ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

PHÙNG ANH DIỆU

TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT CỦA MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM NHẸ VỚI L - HISTIDIN VÀ BƯỚC ĐẦU THĂM DÒ HOẠT TÍNH SINH HỌC CỦACHÚNG

Chuyên ngành : Hóa học phân tích
Mã số : 60.44.29

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC HÓA HỌC

Hướng dẫn khoa học: PGS-TS LÊ HỮU THIỀNG

THÁI NGUYÊN - 2008

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu – Đại học Thái Nguyên http://www.lrc-tnu.edu.vn

LỜI CẢM ƠN

Em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới PGS.TS Lê Hữu Thiềng, người thầy đã tận tình chú đáo và giúp đỡ em trong suốt quá trình thực hiện đề tài.

Xin chân thành cảm ơn Ban Giám hiệu, khoa sau Đại học, khoa Hóa học trường ĐHSP Thái Nguyên. Viện Hóa học - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, phòng Vi sinh trường Đại học Y khoa Thái Nguyên đã tạo điều kiện thuận lợi cho em trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu đề tài.

Xin chân thành cảm ơn các thầy giáo, cô giáo khoa Hóa học trường ĐHSP Thái Nguyên và các bạn bè đồng nghiệp đã giúp đỡ, tạo điều kiện cho tôi trong suốt quá trình thực nghiệm.

Cùng với sự biết ơn sâu sắc tôi xin chân thành cảm ơn Ban Giám hiệu trường THPT Bình Yên, tổ Lý - Hóa - Sinh trường THPT Bình Yên đã giúp đỡ và động viên tôi trong quá trình học tập và hoàn thành luận văn này.

Thái Nguyên, tháng 09 năm 2008

Tác giả luận văn

MỤC LỤC

Trang

MỞ ĐẦU 1
Chương I: TỔNG QUAN TÀI LIỆU 2
1.1. Sơ lược về các NTĐH 2
1.1.1. Đặc đặc điểm chung của các NTĐH 2
1.1.1.1.Cấu hình electron chung của các lantanit. 2
1.1.1.2. Tính chất hóa học của NTĐH. 4
1.1.2 Sơ lược về một số hợp chất chính của NTĐH. 4
1.1.2.1.Oxit của các NTĐH. 4
1.1.2.2. Hydroxit của NTĐH 5
1.1.2.3. Các muối của NTĐH. 5
1.2. Sơ lược về L- histidin. 6
1.3. Khả năng tạo phức của NTĐH với các aminoaxit. 7
1.4. Một số ứng dụng phức chất của NTĐH với các aminoaxit. 9
1.5. Phương pháp nghiên cứu phức rắn. 12
1.5.1. Phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại 12
1.5.2. Phương pháp phân tích nhiệt. 13
1.5.3. Phương pháp đo độ dẫn điện 14
1.6. Đối tượng thăm dò hoạt tính sinh học của phức chất. 14
1.6.1. Sơ lược về cây ngô 14
1.6.2. Sơ lược về vi khuẩn Escherichia coli và vi khuẩn Staphylococcus aureus 15
Chương II: THỰC NGHIỆM 17
2.1. Thiết bị và hóa chất 17
2.1.1. Máy móc và dụng cụ 17
2.1.2. Hóa chất 17
2.1.2.1. Dung dịch DTPA 10^{-3} M 17
2.1.2.2. Dung dịch thuốc thử asenazo(III) 0,1% 18

2.1.2.3. Dung dịch đệm axetat 18
2.1.2.4. Các dung dịch muối $Ln(NO_3)_3$ 18
2.1.2.5. Dung dịch đệm amoni .....
2.2. Tổng hợp phức chất của các NTĐH với L- histidn 18
2.3. Nghiên cứu phức rắn của NTĐH với L- histidin 19
2.3.1. Xác định hàm lượng (%) NTĐH trong các phức chất 19
2.3.2. Nghiên cứu phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt 20
2.3.3. Nghiên cứu phức chất bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại 26
2.3.4. Nghiên cứu phức chất bằng phương pháp đo độ dẫn điện..... 30
2.4. Ảnh hưởng của phức chất đến sự nảy mầm và phát triển mầm của hạt ngô 32
2.4.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ phức chất đến sự nảy mầm và phát triển mầm hạt ngô 32
2.4.1.1. Phương pháp thí nghiệm 32
2.4.1.2. Ảnh hưởng của phức chất đến sự nảy mầm của hạt ngô 32
2.4.1.3. Ảnh hưởng của phức chất đến sự phát triển mầm của hạt ngô..... 33
2.4.2. So sánh ảnh hưởng của phức chất, phối tử và ion kim loại đến sự nảy mầm và phát triển mầm của hạt ngô..... 35
2.4.2.1.Ảnh hưởng của phức chất, phối tử và ion kim loại đến sự nảy mầm của hạt ngô 35
2.4.2.2. Ảnh hưởng của phức chất, phối tử và ion kim loại đến sự phát triển mầm của hạt ngô 35
2.5. Ảnh hưởng của phức chất $Pr(His)_3(NO_3).2H_2O$ đến vi khuẩn Escherichia coli và vi khuẩn Staphylococcus aureus..... 37
2.5.1. Khảo sát ảnh hưởng của phức chất đến vi khuẩn Escherichia coli và vi khuẩn Staphylococcus aureus 37
Chương III: KẾT LUẬN 40
Danh mục công trình đã công bố liên quan đến luận văn 41
TÀI LIỆU THAM KHẢO 42
PHỤ LỤC 44

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu – Đại học Thái Nguyên http://www.lrc-tnu.edu.vn

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

DTPA	:	Dietylentriamin pentaaxetic
DTHA	:	Trietylentetraamin hecxaaxetic
EDTA	:	Etylendiamin tetraaxetic
His	:	Histidin
Ln	:	Lantanit
Ln^{3+}	:	Ion lantanit
NTĐH	:	Nguyên tố đất hiếm
ĐH	:	Đất hiếm

MỞ ĐẦU

Cùng với sự phát triển của ngành hóa học, hóa học phức chất của các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) hay các lantanit (Ln) đã có những đóng góp to lớn và quan trọng cho nhiều ngành khoa học. Phức chất của NTĐH có nhiều ứng dụng trong thực tiễn, nhất là trong lĩnh vực khoa học công nghệ cao.

Phức chất của các NTĐH với các aminoaxit là một trong những lĩnh vực được nhiều nhà Khoa học quan tâm. Các aminoaxit là những phối tử có khả năng tạo phức tương đối bền với các ion đất hiếm, nó không chỉ được nghiên cứu cơ bản mà còn được nghiên cứu cả về mặt ứng dụng. Đây là một trong những hướng đi chính của các nhà Khoa học về lĩnh vực phức chất.

Phức chất của các NTĐH với phối tử là các aminoaxit rất đa dạng và phong phú như: phức chất của NTĐH với L-tryptophan, L-lơxin, L-phenylalanin... Tuy nhiên còn rất ít công trình nghiên cứu về phức chất của một số NTĐH với L-histidin.

Với những nhận định trên chúng tôi thực hiện đề tài: ***"Tổng hợp, nghiên cứu phức chất của một số nguyên tố đất hiếm nhẹ với L-histidin và bước đầu thăm dò hoạt tính sinh học của chúng ".***

**** Mục tiêu đề tài:***

- Tổng hợp phức rắn của một số nguyên tố đất hiếm nhẹ với L-histidin
- Nghiên cứu tính chất của chúng.
- Thăm dò hoạt tính sinh học của một số phức chất tổng hợp được.

**** Nhiệm vụ nghiên cứu:***

- Tổng hợp phức chất theo tỷ lệ mol Ln^{3+} : L - histidin = 1: 3
- Xác định thành phần của phức chất
- Nghiên cứu cấu trúc của các phức chất đã tổng hợp được
- Nghiên cứu hoạt tính sinh học của một số phức chất tổng hợp được trên các đối tượng khác nhau.

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu – Đại học Thái Nguyên http://www.lrc-tnu.edu.vn

Chương 1
TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1. Sơ lược về các nguyên tố đất hiếm

1.1.1. Đặc điểm chung của các nguyên tố đất hiếm

Các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) bao gồm Sc, Y, La và các nguyên tố họ lantanit (Ln). Họ lantanit gồm 14 nguyên tố: từ Ce (số thứ tự nguyên tử 58) đến Lu (số thứ tự nguyên tử 71) trong bảng hệ thống tuần hoàn Menđêleep [11].

1.1.1.1.Cấu hình electron chung của các lantanit

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^n\ 5s^2\ 5p^6\ 5d^m\ 6s^2$

Trong đó: n thay đổi từ 0 đến 14

m chỉ nhận các giá trị là 0 hoặc 1

Dựa vào đặc điểm xây dựng phân lớp 4f, các lantanit được chia thành hai phân nhóm :

Phân nhóm xeri (phân nhóm nhẹ):

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
$4f^0$	$4f^2$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^7 5d^1$

Phân nhóm tecbi (phân nhóm nặng):

Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$4f^{7+2}$	$4f^{7+3}$	$4f^{7+4}$	$4f^{7+5}$	$4f^{7+6}$	$4f^{7+7}$	$4f^{14} 5d^1$

Qua cấu hình electron của các nguyên tố này ta nhận thấy chúng chỉ khác nhau về số electron ở phân lớp 4f , phân lớp này nằm sâu bên trong nguyên tử hoặc ion nên ít ảnh hưởng tới tính chất của nguyên tử hoặc ion do vậy tính chất hóa học của chúng rất giống nhau, chúng là những kim loại hoạt động tương đương với kim loại kiềm và kiềm thổ. Ở dạng đơn chất là những kim loại sáng màu, các nguyên tố này đều khó nóng chảy, khó sôi và mềm...

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu – Đại học Thái Nguyên http://www.lrc-tnu.edu.vn

Các ion của nguyên tố Ln có nhiều mức oxi hoá nhưng mức oxi hóa +3 là bền và đặc trưng nhất. Mức oxi hóa +3 ứng với cấu hình electron hóa trị là $[Xe]5d^16s^2$. Tuy nhiên một số nguyên tố có số oxi hóa thay đổi.

Bán kính ion lantanit giảm dần từ La^{3+} đến Lu^{3+}. Điều này được giải thích là do các electron điền vào obitan của phân lớp 4f ngày càng nhiều, nên đã chắn lực hút của hạt nhân tới electron nằm ở 2 phân lớp ngoài cùng là $5d^16s^2$, làm cho bán kính hạt nhân giảm dần khi điện tích hạt nhân nguyên tử tăng. Tuy nhiên, phân lớp 4f nằm sâu bên trong nên bán kính nguyên tử lantanit giảm chậm. Hiện tượng này được gọi là sự co lantanit [8].

Trong phân nhóm nhẹ thì prometi (Pm) là nguyên tố mang tính phóng xạ . Một số đại lượng đặc trưng của NTĐH nhẹ được trình bày ở bảng 1.1.

Bảng 1.1. Một số đại lượng đặc trưng của NTĐH nhẹ [8]

Nguyên tố (Ln)	**Số thứ tự nguyên tử**	**Bán kính nguyên tử A^0**	**Bán kính ion, Ln^{3+} A^0**	**Nhiệt độ nóng chảy, ^0C**	**Nhiệt độ sôi ^0C**	**Tỷ khối**
La	57	1,877	1,061	920	3464	6,16
Ce	58	1,825	1,034	804	3470	6,77
Pr	59	1,828	1,013	935	3017	6,77
Nd	60	1,821	0,995	1024	3210	7,01
Sm	62	1,802	0,964	1072	1670	7,54
Eu	63	2,042	0,950	826	1430	5,24
Gd	64	1,082	0,938	1312	2830	7,89

Trong tự nhiên NTĐH tồn tại dưới dạng các khoáng vật, được phân bố ở một số nước trên thế giới như: Liên Xô cũ, Trung Quốc, Mỹ, Úc, Ấn Độ..., những nước này có tổng trữ lượng oxit đất hiếm tương đối lớn [11].

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu – Đại học Thái Nguyên http://www.lrc-tnu.edu.vn

Việt Nam có quặng đất hiếm khá phong phú, tổng trữ lượng trên 10 triệu tấn tập trung ở một số vùng như: Phong thổ (Lai Châu), Nậm Xe (Cao Bằng) và ở vùng sa khoáng ven biển miền Trung (Hà Tĩnh) [11]

1.1.1.2. Tính chất hoá học của các NTĐH

Các NTĐH nói chung là những kim loại hoạt động, chỉ kém kim loại kiềm và kiểm thổ. Các nguyên tố phân nhóm xeri hoạt động mạnh hơn các nguyên tố phân nhóm tecbi.

Tính chất hoá học đặc trưng của các NTĐH là tính khử mạnh. Trong không khí ẩm, nó bị mờ đục nhanh chóng vì bị phủ màng cacbonat đất hiếm. Các màng này được tạo nên do tác dụng của các NTĐH với nước và khí cacbonic. Tác dụng với các halogen ở nhiệt độ thường và một số phi kim khác khi đun nóng. Tác dụng chậm với nước nguội, nhanh với nước nóng và giải phóng khí hiđro. Tác dụng với các axit vô cơ như HCl, HNO_3, H_2SO_4..., tùy từng loại axit mà mức độ tác dụng khác nhau, trừ HF, H_3PO_4.

Các NTĐH không tan trong dung dịch kiềm kể cả khi đun nóng, ở nhiệt độ cao nó khử được oxit của nhiều kim loại, có khả năng tạo phức với nhiều loại phối tử [8].

1.1.2. Sơ lược về một số hợp chất chính của NTĐH

1.1.2.1. Oxit của các NTĐH (Ln_2O_3)

Oxit của các nguyên tố này là những chất rắn vô định hình hay ở dạng tinh thể, có màu gần giống như màu Ln^{3+} trong dung dịch và cũng biến đổi màu theo quy luật biến đổi tuần hoàn, rất bền nên trong thực tế thường thu các nguyên tố này dưới dạng Ln_2O_3.

Ln_2O_3 là oxit bazơ điển hình không tan trong nước nhưng tác dụng với nước tạo thành hidroxit và có tích số tan nhỏ, tác dụng với các axit vô cơ như: HCl, H_2SO_4, HNO_3…, tác dụng với muối amoni theo phản ứng:

$$Ln_2O_3 + 6\,NH_4Cl \longrightarrow 2\,LnCl_3 + 6\,NH_3 + 3\,H_2O$$

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu – Đại học Thái Nguyên http://www.lrc-tnu.edu.vn

Ln_2O_3 được điều chế bằng cách nung nóng các hydroxit hoặc các muối của các NTĐH [8]

1.1.2.2. Hydroxit của NTĐH [$Ln(OH)_3$]

Là những chất kết tủa ít tan trong nước, trong nước thể hiện tính bazơ yếu, độ bazơ giảm dần từ $La(OH)_3$ đến $Lu(OH)_3$, tan được trong các axit vô cơ và muối amôni, không tan trong nước và trong dung dịch kiềm dư. $Ln(OH)_3$ không bền, ở nhiệt độ cao phân hủy tạo thành Ln_2O_3.

$$2Ln(OH)_3 \xrightarrow{900-1000^0C} Ln_2O_3 + 3H_2O$$

Tích số tan của các hydroxit đất hiếm rất nhỏ: $T_{La(OH)_3} = 1{,}0.10^{-19}$; $T_{Lu(OH)_3} = 2{,}5.10^{-24}$. Độ bền nhiệt của chúng giảm dần từ Ce đến Lu [8].

1.1.2.3. Các muối của NTĐH

• Muối clorua $LnCl_3$: Là muối ở dạng tinh thể có cấu tạo ion, khi kết tinh từ dung dịch tạo thành muối ngậm nước. Các muối này được điều chế từ các nguyên tố hoặc bằng tác dụng của Ln_2O_3 với dung dịch HCl; ngoài ra còn được điều chế bằng tác dụng của CCl_4 với Ln_2O_3 ở nhiệt độ 400 - 600^{0}C hoặc của Cl_2 với hỗn hợp Ln_2O_3 và than. Các phản ứng:

$$2\ Ln_2O_3 + 3\ CCl_4 = 4\ LnCl_3 + 3\ CO_2$$

$$Ln_2O_3 + 3\ C + 3\ Cl_2 = 2\ LnCl_3 + 3\ CO$$

• Muối nitrat $Ln(NO_3)_3$: Dễ tan trong nước, độ tan giảm từ La đến Lu, khi kết tinh từ dung dịch thì chúng thường ngậm nước. Những muối này có khả năng tạo thành muối kép với các nitrat của kim loại kiềm hoặc amoni theo kiểu $Ln(NO_3)_3.\ 2MNO_3$ (M là amoni hoặc kim loại kiềm); $Ln(NO_3)_3$ không bền, ở nhiệt độ khoảng 700^{0}C - 800^{0}C bị phân huỷ tạo thành oxit.

$$4\ Ln(NO_3)_3 \longrightarrow 2\ Ln_2O_3 + 12\ NO_2 + 3\ O_2$$

$Ln(NO_3)_3$ được điều chế bằng cách hòa tan oxit, hidroxit hay cacbonat của các NTĐH trong dung dịch HNO_3

Số hóa bởi Trung tâm Học liệu – Đại học Thái Nguyên http://www.lrc-tnu.edu.vn