

**TỔNG HỢP NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT KÍCH THƯỚC NANO
CỦA Sm(III), Eu(III) VỚI HỖN HỢP
PHỐI TỬ AXIT L-GLUTAMIC VÀ IMIDAZON**

Đến tòa soạn 9-2-2017

Lê Hữu Thiêng, Lương Ngọc Linh

Khoa hóa học, Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

**SYNTHESIS, CHARACTERIAL THE COMPLEXES OF NANO Sm(III),
Eu(III) WITH MIXTURE LIGAND L - GLUTAMIC
ACID AND IMIDAZOLE**

The complexes $Ln(Glu)_3ImCl_3 \cdot 3H_2O$ (Ln : Sm, Eu; Glu: L-Glutamic acid; Im: Imidazole) have been synthesized and characterized by the elemental analysis method molar conductance, IR spectra, thermal analysis and transmission electron microscopy (TEM). IR spectra indicated that the rare earth ions are coordinated by both the oxygen atom from the COO group and the nitrogen atom from the NH_2 group from L-glutamic acid and coordinated with the 3-nitrogen atom for imidazole. The TEM image indicated that the complexes were regular shaped and the length was about ~60nm.

1. MỞ ĐẦU

Phức chất của nguyên tố đất hiếm (NTĐH) với hỗn hợp phối tử amino axit và bazơ hữu cơ như o-Phenantrolin, imidazon,... là những phức bền và có nhiều ứng dụng trong sinh học, nông nghiệp, y dược. Những năm gần đây dạng phức chất này đang được nhiều nhà khoa học quan tâm. [1,2,3,4,5,6,7]. Tuy nhiên phức chất của NTĐH với hỗn hợp phối tử amino axit và imidazon còn ít được nghiên cứu, đặc biệt là phức chất có kích thước nanomet. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một số kết

quả tổng hợp phức chất của Sm(III), Eu(III) với hỗn hợp phối tử axit L-glutamic, imidazon và nghiên cứu chúng bằng phương pháp phân tích nguyên tố, đo độ dẫn điện mol, quang phổ hấp thụ hồng ngoại (IR), phân tích nhiệt, hiển vi điện tử truyền qua (TEM).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

- Các muối $LnCl_3$ được chuẩn bị từ oxit Ln_2O_3 tương ứng (Ln : Sm, Eu) loại 99.99% (hãng Wako, Nhật Bản) và HCl hãng (Merck).
- Axit L-glutamic, imidazon, etanol

(hãng Merck).
- Nước cất 2 lần.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Hàm lượng của NTĐH được xác định bằng phương pháp chuyển phức chất về dạng oxit, từ oxit về dạng muối LnCl_3 ; chuẩn độ Ln^{3+} bằng dung dịch chuẩn là DTPA, chỉ thị asenazo(III), đệm pH = 4.

Hàm lượng nitor xác định theo phương pháp Kendan. Quá trình chưng cất nitor được thực hiện trên máy UDK 139 Semi Automatic Distillation Unit.

Hàm lượng Clo xác định bằng phương pháp Mohr với chất chuẩn AgNO_3 , chỉ thị K_2CrO_4 .

Độ dẫn điện riêng của các dung dịch phức chất nồng độ 10^{-3}M đo trên máy FIGURE7 (Mỹ). Từ độ dẫn điện riêng (χ) tính ra độ dẫn điện mol (μ) theo công thức:

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

Phổ IR đo trên máy quang phổ Mangna IR 760 spectrameter ESP Nicinet (Mỹ).
Giản đồ phân tích nhiệt ghi trên máy

LabSys EVO (Pháp).

Ảnh TEM chụp trên máy JEOL-JEM-1010 (Nhật bản).

2.3. Tổng hợp phức chất

Lấy chính xác 1 mmol LnCl_3 (Ln: Sm, Eu) và 3 mmol axit L-glutamic, hòa tan vào một lượng thích hợp dung dịch etanol. Đun hồi lưu ở 60°C cho đến khi phản ứng xảy ra hoàn toàn. Thêm từ từ vào hỗn hợp trên 1 mmol imidazon trong dung dịch etanol(đã được điều chỉnh pH đến 6,0). Sau 5h phản ứng và chưng cất chân không, phức chất được tách ra ở dạng rắn. Lọc rửa phức chất bằng axeton và sấy khô trong tủ sấy chân không [7]. Phức chất tan trong nước, không tan trong etanol, axeton, etc...

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định thành phần và độ dẫn điện mol của các dung dịch phức chất

Kết quả xác định hàm lượng(%) Ln, N, Cl và độ dẫn điện mol của các dung dịch phức chất được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Hàm lượng(%) Ln, N, Cl và độ dẫn điện mol của các dung dịch phức chất.

