

TỔNG HỢP NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT CỦA PRAZEODIM VỚI L. LÖXIN

Đến Tòa soạn 30-8-2006

NGUYỄN TRỌNG UYÊN¹, LÊ HỮU THIÊNG², NGUYỄN THỊ THUÝ HẰNG²,
LÊ MINH TUẤN³

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

²Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm, ĐHTH Thái Nguyên

³Viện Công nghệ xạ hiếm

SUMMARY

The complex of Praseodimium with L. Leucine have been isolated on solid state. The complex has the formula $H_3[Pr(Leu)_3(NO_3)_3]$. This complex reveal that L. Leucine acts as a neutral bidentate ligand towards Pr ion at the presence of nitrate ion with utilizing amino nitrogen and carboxyloxygen for bonding.

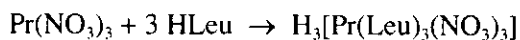
I - MỞ ĐẦU

L. Loxin thuộc loại aminoaxit không thay thế [1]. Phức chất của prazeodim với L. Loxin được tổng hợp nhưng có thành phần 1: 4 [2]. Công trình này thông báo kết quả tổng hợp, nghiên cứu phức chất của prazeodim với L. Loxin.

II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp phức rắn của prazeodim với L. Loxin

Trộn $Pr(NO_3)_3$ với L. Loxin theo tỉ lệ mol là 1:3, sau đó hoà tan trong hỗn hợp nước etanol 1:1, đun cách thủy hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ 50 - 60°C, thỉnh thoảng thêm vào hỗn hợp phản ứng một lượng chính xác etanol tuyệt đối. Khi nước trong hỗn hợp phản ứng còn một lượng nhỏ thì ngừng đun, để nguội phức chất sẽ tách ra. Lọc rửa phức rắn bằng etanol tuyệt đối và bảo quản trong bình hút ẩm [3]. Phản ứng tạo phức xảy ra như sau:



Phức rắn thu được là tinh thể có màu xanh lá cây, tan tốt trong nước, kém tan trong dung môi hữu cơ như etanol, axeton.

2. Xác định thành phần phức chất [4]

Hàm lượng Prazeodim 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 Pr_2O_3 . Hoà tan oxit này trong dung dịch HNO_3 loãng rồi chuẩn độ ion Pr^{3+} bằng dung dịch DTPA. 10^{-3} M chỉ thị asenazo III, pH = 4,2.

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

Hàm lượng nitơ xác định bằng phương pháp Kenden.

Kết quả phân tích thành phần phức rắn được đưa ra ở bảng 1.

Kết quả ở bảng 1 cho thấy, hàm lượng của các nguyên tố trong phức chất xác định bằng thực nghiệm tương đối phù hợp với lý thuyết (tính theo công thức giả thiết).

Bảng 1: Kết quả phân tích thành phần (%) của phức chất

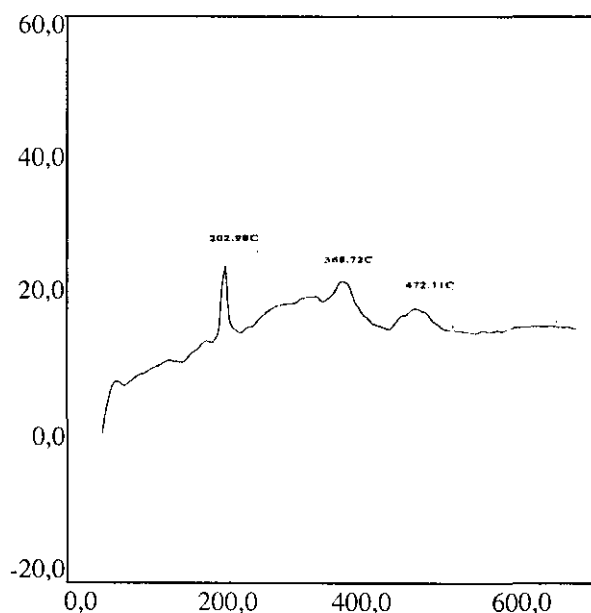
Công thức giả thiết	Pr		N	
	Lý thuyết	Thực nghiệm	Lý thuyết	Thực nghiệm
$H_3[Pr(Leu)_3(NO_3)_3]$	19,57	20,28	11,16	10,92

