

## **TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT CỦA EUROPI VÀ GADOLINI VỚI L-SERIN**

*Đến tòa soạn 15 - 2 - 2014*

**Lê Hữu Thiêng, Nguyễn Hương Giang**

*Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên*

### **SUMMARY**

#### **SYNTHESIC STUDY OF THE COMPLEX OF EUROPIUM AND GADOLINI WITH L-SERINE**

*The complex of Europium and Gadolini with L-Serine were separated in solid form. The complexes structure was studied based on the methos of elementary analysis, infra red absorption spectroscopy, thermal analysis ans electrical conductivity measurements. Solid complex substance contains the component  $\text{Eu}(\text{Ser})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Gd}(\text{Ser})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . L-Serine which has ionicbond to  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  through the oxygen atom of carboxyl group and the nitrogen atom of amino group.*

#### **1. MỞ ĐẦU**

Trong những năm gần đây có nhiều công trình nghiên cứu tổng hợp phức chất của các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) với các amino axit và khảo sát hoạt tính sinh học của chúng [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Các phức chất thu được thường là phức vòng càng và một số có hoạt tính thuốc. Bài báo này trình bày kết quả tổng hợp và nghiên cứu phức chất của Europi (Eu), Gadolini (Gd) với L-Serin (Ser) bằng các phương pháp phân tích nguyên tố, quang phổ hấp thụ hồng ngoại, phân tích nhiệt và đo độ dẫn điện.

#### **2. THỰC NGHIỆM**

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu đều là loại tinh khiết phân tích.

$\text{EuCl}_3$  và  $\text{GdCl}_3$  được chuẩn bị từ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  và  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  loại 99,99% (Nhật Bản), L-Serin, etanol, HCl của hãng Merck (Cộng hòa Liên bang Đức).

##### **2.1. Tổng hợp phức chất**

Hòa tan riêng rẽ  $\text{EuCl}_3$  ( $\text{GdCl}_3$ ) và L-Serin trong dung môi hỗn hợp nước:etanol = 1:1, sau đó trộn 2 dung dịch này theo tỉ lệ mol  $\text{EuCl}_3$  ( $\text{GdCl}_3$ ):Ser = 1:3. Đun và khuấy hỗn hợp phản ứng trên máy khuấy từ gia

nhiệt ở 60<sup>0</sup>C, thời gian 6 giờ. Khi hỗn hợp xuất hiện váng bề mặt thì ngừng đun. Sau khoảng 1 tuần phức sẽ tách ra. Lọc, rửa phức chất 2 ÷ 3 lần bằng axeton và bảo quản trong bình hút ẩm [5]. Phức chất tan trong nước, kém tan trong các dung môi hữu cơ như etanol, axetol...

## 2.2. Nghiên cứu thành phần, cấu tạo của phức chất

- Hàm lượng Eu, Gd được xác định bằng cách: Nung một lượng xác định phức chất ở 900<sup>0</sup>C trong 1 giờ. Ở nhiệt độ này các phức chất bị phân hủy chuyển về dạng oxit tương ứng Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Hòa tan các oxit thu được bằng HCl 1N. Cô cạn dung dịch trên bếp cách thủy, hòa tan bằng nước cất 2 lần và định mức đến thể tích cần thiết. Chuẩn độ ion Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> bằng dung dịch chuẩn DTPA 10<sup>-3</sup>M, chỉ thị asenazo III 0,1%, đệm pH = 4,2.
- Hàm lượng C, N được xác định trên

máy Truspec-CNS Leco (Mỹ).

- Hàm lượng clo được xác định theo phương pháp Mohr, dung dịch chuẩn AgNO<sub>3</sub> 0,01M, chỉ thị K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 5%.
- Giảm đồ nhiệt của các phức chất ghi trong không khí ở khoảng nhiệt độ 30 ÷ 800<sup>0</sup>C, tốc độ nâng nhiệt 10<sup>0</sup>C/phút trên máy DTG-60H Shimadzu (Nhật Bản).
- Phổ hồng ngoại được ghi trên máy Mangna IR 760 Spectrometer ESP Nicinet (Mỹ), trong vùng tần số 400 ÷ 4000cm<sup>-1</sup>, mẫu đo ở dạng ép viên với KBr.
- Độ dẫn điện riêng được đo trên máy FIGURE 7 (Mỹ). Từ độ dẫn điện riêng tính ra độ dẫn điện phân tử.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Xác định thành phần của các phức chất

Kết quả phân tích thành phần của các phức chất được chỉ ra ở bảng 1.

*Bảng 1: Thành phần (%) các NTĐH, C, N, Cl của các phức chất*

| Công thức giả thiết                                     | NTĐH<br>(TN/LT) | C<br>(TN/LT) | N<br>(TN/LT) | Cl<br>(TN/LT) |
|---------------------------------------------------------|-----------------|--------------|--------------|---------------|
| Eu(Ser) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O | 23,96/24,21     | 16,94/17,22  | 6,53/6,69    | 16,76/16,94   |
| Gd(Ser) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O | 24,25/24,56     | 16,81/17,08  | 6,43/6,64    | 16,67/16,80   |

Từ bảng 1 ta nhận thấy: Hàm lượng nguyên tố (Eu, Gd, C, N, Cl) theo thực nghiệm (TN) khá phù hợp với kết quả tính theo công thức giả thiết (LT). Trong công thức giả thiết của các phức chất số phân tử

nước xác định bằng thực nghiệm theo phương pháp phân tích nhiệt ở phần sau.

### 3.2. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại

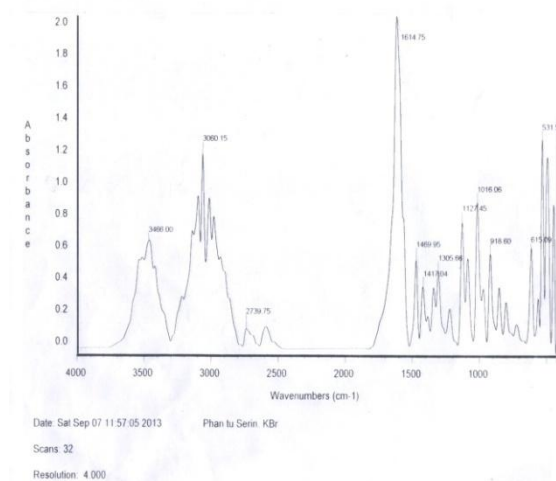
Các tần số hấp thụ đặc trưng của L-Serin và các phức chất được chỉ ra ở và bảng 2.

Bảng 2: Các tần số hấp thụ đặc trưng ( $\text{cm}^{-1}$ ) của L-Serin và các phức chất

| Hợp chất                                              | $\nu^{\text{OH}^-}$ | $\nu^{\text{NH}_3^+}$ | $\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$ | $\nu_{\text{s}}^{\text{COO}^-}$ | $\Delta \nu_{\text{as-s}}^{\text{COO}^-}$ |
|-------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------|
| L-Serin                                               | -                   | 2739,75               | 1614,75                          | 1417,75                         | 197,71                                    |
| Eu(Ser)-<br>$_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 3421,55             | 2921,96               | 1678,17                          | 1441,17                         | 236,66                                    |
| Gd(Ser)-<br>$_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 3471,28             | 2953,52               | 1686,88                          | 1448,92                         | 237,96                                    |

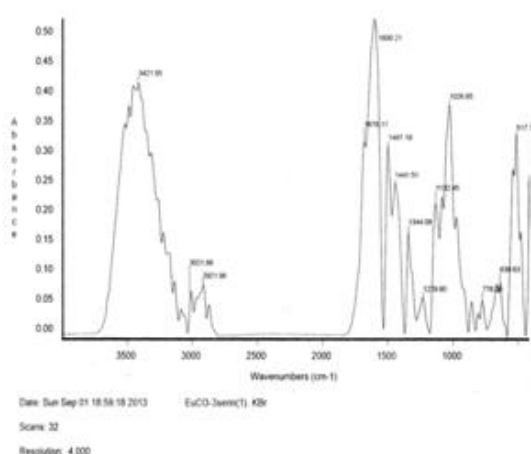
(-) Không xác định

Hình 1,2 là các phổ hấp thụ hồng ngoại của L-Serin và phức chất  $\text{Eu(Ser)}_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Hình 1: Phổ hấp thụ hồng ngoại của L-Serin

Kết quả ở bảng 2 cho thấy: trên phổ hồng ngoại của các phức chất nghiên cứu có sự tăng các tần số của  $\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$  và  $\nu_{\text{s}}^{\text{COO}^-}$  so với nhóm cacboxyl tự do (đối với phổ của L-Serin), chứng tỏ nhóm  $\text{COO}^-$  đã liên kết với ion  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ . Sự chênh lệch tần số  $\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$  và  $\nu_{\text{s}}^{\text{COO}^-}$  ( $\Delta \nu_{\text{as-s}}^{\text{COO}^-}$ ) của các phức chất cao hơn so với của L-Serin tự do, chứng tỏ L-Serin đã liên kết với ion  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  qua nguyên tử oxi của nhóm cacboxyl. Tần số  $\nu^{\text{NH}_3^+}$  của các phức chất tăng mạnh



