

## TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU CÁC PHỨC CHẤT KÍCH THƯỚC NANO CỦA LANTAN, GADOLINI VỚI HỖN HỢP PHỐI TỬ AXIT L-GLUTAMIC VÀ IMIDAZOL

Lê Hữu Thiêng\*, Nguyễn Thị Dương, Nguyễn Thị Mai  
Trường Đại học Sư phạm – ĐH Thái Nguyên

### TÓM TẮT

Hai phức chất kích thước nano của lantan, gadolini với hỗn hợp phối tử axit L-glutamic và imidazol  $\text{Ln}(\text{HGlU})_3\text{Im}\cdot 3\text{HCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Ln: La, Gd; HGlU: anion axit L-glutamic; Im: imidazol) đã được tách ra từ dung dịch etanol. Thành phần của các phức chất được nghiên cứu bằng các phương pháp phân tích nguyên tố, phổ hấp thụ hồng ngoại (IR) và phân tích nhiệt. Kết quả nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ IR cho thấy ion  $\text{Ln}^{3+}$  liên kết với nguyên tử oxy của nhóm  $-\text{COO}^-$  và nguyên tử nitơ của nhóm  $-\text{NH}_2$  của axit L-glutamic; liên kết với nguyên tử nitơ số 3 của imidazol. Các phức chất kém bền nhiệt. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM) đã xác định các phức chất có dạng hình que, kích thước trung bình khoảng 50-60 nm.

**Từ khóa:** phức chất nano, lantan, gadolini, axit L-glutamic, imidazol

### MỞ ĐẦU

Trong khoảng 10 năm trở lại đây, phức chất của nguyên tố đất hiếm (NTĐH) với hỗn hợp phối tử amino axit và imidazol đang được nhiều nhà khoa học quan tâm. Cấu trúc tinh thể và tính chất của các phức chất của Nd, Sm với hỗn hợp phối tử glyxin, imidazol được nghiên cứu trong tài liệu [1]. Nhiệt hóa học của các phức chất của Pr, Gd với hỗn hợp phối tử alanin và imidazol đã được nghiên cứu trong tài liệu [2]. Các phức chất của một số NTĐH với hỗn hợp amino axit khác và imidazol cũng đã được tổng hợp, nghiên cứu tính chất trong tài liệu [3], [4], [5], [6]. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một số kết quả tổng hợp, nghiên cứu các phức chất có kích thước nano của lantan, gadolini với hỗn hợp phối tử axit L-glutamic và imidazol.

### THỰC NGHIỆM

#### Tổng hợp các phức chất

Hòa tan  $\text{LnCl}_3$  (Ln: La, Gd) và axit L-glutamic ( $\text{H}_2\text{Glu}$ ) theo tỉ lệ mol  $\text{Ln}^{3+}:\text{H}_2\text{Glu} = 1:3$  trong dung dịch etanol. Đun hỗn hợp dung dịch ở  $60^\circ\text{C}$  trong khoảng 30 phút. Thêm vào hỗn hợp trên imidazol (Im) trong dung dịch etanol (đã được điều chỉnh đến pH = 6) theo tỉ lệ mol  $\text{Ln}^{3+}:\text{Im} = 1:1$ . Sau 5 giờ

phản ứng và chưng cất chân không, các tinh thể phức chất sẽ tách ra. Lọc, rửa phức chất bằng axeton sau đó làm khô trong bình hút ẩm đến khối lượng không đổi dựa theo tài liệu [6]. Hiệu suất đạt 75-80%. Các phức chất tan trong nước, không tan trong axeton, etanol.

#### Các phương pháp nghiên cứu

- Hàm lượng  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  trong các phức chất được xác định theo phương pháp chuẩn độ complexon với chất chuẩn DTPA, chỉ thị asenazo (III), dung dịch đệm pH = 4,2 đối với  $\text{La}^{3+}$  và pH = 4,0 đối với  $\text{Gd}^{3+}$ .
- Hàm lượng N xác định bằng phương pháp Kendan.
- Hàm lượng Cl xác định bằng phương pháp Mohr với chất chuẩn  $\text{AgNO}_3$ , chỉ thị  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .
- Phổ hấp thụ hồng ngoại (IR) của các phức chất được ghi trên máy Mangna IR 760 Spectrometer ESP Nicinet (Mỹ) trong vùng số sóng  $400\div 4000\text{ cm}^{-1}$ . Các mẫu được trộn, nghiền nhỏ và ép viên với KBr.
- Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy Labsys Evo (Pháp) trong môi trường không khí trong khoảng nhiệt độ  $30\div 1000^\circ\text{C}$ , tốc độ gia nhiệt  $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ .
- Kích thước của các phức chất được xác định bằng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM).

\* Tel: 0982 859002, Email: lhthieng@gmail.com

**KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

**Xác định thành phần của các phức chất**

Kết quả xác định hàm lượng (%) Ln, N, Cl của các phức chất được trình bày trong bảng 1.

**Bảng 1.** Hàm lượng (%) Ln, N, Cl của các phức chất

Công thức giả thiết của phức chất	Ln		N		Cl	
	LT	TN	LT	TN	LT	TN
La(HGlu)3Im.3HCl.3H2O	17,17	16,87	8,66	7,16	13,16	12,78
Gd(HGlu)3Im.3HCl.3H2O	19,02	19,79	8,53	8,23	12,87	13,65

(LT: lí thuyết; TN: thực nghiệm)

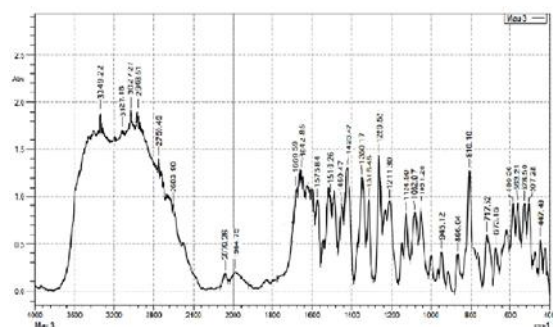
Trong công thức giả thiết của các phức chất, số phân tử H2O được xác định theo phương pháp phân tích nhiệt ở phần sau.

Bảng 1 cho thấy kết quả phân tích hàm lượng của La, Gd, N, Cl theo thực nghiệm rất phù hợp với công thức giả thiết Ln(HGlu)3Im.3HCl.3H2O (Ln: La, Gd) của các phức chất.

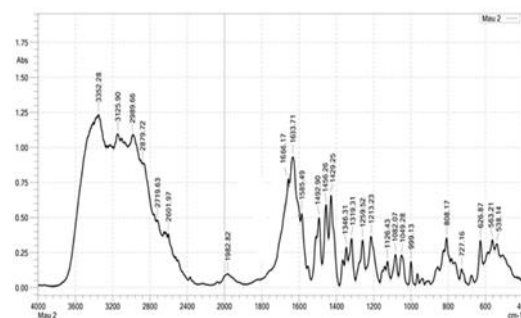
**Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ IR**

Sự quy gán các dải hấp thụ cho các nhóm đặc trưng của axit L- glutamic, Imidazol và các phức chất dựa theo tài liệu [6].

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 1.** Phổ IR của La(HGlu)3Im.3HCl.3H2O



**Hình 2.** Phổ IR của Gd(HGlu)3Im.3HCl.3H2O

**Bảng 2.** Các số sóng đặc trưng (cm<sup>-1</sup>) của các phối tử và các phức chất

Hợp chất	Glu	Im	La(HGlu)3Im.3HCl.3H2O	Gd(HGlu)3Im.3HCl.3H2O
$\nu^{OH^-}$	-	-	3349,22	3352,28
$\nu^{NH_3^+}$	3066,82	-	-	-
$\nu^{NH_2}$	-	-	2963,51	2989,66
$\nu_{as}^{COO^-}$	1614,42	-	1575,84	1585,49
$\nu_s^{COO^-}$	1423,47	-	1423,47	1429,25
$\nu^{C=N}$	-	1670,35	1642,85	1633,71
$\nu^{N-H}$	-	3124,68	3127,16	3125,90

(-) Không xác định

Kết quả ở bảng 2 cho thấy:

Giá trị  $\nu^{NH_2}$  (2963,51 cm<sup>-1</sup>) của phức chất La(HGlu)3Im.3HCl.3H2O và (2989,66 cm<sup>-1</sup>) phức chất Gd(HGlu)3Im.3HCl.3H2O thấp hơn hẳn giá trị  $\nu^{NH_2}$  bình thường quan sát được (~3400 cm<sup>-1</sup>)

trong phổ của các amin, chứng tỏ có sự phối trí của axit L-glutamic với  $La^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  qua nguyên tử nitơ của nhóm (-NH<sub>2</sub>).

So sánh phổ IR của các phức chất với phổ IR của axit L-glutamic ở trạng thái tự do, cho thấy dải hấp thụ ở 1614,42 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng  $\nu_{as}^{COO^-}$  của axit L-glutamic ở trạng thái tự do đã dịch chuyển về vùng số sóng thấp hơn trong phổ của các phức chất tương ứng là 1575,84 cm<sup>-1</sup> và 1585,49 cm<sup>-1</sup>, còn dải  $\nu_s^{COO^-}$  (1423,47 cm<sup>-1</sup>) không dịch chuyển trong phổ của phức chất La(HGlu)3Im.3HCl.3H<sub>2</sub>O và dịch chuyển không đáng kể 1429,25 cm<sup>-1</sup> trong phổ của phức chất Gd(HGlu)3Im.3HCl.3H<sub>2</sub>O, chứng tỏ axit L-glutamic đã phối trí với  $La^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  qua nguyên tử oxi của nhóm -COO<sup>-</sup> bất đối xứng.

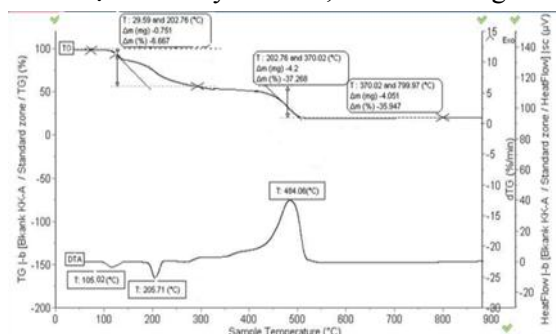
So sánh phổ IR của các phức chất với phổ IR của imidazol ở trạng thái tự do cho thấy dải hấp thụ ở 1670,35 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động hóa trị  $\nu^{C=N}$  của imidazol ở trạng thái tự do đã dịch chuyển về các vùng số sóng thấp hơn trên phổ của các phức chất tương ứng 1642,85 cm<sup>-1</sup>; 1633,71 cm<sup>-1</sup>, còn dải  $\nu^{N-H}$  (3124,68 cm<sup>-1</sup>) dịch chuyển không đáng kể, tương ứng 3127,16 cm<sup>-1</sup> và 3125,90 cm<sup>-1</sup>. Điều đó chứng tỏ imidazol phối trí với  $La^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  qua nguyên tử nitơ số 3 (C=N), không phối trí qua nguyên tử nitơ số 1 (N-H).

Ngoài ra trên phổ IR của các phức chất còn có dải hấp thụ với cường độ mạnh và rộng tương ứng là 3349,22 cm<sup>-1</sup> và 3352,28 cm<sup>-1</sup> đặc

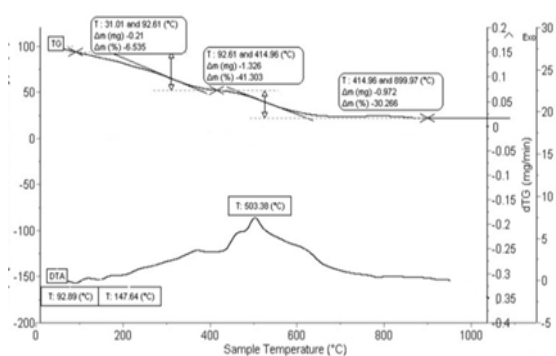
trung cho dao động hóa trị của OH<sup>-</sup> trong phân tử nước, chứng tỏ trong các phức chất có chứa nước.

**Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt**

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



**Hình 3.** Giản đồ phân tích nhiệt của phức chất La(HGlu)3Im.3HCl.3H<sub>2</sub>O



**Hình 4.** Giản đồ phân tích nhiệt của phức chất Gd(HGlu)3Im.3HCl.3H<sub>2</sub>O

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

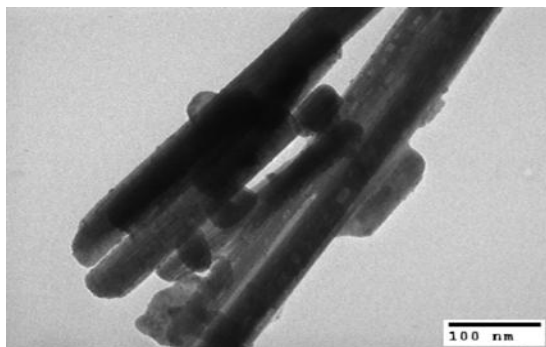
Phức chất	Nhiệt độ của hiệu ứng nhiệt (°C)	Hiệu ứng nhiệt	Độ giảm khối lượng (%)		Dự đoán cấu tử tách ra hoặc phân hủy	Dự đoán sản phẩm cuối cùng
			LT	TN		
La(HGlu)3Im.3HCl.3H <sub>2</sub> O	105,02	Thu nhiệt	6,68	6,67	3H <sub>2</sub> O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	205,71		73,18	37,27		
	484,06	Tỏa nhiệt	79,86	79,89	Phân hủy, cháy	
Gd(HGlu)3Im.3HCl.3H <sub>2</sub> O	92,89	Thu nhiệt	6,53	6,54	3H <sub>2</sub> O	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	147,64		71,56	41,30		
	503,38	Tỏa nhiệt	78,09	78,1	Phân hủy, cháy	

(Lt: lí thuyết; TN: thực nghiệm)

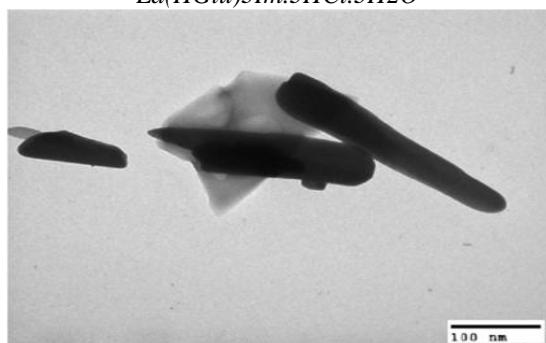
Trên giản đồ phân tích nhiệt (đường DTA) của phức chất  $\text{La}(\text{HGlu})_3\text{Im}\cdot 3\text{HCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (hình 3),  $\text{Gd}(\text{HGlu})_3\text{Im}\cdot 3\text{HCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (hình 4) đều có hai hiệu ứng thu nhiệt và một hiệu ứng tỏa nhiệt. Hiệu ứng thu nhiệt thứ nhất tương ứng ở  $105,02^\circ\text{C}$  và  $92,89^\circ\text{C}$ . Hiệu ứng thu nhiệt thứ hai ở  $205,71^\circ\text{C}$  và  $147,64^\circ\text{C}$ . Hiệu ứng tỏa nhiệt ở  $484,06^\circ\text{C}$  và  $503,38^\circ\text{C}$ . Tính toán độ giảm khối lượng trên đường TG ứng với hiệu ứng thu nhiệt thứ nhất trên đường DTA, có xấp xỉ 3 phân tử nước tách ra trong các phức chất. Nhiệt độ của hiệu ứng thu nhiệt thứ nhất thuộc khoảng nhiệt độ tách nước kết tinh của các hợp chất nói chung, chứng tỏ nước có trong các phức chất là nước kết tinh.

Hiệu ứng thu nhiệt thứ hai và hiệu ứng tỏa nhiệt ứng với quá trình phân hủy và cháy các thành phần còn lại của các phức chất cho sản phẩm cuối cùng tương ứng  $\text{La}_2\text{O}_3$  và  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Nhiệt độ phân hủy thấp chứng tỏ các phức chất tổng hợp được kém bền nhiệt.

#### Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp TEM



Hình 5. Ảnh TEM của phức chất  $\text{La}(\text{HGlu})_3\text{Im}\cdot 3\text{HCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Hình 6. Ảnh TEM của phức chất  $\text{Gd}(\text{HGlu})_3\text{Im}\cdot 3\text{HCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ảnh TEM của phức chất  $\text{La}(\text{HGlu})_3\text{Im}\cdot 3\text{HCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (hình 5) và phức chất  $\text{Gd}(\text{HGlu})_3\text{Im}\cdot 3\text{HCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (hình 6) cho thấy các phức chất có dạng hình que, kích thước trung bình khoảng 50-60 nm.

#### KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được phức chất của La, Gd với hỗn hợp phối tử axit L-glutamic và imidazol.
2. Bằng phương pháp phân tích nguyên tố, phổ IR, phân tích nhiệt có thể kết luận:
  - Các phức chất có thành phần là  $\text{Ln}(\text{HGlu})_3\text{Im}\cdot 3\text{HCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Ln: La, Gd).
  - Mỗi phân tử axit L-glutamic chiếm 2 vị trí phối trí trong phức chất, liên kết với ion  $\text{Ln}^{3+}$  qua nguyên tử nitơ của nhóm (-NH<sub>2</sub>) và nguyên tử oxi của nhóm (-COO<sup>-</sup>); phân tử imidazol liên kết với ion  $\text{Ln}^{3+}$  qua nguyên tử nitơ số 3 của dị vòng.
  - Các phức chất kém bền nhiệt.
3. Bằng phương pháp TEM cho thấy phức chất có dạng hình que, kích thước trung bình khoảng 50-60 nm.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lu Pan, Xiao-han Gao, Xue-chuan Lv, Zhi-cheng Tan, Hui Cao (2016), "Crystal structure and properties of complexes  $[\text{Ln}(\text{Gly})_4\text{Im}(\text{ClO}_4)_4]\text{n}$  (Ln: Nd, Sm) constructed from eight-coordination containing square antiprism", *Journal of Molecular Structure*, 1117, pp.57-63.
2. Y. M. Dan, Y. R. Zhao, Y. Liu and S.S. Qu (2006), "Thermochemistry of rare earth complexes  $[\text{Ln}(\text{Ala})_2(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$  (Ln: Pr, Gd)", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol.84 (3), pp.531-534.
3. You-Meng Dan, Hua-Guang Yu, Qi Long, An-Xin Hou, Yi Liu, Song-Sheng Qu (2004), "Synthesis and calorimetric Study of rare earth complexes  $[\text{RE}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2)_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$  (RE: Sm, Eu, Dy, Er)", *Thermochimica acta*, 419, pp.169-172.
4. YX Yang, Y Wang, TC Zhao, DH Wan, HD Hao, XL Wu, ZH Xie (2005), "Synthesis and spectral property of the rare earth (Ce, Pr) complexes with acetyl-alanine and imidazole", *Chinese journal of inorganic chemistry*, Vol.21 (4), pp.578-582.

5. Yang Yixin, Yang Yikang, Bai Jintao, Wang Danghui, Wang Yan, Ma Yiping (2002), "FTIR and UV/VIS Spectra of halogenated rare earth with alanine and imidazole ternary compound", *Acta Photonica Sinica*, Vol.31 (9), pp.1120-1123.

6. ZHOU Meifeng, HE Qizhuang (2008), "Synthesis, characterization, and biological properties of nano-rare earth complexes with L-glutamic acid and imidazole", *Journal of rare earths*, Vol.26(4), pp. 473-477.

#### SUMMARY

#### **SYNTHESIS, CHARACTERIAL THE COMPLEXES NANO OF LANTHANUM, GADOLINIUM WITH MIXTURE LIGAND L-GLUTAMIC ACID AND IMIDAZOLE**

**Le Huu Thieng\***, Nguyen Thi Duong, Nguyen Thi Mai

*University of Education – TNU*

Two nano complexes of lanthanum, gadolinium with mixture ligands of L-glutamic acid and imidazole  $\text{Ln}(\text{HGlu})_3\text{Im}.3\text{HCl}.3\text{H}_2\text{O}$  (Ln: La, Gd; HGlu:L-glutamic acid anion; Im: imidazole) have been synthesized in the ethanol aqueous solution. The composition of the complex has been recognized by the elemental analysis, IR spectra and thermal analysis methods. IR spectra indicated that the rare earth ions are coordinated by both the oxygen atom from the  $\text{COO}^-$  group and the nitrogen atom from the  $\text{NH}_2$  group from L-glutamic acid and coordinated with the 3-nitrogen atom for imidazole. Complexes are not heat stable. The TEM image indicated that the complexes were stick shaped and the length was about ~50-60 nm.

**Keywords:** *nano complexes, lanthanum, gadolinium, L-glutamic acid, imidazole.*

*Ngày nhận bài: 23/5/2017; Ngày phản biện: 23/6/2017; Ngày duyệt đăng: 30/9/2017*

\* Tel: 0982 859002, Email: lhthieng@gmail.com