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

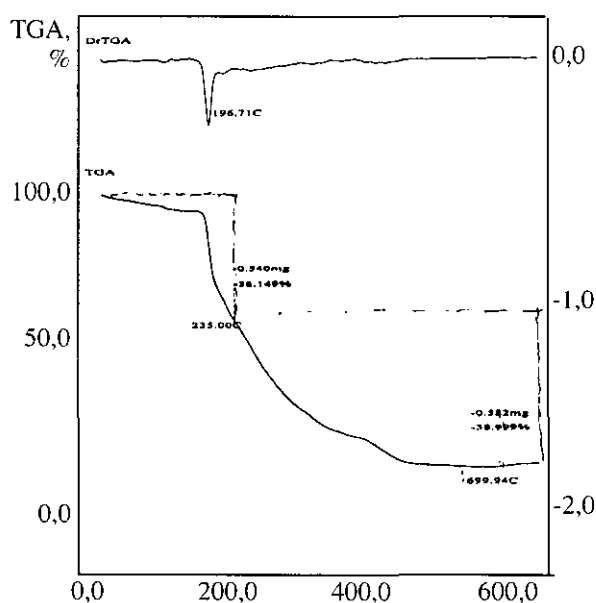
1. Nghiên cứu phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt

Giản đồ phân tích nhiệt của L. Loxin và

phức chất được ghi trên được trên máy TA-50H Shimadzu trong cùng một điều kiện, chất so sánh là Al_2O_3 , tốc độ gia nhiệt $10^\circ C/phút$ trong không khí, khoảng nhiệt độ từ 30 - $900^\circ C$. Kết quả được trình bày trên hình 1, 2 và bảng 2.



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



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

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

Hợp chất	Hiệu ứng tỏa nhiệt			Dự đoán cấu tử tách ra hoặc bị phân huỷ	Dự đoán sản phẩm cuối cùng
	t ⁰ pic, °C	Độ giảm khối lượng, %			
		LT	TN		
H ₃ [Pr(Leu) ₃ (NO ₃) ₃]	196,71	36,1386	36,149	2Leu	Pr ₂ O ₃

Dựa vào giản đồ DTA (hình 1) cho thấy có 3 hiệu ứng toả nhiệt ở các nhiệt độ $202,98^\circ C$, $368,72^\circ C$ và $472,11^\circ C$. Những hiệu ứng toả nhiệt này ứng với quá trình đốt cháy và phân huỷ phức chất. 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 tử và nước kết tinh.

Dựa vào giản đồ TGA (hình 2) hiệu ứng nhiệt ở nhiệt độ $196,71^\circ C$ có sự giảm khối lượng

36,149% là quá trình phân hủy 2Leu. Độ giảm khối lượng lần thứ hai trong khoảng nhiệt độ từ 235°C đến 699,94°C tương ứng với việc phân

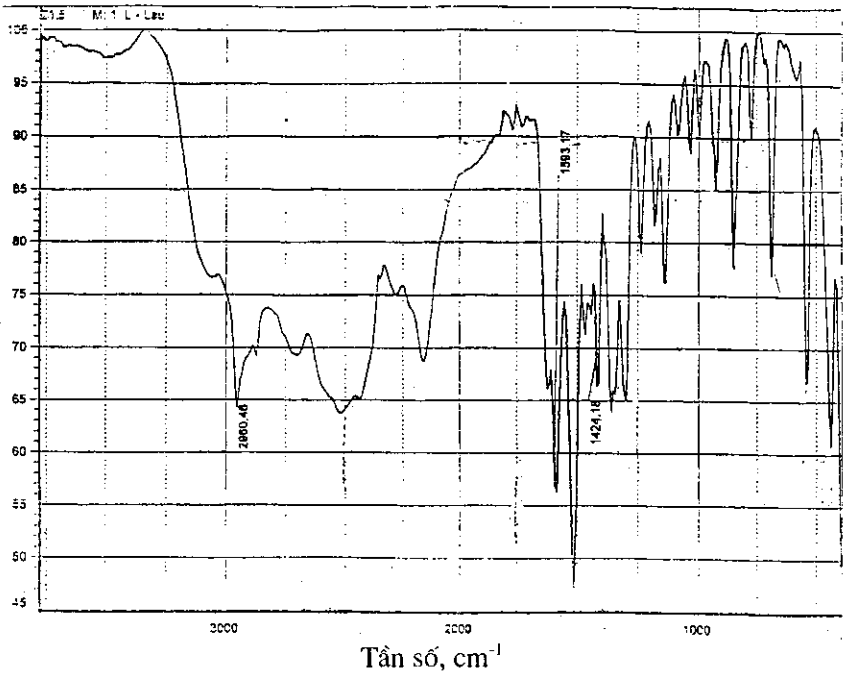
hủy các thành phần tiếp theo của phức chất. Sản phẩm cuối cùng là ôxit của prazeodim (Pr_2O_3).

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

Bảng 3: Các tần số hấp phụ đặc trưng (cm^{-1}) của L. Loxin và phức chất của nó với prazeodim

Hợp chất	$\nu_{\text{AS}}^{\text{COO}^-}$	$\nu_{\text{S}}^{\text{COO}^-}$	$\nu_{\text{NH}_3^+}^{\text{NH}}$	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{NH}}$	$\nu_1^{\text{NO}_3^-}$	$\nu_2^{\text{NO}_3^-}$	$\nu_3^{\text{NO}_3^-}$
L. Loxin	1593,17	1424,18	2960,46				
$\text{H}_3[\text{Pr}(\text{Leu})_3(\text{NO}_3)_3]$	1620,97	1397,50		2956,67	1039,19	1238,09	1486,42

Phổ hấp thụ hồng ngoại của L. Loxin và phức được ghi trên máy Magna-IR760 Spectrometer ESP Nikonet trong vùng 400 - 4000 cm^{-1} . Các mẫu được nghiền trộn với KBr. Kết quả được chỉ ra trên hình 3, 4 và bảng 3.



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

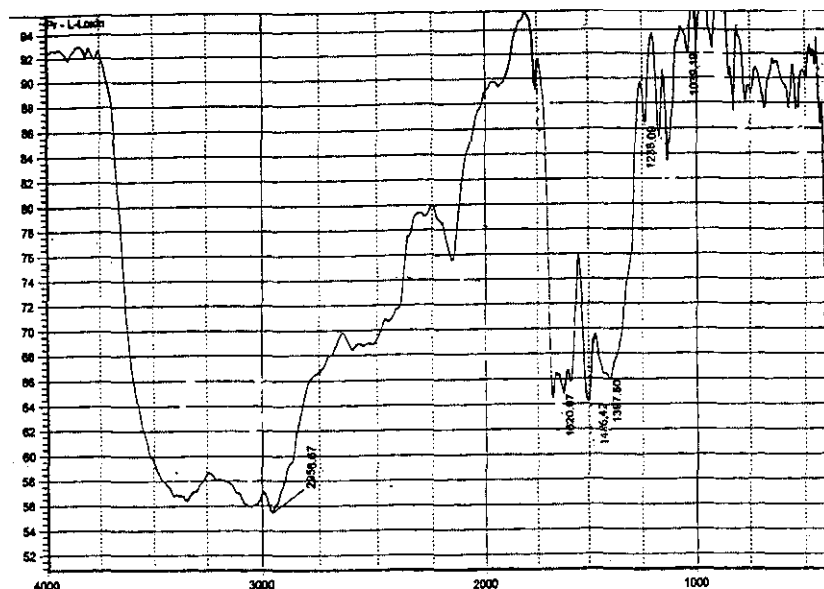
Trong phổ hồng ngoại của L. Loxin dải hấp thụ ở tần số 2960,46 cm^{-1} được quy cho dao động hóa trị của nhóm NH_3^+ . Giá trị $\nu_{\text{NH}_3^+}^{\text{NH}}$ nằm ở vùng tần số thấp hơn nhiều so với giá trị $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{NH}}$ (3400 cm^{-1}) bình thường quan sát được là do có sự tương tác giữa NH_3^+ và nhóm COO^- ở ion lưỡng cực L. Loxin. Các dải hấp thụ ở 1593,17 cm^{-1} và 1424,18 cm^{-1} tương ứng với dao động hóa trị bất đối xứng và đối xứng của nhóm COO^- .

