

NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC ĐƠN, ĐA PHỐI TỬ CỦA DYSPROSI, HONMI VỚI L-LOXIN, L-TRYPTOPHAN, L-HISTIDIN VÀ AXETYL AXETON TRONG DUNG DỊCH BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ĐO pH

Đến tòa soạn 16 - 8 - 2007

Lê Hữu Thiêng, Đỗ Thị Huyền Lan
Trường Đại học sư phạm - Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

STUDY ON FORMATION OF SIMPLE LIGAND, MIXED LIGAND COMPLEXES OF DYSPROSIUM (DY), HOLMIUM (HO) WITH L-LEUCINE, L-TRYPTOPHAN, L-HISTIDINE AND ACETYL ACETONE IN FLUID BY POTENTIOMETRIC TITRATION IN AQUEOUS SOLUTION

The stability constant of the mixed ligand complexes and simple ligand complexes formed between Dy^{3+} , Ho^{3+} with HX (HX : L-leucine, L-tryptophan, L-histidine) and acetylacetone (HAcAc) were determined by potentiometric titration in aqueous solution ($25 \pm 1^\circ C$; $I = 0,1$). The complexes following 1 : 2 proportion have forms of LnX^{2+} , $LnAcAc^{2+}$, $Ln(AcAc)_2^+$; following 1:2:2 proportion; 1 : 2 : 4 proportion have form of $LnAcAcX^+$, $Ln(AcAc)_2X$ - The mixed ligand complexes become much stronger than the simple ligand complexes.

I. MỞ ĐẦU

Nghiên cứu sự tạo phức đơn, đa phối tử của nguyên tố đất hiếm (NTĐH) với các aminoaxit và axetyl axeton có ý nghĩa khoa học và thực tiễn rất lớn [4]. Độ bền của các phức chất tạo thành liên quan đến sự khác nhau của các phối tử và hiệu ứng không gian là yếu tố ảnh hưởng rõ rệt nhất [2]. Trong bài báo trước [3], chúng tôi đã nghiên cứu sự tạo phức đơn phối tử, đa phối tử trong hệ nguyên tố đất hiếm (Sm, Eu, Gd), aminoaxit (L-histidin, L-tryptophan, L-loxin) và axetyl axeton trong dung dịch bằng phương pháp chuẩn độ đo pH. Để tìm quy luật về sự tạo phức đơn, đa phối tử của các nguyên tố đất hiếm với một số aminoaxit và axetylaxeton, tiếp theo trong bài báo này chúng tôi thông báo kết quả

nghiên cứu sự tạo phức đơn, đa phối tử của dysprosi (Dy), honmi (Ho) với L-loxin (HLeu), L-tryptophan (HTrp), L-histidin (HHis) và axetyl axeton (HAcAc) trong dung dịch bằng phương pháp chuẩn độ đo pH.

II. THỰC NGHIỆM VÀ THẢO LUẬN KẾT QUẢ

1. Hoá chất và thiết bị

- Dung dịch $Dy(NO_3)_3$, $Ho(NO_3)_3$ được chuẩn bị từ oxit tương ứng của hãng Wako (Nhật Bản) độ tinh khiết 99,99%.

- L-loxin, L-tryptophan, L-histidin, axetyl axeton có độ tinh khiết 99%.

- Các hoá chất khác dùng trong quá trình thí nghiệm có độ tinh khiết PA.

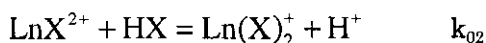
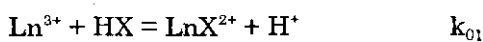
- Máy đo pH meter MD - 220 (Anh).

2. Nghiên cứu sự tạo phức đơn phối tử của Dy³⁺, Ho³⁺ với L-loxin, L-tryptophan, L-histidin và axetyl axeton

Chuẩn độ riêng rẽ 50ml dung dịch L-loxin, L-tryptophan, L-histidin và axetyl axeton trong môi trường axit khi không và có ion Ln³⁺ (Ln³⁺: Dy³⁺, Ho³⁺) lấy theo tỉ lệ mol Ln³⁺:HX = 1:2 (HX: HLeu, HTrp, HHis); Ln³⁺:HAcAc = 1:2 với nồng độ Ln³⁺ là 10⁻³M bằng dung dịch KOH 5.10⁻² M ở 25 ± 1°C, lực ion trong các thí nghiệm I = 0,1 (dùng KNO₃ 1M để điều chỉnh lực ion).

