

TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT CỦA DYSPROSI, HONMI VỚI HỖN HỢP PHỐI TỬ GLYXIN VÀ O-PHENANTROLIN

Lê Hữu Thiêng*, Trần Thị Kiều Trang
 Trường Đại học Sư phạm – ĐH Thái Nguyên

TÓM TẮT

Phức chất của Dy và Ho với hỗn hợp các phối tử glyxin và o-phenantrolin đã được tách ra từ dung dịch etanol. Các phức chất đã được nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nguyên tố, đo độ tan, đo nhiệt độ nóng chảy và phổ IR. Kết quả thu được là: Các phức chất dễ tan trong nước, có nhiệt độ nóng chảy thấp và phổ IR đã chỉ ra rằng các ion Ln^{3+} liên kết với nguyên tử oxi của nhóm COO⁻ và nguyên tử nitơ của nhóm NH₃⁺ của phối tử glyxin và hai nguyên tử nitơ của o-phenantrolin. Các phức chất có thành phần là Ln(Gly)₃PhenCl₃·3H₂O (Ln: Dy, Ho; Gly: glyxin; Phen: o-phenantrolin).

Từ khóa: *Phức chất, dysprosi, honmi, glyxin, o-phenantrolin*

MỞ ĐẦU

Những năm gần đây, phức chất của nguyên tố đất hiếm (NTĐH) với hỗn hợp phối tử amino axit và o-phenantrolin đang được nhiều tác giả trong và ngoài nước quan tâm [3]-[8]. Tuy nhiên, số công trình nghiên cứu phức chất của NTĐH với hỗn hợp phối tử glyxin và o-phenantrolin còn rất hạn chế. Trong bài báo này, chúng tôi thông báo kết quả tổng hợp, nghiên cứu phức chất của Dy, Ho với glyxin (Gly), o-phenantrolin (Phen) và nghiên cứu chúng bằng phương pháp phổ hồng ngoại (IR), phương pháp phân tích nguyên tố, đo độ tan và đo nhiệt độ nóng chảy.

THỰC NGHIỆM

Tổng hợp các phức chất

Cân chính xác khối lượng glyxin và o-phenantrolin theo tỉ lệ mol 3:1. Hòa tan hỗn hợp bằng dung dịch etanol, đun nóng đến khi hỗn hợp hòa tan hoàn toàn. Thêm từ từ dung dịch LnCl₃ trong etanol vào theo tỉ lệ Ln³⁺: Gly = 1:3. Dùng dung dịch NaOH loãng điều chỉnh pH đến 6,0÷6,5. Đun hồi lưu hỗn hợp phản ứng ở 70÷80°C trong 6 giờ. Để nguội, sau vài ngày các tinh thể phức chất sẽ tách ra. Lọc, rửa phức chất bằng axeton và bảo quản trong bình hút ẩm [6]. Phức chất tạo thành có màu hồng nhạt, tan trong nước, không tan trong etanol, axeton...

Xác định sự hình thành của các phức chất

Để xác định sự hình thành phức chất, chúng tôi nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ hồng ngoại (IR). Phổ IR của các phối tử và các phức chất được ghi trên máy Mangna IR 760 Spectrometer ESP Nicinet (Mỹ) trong vùng tần số 400÷4000 cm⁻¹. Các mẫu được trộn, nghiền nhỏ và ép viên với KBr.

Xác định thành phần của các phức chất

* Hàm lượng Ln (%): Nung một lượng xác định phức chất ở 900°C trong 2 giờ. Ở nhiệt độ này phức chất chuyển về dạng oxit Ln₂O₃ tương ứng. Chuyển oxit về dạng LnCl₃ rồi chuẩn độ complexon với chất chuẩn DTPA, chỉ thị asenazo (III), dung dịch đệm pH=3,8.

* Hàm lượng Cl (%): Cân phức với một lượng xác định, hòa tan phức bằng nước cất hai lần và định mức đến thể tích xác định. Sử dụng phương pháp Mohr xác định hàm lượng Cl⁻ với chất chuẩn AgNO₃, chỉ thị K₂CrO₄ 5%.

* Hàm lượng N (%): Vô cơ hóa phức chất bằng axit H₂SO₄ đặc và hỗn hợp xúc tác CuSO₄ : K₂SO₄ (1:4) rồi sử dụng phương pháp Kenden để xác định hàm lượng N trong dung dịch với chất chuẩn là dung dịch H₂SO₄ 2M.

* Hàm lượng H₂O kết tinh (%): Theo [3]-[8], phức chất của NTĐH với hỗn hợp amino axit và o-phenantrolin có chứa nước kết tinh. Theo [1] và [2] cách xác định hàm lượng nước kết tinh trong phức chất như sau: Cân chén sứ đã

* Tel: 0982 859002

sấy khô (m_1). Cho vào chén sứ một lượng phức xác định rồi đem sấy khô ở $50 \pm 55^\circ\text{C}$ trong khoảng 2-3 giờ để làm mất nước ẩm, làm nguội chén đến nhiệt độ phòng và đem cân. Lặp lại nhiều lần đến khối lượng không đổi (m_2). Sau đó tiếp tục sấy phức chất trong khoảng nhiệt độ $100 \pm 120^\circ\text{C}$ trong 2-3 giờ. Để nguội chén đến nhiệt độ phòng và đem cân. Lặp lại nhiều lần đến khi khối lượng không đổi (m_3).

Hàm lượng nước kết tinh trong phức chất được tính theo công thức:

$$H_2O(\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100\%$$

Từ đó tính ra số phân tử H_2O .

Xác định nhiệt độ nóng chảy, độ tan, độ dẫn điện của các phức chất

Xác định nhiệt độ nóng chảy của các phức chất

Nhiệt độ nóng chảy của các phức chất được xác định trên máy RY-1G (Trung Quốc).

Xác định độ tan của các phức chất

Để xác định độ tan của các phức chất, chúng tôi tiến hành xác định nồng độ của ion Ln^{3+} của dung dịch nằm cân bằng với phức rắn ở nhiệt độ và lực ion nhất định bằng cách: Lấy một lượng dư phức chất rắn vào phễu chiết, thêm 10ml dung dịch KCl 1M (lực ion bằng 1). Lắc trên máy ở nhiệt độ phòng ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) cho đến khi đạt cân bằng tan. Sau khoảng 90 phút cân bằng tan được thiết lập trong hệ, để lắng và lọc nhanh phần phức không tan bằng giấy lọc và phễu lọc khô. Hàm lượng Ln^{3+} trong nước lọc được xác định bằng phương pháp đo độ hấp thụ quang với thuốc thử asenazo (III) ở môi trường axit yếu như sau: Thêm vào nước lọc ở trên 5ml dung dịch CH_3COOH 0,2M; 1ml dung dịch asenazo (III) 0,1% định mức đến 25ml bằng nước cất. Đo độ hấp thụ quang của phức màu ở $\lambda = 665\text{nm}$ và theo đường chuẩn xác định hàm lượng Ln^{3+} .

Xác định độ dẫn điện của các dung dịch phức chất

Độ dẫn điện của các dung dịch phức chất 10^{-3} M được đo trên máy ionLab (Đức) ở 27°C . Từ độ dẫn điện riêng χ của các dung dịch phức chất tính ra độ dẫn điện phân tử của chúng

$$\mu = \frac{\chi}{C_M} \cdot 1000$$

Trong đó:

μ : Độ dẫn điện phân tử ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

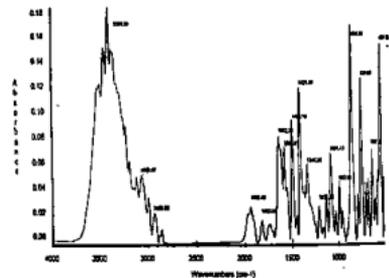
χ : Độ dẫn điện riêng ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 10^{-6}$)

C_M : Nồng độ mol/l

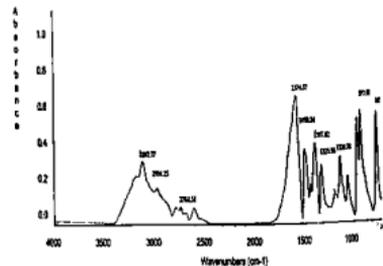
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Nghiên cứu phức chất bằng phương pháp phổ hồng ngoại (IR)

Kết quả chụp phổ IR của các phối tử và các phức chất được trình bày ở bảng 1 và các hình 1-4.



Hình 1. Phổ IR của glyxin



Hình 2. Phổ IR của o-phenantrolin

Ở công thức giả định, số phân tử H_2O được xác định theo thực nghiệm (tính từ % H_2O kết tinh). Kết quả phân tích thành phần %Ln, %N, %Cl và % H_2O kết tinh theo thực nghiệm sai khác không đáng kể so với lý thuyết (tính theo công thức giả định), chứng tỏ công thức giả thiết của phức chất là hợp lý.

Xác định nhiệt độ nóng chảy, độ tan, độ dẫn điện của dung dịch phức chất

Kết quả đo nhiệt độ nóng chảy, đo độ tan, đo độ dẫn điện của các phức chất được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3. Nhiệt độ nóng chảy, độ tan và độ dẫn điện của các phức chất

Tính chất	Dy(Gly) ₃ PhenCl ₃ .3H ₂ O	Ho(Gly) ₃ PhenCl ₃ .3H ₂ O
Nhiệt độ nóng chảy ($t^{\circ} \pm 1^{\circ}C$)	155	150
Độ tan (mol/l)	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$
Độ dẫn điện μ ($\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$)	389	392

Kết quả bảng 3 cho thấy: các phức chất có nhiệt độ nóng chảy thấp, dễ tan trong nước. Khi tan trong nước, các dung dịch phức chất là các dung dịch dẫn điện.

KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được phức chất của dysprosi, hommi với hỗn hợp phối tử glyxin và o-phenantrolin.

Bằng phương pháp phổ hồng ngoại đã khẳng định: Khi hình thành phức chất, mỗi phân tử glyxin chiếm hai vị trí phối trí trong các phức chất, liên kết với Ln^{3+} qua nguyên tử nitơ của nhóm amin và nguyên tử oxi của nhóm cacboxyl; phân tử o-phenantrolin liên kết với Ln^{3+} qua hai nguyên tử nitơ của dị vòng.

Bằng phương pháp phân tích nguyên tố, phương pháp trọng lượng, đo nhiệt độ nóng chảy, đo độ tan có thể kết luận:

Các phức chất có thành phần: $Ln(Gly)_3PhenCl_3 \cdot 3H_2O$ (Ln: Dy, Ho).

- Các phức chất có nhiệt độ nóng chảy thấp, dễ tan trong nước và khi tan trong nước tạo các dung dịch dẫn điện.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. PGS.TS Trần Thị Đà (Chủ biên), GS.TS Nguyễn Hữu Đĩnh (2007), *Phức chất, phương pháp tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc*, Nxb Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
2. Lê Chí Kiên (2007), *Hóa học phức chất*, Nxb Đại Học Quốc Gia Hà Nội.

3. Lê Hữu Thiêng, Nguyễn Thị Hoài Ánh, Ngô Thị Hoa (2014), "Tổng hợp, nghiên cứu và thăm dò hoạt tính sinh học của phức chất hỗn hợp europi, axit L-glutamic, O-phenantrolin", *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, T19(2), Tr.33-39.
4. Lê Hữu Thiêng, Lê Thị Thanh Thủy (2015), "Tổng hợp, nghiên cứu tính chất phức chất của lantan, gadolini với hỗn hợp phối tử phenylalanin và o-phenantrolin", *Tạp chí Hóa học*, T53, 3e12, tr.79-83.
5. Lê Hữu Thiêng, Bế Thị Hồng Lê (2015), "Tổng hợp, nghiên cứu, thăm dò hoạt tính sinh học phức chất của gadolini, hommi với hỗn hợp phối tử L-aspartic và o-phenantrolin", *Tạp chí Hóa học*, T53, 3e12, tr.89-92.
6. Shang Yan-fang, GE Cun-Wang, Wu Chang Yue, SHEN Yue-Jia (2009), "Synthesis, characterization and antibacterial activity of rare earth complex with L-Methionine and o-phenantrolin", *Chemical Reagents*, Vol 32 (12), pp 971-973.
7. Wang Wei-dong, LI Deng-ke, LI Xiao-hui, HU Yang-liang, CHEN Ling, LU Jiang-lin (2012), "Synthesis and properties of rare earth (Er)³⁺-histidine-1,10-phenantrolin ternary complex", *Chemical Research and Application*, Vol 24 (11), pp 1549-1554.
8. Yan-fang Shang, Cun-Wang GE, Ke-Fei Ye Yu-e Fan and Hui Cao (2011), "Synthesis, characterization, and antibacterial activity of RE(III) complex with L-isoleucine and L-phenantrolin", *Spectroscopy letters* Vol 44 (11), pp 375-380.

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZED STUDIES COMPLEX OF DYSPROSIUM, HOLMIUM WITH MIXED LIGAND GLYCINE AND O-PHENANTHROLINE

Le Huu Thieng*, Tran Thị Kiều Trang

College of Education - TNU

The complex of Dy and Ho with mixture ligand glycine and o-phenanthroline was separated from the ethanol solution. These complexes have been studied by elemental analysis methods, measuring solubility, melting point measurement and IR spectra. The results showed that: These complexes are readily soluble in water, have low melting temperature and IR spectra indicated that: the ions Ln^{3+} are coordinated by both the oxygen atom of the group COO^- and nitrogen atom of the NH_3^+ group from glycine and two nitrogen atoms from o-phenanthroline. The complexes are composed of $\text{Ln}(\text{Gly})_3\text{PhenCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln: Dy, Ho; Gly: Glycine; Phen: o-phenanthroline).

Keywords: *The complex, dysprosium, holmium, glycine, o-phenanthroline*

Ngày nhận bài: 11/11/2015; Ngày phản biện: 02/12/2015; Ngày duyệt đăng: 15/3/2016

Phản biện khoa học: PGS.TS Nguyễn Duy Lương – Liên hiệp hội Khoa học Kỹ thuật tỉnh Thái Nguyên

* Tel: 0982 859002