

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA DUNG MÔI ĐẾN KHẢ NĂNG TẠO PHỨC GIỮA ION KIM LOẠI NHÓM d VÀ AXIT MALEIC

TRẦN THỊ DIỆU THUẦN, TRẦN THỊ THANH NHÃ

Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh
tranthidiethuan@iuh.edu.vn

Tóm tắt. Bằng phương pháp chuẩn độ điện thế đã nghiên cứu ảnh hưởng của dung môi đến khả năng tạo phức giữa ion Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} với axit Maleic. Xác định được hằng số điện ly của axit Maleic, hằng số bền của hợp chất phức giữa d-ion kim loại và axit Maleic trong H_2O và dung môi hỗn hợp H_2O - EtOH khi lực ion $I=0,1M$, $T=298 \pm 0,1K$. Thấy rằng, giá trị pK_1 và pK_2 của axit Maleic tăng lên khi tăng nồng độ phần mol rượu EtOH trong hỗn hợp H_2O –EtOH. Hằng số bền của hợp chất phức tăng lên khi chuyển từ môi trường nước sang môi trường dung môi hỗn hợp. Khả năng tạo phức bền giữa ion Cu^{2+} , Ni^{2+} và Co^{2+} với axit Maleic tăng lên theo chiều $lg\beta_{CuL} > lg\beta_{NiL} > lg\beta_{CoL}$, thỏa mãn dãy sắp xếp Irving- Williams. Trên quan điểm nhiệt động, kết luận được rằng yếu tố chính ảnh hưởng đến sự chuyển dịch cân bằng của axit Maleic cũng như khả năng tạo phức với các ion kim loại nhóm d trong dung dịch nước –EtOH được xác định bằng sự giảm solvat của Maleat anion (L^{2-}).

Từ khóa: Axit Maleic, H_2O – EtOH, Phức Niken, Phức Coban, Phức đồng, Chuẩn độ điện thế

EFFECT OF SOLVENTS TO COORDINATION COMPOUNDS OF d- METAL IONS WITH ACID MALEIC

Abstract. The effect of aqueous ethanol solvent compositions on the stability of coordination compounds of copper (II), nickel (II) and cobalt (II) ions with acid maleic (H_2L) was studied by method potentiometric titration. The first and second dissociation constants of H_2L and logarithms of stability constants for complexes of Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} with maleat anion have been determined at ionic strength 0,1M at $T=298 \pm 0,1K$. The pK values of stepwise H_2L dissociation increase with the increase of EtOH content in solution. Complexes of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Co^{2+} ions with maleat anion become stronger in water – ethanol mixtures than in water solution. In the solvent of the studied compositions, Co^{2+} , Ni^{2+} ions form less stable complexes than Cu^{2+} ion that corresponds to the Irving-Williams series established for aqueous solutions. The effect of solvent composition has on the stability of coordination compounds of copper (II), nickel (II) and cobalt (II) ions with maleic acid anion (L^{2-}) is analyzed using the thermodynamic solvation approach. It is shown that the main contribution to the shift of the acid-base equilibria of maleic acid and complexes with Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ions in aqueous ethanol comes from the weakening of the solvation of maleat anion (L^{2-}).

Keywords: Maleic acid, aqueous ethanol solvent, Cobalt complex, Nickel Complex, Copper Complex, Potentiometric titration

1. GIỚI THIỆU

Phức chất của ion kim loại được xem là một trong những phản ứng nổi bật nhất trong tự nhiên [1-3]. Việc nghiên cứu về trạng thái, xác định chính xác các giá trị hằng số điện ly cũng như hằng số bền là vô cùng cần thiết và cơ bản để hiểu được bản chất các phối tử và tương tác của chúng với các ion kim loại trong dung dịch nước, cũng như hiểu được cơ chế tác động của các hợp chất có hoạt tính sinh học lên các quá trình xảy ra trong cơ thể sống vì hầu hết các phản ứng trong cơ thể xảy ra trong môi trường lỏng.

Trong nghiên cứu trước, chúng tôi đã công bố những kết quả về ảnh hưởng của nồng độ rượu EtOH lên khả năng tạo phức của ion kim loại Cu^{2+} với axit Succinic. Ở nghiên cứu này chúng tôi tiếp tục mở rộng hướng nghiên cứu sự tạo thành hợp chất phức của kim loại hóa trị II (Cu, Ni, Co) với phối tử là axit Maleic. Các ion kim loại Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} được biết đến như là những nguyên tố vi lượng quan trọng, một lượng nhỏ của chúng là cần thiết cho hoạt động bình thường của cơ thể sống, chúng tham gia vào nhiều quá trình sinh hóa quan trọng [4]. Còn axit Maleic ($C_4H_4O_4$ – viết tắt H_2L) là một phần không thể thiếu của nhiều chế phẩm thuốc và mỹ phẩm [5].

Các nghiên cứu về khả năng điện ly của axit Maleic, cũng như sự tạo phức với ion kim loại hóa trị II trong môi trường nước đã được công bố rất nhiều [6-11]. Tuy nhiên số lượng các nghiên cứu trong môi trường dung môi hữu cơ còn bị hạn chế và không đầy đủ, đặc biệt đa phần các nghiên cứu được công bố chưa đưa ra được những giải thích về ảnh hưởng của dung môi lên khả năng điện ly cũng như là khả năng tạo phức với các kim loại khi thay đổi môi trường dung môi. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này chúng tôi thiết lập sự phụ thuộc của hằng số điện môi (ϵ) với giá trị pK_i (hoặc $\lg\beta_i$) và quan điểm nhiệt động của quá trình solvat [12-14] để giải thích sự thay đổi của hằng số điện ly của axit Maleic cũng như sự tạo phức của anion Maleat với các ion kim loại nhóm d (Ni, Co, Cu) khi chuyển từ môi trường nước sang môi trường dung môi hữu cơ. Với kết quả mà nghiên cứu này thu được về các đặc trưng nhiệt động của quá trình điện ly axit Maleic, sự tạo phức với các ion kim loại Cu^{2+} , Ni^{2+} và Co^{2+} khi chuyển từ môi trường nước sang môi trường nước-EtOH, xây dựng quy luật biến thiên các thông số nhiệt động theo nồng độ phần mol của dung môi hữu cơ sẽ có ý nghĩa lớn trong việc xây dựng nền tảng cơ sở lý thuyết để hiểu được cơ chế hoạt động của các hợp chất có hoạt tính sinh học, cơ sở cho việc phát triển các chế phẩm thuốc mới, lựa chọn dung môi - như một phương tiện để kiểm soát quá trình.

2. HÓA CHẤT VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Hóa chất

Trong nghiên cứu này, các hóa chất được sử dụng bao gồm: Axit Maleic ($C_4H_6O_4$), axit percloric ($HClO_4$), Natri perclorat ($NaClO_4$), Natri Hydroxit ($NaOH$), Etanol.

Axit Maleic (chứa thành phần chính >99%, Trung Quốc), trước khi sử dụng được tinh chế lại bằng phương pháp kết tinh từ dung dịch nước. Độ tinh khiết của sản phẩm đạt 99,3% về khối lượng và được xác định bằng phương pháp chuẩn độ điện thế. Muối Natri perclorat (sạch, Trung Quốc) được kết tinh lại và sấy khô ở nhiệt độ $90^\circ C$ cho đến khi khối lượng không đổi. Natri hydroxit (sạch), nồng độ $NaOH$ được xác định bằng dung dịch chuẩn $0,1M$ HCl với chất chỉ thị là metyl da cam. Axit pecloric (tinh khiết, Nga) sử dụng trực tiếp không kèm theo làm sạch lần hai. Nồng độ của Axit pecloric được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với chất chuẩn là Borat và chất chỉ thị metyl da cam. Rượu etylic (cồn tuyệt đối >99%) được chưng cất lại và kiểm tra hàm lượng nước theo phương pháp dùng thuốc thử Fise [15]. Hàm lượng nước sau chưng cất $0,4\%$.

Các dung dịch sử dụng trong thực nghiệm được pha bằng nước cất hai lần.

2.2. Phương pháp thực nghiệm

Để xác định hằng số điện ly của axit Maleic trong dung dịch nước và dung môi hỗn hợp (nước – EtOH) chúng tôi sử dụng phương pháp chuẩn độ điện thế. Đây được xem như là một phương pháp đơn giản, cho phép xác định nhanh và chính xác với sự thay đổi liên tục của nồng độ các chất tham gia và sản phẩm phản ứng. Ưu điểm của phương pháp là cho phép khảo sát các dung dịch loãng và có màu, xác định hằng số cân bằng của một vài phản ứng, tiến hành song song trong cùng một dung dịch. Cơ sở của phương pháp chuẩn độ điện thế là đo điện thế giữa hai điện cực (điện cực so sánh và điện cực chỉ thị). Trong đó điện cực so sánh sử dụng điện cực thủy tinh hiệu ELS -63-07, còn điện cực chỉ thị - điện cực Bạc-Bạc Clorua hiệu EVL-1M3.

Điện cực thủy tinh được hiệu chỉnh bằng các dung dịch đệm với $pH = 1,65 \div 6,68$ và dung dịch chuẩn axit Percloric $HClO_4$ ($pH = 1 \div 4$). Giá trị sức điện động (EMF) thu được của các dung dịch được xử lý bằng phương pháp bình phương nhỏ nhất. Xác định được sức điện động tiêu chuẩn của điện cực (E^0_{m}) với hệ số

góc phương trình Nerst ($tg \alpha = \frac{RT}{nF}$). Sức điện động của hệ nghiên cứu được xác định theo sơ đồ sau:

Điện cực thủy tinh || $0,1M(NaClO_4)$, H_2L , S - H_2O | $0,1M(LiCl)$ (KCl_{bh}), S - H_2O || $AgCl(r)$, Ag

Tương tự, sức điện động quá trình tạo phức giữa d-ion kim loại với axit Maleic được biểu diễn theo sơ đồ sau:

Điện cực thủy tinh || $0,1M(NaClO_4)$, ML, S - H_2O | $0,1M(LiCl)$ (KCl_{bh}), S - H_2O || $AgCl(r)$, Ag

Trong đó: S – dung môi hữu cơ, H_2L – axit Maleic, M - Cu, Ni, Co.

Dung dịch mẫu được chuẩn bị bằng cách cân các lượng chính xác axit Maleic, Niken peclorat (hoặc Coban/đồng) cho vào bình định mức 50mL, sau đó thêm vào lượng Natri peclorat ($0,1M$) và định mức bằng dung dịch H_2O - EtOH lần lượt theo các nồng độ phần mol χ_{EtOH} từ $0,1$ đến $0,7$. Muối Natri peclorat được thêm vào nhằm mục đích ổn định lực ion của dung dịch ($I=0,1$) trong suốt quá trình làm thực nghiệm.

Chuẩn độ điện thế được tiến hành với tỷ lệ $M^{2+}: H_2L = 1:1$ ($M^{2+} = Ni, Co, Cu$), nồng độ ban đầu của dung dịch là 0,01M. Dùng pipet lấy 20mL dung dịch mẫu cho vào cốc điều nhiệt thể tích 50mL và chuẩn độ bằng NaOH. Giá trị sức điện động được ghi nhận lại sau mỗi lần thêm chất chuẩn NaOH bằng Milivon kế pH-150. Nhiệt độ trong cốc được duy trì và ổn định với độ chính xác 0,1K bằng bộ điều nhiệt UT-2.

Xử lý toán học các dữ liệu thu được trong quá trình chuẩn độ điện thế bằng chương trình pHMETR. Đây là chương trình được thiết kế để tính toán (hoặc dự đoán) hằng số cân bằng của quá trình điện ly axit-bazo, quá trình tạo phức v.v. dựa trên số lượng phương trình cân bằng và giá trị hằng số của nó được đưa vào.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

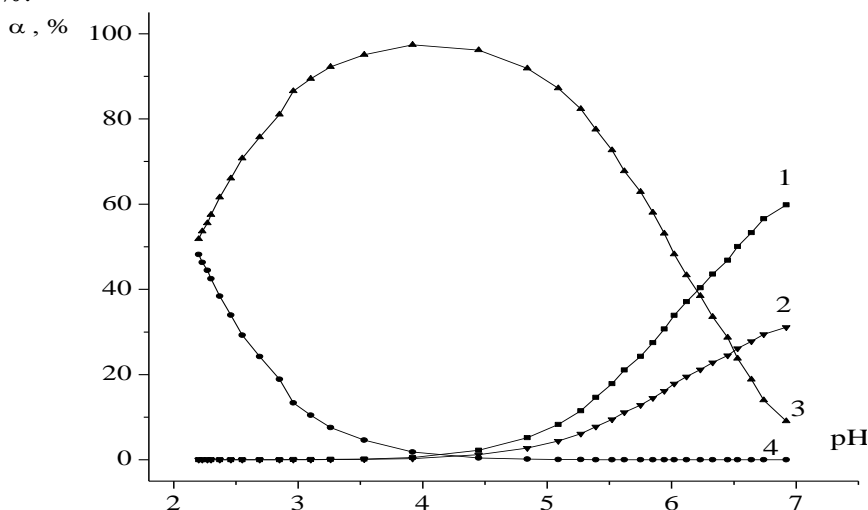
Các cân bằng có thể xảy ra trong hệ gồm axit Maleic (H_2L), Muối peclorat $M(ClO_4)_2$ của ion kim loại nhóm d ($M = Cu, Ni, Co$) Natri Perclorat ($NaClO_4$), dung môi $H_2O - EtOH$ được thể hiện như sau



Nồng độ H^+ điện ly trong dung dịch hỗn hợp nước - EtOH được xác định bằng phương pháp chuẩn độ điện tại nhiệt độ $T = 298K$, lực ion $I = 0,1M$ ($NaClO_4$). Nồng độ phần mol của rượu etylic thay đổi lần lượt là 0; 0,1; 0,3; 0,5 và 0,7. Kết quả dữ liệu suất điện động thu được từ thực nghiệm được xử lý toán học bằng chương trình pHMETR. Để tính được hằng số điện ly của axit Maleic ta giả sử trong hệ xảy ra các cân bằng (1), (2), (6) và (7). Trong cân bằng (6) khả năng tạo thành hợp chất phức giữa ion Na^+ và L^{2-} đã được tác giả [16] xác định tại điều kiện $T = 298 \pm 0,1K$ và $I = 0,25$. Giá trị hằng số bền của NaL^- được chúng tôi tính toán lại với $I = 0,1M$, $T = 298K$ theo tài liệu [17] là $\lg NaL^- = 0,73$. Cân bằng (7) về khả năng điện ly của nước trong môi trường dung môi hỗn hợp nước - EtOH cũng được tính toán về giá trị $I = 0,1M$ [18,19].

Sự tạo thành các ion (HL^- , L^{2-} , H_2L) trong cân bằng axit - bazo của quá trình điện ly axit Maleic trong dung môi hỗn hợp $H_2O - EtOH$ với $\chi_{EtOH} = 0,1$ phụ thuộc vào pH được thể hiện ở hình 1.

Từ hình 1 thấy được rằng các phân tử không điện ly (H_2L) giảm dần theo chiều tăng của giá trị pH và đạt giá trị nhỏ nhất ở tại pH = 4,3. Tại pH = 4,5 có sự xuất hiện của các ion L^{2-} và NaL^- . Cùng với sự tăng dần của pH thì % của các ion cũng tăng dần và đạt 55% đối với L^{2-} và 33% - NaL^- ở cuối phản ứng. Ion HL^- tại pH ~4,5 là 96%.



Hình 1. Biểu đồ cân bằng của axit Maleic trong môi trường $H_2O - EtOH$ với phần mol $\chi_{EtOH} = 0,1$: 1- ion L^{2-} , 2- ion NaL^- , 3- ion HL^- , 4- phân tử H_2L .

Giá trị pK_1 và pK_2 của axit Succinic trong môi trường dung môi nước-EtOH được trình bày ở bảng số liệu 1.

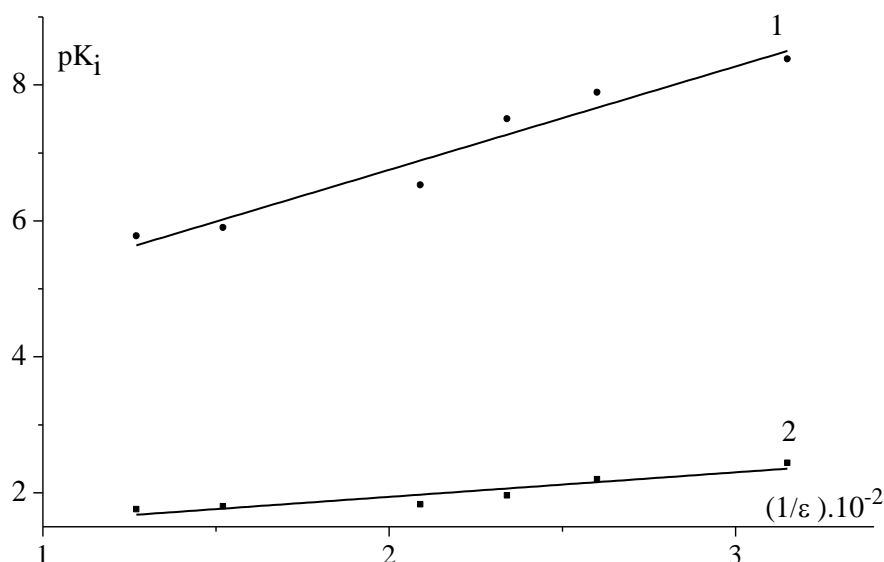
Bảng 1. Giá trị hằng số điện ly pK_1 và pK_2 của axit Maleic trong dung môi nước và dung môi hỗn hợp $H_2O - EtOH$

