

**NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC ĐƠN, ĐA PHỐI TỬ CỦA MỘT SỐ
NGUYÊN TỐ ĐẤT HIỂM (Er, Tm, Yb) VỚI L- PHENYLALANIN VÀ
AXETYL AXETON TRONG DUNG DỊCH NƯỚC**

Đến tòa soạn 10 - 2 - 2014

Lê Hữu Thiêng, Nguyễn Hồng Nhung

Khoa Hóa học, trường Đại học Sư phạm – ĐH Thái Nguyên

SUMMARY

**STUDY ON FORMATION OF MIXED LIGAND COMPLEXES BETWEEN Er, Tm, Yb WITH
L – PHENYLALANINE AND ACETYL ACETONE IN AQUEOUS SOLUTIONS.**

The stability constants of the mixed ligand complexes and ligand complexes formed between Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} with L – phenylalanine and acetyl acetone were determined simple by potentiometric titration in aqueous solution. The reactions were studied at temperature ($25 \div 45^{\circ}C$), ionic strength $I = 0,1$. The complexes following 1:2 proportion have forms of $LnPhe^{2+}$, $LnAcAc^{2+}$, $Ln(AcAc)_2^{+}$, the best formation of complexes occurs in the ranger of pH from 6 to 8; following 1:2:2 proportion have forms of $LnPheAcAc^{+}$; the best formation of complexes occurs in the range of pH from 7 to 9. The standard thermodynamic parameters (ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0) were calculated to determine the factors that affect these complexation processes.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, phức đơn, đa phối tử của các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) với amino axit, hỗn hợp các amino axit và amino axit với phối tử thứ hai khác đang được nghiên cứu tương đối rộng rãi [3, 4, 5, 6, 7]. Ngoài xác định hằng số bền của các phức chất tạo thành, các tác giả còn quan tâm đến các hàm nhiệt động của phản ứng tạo phức vì thông qua đó cho biết ái lực của các chất tạo phức, độ bền của phức chất tạo thành. Trong bài báo

[2], chúng tôi đã nghiên cứu sự tạo phức đơn, đa phối tử của một số NTĐH (Pr, Nd, Sm) với L – alanin và axetyl axeton trong dung dịch bằng phương pháp chuẩn độ đo pH. Trong công trình đó, chỉ xác định hằng số bền của các phức tạo thành và cho biết phức đa phối tử bền hơn phức đơn phối tử. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả xác định hằng số bền, các hàm nhiệt động ΔG^0 , ΔH^0 và ΔS^0 của các phản ứng tạo phức đơn, đa phối tử giữa các NTĐH

(Er, Tm, Yb) với L – phenylalanin và axetyl axeton trong dung dịch nước.

2. THỰC NGHIỆM VÀ KẾT QUẢ

2.1. Thiết bị và hóa chất

- Thiết bị: Các thí nghiệm được tiến hành trên máy pH hiệu sensION⁺ PH3, có độ chính xác 0,01 đơn vị pH. Các phép đo được thực hiện ở các nhiệt độ khác nhau trong môi trường axit.

- Hóa chất: Các dung dịch LnCl₃ (Ln: Er, Tm, Yb) được chuẩn bị từ các oxit tương ứng của hãng Wako

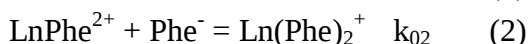
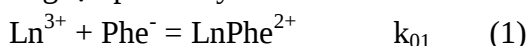
(Nhật Bản) với độ tinh khiết 99,99%.

L - phenylalanin và axetylaxeton của hãng Merck. Các hóa chất khác dùng trong quá trình thí nghiệm đều có độ tinh khiết PA.

2.2. Nghiên cứu sự tạo phức đơn phối tử của Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺ với L – phenylalanin (HPhe) và axetyl axeton (HAcAc).

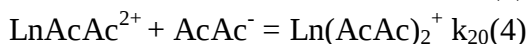
Tiến hành thí nghiệm với tỷ lệ mol Ln³⁺ : HPhe = 1 : 2; Ln³⁺ : HAcAc = 1 : 2 ở các nhiệt độ 25, 30, 35, 40, 45 ± 1⁰C, lực ion I = 0,1 (Ln³⁺ : Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺). Phương pháp thí nghiệm như [2].

- Với phối tử là L – phenylalanin phản ứng tạo phức xảy ra:



Tương tự như bài báo [2] chúng tôi chỉ xác định được hằng số bền bậc 1 (k₀₁) của phức chất giữa Ln³⁺ với HPhe.

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



Dùng phần mềm Excel để tính toán và sau khi xử lý thống kê thu được kết quả ở bảng 1 và 2.

Bảng 1: Các giá trị pK của L – phenylalanin và axetyl axeton ở 25, 30, 35, 40, 45±1⁰C, I=0,1.

t ⁰ C	L - phenylalanin		axetylaxeton
	pK ₁	pK ₂	pK _A
25	1,94	9,18	9,40
30	2,06	9,14	9,34
35	2,02	8,91	9,31
40	1,98	8,90	9,28
45	1,83	8,54	9,26

Các kết quả này tương đối phù hợp với [1, 8]

Bảng 2: Logarit hằng số bền của các phức chất giữa Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺ với L – phenylalanin và axetyl axeton ở 25, 30, 35, 40, 45±1⁰C, I=0,1.

t ⁰ C	Ln ³⁺	logk ₀₁	logk ₁₀	logk ₂₀
25	Er ³⁺	5,52	5,65	11,36
	Tm ³⁺	5,66	5,94	11,56
	Yb ³⁺	5,71	6,20	11,88
30	Er ³⁺	5,42	5,82	11,76
	Tm ³⁺	5,48	5,96	11,99
	Yb ³⁺	5,53	6,07	12,57
35	Er ³⁺	5,24	5,86	11,60
	Tm ³⁺	5,28	6,13	11,83
	Yb ³⁺	5,40	6,46	11,95
40	Er ³⁺	4,95	6,48	12,54
	Tm ³⁺	5,01	6,56	12,70
	Yb ³⁺	5,43	6,79	13,05
45	Er ³⁺	4,96	6,63	12,66
	Tm ³⁺	5,18	6,68	12,74
	Yb ³⁺	5,25	6,86	13,07

Kết quả ở bảng 2 cho thấy: khi nhiệt độ tăng hằng số bền của các phức chất của các ion Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺ với L –

phenylalanin và axetylaxeton tăng. Độ bền của phức chất tăng dần từ Er^{3+} đến Yb^{3+} hoàn toàn phù hợp với quy luật.

- Xác định các hàm nhiệt động ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 của phản ứng tạo phức.

Biến thiên năng lượng tự do ΔG^0 được xác định bởi biểu thức:

$$\Delta G^0 = -2,303.RT \log k \quad (5)$$

(k là hằng số bền của phức chất; T : nhiệt độ tuyệt đối, $T = t^{\circ}\text{C} + 273$; $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

ΔH^0 được xác định từ phương trình:

$$\frac{d(\log k)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{2,303RT^2} \quad (6)$$

$$\log \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = -\frac{\Delta H^0}{2,303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (7)$$

($\Delta H^0 = \text{const}$ trong khoảng nhiệt độ khảo sát)

$$\Delta H^0 = -\frac{\log k_{T_2} - \log k_{T_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \cdot 2,303R \quad (8)$$

$\frac{1}{T_2}; \frac{1}{T_1}$ xác định theo đường thẳng

$$\log k_T = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

ΔS^0 được xác định bởi biểu thức:

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (9)$$

Kết quả tính toán được trình bày ở bảng 3

Bảng 3. Giá trị các hàm nhiệt động của các phản ứng tạo phức LnPhe^{2+} ở $25, 30, 35, 40, 45 \pm 1^{\circ}\text{C}$, $I = 0,1$.

LnPhe^{2+}	T(K)	$\Delta G^0(\text{kJ/mol})$	$-\Delta H^0(\text{kJ/mol})$	$-\Delta S^0(\text{J/mol.K})$
ErPhe²⁺	298	31,50	64,32	110,13
	303	31,44		108,51
	308	30,90		108,51
	313	29,67		110,70
	318	30,20		107,30
TmPhe²⁺	298	32,30	63,50	104,70
	303	31,79		104,65
	308	31,14		105,06
	313	30,03		106,93
	318	31,54		100,50
YbPhe²⁺	298	32,58	61,13	95,81
	303	32,08		95,87
	308	31,85		95,06
	313	32,54		91,34
	318	31,97		91,70

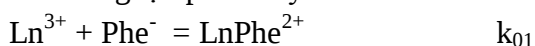
2.3. Nghiên cứu sự tạo phức đa phối tử giữa Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} với L – phenylalanin và axetylaxeton.

Chuẩn độ 50ml hỗn hợp dung dịch HPhe, HAcAc khi không và có ion Ln^{3+} (Ln^{3+} : Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}) theo tỉ lệ mol Ln^{3+} : HPhe: HAcAc = 1:2:2 với nồng độ Ln^{3+} là 10^{-3}M bằng dung dịch KOH 5.10^{-2}M ở 25, 30, 35, 40, $45 \pm 1^\circ\text{C}$, lực ion $I=0,1$ (dùng dung dịch KCl 1M để điều chỉnh lực ion).

Kết quả chuẩn độ cho thấy trong khoảng $a = 1 \div 2$ (a là số đương lượng gam KOH kết hợp với 1 mol hỗn hợp HPhe và HAcAc) đường cong chuẩn độ khi có Ln^{3+} nằm thấp hẳn xuống so với đường cong chuẩn độ hỗn hợp dung dịch HPhe và HAcAc, điều này chứng tỏ đã có sự tạo phức xảy ra. Sự tạo phức tốt trong khoảng pH từ 7 ÷ 9.

**Xác định hằng số bền của các phức chất.*

Phản ứng tạo phức xảy ra như sau:



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

$$C_{\text{HPhe}} = x \left(\frac{h^2}{K_1 K_2} + \frac{h}{K_2} + 1 \right) + k_{01} x z + k_{01} x y z t \quad (1)$$

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

$$C_{\text{Ln}^{3+}} = z + k_{01} x z + k_{01} x y z t \quad (3)$$

$$x \left(\frac{h^2}{K_1 K_2} + \frac{h}{K_2} \right) + y \frac{h}{K_A} = (2-a)(C_{\text{HPhe}} + C_{\text{HAcAc}}) - h + \frac{K_W}{h} \quad (4)$$

Trong đó :

K_1, K_2 là các hằng số phân ly của HPhe, K_A là hằng số phân ly của HAcAc; k_{01}, k_{10} là hằng số bền của phức chất giữa Ln^{3+} với HPhe và HAcAc; K_W là tích số ion của nước. $[\text{Phe}^-] = x$; $[\text{AcAc}^-] = y$;

$[\text{Ln}^{3+}] = z$; $k_{111}^{\text{LnPhe}} = t$; $[\text{H}^+] = h$. Dùng phần mềm Mapple 12 để giải các phương trình từ (1) ÷ (4) với các ẩn số x, y, z, t; từ giá trị k_{01} và k_{111}^{LnPhe} chúng tôi tính hằng số bền tổng cộng của các phức chất LnPheAcAc^+ theo công thức:

$$\beta_{111} = k_{01} k_{111}^{\text{LnPhe}}; \text{hay } \log \beta_{111} = \log k_{01} + \log k_{111}^{\text{LnPhe}}$$

Kết quả được trình bày ở bảng 4:

Bảng 4: Logarit hằng số bền ($\log \beta_{111}$) của các phức LnPheAcAc^+

ở 25, 30, 35, 40, $45 \pm 1^\circ\text{C}$, $I=0,1$.

$t^\circ\text{C}$	ErPheAcAc^+	TmPheAcAc^+	YbPheAcAc^+
25	10,55	10,51	10,48
30	10,78	10,61	10,59
35	10,34	10,30	10,28
40	10,77	10,70	10,67
45	10,28	10,24	9,94

Kết quả bảng 4 cho thấy khi nhiệt độ tăng hằng số bền của các phức chất LnPheAcAc^+ tăng. Độ bền của phức chất giảm dần từ Er^{3+} đến Yb^{3+} , điều này phù hợp quy luật của các phức đa phối tử. Kết quả ở các bảng 2, 4 cho thấy phức đa phối tử bền hơn phức đơn phối tử. Điều này có thể giải thích do các phức đa phối

tử có cấu trúc phân tử đối xứng và có sự ổn định của trường phối tử.

- Xác định các hàm nhiệt động

Các hàm nhiệt động $\Delta G^0, \Delta H^0, \Delta S^0$ của các phản ứng tạo phức LnPheAcAc^+ được xác định tương tự như các phản ứng tạo phức LnPhe^{2+} . Kết quả tính toán được trình bày ở bảng 5.

Bảng 5: Giá trị các hàm nhiệt động của các phản ứng tạo phức chất LnPheAcAc^+ ở 25, 30, 35, 40, $45 \pm 1^\circ\text{C}$, $I=0,1$.