Công thức giả thiết của phức chất	Ln		N		Cl		Độ dẫn điện mol ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)
	LT	TN	LT	TN	LT	TN	
$\text{Sm}(\text{Glu})_3\text{ImCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$	18,33	17,84	5,12	4,87	12,97	12,36	416
$\text{Eu}(\text{Glu})_3\text{ImCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$	18,49	18,03	5,11	4,93	12,94	12,45	423

(LT: lí thuyết; TN: thực nghiệm)

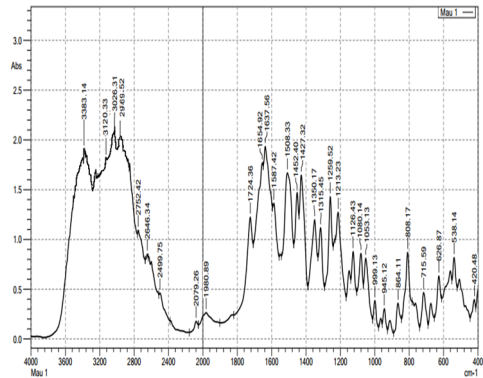
Trong công thức giả thiết của các phức chất, số phân tử H_2O được xác định theo phương pháp phân tích nhiệt ở phần sau.

Bảng 1 cho thấy kết quả phân tích hàm lượng một số nguyên tố rất phù hợp với

công thức giả thiết $\text{Ln}(\text{Glu})_3\text{ImCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$ (Ln: Sm, Eu). Khi tan trong nước các phức chất là chất điện li.

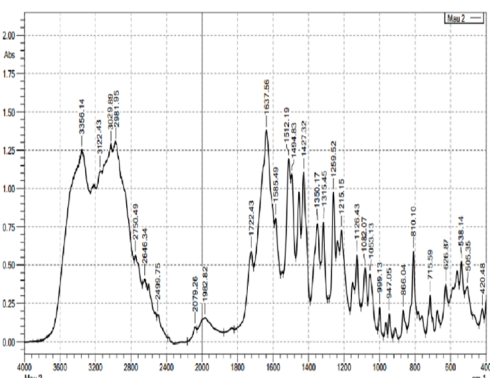
3.2. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ IR

Sự quy gán các dải hấp thụ cho các nhóm đặc trưng của axit L-glutamic, imidazon và các phức chất dựa theo [5,7].



Hình 1. Phổ IR của $\text{Sm}(\text{Glu})_3\text{ImCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Hình 1, hình 2 là phổ IR của các phức chất; các số sóng đặc trưng của các phối tử và các phức chất được trình bày ở bảng 2.



Hình 2. Phổ IR của $\text{Eu}(\text{Glu})_3\text{ImCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Bảng 2. Các số sóng đặc trưng(cm^{-1}) của các phối tử và các phức chất

Hợp chất	Glu	Im	$\text{Sm}(\text{Glu})_3\text{ImCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Eu}(\text{Glu})_3\text{ImCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
ν^{OH^-}	-	-	3383,14	3356,14
$\nu^{\text{NH}_3^+}$	3066,82	-	-	-
ν^{NH_2}	-	-	2969,52	2981,95
$\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$	1614,42	-	1587,42	1585,49
$\nu_s^{\text{COO}^-}$	1423,47	-	1427,32	1427,32
$\nu^{\text{C=N}}$	-	1670,35	1724,36	1722,43
$\nu^{\text{N-H}}$	-	3124,68	3120,33	3122,43

(-): không xác định

Kết quả ở bảng 2 cho thấy dải hấp thụ đặc trưng ν^{NH_2} của phức chất $\text{Sm}(\text{Glu})_3\text{ImCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ở $2969,52 \text{ cm}^{-1}$ và phức chất $\text{Eu}(\text{Glu})_3\text{ImCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ở $2981,95 \text{ cm}^{-1}$ thấp hơn giá trị ν^{NH_2} bình thường quan sát được ($\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$) trong phổ của các amin, chứng tỏ có sự phối trí của axit L-glutamic với Sm^{3+} , Eu^{3+} qua nguyên tử nitơ của nhóm ($-\text{NH}_2$).

