

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU CÁC PHỨC CHẤT CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM (Y, La, Tb) VỚI AXIT DL-2-AMINO-N-BUTYRIC

Đặng Thị Thanh Lê*

Bộ môn Hoá học, Trường Đại học Giao thông Vận tải Hà Nội

*Email: thanhledang@yahoo.com

Đến Tòa soạn ngày: 5/3/2011; Nhận đăng ngày: 9/6/2011

TÓM TẮT

Phức chất của Y, La và Tb với axit DL-2-amino-n-butyric (Hbu) đã được tổng hợp và nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nguyên tố, độ dẫn điện phân tử, phổ IR và phân huỷ nhiệt. Phức chất rắn tạo thành có công thức $[Ln(Hbu)_4]Cl_3$ [Ln: Y, La, Tb], trong các phức chất Hbu đã tham gia phối trí với Ln^{3+} qua nguyên tử N của nhóm amin và nguyên tử O của nhóm cacboxyl.

Từ khóa. phức chất đất hiếm, axit DL-2-amino-n-butyric, tổng hợp, phân tích nguyên tố, độ dẫn điện, phổ hồng ngoại, phân tích nhiệt

1. MỞ ĐẦU

Nghiên cứu sự tạo phức giữa các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) và các amino axit có ý nghĩa cả về mặt lý thuyết và thực tiễn [3]. Trong công trình [1] chúng tôi đã tổng hợp và nghiên cứu các phức chất rắn của một số nguyên tố đất hiếm nhẹ (Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) với axit DL-2-amino-n-butyric (Hbu). Trong công trình [2] chúng tôi đã tổng hợp và nghiên cứu các phức chất rắn của một số nguyên tố đất hiếm nặng (Dy, Ho, Er, Yb) với Hbu. Trong công trình này chúng tôi tổng hợp, nghiên cứu các phức chất rắn của Y, La và Tb với Hbu.

2. THỰC NGHIỆM

Đất hiếm (III) clorua $LnCl_3$ được điều chế từ oxit Ln_2O_3 loại 99,9 % tương ứng. Trộn 2 mmol $LnCl_3$ và 8 mmol Hbu ở dạng rắn trong bình cầu nhỏ, sau đó cho 40 ml ethanol vào được hỗn hợp ở dạng huyền phù. Đun hồi lưu cách thủy hỗn hợp phản ứng trong 8h ở 70 – 80 °C. Sau vài giờ hỗn hợp phản ứng trở nên trong suốt và kết tủa phức chất có màu đặc trưng của ion đất

hiếm sẽ xuất hiện từ từ. Lọc, rửa kết tủa bằng etanol tuyệt đối. Làm khô sản phẩm trong bình hút ẩm. Hiệu suất tổng hợp đạt xấp xỉ 85%.

Hàm lượng đất hiếm được xác định bằng phương pháp oxalat [6]. Hàm lượng clo được xác định bằng phương pháp phân tích khối lượng dưới dạng kết tủa AgCl. Hàm lượng C, N được xác định trên máy Inca Enregi (Anh). Phổ IR được ghi trên máy Nicolet-AVATA 360 FT IRE.S.P (Thụy Sĩ), mẫu được ép viên với KBr. Giải đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy Shimadzu DTA-50 trong không khí, thang nhiệt độ được ghi đến 700 °C với tốc độ nâng nhiệt 10 °C/phút. Độ dẫn điện được đo trên máy CDM 210 Conductivity Meter.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Thành phần phân tử của phức chất

Các phức chất thu được có màu giống màu của ion đất hiếm, dễ chảy rữa trong không khí ẩm, tan tốt trong nước, không tan trong etanol.

Kết quả phân tích nguyên tố, độ dẫn điện phân tử được đưa ra ở bảng 1.

So sánh các số liệu về hàm lượng nguyên tố tính theo lý thuyết với số liệu phân tích đối với từng nguyên tố trong mỗi phức chất có thể kết luận rằng các phức chất thu được có thành phần phù hợp với công thức phân tử nêu trong bảng 1.

Độ dẫn điện phân tử của các phức chất với nồng độ 10^{-3} M được đo ngay sau khi pha có giá trị từ $322 \div 331 \text{ om}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Từ các giá trị đó, theo [5] thì đây là các phức chất điện li ra 4 ion trong dung dịch nước.

