

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM (La, Pr, Nd, Sm) VỚI L-ISOLOXIN

LÊ MINH TUẤN, NGUYỄN ĐÌNH BẢNG, NGUYỄN TRỌNG UYÊN

I. MỞ ĐẦU

Trong vài chục năm gần đây, hoá học phức chất của các nguyên tố đất hiếm với các amino axit đang được phát triển mạnh mẽ. Phức chất của các nguyên tố đất hiếm với các amino axit là những hợp chất có hoạt tính sinh học cao, giúp nâng cao năng suất và chất lượng vật nuôi, cây trồng [1]. Nhiều phức chất của các nguyên tố đất hiếm với các amino axit khác nhau đã được tổng hợp, nghiên cứu và ứng dụng trong lĩnh vực nông nghiệp và chăn nuôi gia súc [1 - 6]. Mặc dù Iso-loxin một trong 20 amino cơ bản, rất cần thiết đối với người và động thực vật, nhưng số công trình nghiên cứu về phức của các nguyên tố đất hiếm với Iso-loxin vẫn còn rất ít. Trong công trình này chúng tôi trình bày phương pháp tổng hợp và nghiên cứu phức chất của Iso-loxin với một số nguyên tố đất hiếm nhẹ.

II. THỰC NGHIỆM

1. Hoá chất và thiết bị

- Muối $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ và L-isoloxin của hãng Merk có độ tinh khiết tương ứng 99,99% và 99%.
- Các hoá chất khác dùng trong quá trình thực nghiệm có độ tinh khiết PA.
- Máy quang phổ hồng ngoại Magna-IR 760 Nicolet (Mỹ).
- Máy phân tích nhiệt TGA-50H Shimadzu (Nhật Bản).

2. Tổng hợp phức chất

Hoà tan riêng rẽ 0,1 mmol $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ với 0,3 mmol L-isoloxin trong 50 ml hỗn hợp etanol-nước là 1:1. Sau đó trộn với nhau, đun trên bếp cách thủy ở 50 - 60°C trong 6 giờ. Trong quá trình đun thỉnh thoảng bổ sung thêm một lượng etanol tuyệt đối. Khi nước trong hỗn hợp phản ứng còn lượng nhỏ thì ngừng đun. Sau khi để nguội, các tinh thể phức sẽ tách ra. Lọc rửa các tinh thể phức chất nhiều lần bằng etanol tuyệt đối và bảo quản trong bình hút ẩm. Các phức chất thu được có màu của ion trung tâm, tan tốt trong nước, ít tan trong các dung môi hữu cơ như etanol, axeton.

3. Xác định thành phần phức chất

- Hàm lượng các nguyên tố đất hiếm được xác định bằng cách nung một lượng xác định phức chất ở nhiệt độ 900°C trong 1 giờ để chuyển lượng đất hiếm về dạng oxit. Hoà tan oxit này trong axit HNO_3 loãng rồi chuẩn độ bằng dung dịch EDTA với chỉ thị xylenol da cam.
- Hàm lượng cacbon, nitơ được xác định bằng phương pháp Kendal, trong khi lượng NO_3^- xác định bằng phương pháp đo quang với việc sử dụng chỉ thị là axit phenoldisulfonic.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả các phép phân tích nguyên tố được trình bày trên bảng 1. Các kết quả này là phù hợp với công thức dự kiến $Ln(L-Ile)_3(NO_3)_3 \cdot nH_2O$.

Bảng 1. Hàm lượng các nguyên tố và ion nitrat của các phức chất

Công thức đề xuất	Ln (%)		N (%)		NO ₃ ⁻ (%)	
	LT	TN	LT	TN	LT	TN
La(L-Ile) ₃ (NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	17,99	18,24	10,87	10,62	24,08	24,87
Pr(L-Ile) ₃ (NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	18,19	17,95	10,85	11,63	24,02	23,86
Nd(L-Ile) ₃ (NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	18,54	18,22	10,80	10,58	23,92	24,55
Sm(L-Ile) ₃ (NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	19,19	19,54	10,72	11,25	23,73	24,42

Ghi chú: LT: Giá trị tính toán;
TN: Giá trị thực nghiệm.

Kết quả phép phân tích nhiệt (DTA-TGA) của L-isoloxin và các phức rắn được nêu trong bảng 2.

