

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

VŨ THỊ THỦY

TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT
CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM NẶNG VỚI *DL*-ALANIN
VÀ BƯỚC ĐẦU THĂM DÒ HOẠT TÍNH SINH HỌC CỦA CHÚNG

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC HÓA HỌC

Thái Nguyên, năm 2013

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

VŨ THỊ THỦY

TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT
CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM NẶNG VỚI *DL*-ALANIN
VÀ BƯỚC ĐẦU THĂM DÒ HOẠT TÍNH SINH HỌC CỦA CHÚNG

Chuyên ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 60. 44. 0113

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC HÓA HỌC

Người hướng dẫn khoa học: TS. Đặng Thị Thanh Lê

Thái Nguyên, năm 2013

LỜI CẢM ƠN

Luận văn được hoàn thành tại Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên.

Em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới TS. Đặng Thị Thanh Lê đã hướng dẫn tận tình, chu đáo và giúp đỡ em trong suốt quá trình thực hiện đề tài.

Em xin chân thành cảm ơn Ban Giám hiệu, Ban Quản lý & Đào tạo Sau đại học, Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm, Viện Khoa học Sư sống - Đại học Thái Nguyên, Viện Hóa học - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Phòng Thí nghiệm Hóa lý - Trường Đại Học Sư phạm I Hà Nội đã tạo mọi điều kiện thuận lợi cho em trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu thực hiện đề tài.

Em xin chân thành cảm ơn các thầy, cô giáo Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên và các bạn bè đồng nghiệp đã giúp đỡ, động viên và tạo điều kiện thuận lợi cho em trong suốt quá trình thực nghiệm và hoàn thành luận văn.

Cùng với sự biết ơn sâu sắc tôi xin chân thành cảm ơn Ban Giám hiệu, tổ Hóa sinh, Trường THPT Phú Lương - Thái Nguyên đã giúp đỡ và động viên tôi trong quá trình học tập và nghiên cứu của mình.

Thái Nguyên, tháng 03 năm 2013

Tác giả

Vũ Thị Thủy

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi, các số liệu và kết quả nghiên cứu nêu trong luận văn là trung thực, được các đồng tác giả cho phép sử dụng và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác.

Tác giả

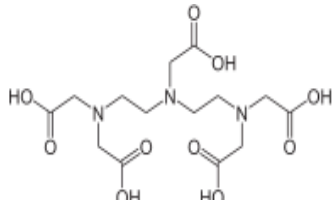
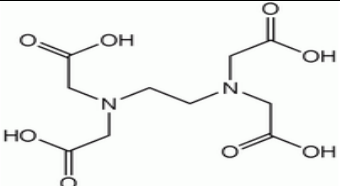
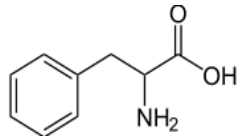
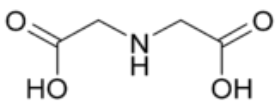
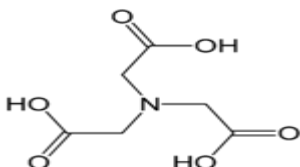
Vũ Thị Thủy

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN	i
LỜI CAM ĐOAN	ii
MỤC LỤC	iii
CÁC KÝ HIỆU, CÔNG THỨC VÀ CÁC CHỮ VIẾT TẮT DÙNG TRONG LUẬN VĂN	iv
DANH MỤC CÁC BẢNG	v
DANH MỤC CÁC HÌNH	vi
MỞ ĐẦU	1
Chương 1: TỔNG QUAN TÀI LIỆU.....	2
1.1. Sơ lược về các nguyên tố đất hiếm (NTĐH)	2
1.1.1. Đặc điểm cấu tạo và tính chất chung của các NTĐH.....	2
1.1.2. Giới thiệu về các nguyên tố Tb, Dy, Ho, Er, Tm [17].....	4
1.1.3. Khả năng tạo phức của các nguyên tố đất hiếm	6
1.1.4. Tình hình phân bố NTĐH trên thế giới và ở Việt Nam	8
1.2. Các aminoaxit và khả năng tạo phức của chúng.....	9
1.2.1. Giới thiệu về aminoaxit	9
1.2.2. DL-alanin và khả năng tạo phức của nó.....	11
1.3. Khả năng tạo phức của NTĐH với các aminoaxit.....	12
1.4. Hoạt tính sinh học của phức chất NTĐH với các aminoaxit.....	13
1.5. Một số phương pháp nghiên cứu phức chất rắn	16
1.5.1. Phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại [2]	16
1.5.2. Phương pháp phân tích nhiệt [5]	18
1.5.3. Phương pháp đo độ dẫn điện [5]	19
1.6. Giới thiệu về cây đậu đen, protein, proteaza và α -amilaza	21
1.6.1. Giới thiệu về cây đậu đen	21
1.6.2. Giới thiệu về protein, proteaza và α -amilaza	22
Chương 2: THỰC NGHIỆM	24
2.1. Hóa chất và thiết bị	24
2.1.1. Hóa chất	24
2.1.2. Thiết bị.....	25

2.2. Tổng hợp các phức chất rắn.....	26
2.3. Xác định thành phần, cấu tạo các phức chất rắn thu được	26
2.3.1. <i>Xác định thành phần của các phức chất</i>	26
2.3.2. <i>Độ dẫn điện của các phức chất</i>	28
2.4. Thăm dò ảnh hưởng của một số phức chất rắn tổng hợp được đến sự nảy mầm, phát triển mầm và một số chỉ tiêu sinh hóa của mầm hạt đậu đen	29
2.4.1. <i>Xây dựng đường chuẩn xác định một số chỉ tiêu sinh hóa</i>	29
2.4.2. <i>Ảnh hưởng của hàm lượng các phức chất $[Tb(Ala)_3]Cl_3.3H_2O$ và $[Er(Ala)_3]Cl_3.3H_2O$ đến sự nảy mầm và phát triển mầm của hạt đậu đen ..</i>	32
2.4.3. <i>Thăm dò ảnh hưởng của hàm lượng phức chất đến một số chỉ tiêu sinh hóa của mầm hạt đậu đen</i>	33
Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	36
3.1. Kết quả tổng hợp các phức chất rắn.....	36
3.2. Xác định thành phần, cấu tạo các phức chất rắn thu được	36
3.2.1. <i>Hàm lượng các nguyên tố (Ln, C, N, Cl) trong các phức chất</i>	36
3.2.2. <i>Nghiên cứu phổ IR của các phức chất</i>	37
3.2.3. <i>Nghiên cứu giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất</i>	41
3.2.4. <i>Nghiên cứu độ dẫn điện của các phức chất</i>	45
3.3. Ảnh hưởng của một số phức chất rắn tổng hợp được đến mầm của hạt đậu đen và một số chỉ tiêu sinh hóa của mầm hạt đậu đen.....	46
3.3.1. <i>Ảnh hưởng của hàm lượng các phức chất $[Tb(Ala)_3]Cl_3.3H_2O$ và $[Er(Ala)_3]Cl_3.3H_2O$ đến sự nảy mầm và phát triển mầm của hạt đậu đen ...</i>	46
3.3.2. <i>Ảnh hưởng của các phức chất đến một số chỉ tiêu sinh hóa của mầm hạt đậu đen</i>	50
3.3.3. <i>Ảnh hưởng của các phức chất, muối và phối tử đến một số chỉ tiêu sinh hóa của mầm hạt đậu đen</i>	51
KẾT LUẬN	53
CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ CÓ LIÊN QUAN TỚI LUẬN VĂN	54
TÀI LIỆU THAM KHẢO	55
PHỤ LỤC	59

**CÁC KÝ HIỆU, CÔNG THỨC VÀ CÁC CHỮ VIẾT TẮT
DÙNG TRONG LUẬN VĂN**

Ala	Alanin (alanine)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
DTPA	Axit đietyltri aminpentaaxetic (diethylenetri aminpentaacetic acid)	
EDTA	Axit đietyldi amin tetraaxetic (ethylenedi amin tetraacetic acid)	
HPhe	Phenylalanin (phenylalanine)	
IMDA	Axit iminodi axetic (iminodi axetic acid)	
Leu	Leuxin (leucine)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$
NTA	axit nitrilotriaxetic (nitrilotriaxetic acid)	

IR: hồng ngoại

Ln: lantanit; Ln^{3+} : cation lantanit

NTĐH: nguyên tố đất hiếm

Ce: xeri; Pr: praseođim; Nd: neođim; Pm: prometi; Sm: samari; Eu: europi;

Gd: gadolini; Tb: tecbi; Dy: dysprosi; Ho: honmi; Er: ecbi; Tm: tuli; Yb: ytecbi;

Lu: lutexi, Y: ytri.

SPT: Số phối trí

TGA: phân tích trọng lượng nhiệt

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Một số thông số cơ bản của các nguyên tố Tb, Dy, Ho, Er và Tm.....	5
Bảng 2.1. Kết quả xác định hàm lượng (%) Ln trong các phức chất	27
Bảng 2.2. Kết quả xác định hàm lượng %Cl trong các phức chất.....	28
Bảng 2.3. Độ dẫn điện riêng (χ , $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 10^{-6}$) của các dung dịch ở 25 ⁰ C	29
Bảng 2.4. Sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang vào khối lượng protein.....	30
Bảng 2.5. Sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang vào nồng độ tyrosin	31
Bảng 2.6. Sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang vào khối lượng tinh bột.....	31
Bảng 3.1. Kết quả tổng hợp các phức chất rắn	36
Bảng 3.2. Kết quả phân tích thành phần (%) các nguyên tố (Ln, C, N, Cl) trong các phức chất.....	37
Bảng 3.3. Số sóng (cm^{-1}) của các dải hấp thụ chính trong phổ IR của <i>DL</i> -alanin và các phức chất	41
Bảng 3.4. Kết quả phân tích nhiệt của <i>DL</i> -alanin và các phức chất.....	44
Bảng 3.5. Độ dẫn điện mol (μ , $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) của các dung dịch ở 25 ⁰ C	45
Bảng 3.6. Ảnh hưởng của hàm lượng các phức chất $[\text{Tb}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và $[\text{Er}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ đến sự nảy mầm của hạt đậu đen	46
Bảng 3.7. Ảnh hưởng của phức chất $[\text{Tb}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ đến sự phát triển mầm của hạt đậu đen	47
Bảng 3.8. Ảnh hưởng của phức chất $[\text{Er}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ đến sự phát triển mầm của hạt đậu đen	48
Bảng 3.9. Ảnh hưởng của hàm lượng các phức chất, các muối và <i>DL</i> -alanin đến sự nảy mầm của hạt đậu đen.....	49
Bảng 3.10. Ảnh hưởng của các phức chất, các muối và <i>DL</i> -alanin đến sự phát triển mầm của hạt đậu đen.....	50
Bảng 3.11. Ảnh hưởng của phức chất $[\text{Tb}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ đến một số chỉ tiêu sinh hóa của mầm hạt đậu đen	50
Bảng 3.12. Ảnh hưởng của phức chất $[\text{Er}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ đến một số chỉ tiêu sinh hóa của mầm hạt đậu đen	51
Bảng 3.13. Ảnh hưởng của các phức chất, các muối và <i>DL</i> -alanin đến một số chỉ tiêu sinh hóa của mầm hạt đậu đen.....	51

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Ảnh tinh thể các nguyên tố Tb, Dy, Ho, Er và Tm.....	6
Hình 2.1. Đường chuẩn xác định protein.....	30
Hình 2.2. Đường chuẩn xác định proteaza	31
Hình 2.3. Đường chuẩn xác định α -amilaza	32
Hình 3.1. Phổ IR của <i>DL</i> -alanin	38
Hình 3.2. Phổ IR của phức chất $[\text{Tb}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	38
Hình 3.3. Phổ IR của phức chất $[\text{Tm}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	39
Hình 3.4. Giảm đồ nhiệt của <i>DL</i> -alanin.....	42
Hình 3.5. Giảm đồ nhiệt của phức chất $[\text{Tb}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	42
Hình 3.6. Giảm đồ nhiệt của phức chất $[\text{Tm}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	43
Hình 3.7. Ảnh hưởng của nồng độ các phức chất đến sự phát triển mầm hạt đậu đen: (a) $[\text{Tb}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; (b) $[\text{Er}(\text{Ala})_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	47
Hình 3.8. Ảnh hưởng của các phức chất, các muối và <i>DL</i> -alanin đến sự phát triển mầm hạt đậu đen.....	49

MỞ ĐẦU

Hóa học về các phức chất là một lĩnh vực quan trọng của hóa học hiện đại. Việc nghiên cứu các phức chất đã được nhiều nhà khoa học trên thế giới quan tâm, vì chúng được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khoa học kỹ thuật và đời sống.

Các phức chất của nguyên tố đất hiếm (NTĐH) với amino axit đã được nghiên cứu từ lâu nhưng hiện nay chúng vẫn đang được sự quan tâm chú ý của nhiều nhà hóa học trong và ngoài nước. Hàng ngày người ta càng tìm thấy thêm những ứng dụng mới của các phức chất của NTĐH với amino axit trong các lĩnh vực khác nhau như: nông nghiệp, sinh học, y dược.... Ở Việt Nam, đất hiếm đã được ứng dụng hiệu quả vào các lĩnh vực như sản xuất phân bón vi lượng dùng cho chè, vừng, chế tạo nam châm vĩnh cửu cho máy phát điện mini, tuyển quặng, chế tạo thủy tinh, bột mài, chất xúc tác để xử lý khí thải.... Đã có nhiều công trình nghiên cứu về phức chất của NTĐH với các amino axit, nhưng hoạt tính sinh học của chúng còn ít được nghiên cứu. Việt Nam có nguồn tài nguyên đất hiếm tương đối dồi dào, tổng trữ lượng đứng thứ 9 trên thế giới. Hiện nay, việc nghiên cứu khai thác, sử dụng chúng đang được nhà nước quan tâm đặc biệt. Trên cơ sở đó chúng tôi thực hiện đề tài: **“Tổng hợp, nghiên cứu phức chất của một số nguyên tố đất hiếm nặng với *DL*-alanin và bước đầu thăm dò hoạt tính sinh học của chúng”**. Nội dung của luận văn gồm những phần chính sau:

1. Tổng hợp các phức chất rắn của Tb, Dy, Ho, Er và Tm với *DL*-alanin.
2. Xác định thành phần, cấu tạo các phức chất rắn tổng hợp được bằng một số phương pháp hóa học và vật lý khác nhau.
3. Thăm dò ảnh hưởng của một số phức chất rắn tổng hợp được đến sự nảy mầm, phát triển mầm và một số chỉ tiêu sinh hóa (protein, proteaza và α -amilaza) của mầm hạt đậu đen.

Chúng tôi hy vọng rằng những nghiên cứu này sẽ góp phần nhỏ vào lĩnh vực nghiên cứu cơ bản về phức chất của NTĐH với các aminoaxit, cũng như định hướng cho việc nghiên cứu hoạt tính sinh học của chúng.