X_{EtOH} , Phần mol	H_2L	
	pK_1	pK_2
0	1.76 ± 0.04	5.78 ± 0.04
0.1	1.80 ± 0.04	5.90 ± 0.06
0.3	1.83 ± 0.08	6.53 ± 0.07
0.4	1.96 ± 0.04	7.50 ± 0.06
0.5	2.20 ± 0.07	7.89 ± 0.07
0.7	2.44 ± 0.08	8.38 ± 0.10

Từ bảng 1 thấy rằng, các giá trị hằng số pK_1 và pK_2 của axit Maleic tại $I = 0,1M$ ($NaClO_4$) trong môi trường nước thu được từ thực nghiệm hoàn toàn phù hợp với kết quả của các tác giả [19-22]. Sự chênh lệch giá trị pK_1 và pK_2 khoảng 4 đơn vị, điều đó cho thấy axit Maleic điện ly theo nấc thứ nhất dễ hơn so với điện ly theo nấc thứ 2. Nguyên nhân khác biệt sự điện ly của axit Maleic là do vị trí gần nhau của hai nhóm Cacboxyl ($COOH$). Axit Maleic có xu hướng tạo liên kết Hydro nội phân tử giữa hai nhóm $-COOH$. Chính điều này làm cho sự phân ly theo nấc thứ 2 giảm xuống. Từ bảng 1 cũng nhận thấy được rằng khi chuyển từ môi trường dung môi là nước sang môi trường dung môi hỗn hợp, tăng nồng độ phần mol của rượu etylic trong hỗn hợp dung môi từ 0,1 đến 0,7 nhận thấy sự tăng lên đều đặn của cả hai nấc điện ly của axit Maleic. Hay nói một cách khác, càng tăng nồng độ phần mol EtOH thì khả năng điện ly của axit giảm xuống.

Sự thay đổi tính axit-bazo của axit Maleic khi tăng nồng độ phần mol của rượu etylic trong hỗn hợp dung môi có thể được giải thích trên quan điểm của thuyết Bronsted –Lowry [20]. Theo thuyết này thì các axit trung hòa về điện tích, giá trị hằng số điện ly pK cần phải tăng dần một cách tuyến tính cùng với sự giảm xuống của hằng số điện môi (ϵ).

Hình 2. thể hiện sự phụ thuộc giá trị hằng số điện ly pK_1 và pK_2 của axit Maleic vào giá trị hằng số điện môi. Giá trị hằng số điện môi với các nồng độ phần mol khác nhau của rượu etylic được sử dụng trong nghiên cứu [21].



Hình 2. Sự phụ thuộc hằng số điện ly pK_1 , pK_2 của axit Maleic vào giá trị hằng số điện môi của dung dịch $H_2O - EtOH$: 1- pK_2 ; 2- pK_1

Từ hình 2 có thể thấy rằng, giá trị hằng số pK_1 phụ thuộc tuyến tính theo đường thẳng với nghịch đảo giá trị hằng số điện môi ($1/\epsilon$), còn pK_2 thì không. Như vậy, sự thay đổi giá trị điện môi khi tăng nồng độ phần mol rượu etylic trong hỗn hợp dung môi $H_2O - etylic$ không phải là yếu tố duy nhất ảnh hưởng đến khả

năng điện ly của axit Maleic. Nhận định này cũng hoàn toàn phù với kết quả thu được trong các nghiên cứu [22].

Để tính toán được hằng số bền của phức chất, chúng tôi sử dụng thêm các cân bằng (3), (4) và (5). Hằng số thủy phân trong dung dịch nước của ion Cu^{2+} , Ni^{2+} và Co^{2+} lần lượt là $\text{pKCuOH}^+ = 7,72$; $\text{pKNiOH}^+ = 8,94$; $\text{pKCoOH}^+ = 9,83$ [23]. Đối với môi trường dung môi hỗn hợp $\text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$ không tìm thấy nghiên cứu nào. Phân tích dữ liệu tính toán cho thấy rằng, trong hệ được nghiên cứu d- ion kim loại và axit Maleic, kết quả cho tốt nhất khi giả sử rằng chỉ tạo thành duy nhất sản phẩm phức có thành phần ML đối với tất cả các nồng độ của rượu etylic từ 0,1 đến 0,7 trong hỗn hợp dung môi.

Sự tạo thành hợp chất phức có công thức ML tăng lên theo chiều tăng của pH và đạt được giá trị tối đa 50% ở cuối thực nghiệm. Trong cả 3 trường hợp tạo phức giữa ion Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} với axit Maleic thì mật độ các phân tử MHL^+ đạt được tối đa 5% và quá nhỏ để xác định được hằng số bền của chúng.

Kết quả tính toán hằng số bền của phức Maleat Cu^{2+} , Ni^{2+} và Co^{2+} được thể hiện ở bảng 2.

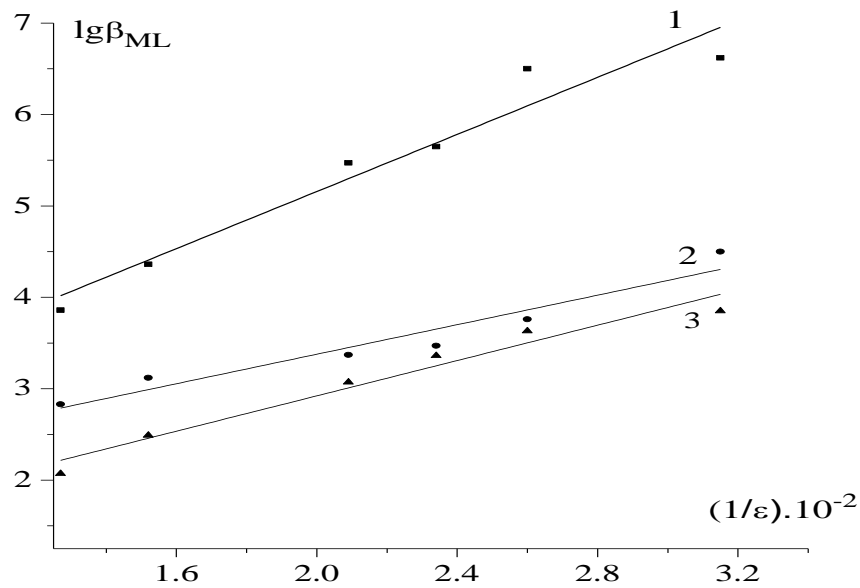
Bảng 2. Giá trị hằng số $\lg\beta$ của các phức chất CuL , NiL và CoL trong môi trường dung môi nước và dung môi hỗn hợp $\text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$

X_{EtOH} , MOL.Đ.	$\lg\beta$		
	CuL	NiL	CoL
0	3.86 ± 0.06	2.83 ± 0.06	2.07 ± 0.04
	3.80 ± 0.09 [20]	2.76 ± 0.07 [20]	2.11 ± 0.11 [20]
0.1	4.36 ± 0.04	3.12 ± 0.05	2.49 ± 0.04
0.3	5.47 ± 0.06	3.37 ± 0.05	3.07 ± 0.06
0.4	5.65 ± 0.06	3.47 ± 0.04	3.36 ± 0.04
0.5	6.50 ± 0.04	3.76 ± 0.05	3.63 ± 0.08
0.7	6.62 ± 0.04	4.50 ± 0.08	3.85 ± 0.05

Kết quả được tính toán trên phần mềm “PHMETR” và có sự giả định cân bằng (6) xảy ra trong hệ được nghiên cứu. Từ bảng 2 thấy rằng, trong môi trường H_2O ($\chi_{\text{EtOH}} = 0$) giá trị hằng số bền $\lg\beta_{\text{CuL}}$, $\lg\beta_{\text{NiL}}$, $\lg\beta_{\text{CoL}}$ của phức giữa ion Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} với axit Maleic thu được từ thực nghiệm phù hợp với kết quả trong các nghiên cứu [24]. Điều này làm tăng độ tin cậy cho các kết quả thu được khi chuyển từ môi trường nước sang môi trường hỗn hợp $\text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$. Sự giảm hằng số điện môi của dung môi tương ứng với sự tăng của hằng số bền của hợp chất phức. Cho nên hằng số bền của phức sẽ giảm theo chiều dung môi EtOH ($\epsilon = 24.30$) > H_2O ($\epsilon = 81.0$). Thật vậy, trong môi trường nước, ion Cu^{2+} tạo được phức bền với axit Maleic hơn các ion Ni^{2+} và Co^{2+} ($\text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$), kết quả này hoàn toàn phù hợp với dãy sắp xếp Irving-Williams [25]. Khi tăng nồng độ phần mol EtOH từ 0,1 đến 0,7 trong hỗn hợp dung môi $\text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$ các giá trị $\lg\beta_{\text{ML}}$ cao hơn giá trị $\lg\beta_{\text{ML}}$ trong môi trường nước và vẫn đúng theo sắp xếp của dãy Irving-Williams. Tác giả của các nghiên cứu [26-29] cũng thu được quy luật tương tự khi tiến hành nghiên cứu sự tạo phức của ion Cu(II) , Ni(II) với axit axetic, axit aminoaxetic trong môi trường $\text{H}_2\text{O} -$ dung môi hữu cơ. Sự phụ thuộc hằng số bền của phức maleat Cu(II) , Ni(II) và Co(II) vào hằng số điện môi dung dịch $\text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$ được thể hiện trong hình 3.

Từ hình 3 cho thấy sự phụ thuộc tuyến tính không hoàn toàn của $\lg\beta_{\text{ML}}$ vào $(1/\epsilon)$ khi tăng nồng độ phần mol rượu etylic trong hỗn hợp dung môi $\text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$. Xuất hiện các điểm uốn tại các nồng độ phần mol của rượu etylic từ $\chi_{\text{EtOH}} = 0.4$ đến $\chi_{\text{EtOH}} = 0.5$. Như vậy, giá trị hằng số điện môi của dung môi không phải là yếu tố duy nhất quyết định tính axit bazo của Maleic cũng như độ bền của phức của d-ion kim loại với axit Maleic. Điều đó cho phép giả thiết rằng, sự tăng thêm nồng độ của dung môi hữu cơ trong dung dịch làm thay đổi trạng thái của các phân tử tham gia trong quá trình điện ly của axit Maleic cũng như quá trình tạo hợp chất phức.

Một giải thích khác cho ảnh hưởng của dung môi lên sự thay đổi tính bền của hợp chất phức giữa axit Maleic và d-ion kim loại (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) trong dung dịch hỗn hợp nước - EtOH là xem xét ảnh hưởng của sự solvat lên các thông số nhiệt động.



Hình 3. Sự phụ thuộc hằng số lg hợp chất phức Maleat của các ion Cu^{2+} , Ni^{2+} vào hằng số điện môi của dung dịch H_2O - EtOH: 1- CuL, 2- NiL, 3- CoL.

Không có nghiên cứu nào về xác định giá trị biến thiên năng lượng Gibbs của anion L^{2-} khi chuyển từ môi trường nước sang môi trường dung môi hỗn hợp H_2O - EtOH. Mặt khác việc xác định các giá trị $\Delta_{tr}G^0(\text{L}^{2-})$ bằng phương pháp hòa tan không thể thực hiện được do khả năng tan tốt của axit Maleic trong nước và các dung môi hữu cơ. Chính vì vậy để đánh giá ảnh hưởng của các phần tử tham gia quá trình tạo phức khi bị solvat khi chuyển từ môi trường nước sang môi trường nước – EtOH theo phương trình sau:

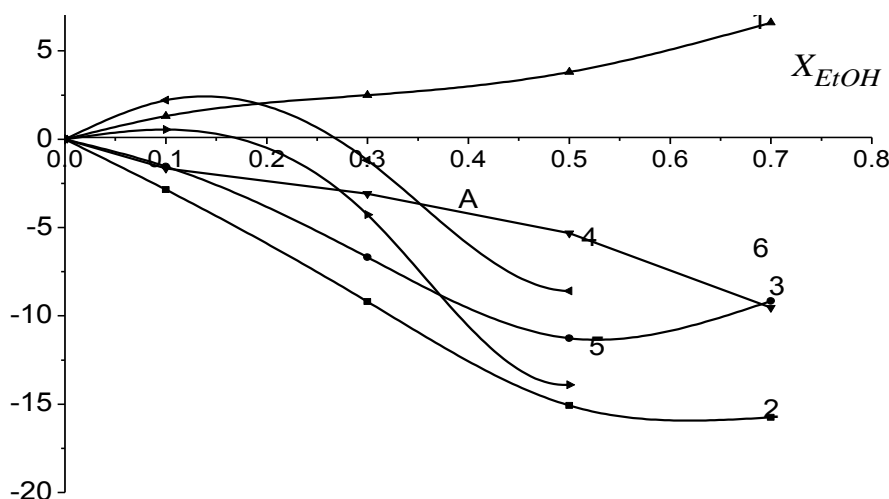
$$\Delta_{tr}G^0 = [\Delta_{tr}G^0(\text{ML}) - \Delta_{tr}G^0(\text{L}^{2-})] - \Delta_{tr}G^0(\text{M}^{2+})$$

Đối với hệ Cobalt – axit Maleic việc đánh giá không thể thực hiện được do thiếu các dữ liệu về giá trị biến thiên năng lượng Gibbs của ion kim loại Co^{2+} khi chuyển từ môi trường nước sang môi trường nước – EtOH.

Giá trị biến thiên năng lượng Gibbs của của quá trình tạo phức giữa ion Cu^{2+} , Ni^{2+} với axit Maleic và solvat của các phần tử tham gia khi chuyển từ môi trường nước sang môi trường dung môi hỗn hợp được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3. Biến thiên năng lượng Gibbs của các phần tử tham gia tạo phức trong môi trường H_2O - EtOH

X_{EtOH} , phần mol	0.1	0.3	0.4	0.5	0.7
$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} \leftrightarrow \text{CuL}$					
$\Delta_{tr}G_r^0$	-2.85	-9.19	-10.21	-15.07	-15.75
$\Delta_{tr}G^0(\text{Cu}^{2+})$ [30]	1.3	2.5	2.9	3.8	6.6
$\Delta_{tr}G^0[(\text{CuL})-\Delta_{tr}G^0(\text{L}^{2-})]$	-1.55	-6.69	-7.31	-11.27	-9.15
$\text{Ni}^{2+} + \text{L}^{2-} \leftrightarrow \text{NiL}$					
$\Delta_{tr}G_r^0$	-1.65	-3.08	-3.65	-5.31	-9.53
$\Delta_{tr}G^0(\text{Ni}^{2+})$ [31]	2.2	-1.2	-6	-8.6	-
$\Delta_{tr}G^0[(\text{NiL})-\Delta_{tr}G^0(\text{L}^{2-})]$	0.54	-4.28	-9.65	-13.90	-



Hình 4. Đặc trưng nhiệt động của phản ứng tạo phức của ion Cu^{2+} , Ni^{2+} với maleat anion (L^{2-}) khi chuyển từ môi trường H_2O sang môi trường dung môi hỗn hợp $\text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$: 1- $\Delta_r G^\circ(\text{Cu}^{2+})$; 2- $\Delta_r G_r^\circ$ phản ứng tạo phức CuL ; 3- $\Delta_r G^\circ[(\text{CuL}) - \Delta_r G^\circ(\text{L}^{2-})]$; 4- $\Delta_r G^\circ(\text{Ni}^{2+})$; 5- $\Delta_r G^\circ[(\text{NiL}) - \Delta_r G^\circ(\text{L}^{2-})]$; 6- $\Delta_r G_r^\circ$ phản ứng tạo phức NiL .

Từ hình 4 thấy rằng khi tăng nồng độ phần mol rượu etylic trong hỗn hợp dung môi thì giá trị biến thiên năng lượng Gibbs ($\Delta_r G^\circ$) của phản ứng tạo phức giữa ion Cu^{2+} và axit Maleic càng âm (đường số 2). Tức là hợp chất phức có thành phần CuL tạo ra càng nhiều và càng bền hơn khi tăng nồng độ phần mol EtOH . Giá trị biến thiên năng lượng Gibbs của ion Cu^{2+} mang giá trị dương và càng tăng khi chuyển từ nồng độ phần mol rượu etylic từ 0,1 đến 0,7 trong hỗn hợp dung môi (đường số 1), điều đó cho thấy sự giảm solvat của ion Cu^{2+} trong hỗn hợp dung môi khi tăng nồng độ phần mol của rượu etylic.

Ở nghiên cứu trước, khi phân tích các dữ liệu nhiệt động quá trình solvat của các phần tử tham gia tạo hợp chất phức giữa ion Cu^{2+} và succinat anion, chúng tôi đã kết luận rằng giá trị biến thiên năng lượng Gibbs của phức CuY (Y^{2-} succinat anion) triệt tiêu gần như hoàn toàn với các giá trị $\Delta_r G^\circ(\text{Cu}^{2+})$ của ion trung tâm. Vậy nên, trong hệ d- ion Cu^{2+} - axit maleic có thể đưa ra kết luận tương tự rằng giá trị biến thiên năng lượng Gibbs của phức $\Delta_r G^\circ(\text{CuL})$ và ion trung tâm $\Delta_r G^\circ(\text{Cu}^{2+})$ trong dung môi $\text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$ triệt tiêu cho nhau, còn giá trị $\Delta_r G_r^\circ$ của phản ứng tạo thành phức giữa ion Cu^{2+} và axit Maleic xấp xỉ với hiệu số ($\Delta_r G^\circ[(\text{CuL}) - \Delta_r G^\circ(\text{L}^{2-})]$) (đường số 3) khi ở trạng thái solvat.

Khi tăng nồng độ phần mol của EtOH từ 0.1 đến 0.7 trong hỗn hợp dung môi vẫn thu được kết quả tương tự (hình 4).

Như vậy có thể thấy rằng, sự tăng giá trị âm của biến thiên năng lượng Gibbs của phản ứng tạo phức giữa ion kim loại Cu^{2+} và axit Maleic với sự tăng nồng độ phần mol của EtOH trong hỗn hợp dung môi $\text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$ xảy ra dựa trên sự giảm Solvat của phối tử (ion L^{2-}).

Đối với hệ tạo hợp chất phức giữa ion Ni^{2+} và axit maleic (đường số 4,5,6). Nhận thấy rằng, khi nồng độ phần mol EtOH $\chi_{\text{EtOH}} = 0.1$, xuất hiện điểm cực đại của giá trị biến thiên năng lượng Gibbs của ion Ni^{2+} ($\Delta_r G^\circ(\text{Ni}^{2+})$). Khác với ion Cu^{2+} , khi tăng nồng độ phần mol EtOH từ 0.3 đến 0.5 giá trị $\Delta_r G^\circ(\text{Ni}^{2+})$ càng âm (đường số 4). Có nghĩa là sự solvat diễn ra càng mạnh. Điều này có thể giải thích là do sự khác nhau cấu trúc của ion Cu^{2+} và ion Ni^{2+} khi bị solvat. Trong dung dịch nước - EtOH , sự tương tác mạnh giữa các phối tử, dung môi với ion Cu^{2+} làm giảm tính đối xứng của cấu trúc bát diện hơn so với trường hợp của ion Ni^{2+} [32]. Tương tự như hệ Cu^{2+} - axit maleic, nhận thấy rằng, giá trị biến thiên năng lượng Gibbs của phản ứng tạo hợp chất phức NiL cũng mang giá trị âm và càng tăng lên (theo giá trị tuyệt đối) khi tăng nồng độ phần mol EtOH từ 0.1 đến 0.7 trong dung dịch.

Qua sự phân tích hai hệ thực nghiệm Cu^{2+} , Ni^{2+} - maleat anion có thể thấy rằng trong tất cả các nồng độ phần mol EtOH từ 0.1 đến 0.7 luôn thu được hệ thức:

$$|\Delta_r G^\circ(\text{L}^{2-})| > |\Delta_r G^\circ(\text{ML}) - \Delta_r G^\circ(\text{M}^{2+})| \text{ và } |\Delta_r G^\circ(\text{L}^{2-})| > |\Delta_r G_r^\circ|$$

Điều này có nghĩa là khi tăng nồng độ phần mol EtOH trong dung dịch $\text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$ thì sự tạo phức giữa d-ion kim loại với maleat anion có thành phần ML ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$) càng bền hơn là do sự giảm solvat của maleat anion (L^{2-}).

4. KẾT LUẬN

Khi tăng nồng độ phần mol EtOH trong dung dịch từ 0.1 đến 0.7 thì khả năng điện ly của axit Maleic càng giảm (tăng giá trị pK_i) và giá trị $\lg\beta$ các hợp chất phức tăng lên theo dãy $\lg\beta_{CuL} > \lg\beta_{NiL} > \lg\beta_{CoL}$. Chứng minh được rằng, hằng số điện môi không phải là yếu tố chính ảnh hưởng đến sự tăng độ bền của phức chất. Cũng như kết quả phân tích các đặc trưng nhiệt động, cho phép kết luận rằng, sự tạo hợp chất phức có thành phần ML giữa ion Cu^{2+} , Ni^{2+} và Co^{2+} với maleat anion ít phụ thuộc vào bản chất của ion tạo phức, mà phụ thuộc vào đặc trưng nhiệt động của phối tử khi chuyển từ môi trường H_2O sang môi trường dung môi khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] G. L. Eichhorn, *Inorganic Biochemistry*, Elsevier, New York, 1973, Vols. 1 and 2.
- [2] H. Sigel, *Metal Ions in Biological Systems*, Dekker, New York, 1973, 1982, Vols. 1-14.
- [3] J. M. Wood, Biological cycles for elements in the environment, *Journal of Naturwissenschaften*, vol.62, pp. 357-364,1975.
- [4] E.J. Underhood, *Trace elements in human and animal nutrition*, Academic Press, New York, 1956.
- [5]. I. Popescu, Pharmaceutical Applications of Maleic Anhydride/Acid Copolymers, *Handbook of Polymers for Pharmaceutical Technologies*, pp. 281-309, 2015.
- [6] T.Tomita, E.Kyuno, and R. Tsuchiya, Formation constants of maleatochromium (III) complexes and some properties thereof on the solid state, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol 41, no.5, pp. 1130 – 1132, 1968.
- [7] R. Roulet, R. Feuz, anh T.Vu Duc, Stabilité des carboxylates de terres, III. Maléates, méthylsuccinates et malates. *Journal of Helvetica Chimica Acta*, vol. 53, no.7, pp.1876 – 1879, 1970.
- [8] I. Dellien, and L. Malmsten, Thermodynamic Properties of Rare Earth Complexes XIX. Free energy, enthalpy, and entropy changes for the formation of some Lanthanoid maleate complexes, *Journal of Acta Chemica Scandinavica*, vol. 27, no. 3, pp. 2877 – 2886, 1973.
- [9] H. Bilinski, S. Sjöberg, S. Kežić, anh N. Brničević, Precipitation and hydrolysis of Thorium in aqueous solution.VI.Determination of formation constants for mixed Thorium-maleate-hydroxo complexes and characterization of Solids, *Journal of Acta Chemica Scandinavica A*, vol. 39, no. 5, pp. 317 – 325, 1985.
- [10] Å. Olin, Pär Svanström, The complex formation between Pb^{2+} and the maleate and hydrogen maleate ions, *Journal of Acta Chemica Scandinavica A*, vol 29A, no.9, pp. 849 – 854, 1975.
- [11] G. Venkatnarayana, S. J. Swamy, and P. Lingaiah, Stability constants of ternary complexes of copper (II) with phthalic acid and O^- , O^- , O^- , N and N, N donor ligands, *India Journal of Chemistry*, vol.23A, no. 6, pp. 501 – 503, 1984.
- [12] T.R. Usacheva, L. Pham Thi, K. I. Kuzmina, V.A. Sharnin, Thermodynamics of complex formation between Cu(II) and glycyglycylglycine in water ethanol and water dimethylsulfoxide solvents, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol.130, no. 1, pp. 471- 478, 2019.
- [13] G.A. Gamov, A.Yu. Khokhlova, A.S. Gushchina, K.V. Grazhdan, V.A. Sharnin, Protolytic and Tautomeric Equilibria of Pyridoxine in Aqueous Ethanol, *Journal Chemical Thermodynamics*, vol.97, pp. 322-330, 2016.
- [14] V.A. Sharnin, S.V. Dushina, K.V. Grazhdan, G.A. Gamov, Thermodynamics of nickel(II) and iron(III) complexation with nicotinamide in aqueous ethanol and aqueous dimethyl sulfoxide, *Journal Chemical Thermodynamics*, vol.82, pp. 116–124, 2015
- [15] J.F. Coetzee, G.P. Cunningham, D.K. McGuire, and G.R. Padmanabhan, Purification of Acetonitrile as a Solvent for Exact measurements, *Journal Analytical Chemistry*, vol. 34, no. 9, pp. 1139-1134, 1962.
- [16] P.G. Daniele, A. De Robertis, C. De Stefano, S. Sammartano, and C. Rigano, On the possibility of determining the thermodynamic parameters for the formation of weak complexes using a simple model for the dependence on ionic strength of activity coefficients: Na^+ , K^+ and Ca^{2+} . Complexes of low molecular weight ligands in aqueous solution, *Journal of the Chemical Society, Dalton Trans*, vol.11, no.9, pp. 2353 – 2361,1985.
- [17] B.П. Васильев, Термодинамические свойства растворов электролитов, М. Высшая Школа, 1982.

