

NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC ĐƠN, ĐA PHỐI TỬ CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM (Ho, Er, Tm, Yb, Lu) VỚI L-METHIONIN VÀ AXETYL AXETON TRONG DUNG DỊCH BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ĐO pH

Nguyễn Trọng Uyển¹, Lê Hữu Thiêng², Nguyễn Thúy Vân²

¹Khoa Hóa học – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQGHN

²Khoa Hóa học – Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên

Đến Tòa soạn 1-11-2010

Abstract

The stability constant of the mixed ligand complexes and simple ligand complexes formed between Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} with L-Methionine and Acetylacetonane (HAcAc) were determined by potentiometric titration in aqueous solution ($30 \pm 1^\circ\text{C}$; $I = 0.1$). The complexes following 1:2 proportion have form of LnMet^{2+} , LnAcAc^{2-} , $\text{Ln}(\text{AcAc})_2$; following 1:2:2 proportion; 1:4:2 proportion have form of LnAcAcMet , $\text{Ln}(\text{AcAc})_2\text{Met}$. The mixed ligand complexes turned out to be much stronger than the simple ligand complexes.

Keywords: Some rare earth elements, simple and mixed ligand, L-methionine and Acetylacetonane, potentiometric titration, the simple and mixed ligand complexes.

1. MỞ ĐẦU

Phức chất của nguyên tố đất hiếm (NTĐH) với aminoaxit giữ vai trò quan trọng về mặt hoá học phối trí cũng như sinh hoá vô cơ. Một số phức chất của NTĐH với các aminoaxit đã được quan tâm nghiên cứu [2, 3, 6]. Với mục đích đóng góp rất nhỏ vào lĩnh vực nghiên cứu phức chất của NTĐH với aminoaxit, trong công trình này chúng tôi nghiên cứu sự tạo phức đơn, đa phối tử của một số nguyên tố đất hiếm (Ho, Er, Tm, Yb, Lu) với L-Methionin (HMet) và Axetylaxeton (HAcAc) trong dung dịch bằng phương pháp chuẩn độ đo pH.

2. THỰC NGHIỆM VÀ KẾT QUẢ

2.1. Hoá chất và thiết bị

Dung dịch $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ được chuẩn bị từ oxit tương ứng của hãng Wako (Nhật Bản) độ tinh khiết 99,99%.

Các dung dịch L-Methionin, axetyl axeton tinh khiết hoá học được xác định lại hằng số phân li ở điều kiện thí nghiệm ($30 \pm 1^\circ\text{C}$).

Dung dịch KOH dùng để chuẩn độ được loại bỏ ion CO_3^{2-} bằng phương pháp sắc kí trao đổi ion.

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

Máy đo pH Meter MD-220 (Anh).

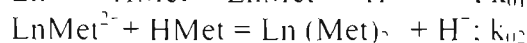
Máy khuấy từ có điều chỉnh nhiệt độ.

2.2. Nghiên cứu sự tạo phức đơn phối tử của Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} với L-Methionin và axetyl axeton

Chuẩn độ riêng rẽ 50 ml dung dịch L-Methionin và axetyl axeton trong môi trường axit khi không và có ion Ln^{3+} (Ln^{3+} : Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+}) lấy theo tỉ lệ mol $\text{Ln}^{3+}:\text{HX} = 1:2$ (HX: HMet, HAcAc), với các nồng độ Ln^{3+} là 10^{-3}M bằng dung dịch KOH $5 \times 10^{-2}\text{M}$ ở $30 \pm 1^\circ\text{C}$, lực ion (I) trong các thí nghiệm bằng 0,1 (dùng KNO_3 1 M để điều chỉnh lực ion).

Kết quả chuẩn độ cho thấy trong khoảng $a = 1 \div 2$ (a là số đương lượng KOH kết hợp với 1 mol HMet hoặc HAcAc) đường cong chuẩn độ khi có ion đất hiếm nằm thấp hẳn xuống so với đường cong chuẩn độ dung dịch HMet hoặc HAcAc tự do. Điều này chứng tỏ có sự tạo phức, giải phóng ion H^+ làm giảm pH của hệ. Sự tạo phức xảy ra tốt ở pH khoảng từ 5,5 ÷ 7.