LnPheAcAc^+	T(K)	$-\Delta G^0(\text{kJ/mol})$	$-\Delta H^0(\text{kJ/mol})$	$\Delta S^0(\text{J/mol.K})$
ErPheAcAc⁺	298	60,20	33,40	89,89
	303	62,54		96,17
	308	60,98		89,51
	313	64,55		99,48
	318	62,59		91,79
TmPheAcAc⁺	298	59,91	34,50	85,26
	303	61,55		85,27
	308	60,74		85,19
	313	64,13		94,63
	318	62,35		87,54
YbPheAcAc⁺	298	59,80	34,90	83,52
	303	61,44		87,55
	308	60,62		83,50
	313	63,95		92,78
	318	60,52		80,56

Theo kết quả ở bảng 3 và 5: Các giá trị $\Delta H^0 < 0$ cho thấy các phản ứng tạo phức LnPhe^{2+} , LnPheAcAc^+ là tỏa nhiệt. Các giá trị ΔS^0 gần nhau có thể cho rằng sự tạo phức xảy ra giữa các ion đất hiếm với L – phenylalanin và axetylaxeton theo cùng cơ chế.

Điều này tương tự kết quả nhận được của nhóm tác giả [3], khi nghiên cứu sự

tạo phức của một số NTĐH với glyxin và L – thionin.

3. KẾT LUẬN

- Đã xác định được hằng số phân ly của L – phenylalanin và axetyl axeton trong điều kiện thí nghiệm ở nhiệt độ 25, 30, 35, 40, $45 \pm 1^\circ\text{C}$, $I = 0,1$.

- Đã xác định được hằng số bền của các phức đơn phối tử tạo thành giữa Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} với L – phenylalanin và

axetyl axeton theo tỷ lệ mol Ln^{3+} : HPhe = 1 : 2 và Ln^{3+} : HAcAc = 1 : 2. Các phức chất có dạng LnPhe^{2+} , LnAcAc^{2+} và $\text{Ln}(\text{AcAc})_2^+$. Sự tạo phức xảy ra tốt trong khoảng pH từ 6 ÷ 8. Độ bền của các phức chất tăng theo thứ tự $\text{Er}^{3+} < \text{Tm}^{3+} < \text{Yb}^{3+}$.

- Đã xác định được hằng số bền của các phức đa phối tử tạo thành giữa Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} với L – phenylalanin và axetylaxeton theo tỉ lệ mol các cấu tử Ln^{3+} :HPhe:HAcAc= 1 :2:2 ở các nhiệt độ 25, 30, 35, 40, 45 $\pm 1^\circ\text{C}$, I=0,1. Các phức chất có dạng LnPheAcAc^+ (Ln: Er, Tm, Yb). Sự tạo phức xảy ra tốt trong khoảng pH từ 7÷9. Độ bền của các phức chất giảm theo thứ tự $\text{Er}^{3+} > \text{Tm}^{3+} > \text{Yb}^{3+}$.

- Phức đa phối tử bền hơn phức đơn phối tử.

- Đã xác định được giá trị các hàm nhiệt động ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0 của các phản ứng tạo phức đơn, đa phối tử. Trong khoảng nhiệt độ từ 25 ÷ 45 $\pm 1^\circ\text{C}$, các phản ứng tạo phức tỏa nhiệt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Trọng Biều, Từ Văn Mặc, Thuốc thử hữu cơ. NXB Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội, (1978).
2. Lê Hữu Thiêng, Vương Khánh Ly, Nghiên cứu sự tạo phức đơn, đa phối tử của một số nguyên tố đất hiếm (Pr, Nd, Sm) với L – alanin và axetylaxeton trong dung dịch bằng phương pháp chuẩn độ đo pH, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, T19, Tr 45- 49(2014).

3. AbdAllad A. Mohamed, Moustafa F.Bakr and Khaled A.Abd El – Fattah, Thermodynamic studies on the interaction between some amino acids with some rare earth metal ions in aqueous solutions, *ThermochimicaActa* 405, pp 235 – 253(2003)
4. Herbert B. Silber, NastaranGhaJari, Victor Maraschin, Eu(III) complexation constants with glutamine and serine in aqueous methanol, *Journal of Alloys and compounds* 303 – 304, pp112-115(2000).
5. Carlos Kremer, Julia Torres, Sixto Dominguez, Alfredo Mederos, Structure and thermodynamic stability of lanthanide complexes with amino acids and peptide, *Coordination Chemistry reviews*, 249, pp 567-590(2005).
6. Julis Torres, Carlos Kremer, Eduardo Kremer, Sixto Dominguez, Alfredo Mederos, Juan M. Arrieta, The thermodynamics of the formation of Sm(III) mixed-ligand complexes carrying α -amino acids, *InorganicaChimicaActa* 355, pp 175-182(2003).
7. R.H.Abu – Eittah, M.M Abdou, M.B Salem, Binary and ternary complexes of some inner transition metal ions with amino acids and acetyl acetone, *J.Chim, phys* 95, pp 1068 – 1090(1998).
8. Shimadzu, HPLC amino acid analysis System, *Application data book*, C190 – E004, pp.5(1996)