- [18] E.M.Wooley, D.G. Hurkot, and L.G. Hepler, Ionization constants for water in aqueous organic mixtures, *Journal Physical Chemistry*, vol. 74, no. 22, pp. 3908 -3913,1970.
- [19] G. Ferroni, J. Galea, Determination, a 25°C, du produit ionique des solvants mixtes dimethylsulfoxide-eau-perchlorate de sodium, *Journal of Analytical Chimica Acta*, vol. 10, no.1, pp. 41-44, 1975.
- [20] Н.А. Измаилов, *Electrochemistry of solutions*, Moscow, Chemistry, 1966.
- [21] В.И. Афанасьев, Л.С. Ефрелива, и Т.В. Волкова, *Физико - химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы*, Иваново, ИХНП АН СССР,1985.
- [22] Saeeduddin, A.W.K. Khanzada, Acid- base equilibria of succinic and tartaric acid in binary organic – water solvent systems, *Journal of Chemistry Society Pakistan*, vol.26, no. 1, pp. 35-38, 2004.
- [23] В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская, *Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах*, Москва, Автомиздат, 1979.
- [24] С.А. Бычкова, А.В Катровцева, Е.В. Козловский, Комплексообразование малеиновой кислоты с ионами Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} в водном растворе, *Журнал- Координационная химия*, vol. 34, no. 2, pp. 97-100,2008.
- [25] Irving H., R.J.P. Williams, Order of Stability of Metal Compounds, *Journal of Nature*, vol. 162, no. 6, pp. 746-747,1948.
- [26] В.А. Исаева, В.А. Шарнин, В.А. Шорманов, и И.В. Щербина, Устойчивость ацетатных комплексов меди (II) в водно-органических растворителях, *Журнал- Координационная химия*, vol.24. no. 2, pp. 149 -151,1998.
- [27] Ю.Ю. Фадеев, В.А. Шарнин, и В.А. Шорманов, Устойчивость комплексов меди (II) с глицинат – ионом в водных растворах ацетона, этанола и диметилсульфоксида, *Журнал- неорганическая химия*, vol. 42, no.7, pp. 1220-1223, 1997.
- [28] В.А. Исаева, В.А. Шарнин, и В.А. Шорманов, Термодинамика реакций образования ацетатных комплексов никеля(II) в некоторых водно - органических растворителях, *Журнал. физическая химия* , vol. 72, no. 12, pp. 2182 -2184,1998.
- [29] В.А. Исаева, В.А. Шарнин, и В.А. Шорманов, Влияние водно - этанольного и водно – ацетонового растворителей на устойчивость глицинатных комплексов никеля (II), *Журнал - Координационная химия*, vol. 25, no.12, pp. 912 -914, 1999.
- [30] C. Kalidas, G. Hefter, Y. Marcus, Gibbs energies of transfer of cations from water to mixed aqueous organic solvents, *Chemical reviews*, vol. 100, no. 3, pp. 820 – 839, 2000.
- [31] А.В. Невский, В.А. Шорманов, и Г.А. Крестов, Изменение свободной энергии реакций комплексообразования никеля (II) с аммиаком и ее участников в системе вода – этанол, *Журнал – Координационная химия*, vol. 9, no. 3, pp. 391-395,1983.
- [32] А.Ф.Борина, Влияние природы центрального иона на комплексообразование в водно – органических растворителях. Проявление эффекта Яна – Теллера в растворах Cu^{2+} , *Журнал –Координационная химия*, vol. 13, pp. 845-851, 2007.

Ngày nhận bài: 04/09/2020

Ngày chấp nhận đăng: 22/01/2021