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

Hợp chất	Hiệu ứng thu nhiệt			Hiệu ứng tỏa nhiệt			Dự đoán sản phẩm cuối cùng
	T ^o (pic)	Độ giảm khối lượng (%)		T ^o (pic)	Độ giảm khối lượng (%)		
		LT	TN		LT	TN	
La(HIle) ₃ (NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	122,54	6,99	7,18	204,5 362,7 510,4	71,91	71,63	La ₂ O ₃
Pr(HIle) ₃ (NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	109,72	6,97	6,62	198,4 331,1 528,5	71,73	71,85	Nd ₂ O ₃
Nd(HIle) ₃ (NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	118,36	6,94	7,06	204,8 373,3 523,2	71,43	71,26	Sm ₂ O ₃
Sm(HIle) ₃ (NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	107,82	6,89	6,98	201,7 358,4 526,2	70,87	69,92	Sm ₂ O ₃

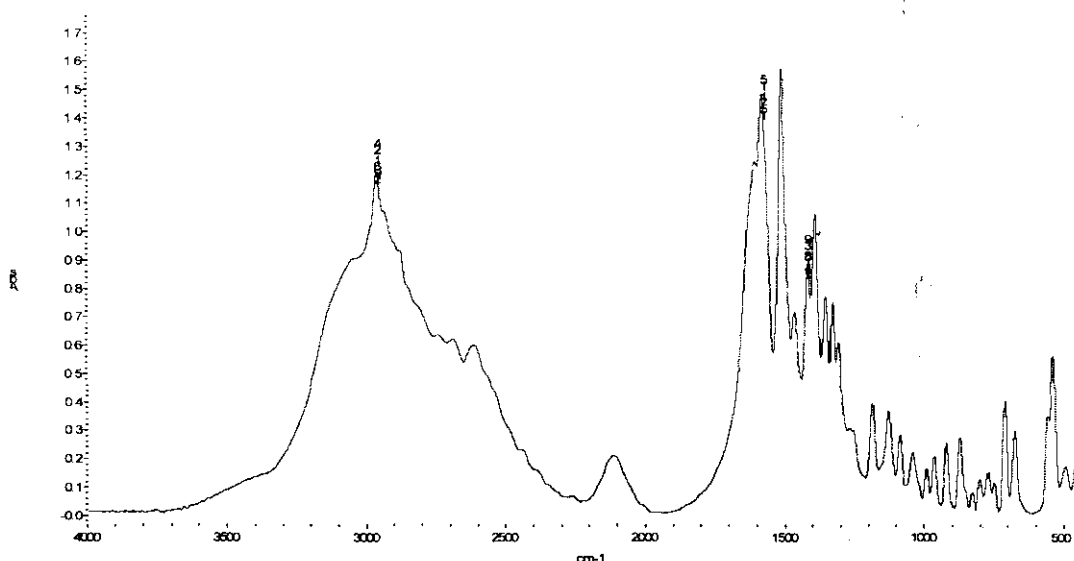
Trên giản đồ DTA của các phức chất giữa nguyên tố đất hiếm với L-isoloxin cho thấy có một hiệu ứng thu nhiệt ở khoảng 105 - 125°C và 3 hiệu ứng tỏa nhiệt ở các nhiệt độ tương ứng trong các khoảng 195 - 205°C; 330 - 380°C và 510 - 530°C. Hiệu ứng thu nhiệt nằm trong giới hạn của nhiệt độ mất nước kết tinh, điều đó chứng tỏ phức chất có chứa nước.

Tính toán độ giảm khối lượng trên giản đồ TGA ở hiệu ứng thu nhiệt, sự giảm khối lượng ứng với sự mất xấp xỉ 3 phân tử nước. Còn ở các hiệu ứng tỏa nhiệt, sự giảm khối lượng ứng với quá trình đốt cháy và phân hủy phức chất. Từ nhiệt độ 600°C trở lên độ giảm khối lượng của phức chất là không đáng kể và quá trình phân hủy của phức chất coi như đã kết thúc và sản phẩm cuối cùng là oxit của các nguyên tố đất hiếm.

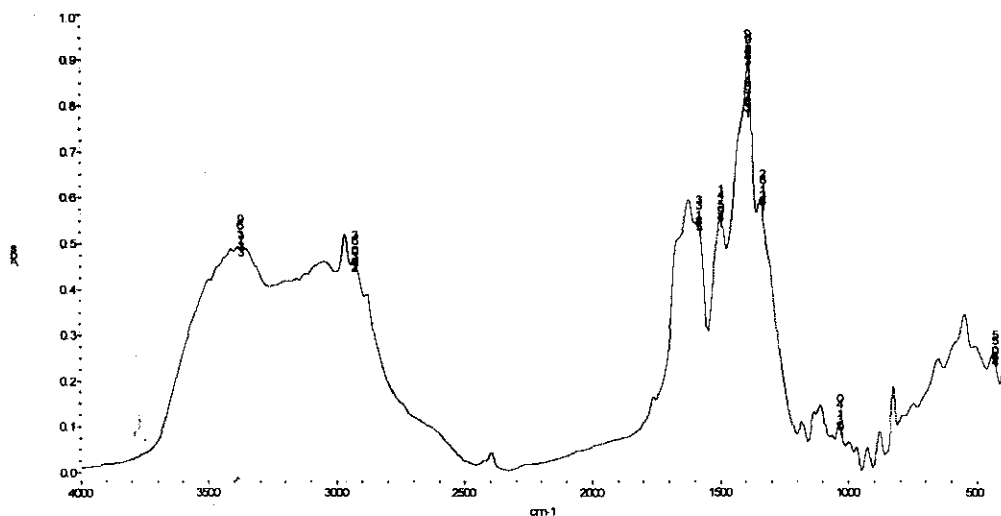
Phổ hấp thụ hồng ngoại của L-isoloxin và phức chất được ghi trên máy Magna-IR 760 Spectrometer ESP Nicolet trong vùng 400 - 4000 cm⁻¹. Kết quả được chỉ ra trên bảng 3 và minh họa trên hình 1, 2.

Bảng 3. Các tần số hấp thụ đặc trưng (cm⁻¹) của L-isoloxin và các phức chất

Hợp chất	$\sqrt{\nu_{as} COO^-}$	$\sqrt{\nu_s COO^-}$	$\sqrt{\nu_{NH_3^+}}$	$\sqrt{\nu_{NH_2}}$	$\sqrt{\nu_1 NO_3}$	$\sqrt{\nu_2 NO_3}$	$\sqrt{\nu_3 NO_3}$	$\sqrt{\nu_{O-H}}$
L-isoloxin	1571	1418	2961	-	-	-	-	-
La(Hlle) ₃ (NO ₃) ₃ .3H ₂ O	1581	1387	-	2930	1031	1331	1495	3373
Pr(Hlle) ₃ (NO ₃) ₃ .3H ₂ O	1586	1385	-	2931	1020	1320	1487	3372
Nd(Hlle) ₃ (NO ₃) ₃ .3H ₂ O	1585	1387	-	2935	1024	1332	1489	3374
Sm(Hlle) ₃ (NO ₃) ₃ .3H ₂ O	1584	1389	-	2934	1028	1326	1475	3373



Hình 1. Phổ hấp thụ hồng ngoại của L-isoloxin



Hình 2. Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $\text{La(Hile)}_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Trong phổ hồng ngoại của L-isoloxin, dải hấp thụ ở 2961 cm^{-1} ứng với dao động hoá trị của nhóm NH_3^+ . Giá trị $\sqrt{\text{NH}_3}$, nằm ở vùng tần số thấp hơn nhiều so với giá trị $\sqrt{\text{NH}_2}$ (3400 cm^{-1}) bình thường quan sát được là do sự tương tác giữa NH_3^+ và nhóm COO^- của ion lưỡng cực L-isoloxin. Các dải hấp thụ ở 1571 cm^{-1} và 1418 cm^{-1} tương ứng với dao động hoá trị bất đối xứng và đối xứng của nhóm COO^- .

Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất khác với phổ của L-isoloxin về hình dạng cũng như vị trí các dải hấp thụ đặc trưng. Điều này cho thấy sự tạo phức đã xảy ra giữa ion Ln^{3+} và L-isoloxin. Bên cạnh đó, phổ hồng ngoại của các phức chất là tương tự chứng tỏ cách phối trí của phối tử với các ion đất hiếm là như nhau.

Khi so sánh phổ của các phức $\text{La(Hile)}_3(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pr(Hile)}_3(\text{NO}_3)_3$, $\text{Nd(Hile)}_3(\text{NO}_3)_3$ và $\text{Sm(Hile)}_3(\text{NO}_3)_3$ với phổ của L-isoloxin ở trạng thái tự do chúng tôi thấy dải hấp thụ đặc trưng của nhóm COO^- bất đối xứng $\sqrt{\text{as}}^{\text{COO}^-}$ ở tần số 1571 cm^{-1} trong L-isoloxin tự do dịch chuyển về vùng tần số 1581 đến 1586 cm^{-1} ; còn dải hấp thụ của nhóm COO^- đối xứng $\sqrt{\text{s}}^{\text{COO}^-}$ ở tần số 1418 cm^{-1} dịch chuyển về vùng có tần số 1385 cm^{-1} đến 1389 cm^{-1} . Điều đó chứng tỏ nhóm cacboxyl của L-isoloxin đã phối trí với các ion La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} và Sm^{3+} . Bên cạnh đó, dải hấp thụ NH_3^+ của phối tử L-Isoloxin tự do (2961 cm^{-1}) đều bị dịch chuyển trong các phức chất tương ứng ($2930 - 2935 \text{ cm}^{-1}$). Điều này được giải thích do các phối tử đã tạo liên kết phối trí với các ion La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} và Sm^{3+} qua nguyên tử nitơ của nhóm amin.

Trên phổ hồng ngoại của các phức chất còn xuất hiện các tần số đặc trưng của nhóm NO_3^- : $\sqrt{1}^{\text{NO}_3}$ ở khoảng 1020 đến 1030 cm^{-1} , $\sqrt{2}^{\text{NO}_3}$ ở khoảng 1320 đến 1330 cm^{-1} và $\sqrt{3}^{\text{NO}_3}$ ở khoảng 1475 đến 1495 cm^{-1} . Điều đó chứng tỏ rằng nhóm NO_3^- liên kết với các ion La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} và Sm^{3+} .

Ngoài ra trên phổ hồng ngoại của các phức chất đều có dải hấp thụ rộng ở khoảng 3400 cm^{-1} ứng với dao động hoá trị của nhóm OH trong phân tử nước, chứng tỏ các phức chất thu được có chứa nước. Điều này phù hợp với kết quả nghiên cứu giản đồ nhiệt của các phức chất.

IV. KẾT LUẬN

Các phức rắn của một số nguyên tố đất hiếm nhẹ với L-isoleucine đã được tổng hợp trong hệ dung môi etanol-nước. Sử dụng các phương pháp phân tích nhiệt và phân tích nguyên tố cho phép đưa ra công thức phân tử dự kiến cho các phức chất đã tổng hợp dưới dạng $\text{Ln}(\text{Hile})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Phép phân tích phổ hồng ngoại cho thấy mỗi phân tử L-isoleucine chiếm hai vị trí phối trí trong cầu nội và liên kết với các ion nguyên tố đất hiếm được thực hiện qua nguyên tử nitơ của nhóm amin và qua nguyên tử oxi của nhóm cacboxyl.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Niu chungji, Ni Jiazuan - Advances in bioinorganic chemistry of rare earth in China Programme and abstracts of the international symposium on Applied bioinorganic chemistry (ISABC-3), Australia C24, 1994.
2. Спицин В.И. Мартыненко Л.И - Координационная химия редкоземельных элементов, Изд.Москвого университета, 1979.
3. Яцимирский К.Б - Химия комплексных соединений редкоземельных элементов, АН Укр. СССР, Киев, 1996.
4. Indrasenan P, Lakshmy M - Indian Journal of Chemistry **36A** (1997) 998-1000.
5. Nguyễn Trọng Uyển, Lê Hữu Thiêng, Lê Minh Tuấn, Dư Đình Động - Tạp chí Hoá học, **44** (3) (2006) 311-316.
6. Nguyễn Trọng Uyển, Lê Hữu Thiêng, Lê Minh Tuấn - Tạp chí Hoá học **45** (3) (2007) 315-318.

SUMMARY

SYNTHESIS AND STUDY ON THE COMPLEXES OF SOME LIGHT RARE EARTH ELEMENTS WITH L-ISOLEUCINE

The complexes were synthesized in the mixture of water-ethanol. The coordination of the complexes were determined by chemical analysis, thermogravimetric analysis and IR methods. These complexes are formulated as $\text{Ln}(\text{Hile})_3 \cdot 3\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; (Ln: La, Pr, Nd, Sm; Hile: L-isoleucine). Comparison of the IR spectra of the ligand with those of their complexes shows that isoleucine acts as a bidentate ligand bonding the lanthanides ion through the amino and carboxylate groups.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 25 tháng 3 năm 2007

Lê Minh Tuấn,

Viện Công nghệ Xạ Hiếm, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam.

Nguyễn Đình Bảng, Nguyễn Trọng Uyển

Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN.