

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

TRẦN TUYẾT NHUNG

**TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT CỦA MỘT SỐ
NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM VỚI HỖN HỢP PHỐI TỬ
ASPARAGIN, O-PHENANTROLIN VÀ THĂM DÒ
HOẠT TÍNH SINH HỌC CỦA CHÚNG.**

Chuyên ngành: Hóa vô cơ

Mã số: 60 44 0113

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Người hướng dẫn khoa học: PGS.TS. Lê Hữu Thiêng

Thái Nguyên, năm 2015

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi, các số liệu, kết quả nghiên cứu trong luận văn là trung thực và chưa có ai công bố trong một công trình nào khác.

Thái Nguyên, tháng 4 năm 2015

Tác giả luận văn

Trần Tuyết Nhung

**Xác nhận của giáo viên
hướng dẫn khoa học**

Xác nhận của Trưởng khoa Hóa học

PGS.TS. Nguyễn Thị Hiền Lan

PGS.TS. Lê Hữu Thiêng

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc của mình tới thầy giáo - PGS.TS. Lê Hữu Thiêng - Người đã hướng dẫn, tận tình chỉ bảo, giúp đỡ em trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận văn.

Em xin trân trọng cảm ơn các thầy, cô giáo trong Khoa Hóa Học, Phòng Đào tạo - Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên; Trung tâm học liệu ĐHSPT Thái Nguyên; Phòng máy quang phổ IR; Phòng Hóa sinh ứng dụng Viện Hóa học; Phòng phân tích nhiệt Viện Hóa học - Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Đại học Bách Khoa đã tạo điều kiện thuận lợi cho em trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu đề tài.

Em xin gửi lời cảm ơn chân thành tới BGH, bạn bè, đồng nghiệp trường THPT Chuyên Bắc Kạn, tỉnh Bắc Kạn đã luôn giúp đỡ, quan tâm, động viên, chia sẻ và tạo mọi điều kiện giúp em hoàn thành tốt khóa học.

Thái Nguyên, tháng 4 năm 2015

Tác giả

Trần Tuyết Nhung

MỤC LỤC

	Trang
Lời cam đoan	i
Lời cảm ơn	ii
Mục lục	iii
Danh mục các ký hiệu, các chữ viết tắt.....	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 nguyên tố đất hiếm (NTĐH)	2
1.1.1. Đặc điểm chung của các nguyên tố đất hiếm	2
1.1.2. Giới thiệu về một số hợp chất chính của nguyên tố đất hiếm.	5
1.1.3. Trạng thái tự nhiên và ứng dụng của các nguyên tố đất hiếm.....	8
1.2. Sơ lược về aminoaxit và asparagin	10
1.2.1. Sơ lược về aminoaxit	10
1.2.2. Sơ lược về L - asparagin	12
1.4. Khả năng tạo phức của các nguyên tố đất hiếm	15
1.5. Hoạt tính sinh học của phức chất nguyên tố đất hiếm	21
1.6. Một số phương pháp nghiên cứu phức chất rắn.....	23
1.6.1. Phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại	24
1.6.2. Phương pháp phân tích nhiệt.....	26
1.6.3. Phương pháp phổ huỳnh quang.....	27
1.7. Giới thiệu về các chủng vi sinh vật kiểm định	28
Chương 2. THỰC NGHIỆM, KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	29
2.1. Thiết bị và hoá chất	29
2.1.1. Thiết bị	29
2.1.2. Hóa chất	29

2.2. Chuẩn bị hóa chất	29
2.2.1. Dung dịch DTPA 10^{-3} M.....	29
2.2.2. Dung dịch asenazo (III) 0,1%	30
2.2.3. Dung dịch LnCl_3 10^{-2} M (Ln: Er, Tm, Yb, Lu)	30
2.3. Tổng hợp các phức chất đất hiếm	30
2.4. Nghiên cứu các phức chất.....	30
2.4.1. Phân tích nguyên tố và đo độ dẫn điện	30
2.4.2. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại... 34	
2.4.3. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt..... 39	
2.4.4. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ huỳnh quang..... 43	
2.5. Thăm dò tính kháng khuẩn, kháng nấm của một số phức rắn tổng hợp được	46
KẾT LUẬN	49
TÀI LIỆU THAM KHẢO	50
PHỤ LỤC	