Hình 2: Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức  $\text{Eu(Ser)}_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

so với nhóm amin tự do, chứng tỏ L-Serin đã liên kết với ion  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  qua nguyên tử nitơ của nhóm amin. Ngoài ra trên phổ của các phức chất  $\text{Eu(Ser)}_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{Gd(Ser)}_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  còn xuất hiện dải hấp thụ đặc trưng của nhóm  $\text{OH}^-$  của  $\text{H}_2\text{O}$  ở tần số tương ứng  $3421,55\text{cm}^{-1}$ ;  $3471,28\text{cm}^{-1}$ , chứng tỏ trong thành phần của các phức chất có chứa nước. Điều này được xác định rõ thêm theo phương pháp phân tích nhiệt.

### 3.3. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt

Giản đồ nhiệt và kết quả phân tích nhiệt của phức chất được chỉ ra ở bảng 3 và hình 3,4.

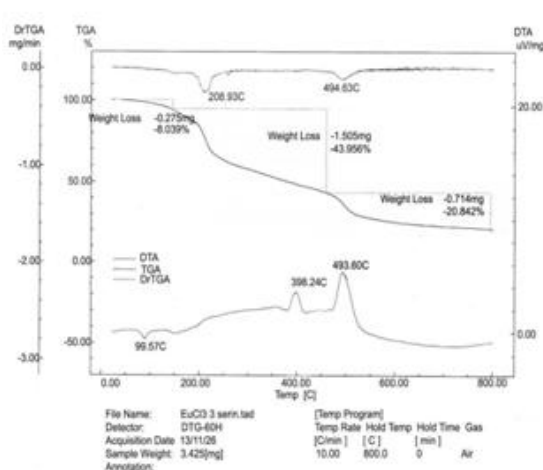
Bảng 3: Kết quả phân tích nhiệt của các phức chất

| Phức chất                                                   | Nhiệt độ (°C)<br>Píc/Δ T | Δ m, %<br>TN/LT | Mất nước<br>kết tinh | Phân hủy | Sản phẩm sau<br>phân hủy<br>TN/LT             |
|-------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------|----------------------|----------|-----------------------------------------------|
| Eu(Ser)-<br><sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O | 99,57/80-150             | 8,04/8,61       | 3H <sub>2</sub> O    | -        | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>27,16/28,04 |
|                                                             | 398,24/150-470           | 43,96/44,78     | -                    | 2Ser 2Cl |                                               |
|                                                             | 493,60/470-800           | 20,84/22,39     | -                    | 1Ser 1Cl |                                               |
| Gd(Ser)-<br><sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O | 101,41/80-150            | 8,82/8,54       | ~3H <sub>2</sub> O   | -        | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>25,94/28,39 |
|                                                             | 397,58/150-470           | 43,50/44,41     | -                    | 2Ser 2Cl |                                               |
|                                                             | 495,16/470-800           | 21,74/22,20     | -                    | 1Ser 1Cl |                                               |

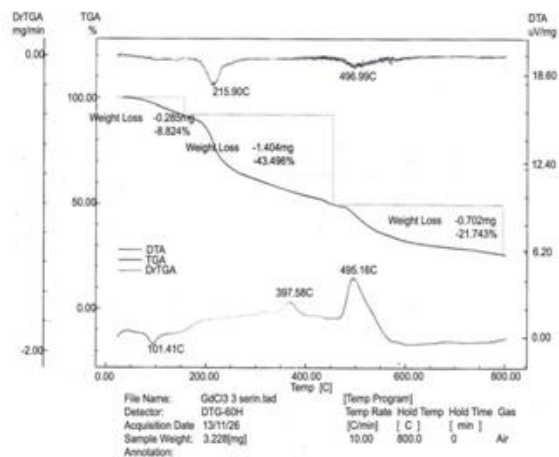
Δ T: Khoảng nhiệt độ

Δ m: Độ giảm khối lượng

(Hai thông số Δ T và Δ m xác định theo giản đồ nhiệt)



Hình 3: Giản đồ nhiệt của phức  
Eu(Ser)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O



Hình 4: Giản đồ nhiệt của phức  
Gd(Ser)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O

Trên giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất Eu(Ser)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O, Gd(Ser)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O ở hiệu ứng thu nhiệt tương ứng 99,57°C và 101,41°C trên đường DTA, kèm theo sự giảm khối lượng trên đường TGA trong khoảng nhiệt độ 80 ÷ 150°C ứng với sự mất nước kết tinh. Khối lượng nước kết tinh theo kết quả thực nghiệm và tính theo công thức giả thiết tương đối phù hợp (xấp xỉ 3H<sub>2</sub>O). Ở các hiệu ứng tỏa nhiệt thứ nhất, thứ hai của các phức chất Eu(Ser)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O và Gd(Ser)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O tương

ứng 398,24°C; 493,60°C và 397,58°C; 495,16°C trên đường DTA, kèm theo sự giảm khối lượng trên đường TGA trong các khoảng nhiệt độ 150 ÷ 470°C và 470 ÷ 800°C ứng với sự phân hủy 2Ser 2Cl và 1Ser 1Cl. Ở nhiệt độ trên 800°C giả thiết có sự hình thành các oxit tương ứng Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.4. Nghiên cứu phức chất bằng phương pháp đo độ dẫn điện

Độ dẫn điện phân tử của dung dịch L-Serin, các phức chất và muối tương ứng được chỉ ra ở bảng 4.

Bảng 4: Độ dẫn điện phân tử ( $\mu$ ) của L-Serin, các phức chất và muối ở  $25 \pm 1^\circ\text{C}$

| Dung dịch $10^{-3}\text{M}$                              | $\mu$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ) |
|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| L-Serin                                                  | 0,00                                              |
| $\text{Eu}(\text{Ser})_3\text{Cl}_3.3\text{H}_2\text{O}$ | 413                                               |
| $\text{EuCl}_3$                                          | 453                                               |
| $\text{Gd}(\text{Ser})_3\text{Cl}_3.3\text{H}_2\text{O}$ | 412                                               |
| $\text{GdCl}_3$                                          | 463                                               |

Từ bảng 4 ta nhận thấy độ dẫn điện phân tử của các dung dịch phức chất khác với tổng độ dẫn điện của dung dịch L-Serin và các muối tương ứng một lần nữa chứng tỏ các phức chất đã được hình thành. Ở nồng độ  $10^{-3}\text{M}$  các phức chất tan trong nước tạo dung dịch dẫn điện.

#### 4. KẾT LUẬN

Kết hợp các dữ liệu về phân tích thành phần, phổ hấp thụ hồng ngoại, phân tích nhiệt và đo độ dẫn điện cho phép kết luận:

- Đã tổng hợp được các phức chất của Eu và Gd với L-Serin.
- Phức chất có thành phần  $\text{Eu}(\text{Ser})_3\text{Cl}_3.3\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{Gd}(\text{Ser})_3\text{Cl}_3.3\text{H}_2\text{O}$ .
- Trong các phức chất ion  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Gd}^{3+}$ ) liên kết đồng thời với nguyên tử oxi của nhóm cacboxyl và nguyên tử nitơ của nhóm amin.
- Các phức chất chứa nước kết tinh.
- Khi tan trong nước các phức chất tạo dung dịch dẫn điện.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hao Xu, Liang Chen. Study on the complex site of L-Tyrosine with rare - earth element  $\text{Eu}^{3+}$ . *Spectrochimica Acta Part A* 59, 657 – 662 (2003).
2. Julia Torres, Carlos Kremer, Helena Pardo, Leopoldo Suescun, Alvaro Mombrú, Jorge Castiglioni, Sixto Domínguez, Alfredo Mederos, Eduardo Kremer. Preparation and crystal structure of new samarium complexes with

glutamic acid. *Journal of Molecular Structure* 660, 99 – 106 (2003).

3. Moamen S.Refat, Sabry A.El-Korashy, Ahmed S.Ahmed. Preparation, structural characterization and biological evaluation of L-Tyrosinate metal ion complexes. *Journal of Molecular Structure* 881, 28 - 45 (2008).

4. T.S. Martins, A.A.S. Araújo, M.P.B.M. Araújo, P.C. Isolani, G.Vicentini. Synthesis, characterization and thermal analysis of lanthanide picrate complexes with glycine. *Journal of Alloys and Compounds* 344, 75 – 79 (2002).

5. T.S. Martins, J.R. Matos, G. Vicentini and P.C Isolani. Synthesis, characterization, spectroscopy and thermal analysis of rare earth picrate complexes with L-Leucine. *Journal of Thermal Analysis and calorimetry*. Vol. 86, 2, 351 – 357 (2006).

6. Yang Yuetao, Zhang Shuyi. Photoacoustic spectra of complexes of phenylalanine with  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$ . *Journal of Molecular structure* 646, 103 – 109 (2003).

7. Zhang, Zhong - Hai KU, Zong - Jun LIU, Yi QU, Song - Sheng. Study on thermochemistry and thermal decomposition kinetics of  $\text{Dy}(\text{Tyr})(\text{Gly})_3\text{Cl}_3.3\text{H}_2\text{O}$ . *Chinese Journal of Chemistry* 23, 1146 – 1150 (2005).