So sánh phổ IR của 2 phức chất với phổ IR của axit L-glutamic ở trạng thái tự do, trong hai dải hấp thụ: $\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$ ($1614,42 \text{ cm}^{-1}$) và $\nu_s^{\text{COO}^-}$ ($1423,47 \text{ cm}^{-1}$) thì dải $\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$ dịch chuyển về vùng số sóng thấp hơn $1587,42 \text{ cm}^{-1}$ và $1585,49 \text{ cm}^{-1}$ trong phổ của 2 phức chất, còn dải $\nu_s^{\text{COO}^-}$ dịch chuyển không đáng kể $1427,32 \text{ cm}^{-1}$. Điều đó chứng tỏ axit L-

glutamic đã phối trí với Sm^{3+} , Eu^{3+} qua nhóm $(-\text{COO}^-)$ bất đối xứng.

So sánh phổ IR của 2 phức chất với phổ IR của imidazon ở trạng thái tự do cho thấy trong hai dải hấp thụ: $\nu^{C=N}$

($1670,35\text{ cm}^{-1}$) và ν^{N-H} ($3124,68\text{ cm}^{-1}$)

thì dải $\nu^{C=N}$ dịch chuyển về vùng số sóng cao hơn $1724,36\text{ cm}^{-1}$ và $1722,43\text{ cm}^{-1}$ trong phổ của 2 phức chất, còn dải

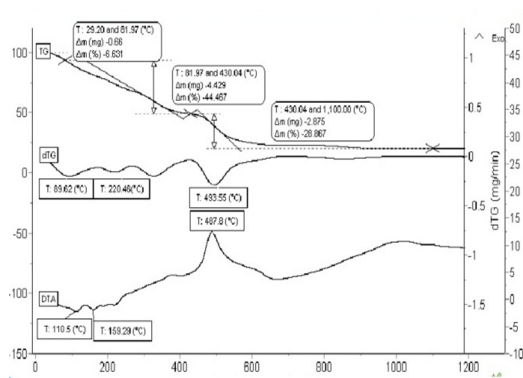
ν^{N-H} dịch chuyển không đáng kể $3120,33\text{ cm}^{-1}$ (phức chất của Sm); $3122,43\text{ cm}^{-1}$ (phức chất của Eu). Điều đó chứng tỏ imidazon phối trí với Sm^{3+} ,

Eu^{3+} qua nguyên tử nitơ số 3 ($\text{C}=\text{N}$), không phối trí qua nguyên tử nitơ số 1 ($\text{N}-\text{H}$).

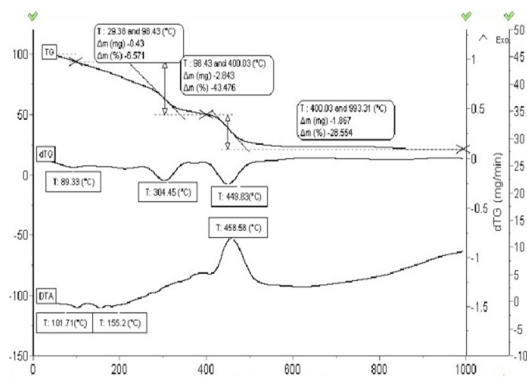
Ngoài ra trong phổ IR của 2 phức chất còn có dải hấp thụ với cường độ mạnh, rộng ở $3383,14\text{ cm}^{-1}$ và $3356,14\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của OH^- trong phân tử H_2O , chứng tỏ trong phân tử 2 phức chất có chứa nước.

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

Kết quả phân tích giản độ nhiệt của 2 phức chất được trình bày ở hình 3, hình 4 và bảng 3.



Hình 3. Giản đồ phân tích nhiệt của $\text{Sm}(\text{Glu})_3\text{ImCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Hình 4. Giản đồ phân tích nhiệt của $\text{Eu}(\text{Glu})_3\text{ImCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Bảng 3. Kết quả phân tích giản độ nhiệt của các phức chất

Phức chất	Nhiệt độ của hiệu ứng nhiệt (°C)	Hiệu ứng nhiệt	Độ giảm khối lượng(%)		Dự đoán cấu tử tách ra hoặc phân hủy	Dự đoán sản phẩm cuối cùng
			LT	TN		
Sm(Glu) ₃ ImCl ₃ .3H ₂ O	110,50	Thu nhiệt	6,583	6,63	3H ₂ O	Sm ₂ O ₃
	159,29		72,16	44,47	Cháy, phân hủy	
	487,80	Tỏa nhiệt		28,87		
				78,74		
Eu(Glu) ₃ ImCl ₃ .3H ₂ O	101,71	Thu nhiệt	6,57	6,57	3H ₂ O	Eu ₂ O ₃
	155,20		72,02	43,48	Cháy, phân hủy	
	458,58	Tỏa nhiệt		28,55		
				78,59		

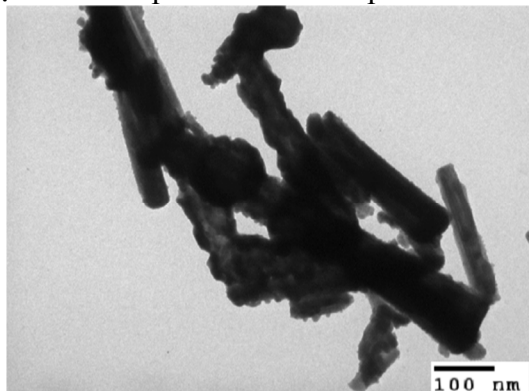
(LT: lí thuyết; TN: thực nghiệm)

Kết quả ở bảng 3 cho thấy sự phân hủy các phức chất: $\text{Sm}(\text{Glu})_3\text{ImCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{Glu})_3\text{ImCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ đều có hai hiệu

ứng thu nhiệt và một hiệu ứng tỏa nhiệt. Hiệu ứng thu nhiệt thứ nhất ở $110,50^\circ\text{C}$ và $101,71^\circ\text{C}$ các phức chất mất xấp xỉ 3

phân tử nước kết tinh.

Hiệu ứng thu nhiệt thứ hai ở 159,29°C và 155,20°C và hiệu ứng tỏa nhiệt 487,80°C và 458,58°C ứng với quá trình cháy và phân hủy các thành phần còn lại của các phức chất. Sản phẩm cuối

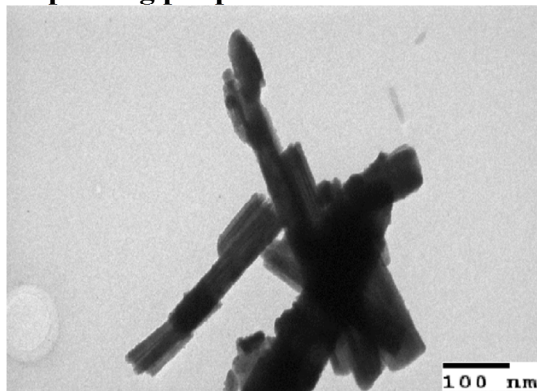


Hình 5. Ảnh TEM của phức chất $\text{Sm}(\text{Glu})_3\text{ImCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

cùng của sự phân hủy có thể là các oxit Sm_2O_3 ; Eu_2O_3 tương ứng.

Nhiệt độ phân hủy thấp chứng tỏ các phức chất tổng hợp được kém bền nhiệt.

3.4. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp TEM



Hình 6. Ảnh TEM của phức chất $\text{Eu}(\text{Glu})_3\text{ImCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ảnh TEM của phức chất $\text{Sm}(\text{Glu})_3\text{ImCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (hình 5) và phức chất $\text{Eu}(\text{Glu})_3\text{ImCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (hình 6) cho thấy tinh thể phức chất có dạng hình que, kích thước nanomet cỡ khoảng 40-60 nm.

4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được phức chất của $\text{Sm}(\text{III})$, $\text{Eu}(\text{III})$ với hỗn hợp phối tử axit L-glutamic và imidazon.

2. Bằng phương pháp phân tích nguyên tố, đo độ dẫn điện mol, phổ IR, phân tích nhiệt có thể kết luận:

- Các phức chất có thành phần là: $\text{Ln}(\text{Glu})_3\text{ImCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln: Sm, Eu).

- Mỗi phân tử axit L-glutamic chiếm 2 vị trí phối trí trong phức chất, liên kết với ion Ln^{3+} qua nguyên tử nitơ của nhóm ($-\text{NH}_2$) và nguyên tử oxi của nhóm ($-\text{COO}^-$); Phân tử imidazon liên kết với ion Ln^{3+} qua nguyên tử nitơ số 3 của dị vòng.

- Khi tan trong nước các phức chất tạo dung dịch dẫn điện.

- Các phức chất kém bền nhiệt.

3. Bằng phương pháp TEM cho thấy

phức chất có dạng hình que, kích thước nanomet, khoảng 40-60 nm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. He Qizhuang, Yang Jing, Min Hui, Li Hexing (2006). "Studies on the spectra and antibacterial properties of rare earth dinuclear complexes with L-phenylalanine and o-phenanthroline", *Materials letters*, Vol.60, pp.317-320.
2. 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-phenanthroline", *Chemical Reagents*, Vol.32(12), pp.971- 973.
3. Yang-Fang Shang, Cun-Wang GE, Ke- Fei you, Yue Fan and Hui Cao(2011), "Synthesis, characterization and antibacterial activity of RE(III) complex with L-isoleucine and 1,10-phenanthroline", *Spectroscopy letters*, Vol.44(6), pp.375-380.

(xem tiếp tr. 76)