Bảng 1. Kết quả phân tích nguyên tố, độ dẫn điện phân tử của các phức chất

STT	Công thức của phức chất	KL phân tử	%Ln Lt(Tn)	%Cl Lt(Tn)	%C Lt(Tn)	%N Lt(Tn)	Độ dẫn điện phân tử ($\text{om}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
1	$\text{YCl}_3 \cdot 4\text{Hbu}$	607,5	14,65 (14,68)	17,53 (15,19)	31,60 (33,46)	9,22 (8,40)	331
2	$\text{LaCl}_3 \cdot 4\text{Hbu}$	657,5	21,14 (21,46)	16,20 (16,82)	29,20 (29,96)	8,52 (9,54)	330
3	$\text{TbCl}_3 \cdot 4\text{Hbu}$	677,5	23,47 (23,18)	15,72 (14,95)	28,34 (29,35)	8,27 (8,54)	322

Từ các kết quả thực nghiệm trên chúng tôi đưa ra công thức của phức chất là $[\text{Ln}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$ (với Ln là La, Y, Tb; Hbu là $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-COOH}$).

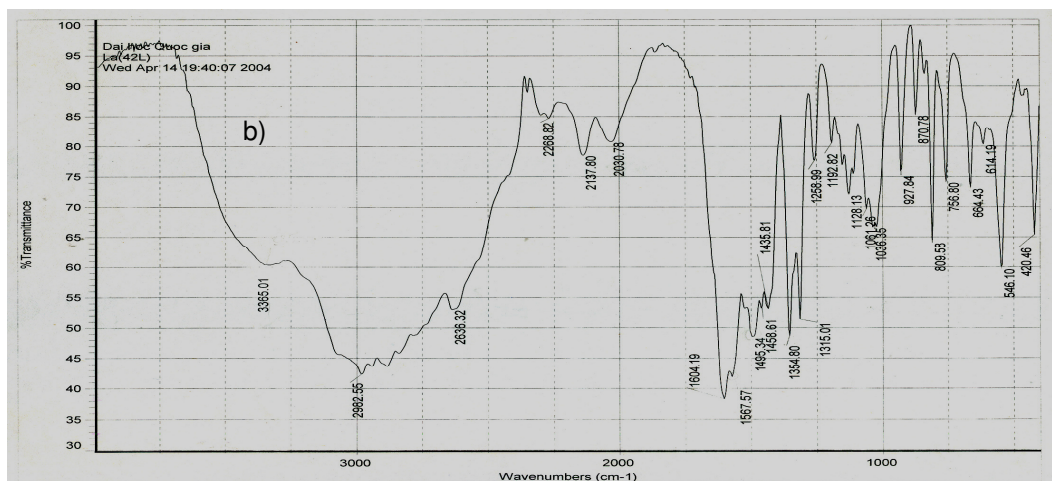
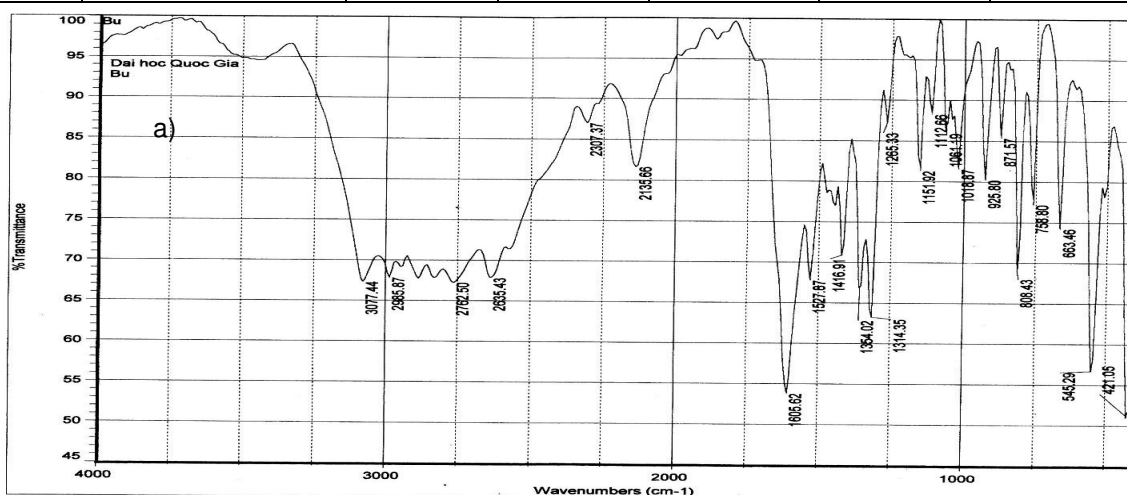


3.2. Nghiên cứu phổ hồng ngoại của phức chất

Hình 2 đưa ra phổ IR của phối tử Hbu tự do và của một phức chất đại diện là $[La(Hbu)_4]Cl_3$. Bảng 2 đưa ra tần số (cm^{-1}) của các dải hấp thụ chính trong phổ IR của các phức chất.

Bảng 2. Tần số (cm^{-1}) của các dải hấp thụ chính trong phổ IR

STT	Hợp chất	ν_{OH}	ν_{NH3+}	ν_{NH2}	$\nu_{as(COO-)}$	$\nu_{s(COO-)}$
1	Hbu	-	3077	-	1606	1417
2	$[Y(Hbu)_4]Cl_3$	3393	-	2976	1570	1512
3	$[La(Hbu)_4]Cl_3$	3365	-	2983	1568	1495
4	$[Tb(Hbu)_4]Cl_3$	3375	-	2982	1573	1500



Hình 2. Phổ IR của: a) Hbu; b) $[La(Hbu)_4]Cl_3$

Các phổ IR của 3 phức chất nghiên cứu đều có cùng dạng, chứng tỏ cấu trúc của các phức chất giống nhau. Việc quy kết các dải hấp thụ trong phổ IR của các phức chất dựa trên việc so sánh phổ IR của các phức chất với phổ IR của phối tử tự do Hbu. Trong phổ IR của Hbu tự do

dải ở 3077 cm^{-1} thuộc về dao động của nhóm NH_3^+ trong Hbu tồn tại ở dạng ion lưỡng tính $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-COO}^-$ [6]. Thực tế dải $\nu_{\text{NH}_3^+}$ xuất hiện ở vùng thấp hơn dải ν_{NH_2} bình thường quan sát

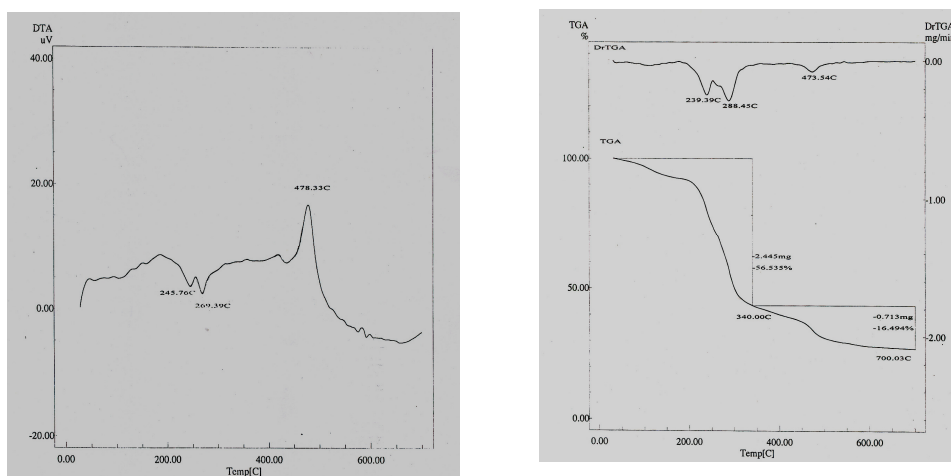


được (3400 cm^{-1}) trong axit amin tự do [5] là do có sự tương tác giữa nhóm NH_3^+ và COO^- trong ion lưỡng tính. Trong phổ IR của các phức chất dải ν_{NH_2} xuất hiện ở vùng $2976 \div 2983\text{ cm}^{-1}$. Vị trí của dải ν_{NH_2} trong phức chất thấp hơn dải NH_2 trong phối tử tự do (3400 cm^{-1}), chứng tỏ nhóm NH_2 trong Hbu đã tham gia phối trí với ion kim loại trong phức chất. Dải xuất hiện ở vùng $3365 \div 3393\text{ cm}^{-1}$ trong phổ IR của các phức chất không có ở phổ IR của phối tử, dải này được quy cho ν_{OH} của nhóm COOH . Trong phổ của phối tử tự do có 2 dải ở 1606 cm^{-1} và 1417 cm^{-1} tương ứng với $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ và $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$. Nhưng trong phổ IR của phức chất dải $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ di chuyển về vùng có tần số thấp hơn ($1568 \div 1573\text{ cm}^{-1}$), dải $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ di chuyển về vùng có tần số cao hơn ($1495 \div 1512\text{ cm}^{-1}$). Những sự chuyển dịch này chỉ ra rằng Hbu đã tham gia phối trí với ion Ln^{3+} qua nguyên tử oxi của nhóm cacboxyl.

Như vậy Hbu đã phối trí với ion kim loại qua nguyên tử N của nhóm amin và nguyên tử O của nhóm cacboxyl.

3.3. Nghiên cứu giản đồ phân tích nhiệt của phức chất

Hình 3 đưa ra giản đồ phân tích nhiệt của phức chất đại diện là $[\text{La}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$. Bảng 3 đưa ra kết quả phân tích nhiệt của các phức chất.



Hình 3. Giản đồ phân tích nhiệt của $[\text{La}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$

Giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất có dạng giống nhau, chứng tỏ chúng có cấu trúc tương tự nhau. Trên giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất, dưới 200°C không có hiệu ứng nhiệt cũng như hiệu ứng mất khối lượng, chứng tỏ trong thành phần của chúng không có nước tham gia phối trí. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các dữ liệu phổ IR ở trên. Trên giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất đều có hai hiệu ứng thu nhiệt kép và một hiệu ứng tỏa nhiệt mạnh. Hai hiệu ứng thu nhiệt kép nằm trong khoảng $200^\circ\text{C} \div 295^\circ\text{C}$, còn hiệu ứng tỏa nhiệt nằm trong khoảng $470^\circ\text{C} \div 560^\circ\text{C}$. Ứng với các hiệu ứng nhiệt này đều có hiệu ứng giảm khối lượng trên đường DTG. Sự phân hủy nhiệt và đốt cháy phần hữu cơ của các phức chất đều xảy ra đến

cùng tạo thành Ln_2O_3 . Khối lượng Ln_2O_3 còn lại tính theo lí thuyết và thực nghiệm là tương đối phù hợp.

Bảng 3. Kết quả phân tích nhiệt

TT	Hợp chất	Nhiệt độ của hiệu ứng nhiệt ($^{\circ}\text{C}$)	Hiệu ứng nhiệt	Khối lượng oxit Ln_2O_3 còn lại (%) Lt(Tn)
1	Hbu	251,14	Thu nhiệt	—
2	$[\text{Y}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$	228,16; 287,13	Thu nhiệt	18,60 (20,63)
		555,16	Toả nhiệt	
3	$[\text{La}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$	245,76; 269,39	Thu nhiệt	24,49 (26,97)
		478,33	Toả nhiệt	
4	$[\text{Tb}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$	276,03; 294,88	Thu nhiệt	27,01 (29,11) ^(*)
		506,22	Toả nhiệt	

^(*) Đối với Tb thì oxit là Tb_4O_7 .

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được các phức chất của ion Ln^{3+} với axit DL-2-amino-n-butyric. Phức chất rắn tạo thành có công thức $[\text{Ln}(\text{Hbu})_4]\text{Cl}_3$ [Ln: Y, La, Tb]

Đã nghiên cứu các phức chất thu được bằng phương pháp phân tích nguyên tố, độ dẫn điện phân tử, phổ IR và phân huỷ nhiệt. Kết quả cho thấy Hbu đã tham gia phối trí với Ln^{3+} qua nguyên tử N của nhóm amin và nguyên tử O của nhóm cacboxyl.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Chí Kiên, Đặng Thị Thanh Lê, Phạm Đức Roãn - Tổng hợp và nghiên cứu tính chất của một số phức chất của nguyên tố đất hiếm nhẹ với axit DL-2-amino-n-butyric, Tạp chí Hoá học **42** (4) (2004).
2. Lê Chí Kiên, Đặng Thị Thanh Lê, Phạm Đức Roãn - Tổng hợp và nghiên cứu tính chất của một số phức chất của nguyên tố đất hiếm nặng với axit DL-2-amino-n-butyric, Tạp chí Hoá học **44** (1) (2006).
3. Đặng Vũ Minh, Lưu Minh Đại - Nghiên cứu thử nghiệm phân vi lượng cho cây lúa. Tuyên tập báo cáo của Viện khoa học vật liệu – Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia, Hà Nội, 1995.
4. Nguyễn Đình Triệu - Các phương pháp vật lí ứng dụng trong hoá học, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội, 1999.
5. Zamiatkina - Hợp chất trong dầu móc vuông, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 1980.
6. P. Indrasenan, M. Lakshmy - Indian Journal of Chemistry **36A** (1997) 998-1000.

SUMMARY

SYNTHESIS AND STUDY ON THE COMPLEXES OF SOME RARE EARTHS (Y, La, Tb) WITH DL-2-AMINO-N-BUTYRIC ACID

The complexes of some rare earths with DL-2-amino-n-butyric acid were synthesized. These solid complexes have the general formula $[Ln(Hbu)_4]Cl_3$ [Ln: Y, La, Tb and Hbu: $CH_3-CH_2-CH-COOH$]. The structure of the complexes have been recognised on the basic of elemental



analysis, conductivity measurements, IR spectra and thermal analysis methods. It was found that the DL-2-amino-n-butyric acid utilized amino nitrogen and carboxyl oxygen for bonding.

Keywords. complexes rare earths, DL-2-amino-n-butyric acid, synthesis elemental analysis, conductivity measurements, IR spectra, thermal analysis