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

STT	Chữ viết tắt	Chữ viết đầy đủ
1	Asn	Asparagin
2	dicet	β – dixetonat
3	DTA	Differential thermal analysis (phân tích nhiệt vi phân)
4	DTPA	đietylen triamin pentaaxetic
5	EDTA	Etylen điamin tetraaxetic
6	His	L- histidin
7	IC ₅₀	50% inhibitor concentration (nồng độ ức chế 50%)
8	IMDA	Iminodioxetic
9	IR	Infared (hồng ngoại)
10	Leu	L-Loxin
11	Ln ³⁺	Ion lantanit
12	Met	L-methionin
13	NTA	Axit nitrylotriaxetic
14	NTĐH	Nguyên tố đất hiếm
15	Phen	O-phenantrolin
16	TGA	Thermogravimetry or Thermogravimetry analysis (phân tích trọng lượng nhiệt)

DANH MỤC CÁC BẢNG

	Trang
Bảng 1.2. Một số đặc điểm của L- asparagin	13
Bảng 2.1. Hàm lượng (%) nguyên tố và độ dẫn điện của các dung dịch phức chất..	33
Bảng 2.2. Các tần số hấp thụ đặc trưng (cm^{-1}) trong phổ IR của phối tử và các phức chất.....	37
Bảng 2.3. Kết quả phân tích nhiệt của các phức chất	42
Bảng 2.4: Kết quả thử hoạt tính kháng khuẩn, kháng nấm của mẫu thử.....	47

DANH MỤC CÁC HÌNH

	Trang
Hình 2.1. Phổ IR của asparagin	34
Hình 2.2. Phổ IR của o-Phenantrolin	35
Hình 2.3. Phổ IR của phức $\text{Er}(\text{Asn})_3\text{PhenCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$	35
Hình 2.4. Phổ IR của phức $\text{Tm}(\text{Asn})_3\text{PhenCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$	36
Hình 2.5. Phổ IR của phức $\text{Yb}(\text{Asn})_3\text{PhenCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$	36
Hình 2.6. Phổ IR của phức $\text{Lu}(\text{Asn})_3\text{PhenCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$	37
Hình 2.7. Giảm đồ phân tích nhiệt của asparagin.....	39
Hình 2.8. Giảm đồ phân tích nhiệt của o-phenantrolin.....	40
Hình 2.9. Giảm đồ phân tích nhiệt của phức $\text{Er}(\text{Asn})_3\text{PhenCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$	40
Hình 2.10. Giảm đồ phân tích nhiệt của phức $\text{Tm}(\text{Asn})_3\text{PhenCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$	41
Hình 2.11. Giảm đồ phân tích nhiệt của phức $\text{Yb}(\text{Asn})_3\text{PhenCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$	41
Hình 2.12. Giảm đồ phân tích nhiệt của phức $\text{Lu}(\text{Asn})_3\text{PhenCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$	42
Hình 2.13. Phổ huỳnh quang của phức $\text{Er}(\text{Asn})_3\text{phenCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$	44
Hình 2.14. Phổ huỳnh quang của phức $\text{Tm}(\text{Asn})_3\text{phenCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$	44
Hình 2.15. Phổ huỳnh quang của phức $\text{Yb}(\text{Asn})_3\text{phenCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$	45

MỞ ĐẦU

Ngày nay Hoá học và công nghệ hoá học đang ngày càng phát triển, nhiều lĩnh vực, nhiều hướng nghiên cứu đang mở rộng tạo ra những loại sản phẩm mới phục vụ cho đời sống sinh hoạt, lao động sản xuất nhằm phát triển nền kinh tế. Việc sử dụng nguyên tố đất hiếm (NTĐH) đem lại hiệu quả kinh tế cao cho nhiều quốc gia trên thế giới. Hiện nay, đã có nhiều công trình nghiên cứu về phức chất của các kim loại đất hiếm với các phối tử vô cơ cũng như hữu cơ có ứng dụng trong các ngành như y học, nông nghiệp, công nghiệp điện tử, công nghệ sinh học...

Các NTĐH có nhiều obitan trống, độ âm điện tương đối lớn nên chúng có khả năng tạo phức với nhiều phối tử vô cơ và hữu cơ, phức đơn phối tử hoặc hỗn hợp các phối tử. Các aminoaxit là những hợp chất hữu cơ tạp chức, trong phân tử chứa đồng thời 2 nhóm chức: nhóm amino ($-NH_2$) và nhóm cacboxyl ($-COOH$), chúng có khả năng tạo phức chất bền với kim loại đất hiếm. Aminoaxit có nhiều loại khác nhau, do vậy phức chất của aminoaxit với NTĐH rất đa dạng, phong phú.

Ở Việt Nam nguồn tài nguyên đất hiếm được đánh giá có trữ lượng khá lớn, vì vậy việc tổng hợp, nghiên cứu phức chất của NTĐH được nhiều tác giả trong nước quan tâm, tạo cơ sở khoa học cho việc sử dụng, khai thác tài nguyên thiên nhiên của Việt Nam.

Số công trình nghiên cứu về phức chất của NTĐH với amino axit đã có nhiều, tuy nhiên phức của NTĐH với hỗn hợp phối tử asparagin và o-phenantrolin còn ít. Trên cơ sở đó chúng tôi thực hiện đề tài: ***“Tổng hợp, nghiên cứu phức chất của một số nguyên tố đất hiếm với hỗn hợp phối tử asparagin, o-phenantrolin và thăm dò hoạt tính sinh học của chúng.”***

Chương 1

TỔNG QUAN TÀI LIỆU

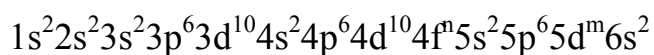
1.1. Sơ lược về nguyên tố đất hiếm (NTĐH)

1.1.1. Đặc điểm chung của các nguyên tố đất hiếm

Các NTĐH bao gồm: 3 nguyên tố thuộc nhóm IIIB là scandi (Sc, Z = 21), ytri (Y, Z = 39), lantan (La, Z = 57) và 14 nguyên tố thuộc họ lantanit (Ln) là xeri (Ce, Z = 58), prazeodim (Pr, Z = 59), neodim (Nd, Z = 60), prometi (Pm, Z = 61), samari (Sm, Z = 62), europi (Eu, Z = 63), gadolini (Gd, Z = 64), tecbi (Tb, Z = 65), dysprozi (Dy, Z = 66), honmi (Ho, Z = 67), ecbi (Er, Z = 68), tuli (Tm, Z = 69), ytecbi (Yb, Z = 70) và lutexi (Lu, Z = 71) [11].

Các nguyên tố này đều có khả năng tồn tại trong tự nhiên (trừ Pm mang tính phóng xạ), hàm lượng nguyên tố nặng ít hơn nguyên tố nhẹ vì các nguyên tố nặng có cấu trúc vỏ electron phức tạp hơn.

Cấu hình electron chung của các nguyên tố lantanit:



n nhận các giá trị từ 0 ÷ 14.

m nhận giá trị 0 hoặc 1.

Dựa vào cách điền electron vào phân lớp 4f, các nguyên tố lantanit được chia thành 2 nhóm:

Nhóm xeri (nhóm đất hiếm nhẹ) gồm Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu và Gd.

Nhóm ytri (nhóm đất hiếm nặng) gồm Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb và Lu.

				Sc	Y	La	
				$3d^1 4s^2$	$4d^1 5s^2$	$4f^0 5d^1 6s^2$	
Nhóm	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
xeri	$4f^2 6s^2$	$4f^3 6s^2$	$4f^4 6s^2$	$4f^5 6s^2$	$4f^6 6s^2$	$4f^7 6s^2$	$4f^7 5d^1 6s^2$
Nhóm	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Tecbi	$4f^9 6s^2$	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$