So sánh phổ hồng ngoại của phức chất $\text{H}_3[\text{Pr}(\text{Leu})_3(\text{NO}_3)_3]$ và phổ hồng ngoại L. Loxin ở trạng thái tự do, ta thấy dải hấp thụ đặc trưng của nhóm COO^- đối xứng $\nu_{\text{AS}}^{\text{COO}^-}$ ở tần số 1593,17 cm^{-1} trong L. Loxin tự do dịch chuyển về vùng tần số 1620,97 cm^{-1} , còn dải hấp thụ của nhóm COO^- đối xứng $\nu_{\text{S}}^{\text{COO}^-}$ ở tần số 1424,18 cm^{-1} , dịch chuyển về vùng tần số 1397,50 cm^{-1} . Điều này chứng tỏ nhóm cacboxyl của L. Loxin đã phối trí với ion Pr^{3+} .

Ở phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất, giá trị ν^{NH_2} ở $2956,67 \text{ cm}^{-1}$, thấp hơn hẳn so với giá trị trong ν^{NH_2} (3400 cm^{-1}) bình thường quan sát được, chứng tỏ L. Loxin đã phối trí với ion Pr^{3+} .

Trên phổ hồng ngoại của phức chất ta thấy

có sự xuất hiện các tần số đặc trưng của các nhóm NO_3^- , $\nu_1^{\text{NO}_3^-}$ ở khoảng $1039,19 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2^{\text{NO}_3^-}$ ở khoảng $1238,09 \text{ cm}^{-1}$ và $\nu_3^{\text{NO}_3^-}$ ở khoảng $1486,42 \text{ cm}^{-1}$. Điều đó chứng tỏ nhóm NO_3^- đã phối tử với ion Pr^{3+} .



Hình 4: Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $\text{H}_3[\text{Pr}(\text{Leu})_3(\text{NO}_3)_3]$

IV - KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được phức rắn của Pr^{3+} với L. Loxin, 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: $\text{H}_3[\text{Pr}(\text{Leu})_3(\text{NO}_3)_3]$.

- Mỗi phân tử HLeu chiếm hai vị trí phối trí trong cấu trúc, liên kết với Pr^{3+} được thực hiện qua nguyên tử nitơ ở nhóm amin và qua nguyên tử oxy của nhóm cacboxyl.

- Mỗi ion nitrat chiếm một vị trí phối trí trong cấu trúc.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Thị Trần Châu, Trần Thị Áng. Hóa Sinh học. Nxb. Giáo dục, Tr. 204 - 205 (1972).
2. P. Indraseman, M. Lakshmy. Indian J. Chem. Vol. 36A, P. 998 - 1000 (1997).
3. R. Celia Carubelli, Ana M. G. Massabni and Sergio R. deA Leite, J. Braz. Chem. Soc Vol. 8, No. 6, P. 597 - 602 (1997).
4. Nguyễn Trọng Uyển, Lê Hữu Thiêng, Lê Minh Tuấn. Tuyển tập công trình khoa học tại hội nghị khoa học phân tích Hoá, Lý và Sinh học toàn quốc lần thứ II. Hà Nội 12-2005, Tr. 171 - 173.