*Với phối tử L-Methionin chúng tôi cho rằng phản ứng tạo phức xảy ra:



Vì khi $\text{pH} \approx 7$, trong hệ bắt đầu xuất hiện kết tủa $\text{Ln}(\text{OH})_3$ nên chỉ xác định được hằng số bền bậc 1 của phức chất (k_{01}).

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



$\text{LnAcAc}^{2-} + \text{HAcAc} = \text{Ln}(\text{AcAc})_2^{+} + \text{H}^{-} ; k_{20}$
Từ định luật bảo toàn nồng độ ban đầu và định luật bảo toàn điện tích chúng tôi xây dựng được công thức tính.

dùng phần mềm Exel xác định được k_{01} , k_{10} , k_{20} . Kết quả thu được sau khi xử lý thống kê được chỉ ra ở các bảng 1, 2 và 3.

Bang 1: Các giá trị pK của L-Methionin và axetyl axeton ở $30\pm 1^{\circ}\text{C}$, $I = 0,1$

Phối tử	pK_1	pK_2	pK_Λ
L-Methionin	2,28	9,29	
Axetyl axeton			9,35

(-) không xác định.

Kết quả này khá phù hợp với kết quả ở tài liệu [1, 7]

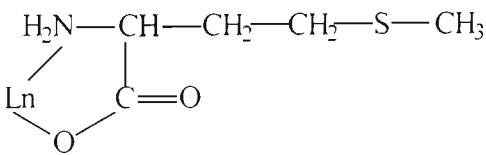
Bang 2: Logarit hằng số bền của phức chất LnMet^{2+} (Ln: Ho, Er, Tm, Yb, Lu) ở $30\pm 1^{\circ}\text{C}$, $I = 0,1$

Ln^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}
$\lg k_{01}$	5,79	5,84	6,01	6,13	6,06

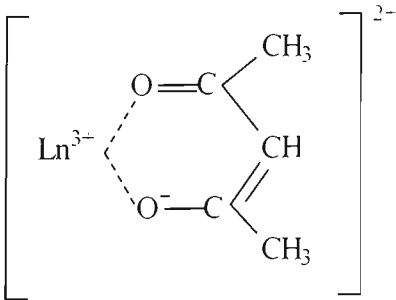
Bang 3: Logarit hằng số bền của phức chất LnAcAc^{2-} và $\text{Ln}(\text{AcAc})_2^{+}$ (Ln: Ho, Er, Tm, Yb, Lu) ở $30\pm 1^{\circ}\text{C}$, $I = 0,1$

Ln^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}
$\lg k_{10}$	6,17	6,25	6,31	6,42	6,39
$\lg k_{20}$	10,98	11,35	11,52	11,72	11,67

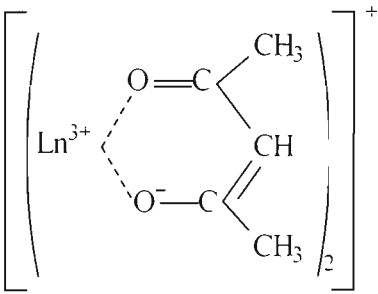
Kết quả ở bang 2 và 3 cho thấy trong các ion Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} thì khả năng tạo phức tăng dần theo trật tự sau: $\text{Ho}^{3+} < \text{Er}^{3+} < \text{Tm}^{3+} < \text{Lu}^{3+} < \text{Yb}^{3+}$. Hằng số bền của các phức chất tăng dần từ Ho^{3+} đến Yb^{3+} hoàn toàn phù hợp với quy luật. Hằng số bền của các phức chất của Lu^{3+} nhỏ hơn của Yb^{3+} (không theo quy luật) có thể giải thích do Lu có cấu hình electron là $[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$ nên cấu hình electron của Lu^{3+} $[\text{Xe}]4f^{14}$ trạng thái năng lượng ứng với cấu hình này là tương đối bền nên khả năng phản ứng kém hơn. Theo [2], chúng tôi cho rằng các phức chất tạo thành LnMet^{2+} , LnAcAc^{2-} , $\text{Ln}(\text{AcAc})_2^{+}$ bền do có hiệu ứng tạo vòng.