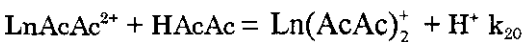
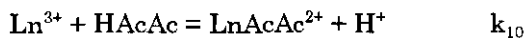
Kết quả chuẩn độ cho thấy trong khoảng a = 1 ÷ 2 (a là số đương lượng KOH kết hợp với một mol L-loxin, L-tryptophan, L-histidin hoặc một mol axetyl axeton), khi có Ln³⁺ giá trị pH thấp hơn hẳn so với khi không có Ln³⁺ chứng tỏ có sự tạo phức xảy ra.

* Với phối tử là L-loxin, L-tryptophan, L-histidin phản ứng tạo phức xảy ra:



Tương tự như trong bài báo [4] chúng tôi chỉ xác định được hằng số bền bậc 1(k₀₁) của phức chất giữa Ln³⁺ với HX.

* Với phối tử là axetyl axeton phản ứng tạo phức xảy ra:



Kết quả tính toán thu được ở các bảng 1,2:

Bảng 1. Các giá trị pK của L-Loxin, L-tryptophan, L-histidin và axetyl axeton ở 25 ± 1°C, I = 0,1

Phối tử	pK ₁	pK ₂	pK _A
L-loxin	2,88	9,63	-
L-tryptophan	2,87	9,35	-
L-histidin	5,99	9,16	-
Axetyl axeton	-	-	9,44

Kết quả này phù hợp với kết quả ở các tài liệu [1], [5].

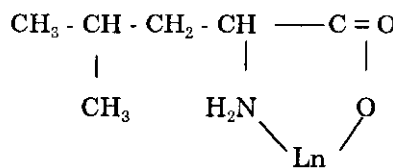
Bảng 2. Logarit hằng số bền của các phức chất giữa Dy³⁺, Ho³⁺ với L-loxin, L-tryptophan, L-histidin và axetyl axeton ở 25 ± 1°C, I = 0,1

Phức chất	Lgk ₀₁		Lgk ₁₀		Lgk ₂₀	
	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺
LnLeu ²⁺	6,44	6,51	-	-	-	-
LnTrp ²⁺	5,88	5,95	-	-	-	-
LnHis ²⁺	5,56	5,67	-	-	-	-
LnAcAc ²⁺	-	-	6,4	6,48	-	-
Ln(AcAc) ₂ ⁺	-	-	-	-	11,3	11,46

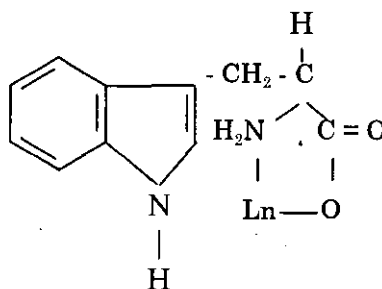
Kết quả ở bảng 2 cho thấy hằng số bền của các phức chất đơn phối tử của hommi lớn hơn của dysprosi. Điều này là phù hợp qui luật.

Sự tạo phức xảy ra tốt trong khoảng pH từ 6 ÷ 8. Theo [2], chúng tôi cho rằng các phức chất tạo thành:

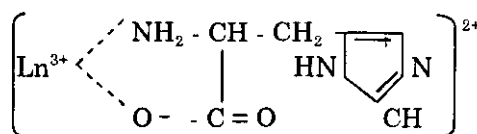
LnX²⁺, LnAcAc²⁺, Ln(AcAc)₂⁺ bên do có hiệu ứng tạo vòng (hình 1, 2, 3, 4 và 5)



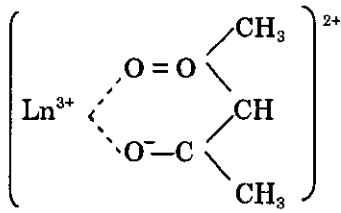
Hình 1. Phức LnLeu²⁺



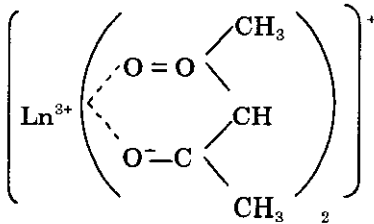
Hình 2. Phức LnTrp²⁺



Hình 3. Phức LnHis²⁺



Hình 4. Phức LnAcAc^{2+}



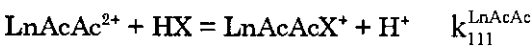
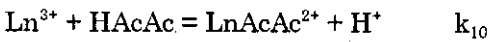
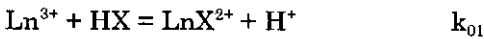
Hình 5. Phức $\text{Ln}(\text{AcAc})_2^+$

3. Nghiên cứu sự tạo phức đa phối tử giữa L-loxin, L-tryptophan, L-histidin và axetyl axeton

Tiến hành thí nghiệm tương tự như trong bài báo [3]

* Với tỉ lệ mol $\text{Ln}^{3+} : \text{HAcAc} : \text{HX} = 1:2:2$

Chúng tôi cho rằng sự tạo phức xảy ra:



Áp dụng định luật bảo toàn nồng độ ban đầu và định luật bảo toàn điện tích chúng tôi thu được hệ 4 phương trình sau:

$$C_{\text{H}_2\text{X}^+} = x \left(\frac{h}{K_2} + \frac{h^2}{K_1 K_2} + 1 \right) + k_{01} xz + k_{01} xyzt \quad (1)$$

$$C_{\text{HAcAc}} = y \left(\frac{h}{K_A} + 1 \right) + k_{01} yz + k_{01} xyzt \quad (2)$$

$$C_{\text{Ln}^{3+}} = z + k_{01} xz + k_{10} yz + k_{01} xyzt \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & x \left(\frac{h}{K_2} + \frac{h^2}{K_1 K_2} \right) + y \frac{h}{K_A} = \\ & = (2 - a)(C_{\text{H}_2\text{X}^+} | + C_{\text{HAcAc}}) - h + \frac{Kw}{h} \quad (4) \end{aligned}$$

Trong đó:

K_1, K_2 là hằng số phân li của L-loxin, L-tryptophan, L-histidin; K_A là hằng số phân li của axetyl axeton; k_{01}, k_{10} là hằng số bền của phức chất giữa Ln^{3+} với L-loxin, L-tryptophan, L-histidin và axetyl axeton; Kw là tích số ion của nước.

$$[X^-] = x; \quad [\text{AcAc}^-] = y;$$

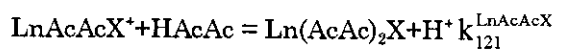
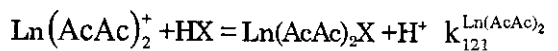
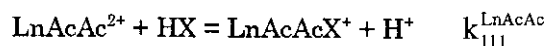
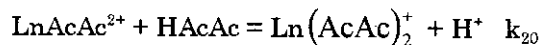
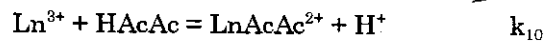
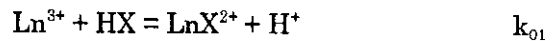
$$[\text{Ln}^{3+}] = z; \quad k_{111}^{\text{LnX}} = t; \quad [H^+] = h$$

Từ giá trị k_{111}^{LnX} chúng tôi tính giá trị hằng số bền tổng cộng của phức LnAcAcX^+ theo công thức:

$$\beta_{111} = k_{01} k_{111}^{\text{LnX}} \text{ hay } \lg \beta_{111} = \lg k_{01} + \lg k_{111}^{\text{LnX}}$$

* Với tỉ lệ mol $\text{Ln}^{3+} : \text{HAcAc} : \text{HX} = 1:4:2$

Chúng tôi cho rằng sự tạo phức xảy ra:



Thiết lập các phương trình và tính toán tương tự như trên chúng tôi thu được kết quả ở bảng 3.

Bảng 3. Logarit hằng số bền của phức LnAcAcX^+ ($\lg \beta_{111}$), $\text{Ln}(\text{AcAc})_2\text{X}$ ($\lg \beta_{121}$)

ở $25 \pm 1^\circ\text{C}$, $I = 0,1$

Phức chất	Ln^{3+}		Ln^{3+}	
	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}
LnAcAcLeu^+	13,18	11,98	-	-
LnAcAcTrp^+	12,14	11,88	-	-
LnAcAcHis^+	11,14	10,87	-	-
$\text{Ln}(\text{AcAc})_2\text{Leu}$	-	-	22,62	21,84
$\text{Ln}(\text{AcAc})_2\text{Trp}$	-	-	22,5	21,7
$\text{Ln}(\text{AcAc})_2\text{His}$	-	-	21,98	21,38

Kết quả ở bảng 3 cho thấy:

+ Giá trị hằng số bền của các phức chất đa phối tử của dysprosi lớn hơn của honmi. Điều này cũng là phù hợp quy luật.

+ Phức chất của Dy^{3+} , Ho^{3+} với L - lexin bền hơn so với L - tryptophan, phức chất của Dy^{3+} , Ho^{3+} với L - tryptophan bền hơn so với L - histidin.

+ Phức đa phối tử của Dy^{3+} , Ho^{3+} với L - lexin, L - tryptophan, L - histidin và axetyl axetol bền hơn các phức đơn phối tử của chúng.

Phức đa phối tử bền hơn phức đơn phối tử, điều này có thể giải thích:

- Do yếu tố không gian : Khi có sự tạo phức giữa Dy^{3+} , Ho^{3+} với các phối tử có độ công kênh khác nhau sẽ ảnh hưởng đến độ bền phức chất của chúng.

- Theo mô hình tương tác tĩnh điện, việc tăng độ bền khi tạo ra các phức đa phối tử có sự giảm lực đẩy tĩnh điện của các phối tử khác loại và tăng sự tương tác của các ion trung tâm với các phối tử.

- Các phức đa phối tử có sự ổn định bởi trường các phối tử.

III. KẾT LUẬN

1. Đã kiểm tra lại hằng số phân li của L - lexin, L - tryptophan, L - histidin và axetyl axeton ở $25 \pm 1^\circ C$, $I = 0,1$.

2. Đã xác định được hằng số bền của phức chất giữa Dy^{3+} , Ho^{3+} với L - lexin, L - tryptophan, L - histidin và axetyl axeton theo tỉ lệ mol 1: 2 ở $25 \pm 1^\circ C$, $I = 0,1$.

• Phức chất có dạng LnX^+ và $LnAcAc^{2+}$, $Ln(AcAc)_2^+$ (Ln^{3+} : Dy^{3+} , Ho^{3+} ; X: His, Trp, Leu). Sự tạo phức xảy ra tốt trong khoảng pH từ 6 + 8.

• Phức chất của honmi bền hơn của dysprosi.

3. Đã xác định được hằng số bền của phức chất đa phối tử giữa Dy^{3+} , Ho^{3+} với axetyl axeton và L - lexin, L - tryptophan, L - histidin theo tỉ lệ mol 1 : 2 : 2 và 1 : 4 : 2 ở $25 \pm 1^\circ C$, $I = 0,1$.

• Phức chất tạo thành có dạng $LnAcAcX^+$, $Ln(AcAc)_2X$. Sự tạo phức xảy ra tốt trong khoảng pH từ 7 + 9.

• Phức chất của dysprosi bền hơn của honmi.

• Phức chất của Dy^{3+} , Ho^{3+} với L - lexin bền hơn so với L - tryptophan, với L - tryptophan bền hơn so với L - histidin. Các phức đa phối tử bền hơn các phức đơn phối tử.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Trọng Biểu, Từ Văn Mặc. *Thuốc thử hữu cơ*. Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, HN, (1978).
2. Lê Chí Kiên. *Hoá học phức chất*. Nxb Đại học quốc gia Hà Nội, (2007).
3. Lê Hữu Thiêng, Nông Thị Hiền. *Nghiên cứu sự tạo phức đơn phối tử, đa phối tử trong hệ nguyên tố đất hiếm (Sm, Eu, Gd), aminoaxit (L - histidin, L - tryptophan, L - lexin) và axetyl axeton trong dung dịch bằng phương pháp chuẩn độ đo pH*, Tạp chí phân tích Hoá, Lý và Sinh học, T. 12, Số 2, Trang 64 - 67 (2007).
4. Brown. P.H et al. *Rare earth elements biological system handbook on the physics and chemistry on rare earth*, Vol - 13 - P. 432 - 453, (1990).
5. Shimadzu. *HPLC aminoacid analysis system, Application data book C190 - E004*, P.5, (1996)