

## TỔNG HỢP VÀ THĂM DÒ HOẠT TÍNH SINH HỌC PHỨC CHẤT CỦA TECBI VỚI AXIT L-ASPARTIC

Lê Hữu Thiêng<sup>1\*</sup>, Nguyễn Trọng Uyển<sup>2</sup>, Lê Thị Bích Ngọc<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên

<sup>2</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Đến Tòa soạn 20-9-2013; Chấp nhận đăng 4-12-2014

### Abstract

The complex of tecbium with L-aspartic acid was separated in solid form. The complex structure was studied by the elementary-analysis, thermal analysis and infra-red absorption spectroscopy methods. Solid complex substance contains the component  $Tb(HAsp)_3 \cdot 3H_2O$ . Biological activity of the complex was indicated. At the concentration of from 30 ppm to 240 ppm, the complex has influence on the inhibit sprout and peanut development, inhibits are increased according to the concentration. The complex has inhibiting capacity which seems to be better than that of central ion but to be worse than that of ligand.

**Keywords.** Complex, amino acid, L-aspartic acid, rare-earth element, tecbi, biological activity.

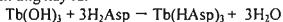
### 1. MỞ ĐẦU

Phức chất của nguyên tố đất hiếm với các aminoaxit đã được nghiên cứu từ lâu. Tuy nhiên, hiện nay chúng vẫn đang được nhiều nhà hóa học trên thế giới quan tâm chú ý bởi ngày càng tìm ra được những ứng dụng mới trong nhiều lĩnh vực khác nhau: sinh học, nông nghiệp, y dược, ...[4-8]. Trong bài báo này chúng tôi thông báo kết quả tổng hợp và thăm dò hoạt tính sinh học phức chất của Tecbi với axit L-aspartic.

### 2. THỰC NGHIỆM.

#### 2.1. Tổng hợp phức chất

Phức chất được điều chế bằng cách hòa tan hidroxit đất hiếm mới sinh trong dung dịch axit L-aspartic ( $H_2Asp$ ) theo tỷ lệ mol  $Tb(OH)_3:H_2Asp = 1:3$  ở nhiệt độ 60-65 °C trong 6 giờ [3]. Phương trình phản ứng xảy ra:



Tinh thể phức được rửa bằng etanol và làm khô trong bình hút ẩm. Phức chất hút ẩm và dễ chảy rữa trong không khí, tan tốt trong nước, kém tan trong các dung môi hữu cơ như metanol, etanol,....

#### 2.2. Xác định thành phần của phức chất

Hàm lượng Tecbi được xác định bằng cách nung một lượng xác định phức chất ở nhiệt độ 900 °C

trong 2 giờ, ở nhiệt độ này phức chất bị phân huỷ và chuyển về dạng oxit  $Tb_2O_3$ . Hoà tan oxit này bằng HCl loãng rồi chuẩn độ ion  $Tb^{3+}$ , bằng dung dịch DTPA, chỉ thị asenazo(III), dung dịch đệm có pH = 4,2.

Hàm lượng nitơ và cacbon xác định trên máy phân tích đa nguyên tố Truspec CNS Leco(Mỹ).

#### 2.3. Xác định cấu trúc của phức chất

- Phương pháp phân tích nhiệt: Gián đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy DTG-60H Shimadzu, với tốc độ nâng nhiệt là 10 °C/phút trong môi trường không khí, khoảng nhiệt độ từ 30 °C đến 900 °C.

- Phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại: Phổ hấp thụ hồng ngoại của axit L-aspartic và phức chất được ghi trên máy Magma IR 760 Spectrometer ESP Nicinet (Mỹ) trong vùng tần số từ 400÷4000  $cm^{-1}$ , các mẫu được trộn đều, nghiền nhỏ và ép viên với KBr.

#### 2.4. Thăm dò hoạt tính sinh học của phức chất

Khảo sát ảnh hưởng của phức chất  $Tb(HAsp)_3 \cdot 3H_2O$  đến sự nảy mầm và phát triển mầm của hạt lạc.

**Phương pháp thí nghiệm:** Chọn 6 mẫu hạt lạc, mỗi mẫu 50 hạt kích thước tương đối đồng đều (khối lượng  $0,61 \pm 0,01$  g). Ngâm các mẫu hạt trong nước cất thời gian là 4 giờ, sau đó vớt ra ngâm thêm 3 giờ vào các dung dịch phức chất có nồng độ là 30, 60, 120, 180 và 240 ppm (nồng độ tính theo ion kim loại). Mẫu so sánh vẫn ngâm trong nước cất. Thử tích các

dung dịch phức chất và nước cất đem ngâm là 150 ml. Ngâm đủ thời gian sau đó vớt ra và ủ hạt trong cốc 500 ml, được lót dưới và đặt trên bằng giấy lọc, để trong tủ ẩm ở 30 °C. Các dung dịch ngâm được thu hồi để ngâm mầm lại lần sau. Hàng ngày ngâm mầm hạt bằng các dung dịch phức và nước cất theo thứ tự các mẫu, ngày ngâm 3 lần, mỗi lần 30 phút. Sau khi mầm hạt phát triển được số ngày tuổi nhất định, chúng tôi tiến hành xác định tỷ lệ nảy mầm của hạt, đo độ dài thân và rễ của từng mầm trong các mẫu thí nghiệm. Các thí nghiệm được lặp lại 7 lần.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

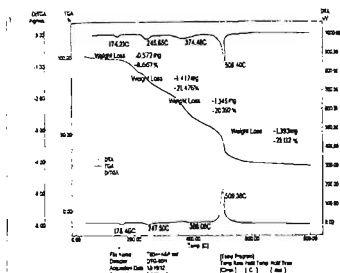
Kết quả phân tích thành phần % các nguyên tố (Tb, C, N) trong phức chất được trình bày ở bảng 1.

**Bảng 1:** Kết quả phân tích thành phần (%) các nguyên tố (Ln, C, N) của phức chất

Công thức giả thiết	Tb(Hasp) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	
	Lý thuyết	Thực nghiệm
Tb	26,08	26,25
C	23,66	24,01
N	6,89	7,14

Kết quả bảng 1 cho thấy, hàm lượng Tb, C, N xác định bằng thực nghiệm so với lý thuyết (tính theo công thức giả thiết) khác nhau không nhiều, chúng tôi cho rằng công thức giả thiết của phức chất là hợp lý. Ở công thức giả thiết của phức chất, số phân tử nước xác định bằng thực nghiệm theo phương pháp phân tích nhiệt ở phần sau.

- Giản đồ nhiệt và kết quả phân tích giản đồ nhiệt của phức chất được trình bày ở hình 1 và bảng 2.



**Hình 1:** Giản đồ phân tích nhiệt của phức chất Tb(HAsp)<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O

**Bảng 2:** Kết quả phân tích giản đồ nhiệt của phức chất

Phức chất	Hiệu ứng thu nhiệt			Hiệu ứng tỏa nhiệt			Dự đoán cấu tử tách ra hoặc phân hủy	Dự đoán sản phẩm cuối cùng
	t° (pic)	Độ giảm khối lượng, %		t° (pic)	Độ giảm khối lượng, %			
		LT	TN		LT	TN		
Tb(HAsp) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	178,46	8,871	8,667				3H <sub>2</sub> O	
	247,50	21,682	21,476				1 HAsp	
	388,09	21,682	20,392				1 HAsp	
	-	-	-	509,38	21,682	21,112	30,022	28,353

(-) Không xác định; LT: lý thuyết; TN: thực nghiệm.

Từ giản đồ phân tích nhiệt của phức chất (hình 1) nhận thấy:

- Giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất có dạng giống nhau, chứng tỏ chúng có cấu trúc tương tự nhau.

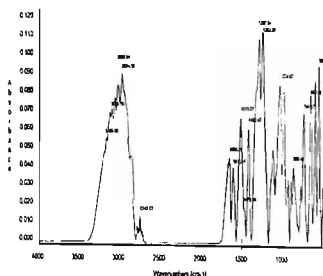
- Phức chất có ba hiệu ứng thu nhiệt và một hiệu ứng tỏa nhiệt. Khi tính toán độ giảm khối lượng trên đường TGA, thấy rằng: phức chất có xấp xỉ 3 phân tử nước tách ra ở hiệu ứng thu nhiệt thứ nhất, nhiệt

độ tách 3 phân tử nước khá cao là 178,46 °C cho phép giả thiết là các phân tử nước có thể đi vào trong cấu phối trí [2]. Các hiệu ứng tỏa nhiệt và thu nhiệt còn lại ứng với quá trình cháy và phân hủy lần lượt các thành phần của phức chất, sản phẩm cuối cùng là oxit đất hiếm.

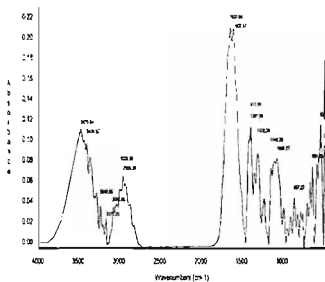
Phổ hồng ngoại và kết quả nghiên cứu phổ hồng ngoại của axit L-aspartic và phức chất được trình bày trên hình 2, 3 và bảng 3.

Bảng 3: Các tần số hấp thụ đặc trưng ( $\text{cm}^{-1}$ ) của axit L-aspartic và phức chất

Hợp chất	$\nu_{OH^-}$	$\nu_{NH_2}$	$\nu_{COO^-}$ as	$\nu_{COO^-}$ s	$\Delta \nu_{COO^-}$ as-s
axit L-aspartic	-	3029,91	1655,21	1422,47	232,74
Tb(HAsp) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	3479,64	3008,50	1637,66	1391,98	245,68



Date: Sat Oct 26 01:44:02 2012 H2Asp 10b  
Scan: 32  
Resolution: 1.000



Date: Sat Oct 26 03:17:43 2012 Tb(HAsp) 10b  
Scan: 32  
Resolution: 1.000

Hình 2: Phổ hấp thụ hồng ngoại của axit L-aspartic

Hình 3: Phổ hấp thụ hồng ngoại của Tb(HAsp)<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O

Trong phổ hồng ngoại của axit L-aspartic, dải hấp thụ ở tần số 3029,91  $\text{cm}^{-1}$  quy cho dao động hóa trị của nhóm  $NH_2$ , dải hấp thụ ở 1655,21  $\text{cm}^{-1}$  và 1422,47  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng và đối xứng của nhóm  $COO^-$  [3].

Có thể nhận thấy phổ hấp thụ hồng ngoại phức chất của  $Tb^{3+}$  với axit L-aspartic là khác với phổ của phối tử tự do về hình dạng cũng như vị trí của các dải hấp thụ đặc trưng. Điều này cho biết sự tạo phức đã xảy ra giữa ion  $Tb^{3+}$  với axit L-aspartic. Khi so sánh phổ hồng ngoại của phức chất với phổ của axit L-aspartic ở trạng thái tự do, nhận thấy dải hấp thụ ở 1655,21  $\text{cm}^{-1}$  và 1422,47  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng và đối xứng của nhóm  $COO^-$  ( $\nu_{as}^{COO^-}$ ) trên phổ của axit L-aspartic tự do bị dịch chuyển tương ứng về vùng tần số thấp hơn 1637,66  $\text{cm}^{-1}$  và 1391,98  $\text{cm}^{-1}$  trên phổ của phức chất. Điều này chứng tỏ nhóm cacboxyl của axit L-aspartic đã phối trí với ion  $Tb^{3+}$ . Sự chênh lệch  $\Delta \nu_{as}^{COO^-}$  của phức chất lớn hơn so với của axit L-aspartic tự do, chứng tỏ axit L-aspartic đã liên kết với  $Tb^{3+}$  qua nguyên tử oxi của nhóm cacboxyl. Dải dao động hóa trị ( $\nu_{NH_2}$ ) của nhóm  $NH_2$  trên phổ của axit L-aspartic ở 3029,91

$\text{cm}^{-1}$  bị dịch chuyển về vùng tần số thấp hơn 3008,50  $\text{cm}^{-1}$  trên phổ của phức chất, chứng tỏ axit L-aspartic cũng đã liên kết với ion  $Tb^{3+}$  qua nguyên tử nitơ của nhóm amin. Ngoài ra trên phổ của phức chất còn xuất hiện dải hấp thụ ở tần số 3479,64  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH của nước, điều này chứng tỏ trong thành phần của phức có chứa nước và hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt ở trên.

Khảo sát ảnh hưởng của phức chất Tb(HAsp)<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O đến sự nảy mầm và phát triển mầm của hạt lạc

*Ảnh hưởng của nồng độ phức chất đến sự nảy mầm của hạt lạc*

Sau khi ủ hạt được một ngày, đếm số hạt nảy mầm từ đó tính tỷ lệ nảy mầm của hạt. Kết quả được trình bày ở bảng 4.

Kết quả ở bảng 4 cho thấy, phức chất có tác dụng ức chế sự nảy mầm của hạt lạc, sự ức chế làm giảm tỷ lệ nảy mầm của hạt lạc. Sự ức chế rõ rệt ở nồng độ 120 ppm và tăng theo nồng độ.

*Ảnh hưởng của nồng độ phức chất đến sự phát triển mầm của hạt lạc*

Khi mầm hạt phát triển được 4 ngày tuổi, chúng tôi tiến hành đo chiều cao của thân và độ dài của rễ. Kết quả được trình bày ở bảng 5.

Bảng 4: Ảnh hưởng của nồng độ phức chất  $Tb(HAsp)_3 \cdot 3H_2O$  đến sự nảy mầm của hạt lạc

Mẫu	1	2	3	4	5	6
Nồng độ phức chất, ppm	0( $H_2O$ )	30	60	120	180	240
Tỷ lệ nảy mầm, %	90,00	86,12	82,05	74,15	68,06	62,00
N (số lần lặp lại)			7			

Bảng 5: Ảnh hưởng của nồng độ phức chất  $Tb(HAsp)_3 \cdot 3H_2O$  đến sự phát triển mầm của hạt lạc

Mẫu	1	2	3	4	5	6
	0 ( $H_2O$ )	30	60	120	180	240
Thời gian, ngày	4					
$\bar{d}_T$ , cm	1,66	1,55	1,49	1,23	1,11	1,07
$\bar{d}_R$ , cm	3,91	3,64	3,15	1,93	1,76	1,52
$A_T$ , %	100	93,37	89,76	74,09	66,87	64,46
$A_R$ , %	100	93,09	80,56	49,36	45,01	38,87
n	7					

$\bar{d}_T$ : là độ dài trung bình của thân mầm lạc;  $\bar{d}_R$ : là độ dài trung bình của rễ mầm lạc;  $A_T$ : là % độ dài thân so với đối chứng;  $A_R$ : là % độ dài rễ so với đối chứng.

Từ kết quả bảng 5 cho thấy phức chất có tác dụng ức chế sự phát triển mầm của hạt lạc. Sự ức chế làm giảm chiều cao của mầm và độ dài của rễ. Sự ức chế rõ rệt ở nồng độ 120 ppm và tăng theo nồng độ.

- Thăm dò sự ảnh hưởng của nồng độ phức chất đến một số chỉ tiêu sinh hóa có trong mầm của hạt lạc.

Xác định một số chỉ tiêu sinh hóa: protein theo phương pháp Lowry, hoạt độ proteaza theo phương pháp Anson cải tiến, hoạt độ lipaza theo tài liệu [1].

Kết quả phân tích hàm lượng protein, hoạt độ proteaza và lipaza trong mầm hạt lạc khi tác động phức chất  $Tb(HAsp)_3 \cdot 3H_2O$  được trình bày ở bảng 6.

Kết quả ở bảng 6 cho thấy, trong khoảng nồng độ khảo sát từ 30 ppm đến 240 ppm, phức chất có tác dụng làm tăng hàm lượng protein, hoạt độ proteaza và lipaza trong mầm hạt lạc. Hàm lượng protein, hoạt độ proteaza và lipaza tăng theo nồng độ của phức

Bảng 6: Ảnh hưởng của nồng độ phức chất  $Tb(HAsp)_3 \cdot 3H_2O$  đến hàm lượng protein, hoạt độ proteaza và lipaza trong mầm hạt lạc

Nồng độ phức chất, ppm	Hàm lượng protein, %	Tỷ lệ % so với đối chứng	Đơn vị hoạt độ proteaza, mg/ml	Tỷ lệ % so với đối chứng	Đơn vị hoạt độ lipaza, mg/ml	Tỷ lệ % so với đối chứng
0	24,68	100	0,472	100	0,745	100
30	25,22	102,19	0,482	102,11	0,749	100,53
60	25,97	105,22	0,491	104,02	0,747	100,26
120	26,45	107,17	0,505	106,99	0,812	108,99
180	27,00	109,40	0,512	108,47	0,831	111,54
240	27,89	113,00	0,527	111,65	0,849	113,95

## 4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được phức rắn của  $Tb^{3+}$  với axit L-aspartic. Bằng phương pháp phân tích nguyên tố, phân tích nhiệt và phổ hấp thụ hồng ngoại, cho thấy phức rắn có thành phần là  $Tb(HAsp)_3 \cdot 3H_2O$ . Mỗi phân tử axit L-aspartic chiếm 2 vị trí phối trí trong phức chất, liên kết với ion  $Tb^{3+}$  qua nguyên tử oxi của nhóm cacboxyl và qua nguyên tử nitơ của nhóm amin.

Đã chỉ ra được phức chất  $Tb(HAsp)_3 \cdot 3H_2O$  có tác dụng ức chế sự nảy mầm, phát triển mầm của hạt lạc. Trong khoảng nồng độ khảo sát từ 30 ppm đến 240 ppm, sự ức chế rõ rệt ở nồng độ 120 ppm và tăng theo nồng độ. Phức chất có tác dụng làm tăng hàm lượng protein, hoạt độ proteaza và lipaza trong mầm hạt lạc. Hàm lượng protein, hoạt độ proteaza và lipaza tăng theo nồng độ của phức.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Thị Trân Châu, Trần Thị Áng. *Hóa sinh học*, Nxb. Giáo dục (1998).
2. Lê Chí Kiên. *Hóa học phức chất*, Nxb. Đại học Quốc gia Hà Nội (2007).

3. Farooq et al. *Complex compounds of trivalent rare earths with L-aspartic acid*, Chem Abs., **82**, 92427p, (1975).
4. Julia Torres, Carlos Kremer, Helcna Pardo, Leopoldo Suescun, Alvaro Mombrú, Jorge Castiglioni, Sixto Domínguez, Alfredo Mederos, Eduardo Kremer. *Preparation and crystal structure of new samarium complexes with glutamic acid*, Journal of Molecular Structure, **660**, 99-106 (2003)
5. Moamen S. Refat, Sabry A. El- Korashy, Ahmed S. Ahmed. *Preparation, structural characterization and biological evaluation of L- Tyrosinate metal ion complexes*, Journal of Molecular Structure, **881**, 28-45 (2008).
6. Yang Yuetao, Zhang Shuyi. *Photoacoustic spectra of complexes of phenylalanine with  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  and  $Tb^{3+}$* , Journal of Molecular structure, **646**, 103-109 (2003).
7. Hao Xu, Liang Chen. *Study on the complex site of L- Tyrosine with rare - earth element  $Eu^{3+}$* , Spectrochimica Acta Part A, **59**, 657-662 (2003).
8. Zhang, Zhong - Hai KU, Zong - Jun LIU, Yi QU, Song - Sheng. *Study on Thermochemistry and Thermal Decomposition Kinetics of  $Dy(Tyr)(Gly)_3Cl_3 \cdot 3H_2O$* , Chinese Journal of Chemistry, **23**, 1146-1150 (2005).

## Liên hệ: Lê Hữu Thiêng

Khoa Hóa học

Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

Số 20, Đường Lương Ngọc Quyến, Thành phố Thái Nguyên

Điện thoại: 0982.859.002.