Hình 1: Công thức cấu tạo giả thiết của phức LnMet^{2+}



Hình 2: Công thức cấu tạo giả thiết của phức LnAcAc^{2-}



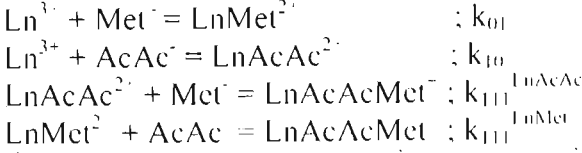
Hình 3: Công thức cấu tạo giả thiết của phức $\text{Ln}(\text{AcAc})_2^{+}$

3. Nghiên cứu sự tạo phức đa phối tử giữa L-Methionin và axetyl axeton

Chuẩn độ 50 ml dung dịch hỗn hợp HMet, HAcAc trong môi trường axit khi không và có ion Ln^{3+} (Ln^{3+} : Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+}) lấy theo tỉ lệ mol $\text{Ln}^{3+}:\text{HAcAc}:\text{HMet} = 1:2:2$ và $1:4:2$ với nồng độ Ln^{3+} là 10^{-3}M bằng dung dịch $\text{KOH } 5\times 10^{-2}\text{M}$ ở $30\pm 1^{\circ}\text{C}$. Lực ion (I) trong các thí nghiệm bằng 0,1.
Kết quả chuẩn độ cho thấy trong khoảng $a = 1\div 2$ (a là số đương lượng KOH kết hợp với 1 mol hỗn hợp HMet và HAcAc) đường cong chuẩn độ khi có ion đất hiếm nằm thấp hẳn xuống so với đường cong chuẩn độ dung dịch HMet hoặc HAcAc tự do. Điều này chứng tỏ đã có sự tạo phức, giải phóng ion H^{+} làm giảm pH của hệ. Sự tạo phức xảy ra tốt trong khoảng pH từ $6,8 \div 8,5$.

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

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:

$C_{H_2Met} = x(\frac{h}{K_1} + \frac{h^2}{K_1K_2} + 1) + k_{01}.xz + k_{01}.xyzt \quad (1)$

$C_{HAcAc} = y(\frac{h}{K_1} + 1) + k_{10}.yz + k_{01}.xyzt \quad (2)$

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

$x(\frac{h}{K_1} + \frac{h^2}{K_1K_2}) + y\frac{h}{K_1} = (2 - \alpha)(C_{H_2Met} + C_{HAcAc}) - h + \frac{K}{h} \quad (4)$

Trong đó:

C_{H_2Met} là tổng nồng độ của L-Methionin trong dung dịch;

C_{HAcAc} là tổng nồng độ của axetyl axeton trong dung dịch;

$C_{Ln^{3+}}$ là tổng nồng độ của ion Ln^{3+} (Ln^{3+} : Ho Er^{3+} Tm^{3+} Yb^{3+} Lu^{3+}).

Bảng 4: Logarit hằng số bền của phức $LnAcAcMet^-$ ($lg \beta_{111}$), $Ln(AcAc)_2Met$ ($lg \beta_{121}$) ở $30 \pm 1^\circ C$, $I = 0.1$

Phức chất \ Ln^{3+}	$Lg\beta_{111}$					$Lg\beta_{121}$				
	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}
$LnAcAcMet^-$	9.76	9.67	9.48	9.21	8.90					
$Ln(AcAc)_2Met$						20.84	20.76	20.63	20.24	19.57

Kết quả ở bảng 4 cho thấy:

Độ bền của các phức chất $LnAcAcMet^-$ và $Ln(AcAc)_2Met$ giảm dần từ Ho^{3+} đến Lu^{3+} là phù hợp qui luật của phức đa phối tử.

Các phức đa phối tử $LnAcAcMet^-$ $Ln(AcAc)_2Met$ bền hơn nhiều so với các phức đơn phối tử $LnMet^{2+}$, $LnAcAc^{2+}$. $Ln(AcAc)_2$ có thể do các phức đa phối tử có cấu trúc phân tử đối xứng cao hơn. Mặt khác, theo mô hình tương tác tĩnh điện đối với các phức đa phối tử có thể có sự giảm lực đẩy tĩnh điện giữa các phối tử khác loại, đồng thời tăng sự tương tác giữa ion trung tâm với các phối tử. Trong phức đa phối tử có sự ổn định bởi trường phối tử [3].

3. KẾT LUẬN

1. Đã kiểm tra lại hằng số phân ly của L-Methionin và axetyl axeton ở $30 \pm 1^\circ C$, $I = 0.1$.

