

TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT PHỨC CHẤT CỦA ECBI, TULI VỚI HỖN HỢP PHỐI TỬ ASPARAGIN VÀ O-PHENANTROLIN

Đến tòa soạn 15 - 5 - 2015

Lê Hữu Thiêng, Trần Tuyết Nhung

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

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZED STUDIES COMPLEXES OF ERBIUM, THULIUM WITH MIXED LIGAND ASPARAGINE AND O-PHENANTHROLINE

The complexes $Ln(Asn)_3PhenCl_3 \cdot 3H_2O$ (Asn: asparagine; Phen: o-phenanthroline; Ln: Er, Tm), have been synthesized and characterized studies based on thermal. 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 NH₃⁺ group from asparagine and the nitrogen atom from o-phenanthroline. The complexes were also compared in terms of fluorescent properties.

1. MỞ ĐẦU

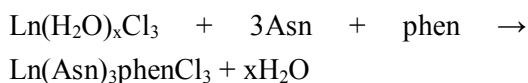
Những năm gần đây, phức chất của nguyên tố đất hiếm (NTĐH) với hỗn hợp phối tử aminoaxit và o-phenantrolin đang được quan tâm [2], [4], [5]. Trong công trình trước đây [1], chúng tôi đã tiến hành tổng hợp, nghiên cứu và thăm dò hoạt tính sinh học của phức chất hỗn hợp europi, axit L-glutamic, o-phenantrolin. Kết quả thử hoạt tính kháng khuẩn, kháng nấm cho thấy phức chất có khả năng kháng được 6/7 chủng khuẩn và nấm đem thử. Trong công trình này chúng tôi tiến hành tổng hợp phức chất của ecbi, tuli với hỗn hợp phối tử asparagin và o-phenantrolin. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phân tích

nguyên tố, đo độ dẫn điện, phổ hấp thụ hồng ngoại, phổ huỳnh quang và phân tích nhiệt.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp các phức chất

Các phức chất được tổng hợp dựa trên phản ứng của LnCl₃ (Ln: Er, Tm) với asparagin (Asn) và o-phenantrolin (phen) trong môi trường pH = 6,5 ÷ 7,0. Hỗn hợp phản ứng được đun hồi lưu ở 70 ÷ 80⁰C, phương trình phản ứng xảy ra:



Cô dung dịch đến xuất hiện váng bề mặt, để nguội, phức rắn kết tinh. Lọc, rửa phức bằng axeton, làm khô trong tủ sấy chân

không ở 50 ÷ 70°C, sau đó bảo quản trong bình hút ẩm [2]. Các phức chất thu được hút ẩm khi để trong không khí, tan trong nước, không tan trong axeton, etanol, ...

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

- Hàm lượng (%) của Ln, N, Cl xác định theo phương pháp phân tích nguyên tố
- Phổ hấp thụ hồng ngoại (IR) được ghi trên máy Mangna IR 760 Spectrometer ESP Nicinet (Mỹ). Mẫu được chế tạo bằng cách ép viên với KBr.
- Giải đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy Labsys Evo (Pháp) trong không khí, nhiệt

độ nâng từ nhiệt độ phòng đến 1000°C với tốc độ đốt nóng 10°C/ phút.

- Độ dẫn điện riêng được đo trên máy FIGURE7 (Mỹ) ở nhiệt độ phòng. Từ độ dẫn điện riêng tính ra độ dẫn điện mol.
- Phổ huỳnh quang được đo trên máy PL Horiba Yvon iHR320 (AIST- HUST), với nguồn sáng đèn xenon CW 450W và kích thích ánh sáng từ tia cực tím đến hồng ngoại gần.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích nguyên tố và đo độ dẫn điện

Bảng 1. Hàm lượng (%) các nguyên tố và độ dẫn điện của dung dịch các phức chất

Công thức giả định	%Ln		%N		%Cl		μ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
	LT	TN	LT	TN	LT	TN	
Phức 1	18,14	18,68	6,08	5,93	11,53	11,20	384
Phức 2	18,28	17,87	6,07	6,20	11,51	11,78	387

Phức 1: $\text{Er}(\text{Asn})_3\text{PhenCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Phức 2:

$\text{Tm}(\text{Asn})_3\text{PhenCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

μ : Độ dẫn điện mol của các dung dịch phức chất nồng độ 10^{-3}M , ở nhiệt độ phòng ($25 \pm 1^\circ\text{C}$).

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

Kết quả phân tích hàm lượng (%) các nguyên tố (Ln, N, Cl) phù hợp với công thức giả định đưa ra. Các phức chất tổng hợp được tan trong nước tạo dung dịch dẫn điện.

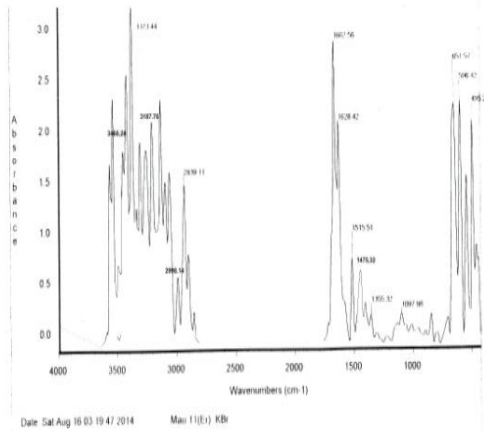
3.2. Phổ hấp thụ hồng ngoại

Phổ IR của các phối tử và các phức chất được trình bày ở bảng 2, hình 1, hình 2.

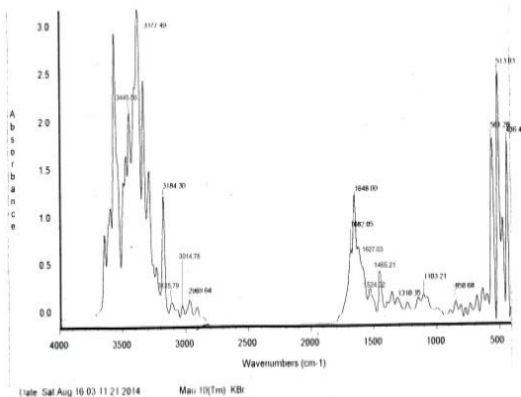
Bảng 2. Các tần số hấp thụ đặc trưng của phối tử và các phức chất

Hợp chất	ν^{OH^-}	$\nu_s^{NH_3^+}$	$\nu_{as}^{NH_3^+}$	$\nu_s^{COO^-}$	$\nu_{as}^{COO^-}$	ν^{CN}	$\nu^{C=C}$
Asparagin	-	2933,86	3119,64	1432,48	1645,66	-	-
O-Phenantrolin	-	-	-	-	-	1584,01	1642,38
Phức 1	3373,44	2998,14	3187,76	1475,32	1662,56	1515,51	1628,42
Phức 2	3377,49	3014,78	3184,30	1465,21	1682,05	1524,02	1627,03

Phức 1: $\text{Er}(\text{Asn})_3\text{PhenCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Phức 2:
 $\text{Tm}(\text{Asn})_3\text{PhenCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 (-): không xác định



Hình 1. Phổ IR của phức
 $\text{Er}(\text{Asn})_3\text{PhenCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Hình 2. Phổ IR của phức
 $\text{Tm}(\text{Asn})_3\text{PhenCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

So sánh phổ hồng ngoại của các phức chất với phổ hồng ngoại của asparagin và o-phenantrolin ở trạng thái tự do cho thấy: dải hấp thụ ở $3119,64 \text{ cm}^{-1}$ và $2933,86 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng và đối xứng của nhóm NH_3^+ trên phổ của asparagin tự do dịch chuyển về các vùng

tần số cao hơn ($3184,30 \text{ cm}^{-1} \div 3187,76 \text{ cm}^{-1}$) và ($2998,14 \div 3014,78 \text{ cm}^{-1}$); Các dải hấp thụ ở $1645,66 \text{ cm}^{-1}$; $1432,48 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng và đối xứng của nhóm cacboxyl của asparagin cũng dịch chuyển tương ứng về các vùng tần số cao hơn ($1662,56 \div 1682,05 \text{ cm}^{-1}$) và ($1465,21 \text{ cm}^{-1} \div 1475,32 \text{ cm}^{-1}$) trong phổ các phức chất. Điều đó chứng tỏ asparagin đã liên kết với ion Ln^{3+} qua nguyên tử nitơ của nhóm amin và nguyên tử oxi của nhóm cacboxyl.

Các dải hấp thụ ở $1642,38 \text{ cm}^{-1}$ và $1584,01 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của $\text{C}=\text{C}$ ($\nu^{\text{C}=\text{C}}$) và $\text{C}=\text{N}$ ($\nu^{\text{C}=\text{N}}$) trên phổ o-phenantrolin đều dịch chuyển về vùng tần số thấp hơn ($1627,03 \div 1628,42 \text{ cm}^{-1}$) và ($1515,51 \div 1524,02 \text{ cm}^{-1}$) trong phổ các phức chất. Điều này chứng tỏ o-phenantrolin đã liên kết với Ln^{3+} qua hai nguyên tử nitơ ở vị trí số 1 và 10 của dị vòng.

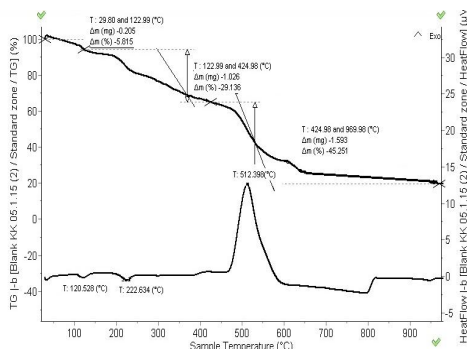
Ngoài ra, trong phổ IR của các phức xuất hiện một dải hấp thụ mạnh ở vùng ($3373,44 \div 3377,49 \text{ cm}^{-1}$) đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH^- (ν^{OH^-}) của nước. Điều này chứng tỏ trong các phức chất có chứa nước.

3.3. Giảm đồ phân tích nhiệt

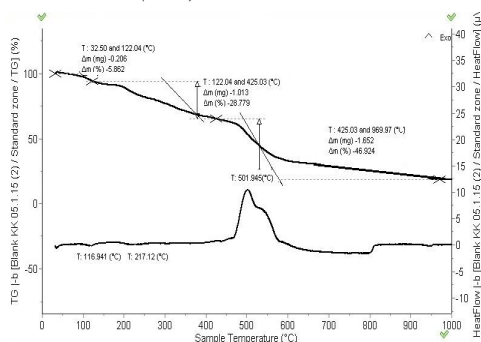
Kết quả phân tích giảm đồ nhiệt của các phức chất được trình bày ở bảng 3 và các hình 3, hình 4.

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

Phức chất	Nhiệt độ hiệu ứng (°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		
<i>Er(Asn)₃PhenCl₃.3H₂O</i>	120,528	Thu nhiệt	5,860	5,815	3H ₂ O	<i>Er₂O₃</i>
	222,634		-	29,136		
	512,398	Toả nhiệt	-	45,251	Cháy và phân hủy	
			20,739	19,798		
<i>Tm(Asn)₃PhenCl₃.3H₂O</i>	118,941	Thu nhiệt	5,849	5,862	3H ₂ O	<i>Tm₂O₃</i>
	217,12		-	28,779		
	501,945	Toả nhiệt	-	46,924	Cháy và phân hủy	
			20,920	18,435		



Hình 3. Giản đồ phân tích nhiệt của phức *Er(Asn)₃PhenCl₃.3H₂O*



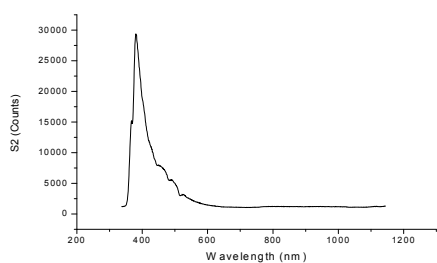
Hình 4. Giản đồ phân tích nhiệt của phức *Tm(Asn)₃PhenCl₃.3H₂O*

Trên đường DTA của các phức chất đều xuất hiện 2 hiệu ứng thu nhiệt và 1 hiệu ứng tỏa nhiệt. Hiệu ứng thu nhiệt thứ nhất (118,941÷120,528°C) tương ứng với độ giảm khối lượng trên đường TGA có xấp xỉ 3phân tử nước kết tinh tách ra. Điều này phù hợp với việc nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ IR.

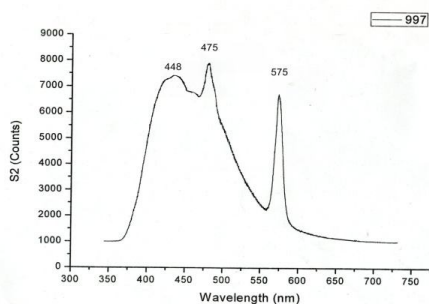
Ở hiệu ứng thu nhiệt thứ hai (217,12 ÷222,634°C) và hiệu ứng tỏa nhiệt (501,945 ÷512,398°C) ứng với quá trình cháy và phân hủy các thành phần của phức chất tạo thành sản phẩm cuối cùng là oxit Ln₂O₃ (Ln: Er, Tb)..

Nhiệt độ phân hủy thấp chứng tỏ các phức chất đều kém bền nhiệt.

2.2. Phổ huỳnh quang



Hình 5. Phổ huỳnh quang của phức $Er(Asn)_3PhenCl_3.3H_2O$



Hình 6. Phổ huỳnh quang của phức $Tm(Asn)_3PhenCl_3.3H_2O$

Từ phổ huỳnh quang của các phức chất nhận thấy khi được kích thích bằng bức xạ tử ngoại Phức $Er(Asn)_3pheCl_3.3H_2O$ có cực đại phát xạ ánh sáng màu tím ở 400nm ứng với chuyển mức

$${}^4I_{13} \rightarrow {}^4I_{15}$$

Phức $Tm(Asn)_3pheCl_3.3H_2O$ xuất hiện ba dải phát xạ ở gần 450nm, 475nm và 575nm, trong đó cường độ phát xạ rất mạnh ánh sáng màu lam ở 475nm và ánh sáng màu vàng – cam ở 575nm ứng với các bước chuyển ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$, ${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_6$ [3].

4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được 2 phức rắn của Er, Tm với hỗn hợp phối tử asparagin và o-phenantrolin.

2. Bằng phương pháp phân tích nguyên tố, đo độ dẫn điện, phổ hấp thụ hồng ngoại, phân tích nhiệt có thể kết luận:

- Các phức chất có thành phần là: $Ln(Asn)_3PhenCl_3.3H_2O$ (Ln: Er, Tm).

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

- Mỗi phân tử asparagin chiếm hai vị trí phối trí trong phức chất, liên kết với ion Ln^{3+} qua nguyên tử nitơ của nhóm amin và nguyên tử oxi của nhóm cacboxyl; Phân tử o-phenantrolin liên kết với ion Ln^{3+} qua 2 nguyên tử nitơ của dị vòng.

- Các phức chất đều kém bền nhiệt.

3. Khi kích thích ở bức xạ thích hợp, các phức chất có tính chất phát huỳnh quang. Khả năng phát huỳnh quang của phức chất $Tm(Asn)_3phenCl_3.3H_2O$ mạnh hơn phức $Er(Asn)_3phenCl_3.3H_2O$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Hữu Thiêng, Nguyễn Thị Hoài Ánh, Ngô Thị Hoa (2014), “ Tổng hợp, nghiên cứu và thăm dò hoạt tính sinh học của phức chất hỗn hợp europi axit L- glutamic, o-phenantrolin”, *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, T49(2), Tr.33-39.

2. 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(3), PP. 317 – 320.

3. Hwan Kyu Kim, * Jae Buem Oh, Nam Seob Baek, Soo – Gyun Roh, Min- kook Nah, and Yong Hee Kim (2005), “Recent progress in Luminescent Lanthanide Complexes for Advanced photonics

Applications”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 26(2), PP. 201-214.

4. Yan-fang Shang, Cun- Wang GE, Ke-Fei You, Yu-e 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, PP. 375-380.

5. Yu Hui, He Qizhuang, Yang Jing, Zheng Wenjie (2006), “Synthesis, Characterization and Antibacterial properties of rare earth (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+}) complexes with L-Aspartic acid and o-phenanthroline”, *Journal of rare earths*, Vol. 24(1), PP. 4-8.

NÂNG CAO ĐỘ CỨNG VÀ KHẢ NĂNG CHỊU DẦU.....(xem tiếp tr. 242)

4. KẾT LUẬN

Khả năng kháng xăng dầu của cao su thiên nhiên ghép styren tăng khi tăng nồng độ ban đầu của monome styren. Với nồng độ styren là 27.3 g/100g cao su thì hệ số trương nở giảm 30% so với cao su thiên nhiên.

Khi tăng nồng độ styren phản ứng, độ cứng của cao su tăng cùng với đó là sự giảm về độ bền kéo và độ giãn dài. Với nồng độ của styren lớn hơn 23.4 g/100g cao su thì độ cứng tăng không đáng kể, nhưng độ bền kéo và độ giãn dài giảm mạnh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Pinyo W., Charoen N., Qinmin P., Garry L. Rempel and Suda K., (2013) Modification of deproteinized natural rubber via grafting polymerization with maleic anhydride, *European Polymer Journal*, p 4036-4045.

2. Torpong S., Pattarapan P. and Sirilux P. (2014) Styrene grafted natural rubber

reinforced by in situ silica generated via sol-gel technique, *Materials Science and Engineering B* 181, p39-45.

3. Pukkate, N., Yamamoto, Y., Kawahara, S., (2008) Mechanism of Graft Copolymerization of Styrene onto Deproteinized Natural Rubber. *J. Colloid and Polymer Science* 286, p411-416 .

4. Pukkate, N., Kitai, T., Yamamoto, Y., Kawazura, T., Sakdapipanich, J., Kawahara, S., (2007) Nano-Matrix Structure Formed by Graft-Copolymerization of Styrene onto Natural Rubber, *European Polymer Journal* 43, p3208-3214.

5. Trần Anh Dũng, Nguyễn Thị Nhân, Trần Duy Hưng, Trần Hải Ninh, Nguyễn Huy Tùng, Phan Trung Nghĩa, Kawahara Seiichi, Trần Thị Thúy, (2015) Phát triển polyme chức năng cao: Nghiên cứu phản ứng đồng trùng hợp ghép của styren vào cao su thiên nhiên đã loại protein, *Tạp chí Phân tích hóa lý và sinh học*, Tập 20 (2).