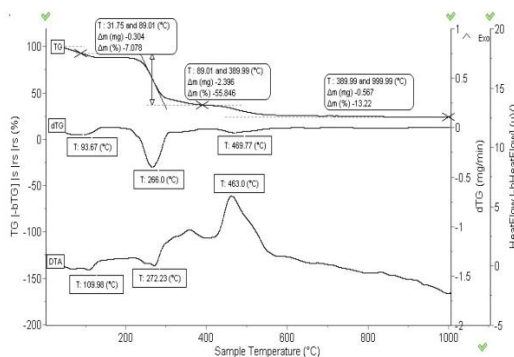
Kết quả ở bảng 2 cho thấy dải hấp thụ đặc trưng ν^{NH_2} của phức chất $Eu(Leu)_3ImCl_3.3H_2O$ ở $2958,80\text{ cm}^{-1}$ và phức chất $Yb(Leu)_3ImCl_3.3H_2O$ ở $2960,73\text{ cm}^{-1}$ thấp hơn giá trị ν^{NH_2} bình thường quan sát được ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$) trong phổ của các amin, chứng tỏ có sự phối trí của L-loxin với Eu^{3+} , Yb^{3+} qua nguyên tử nitơ của nhóm ($-NH_2$).

So sánh phổ IR của 2 phức chất với phổ IR của L-loxin ở trạng thái tự do cho thấy trong hai dải hấp thụ:

$\nu_{as}^{COO^-}$ ($1588,56\text{ cm}^{-1}$) và $\nu_s^{COO^-}$ ($1417,82\text{ cm}^{-1}$) của L-loxin thì dải

$\nu_s^{COO^-}$ dịch chuyển về vùng số sóng thấp hơn $1401,47\text{ cm}^{-1}$ và $1359,82\text{ cm}^{-1}$ trong phổ của 2 phức chất, còn dải

$\nu_{as}^{COO^-}$ dịch chuyển không đáng kể $1587,42\text{ cm}^{-1}$ và $1587,34\text{ cm}^{-1}$. Điều đó chứng tỏ L-loxin đã phối trí với Eu^{3+} , Yb^{3+} qua nhóm($-COO^-$) đối xứng.



Hình 3. Giản đồ phân tích nhiệt của phức chất $Eu(Leu)_3ImCl_3.3H_2O$

So sánh phổ IR của 2 phức chất với phổ IR của imidazol ở trạng thái tự do cho thấy trong hai dải hấp thụ:

$\nu^{C=N}$ ($1670,35\text{ cm}^{-1}$) và ν^{N-H} ($3124,68\text{ cm}^{-1}$) của imidazol thì dải

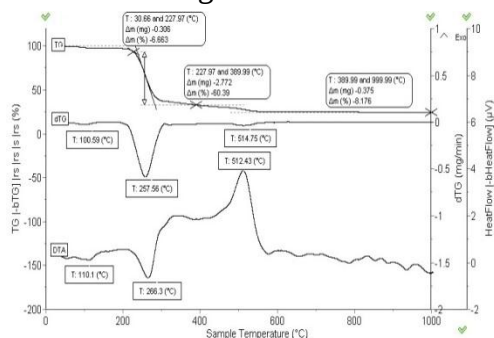
$\nu^{C=N}$ dịch chuyển về vùng số sóng cao hơn $1691,78\text{ cm}^{-1}$ và $1693,50\text{ cm}^{-1}$ trong phổ của 2 phức chất, còn dải

ν^{N-H} dịch chuyển không đáng kể $1325,90\text{ cm}^{-1}$ và $3124,97\text{ cm}^{-1}$. Điều đó chứng tỏ imidazol đã phối trí với Eu^{3+} , Yb^{3+} qua nguyên tử nitơ số 3 ($C=N$) không phối trí qua nguyên tử nitơ số 1 ($N-H$).

Ngoài ra trong phổ IR của 2 phức chất còn có dải hấp thụ ở $3496,94\text{ cm}^{-1}$ và $3396,64\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của OH^- trong phân tử H_2O , chứng tỏ trong phân tử 2 phức chất có chứa nước.

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

Kết quả phân tích giản đồ nhiệt của 2 phức chất được trình bày ở hình 3, hình 4 và bảng 3.



Hình 4. Giản đồ phân tích nhiệt của phức chất $Yb(Leu)_3ImCl_3.3H_2O$

Bảng 3. Kết quả phân tích gián đồ nhiệt của các phức chất

Phức chất	Nhiệt độ của hiệu ứng nhiệt (°C)	Hiệu ứng nhiệt	Độ giảm khối lượng (%)		Dự đoán cấu tử tách ra hoặc phân huỷ	Dự đoán sản phẩm cuối cùng
			LT	TN		
Eu(Leu) ₃ ImCl ₃ .3H ₂ O	109,98	Thu nhiệt	6,98	7,08	3H ₂ O	Eu ₂ O ₃
	272,23		70,28	55,85	Cháy, phân huỷ	
	463,0	Toả nhiệt		13,22		
				77,26		
Yb(Leu) ₃ ImCl ₃ .3H ₂ O	110,1	Thu nhiệt	6,79	6,66	3H ₂ O	Yb ₂ O ₃
	266,3		68,43	60,39	Cháy, phân huỷ	
	512,43	Toả nhiệt		8,18		
				75,22		

(LT: lý thuyết, TN: thực nghiệm)

Trên đường DTA của các phức chất đều xuất hiện 2 hiệu ứng thu nhiệt, 1 hiệu ứng tỏa nhiệt. Hiệu ứng thu nhiệt thứ nhất (109,98°C ÷ 110,1°C) tương ứng với độ giảm khối lượng trên đường TGA có xấp xỉ 3 phân tử nước kết tinh ra. Điều này phù hợp với việc nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ IR.

Ở hiệu ứng thu nhiệt thứ hai (272,23°C ÷ 266,3°C) và hiệu ứng tỏa nhiệt (463,0 °C ÷ 512,43°C) ứng với quá trình cháy và phân hủy các thành phần của phức chất tạo thành sản phẩm cuối cùng là Ln₂O₃ (Ln: Eu, Yb).

Nhiệt độ phân hủy thấp chứng tỏ các phức chất kém bền nhiệt.

4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được phức chất của Eu(III), Yb(III) của hỗn hợp phối tử L-loxin và imidazol.

2. Bằng phương pháp phân tích nguyên tố, phương pháp phổ IR, phương pháp phân tích nhiệt, có thể kết luận:

- Các phức chất có thành phần là: Ln(Leu)₃ImCl₃.3H₂O (Ln: Eu, Yb)
- Mỗi phân tử L-loxin chiếm hai vị trí phối trí trong phức chất, liên kết với ion Ln³⁺ qua nguyên tử nitơ của nhóm (-NH₂) và nguyên tử oxi của nhóm (COO⁻); Phân tử imidazol liên kết với ion Ln³⁺ qua nguyên tử nitơ số 3 của dị vòng.
- Các phức chất kém bền nhiệt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. PGS.TS Trần Thị Đà, GS.TS Nguyễn Hữu Đình (2007), *Phức chất phương pháp tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc*, NXB Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội.
2. He Qizhuang, Yang Jing, Min Hui, Li Hexing (2006), “Studies on the spectra and antibacterial properties of rare earth dinuclear complexes with L-phenylalanine and O-phenanthroline”, *materials*, 60(3), PP. 317-320.

3. Y. M. Dan, Y.R.Zhao, Y. Liu and S.S.Qu (2006), “Thermochemistry of rare earth complexes $[\text{Ln}(\text{Ala})_2(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Gd}$)”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 84, PP. 531-534.
4. Yu Hui, He- Qizhang, Yang Jing, Zheng Wenjie (2006), “Synthesis, characterization and antibacterial properties of rare earth (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+}) complexes with L-aspartic acid and O-phenanthroline”, *Journal of rare earths*, 24(1), PP.4-8.
5. Yan-fang Shang, Cun-Wang GE, Ke-Fei You, Yu-e Fan and Hui Cao (2011), “Synthesis, characterization

and antibacterial activity of RE(III) complex with L-Isoleucin and O-phenanthroline”, *Spectroscopy letters*, 44(6), PP.375-380.

6. Y.R Zhao, J.X Dong, Y Liu, S. S Qu (2007), “Standard molar enthalpies of formation of $[\text{RE}(\text{Gly})_4(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$. (RE: Eu, Sm), *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 90(2), PP. 565-568.
7. ZHOU Meifeng, HE Qizhuang (2008), “Synthesis, characterization and biological properties of nano-rare earth complexes with L-glutamic acid and imidazole”, *Journal of rare earths*, 26(4), PP. 473-477

Tiếp theo trang 166

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bùi Tất Hợp - Cục Kinh tế Địa chất và Khoáng sản, Trịnh Đình Huân - Liên đoàn Địa chất xạ - hiếm, *Tổng quan đất hiếm ở Việt Nam*.
2. Beata Zawisza, Katarzyna Pytlakowska, Barbara Feist, Marzena Polowniak, Andrzej Kita and Rafal Sitko, (2011), *Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review*, J. Anal. At. Spectrom., 26, pp. 2373-2390.
3. M.A. Eid, (1994), *Application of ICP AES to the determination of REE in Egypt's black sand deposit*, Journal

of Alloys and Compounds, , 207/208, pp.482-486.

4. M I Rucandio, (1992), *Determination of lanthanides and yttrium in rare earth ores and concentrates by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*, Analytica Chimica Acta, 264, pp.333-344.
5. P.T. Fischer and A.J. Ellgren, (1983), *Analysis of rare earth-containing metallurgical samples by inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry*, Spectrochimica Acta, V38B, pp.309-316.