Đặt: $[H^+] = h \Rightarrow [OH^-] = \frac{K_w}{h}$;

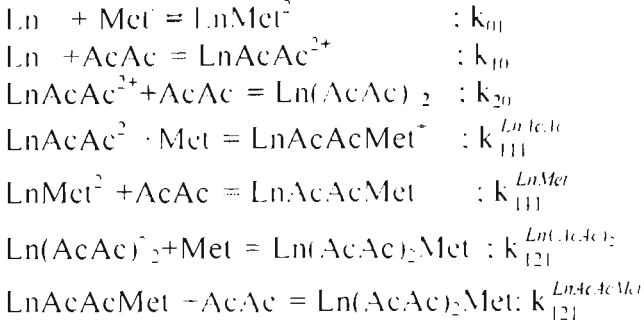
$[Met^-] = x$; $[AcAc^-] = y$; $[Ln^{3+}] = z$; $k_{111}^{LnMet} = t$.

K_w là tích số ion của nước, ở $30^\circ C$ K_w là $1,48.10^{-14}$

Sử dụng phần mềm Maple 9 để giải các phương trình (1): (4) với 4 ẩn là x, y, z và t. Từ giá trị k_{111}^{LnMet} chúng tôi tính giá trị hằng số bền tổng cộng của phức chất $LnAcAcMet^-$ theo công thức sau: $\beta_{111} = k_{01} k_{111}^{LnMet}$ hay $lg \beta_{111} = lg k_{01} + lg k_{111}^{LnMet}$

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

Chúng tôi cho rằng sự tạo phức xảy ra:



Thiết lập các phương trình và tính toán tương tự như trên, thu được kết quả ở bảng 4.

2. Đã xác định được hằng số bền của phức chất giữa Ho^{3+} Er^{3+} Tm^{3+} Yb^{3+} Lu^{3+} với L-Methionin và axetyl axeton theo tỉ lệ mol 1:2 ở $30 \pm 1^\circ C$, $I = 0.1$.

Phức chất có dạng $LnMet^{2+}$ $LnAcAc^{2+}$ $Ln(AcAc)_2$ (Ln^{3+} : Ho^{3+} Er^{3+} Tm^{3+} Yb^{3+} Lu^{3+}). Sự tạo phức xảy ra tốt trong khoảng pH từ 5.5 ÷ 7.

Hằng số bền của các phức đơn phối tử tăng dần theo trật tự sau: $Ho^{3+} < Er^{3+} < Tm^{3+} < Lu^{3+} < Yb^{3+}$

3. Đã xác định được hằng số bền của phức chất đa phối tử giữa Ho^{3+} Er^{3+} Tm^{3+} Yb^{3+} Lu^{3+} với axetyl axeton và L-Methionin theo tỉ lệ mol 1:2:2 và 1:4:2 ở $30 \pm 1^\circ C$, $I = 0.1$.

Phức chất tạo thành có dạng $LnAcAcMet^-$. $Ln(AcAc)_2Met^-$. Sự tạo phức xảy ra tốt trong khoảng pH từ 6.8 ÷ 8.5.

Giá trị hằng số bền của các phức chất tuân theo trật tự sau: $Ho^{3+} > Er^{3+} > Tm^{3+} > Yb^{3+} > Lu^{3+}$

Phức đa phối tử có tỉ lệ mol 1: 4: 2 bền hơn

phức chất có tỉ lệ mol 1: 2: 2.

Phức đa phối tử bền hơn phức đơn phối tử.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Trọng Biều, Từ Văn Mặc, Thuốc thư hữu cơ, Nxb Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (1978).
2. Lê Chi Kiên, Hoá học phức chất, Nxb, Đại học Quốc gia Hà Nội (2007).
3. Hồ Viết Quý, Phức chất trong hoá học, Nxb, Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (1999).
4. Nguyễn Trọng Uyên, Lê Hữu Thiêng, Nguyễn Thị Tổ Loan, Tạp chí Hoá học, T. 44(6), 701 - 703 (2006).
5. Nguyễn Trọng Uyên, Lê Hữu Thiêng, Nguyễn Thị Thu Hương, Tạp chí Hoá học, T. 46(6), 687 - 691 (2008).
6. R. H. Abu-Elitah, M. M. Abdon and M. B. Salem, J. Chem Phys., 95, 1068 - 1090 (1998).
7. Shimadzu, HPLC amino acids analysis system, Application data book, C190-E004, P.5 (1996).

Liên hệ: **Nguyễn Trọng Uyên**

Khoa Hóa học - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN
19 Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội.