

**TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU VÀ THĂM DÒ KHẢ NĂNG KHÁNG KHUẨN
CỦA PHỨC CHẤT HONMI VỚI HỖN HỢP PHỐI TỬ GLYXIN VÀ
ASPARAGIN**

Đến tòa soạn 4 - 1- 2016

Lê Hữu Thiêng, Nguyễn Hữu Quân, Trần Thị Kiều Trang

Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

**SYNTHESIS, CHARACTERIAL AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY THE
COMPLEX OF HOLMIUM WITH MIXED LIGAND GLYCINE AND
ASPARAGINE**

The complex of holmium with mixture ligand glycine and asparagine was separated from the ethanol solution. The structure of the complex have been studied by elemental analysis method, IR spectra and thermal analysis method. The antibacterial activity of complex was conducted on three strains of bacterial: Escherichia coli (E.coli), Bacillus subtilis (Ba) and Seratia macescen (Sm) in different concentrations from $20 \div 60 \mu\text{g/ml}$. The results of antibacterial activity test show that: The complex stimulate the growth of bacteria in low concentrations and inhibit the growth of bacteria in high concentrations.

Keywords: *The complex, holmium, glycine, asparagine, antibacterial activity.*

1. MỞ ĐẦU

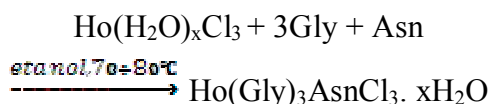
Phức chất của các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) với các α -amino axit được nhiều nhà khoa học quan tâm từ lâu. Ở lĩnh vực này thường là nghiên cứu phản ứng của kim loại với các chất có hoạt tính sinh học và điều chế các chất mới có hoạt tính sinh học cao [1÷7]. Tuy

nhien, phức chất của NTĐH với hỗn hợp các amino axit vẫn còn ít được nghiên cứu. Trong bài báo này, chúng tôi thông báo một số kết quả tổng hợp, nghiên cứu và thăm dò khả năng kháng khuẩn của phức chất honmi với hỗn hợp glyxin (Gly) và asparagin (Asn).

2. THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp phức chất

Phức chất được điều chế dựa trên phản ứng của HoCl_3 với glyxin (Gly) và asparagin (Asn) trong môi trường $\text{pH}=4$. Hỗn hợp phản ứng được đun hồi lưu trong 4 giờ ở $70\div 80^\circ\text{C}$, phương trình phản ứng xảy ra:



Khi hỗn hợp phản ứng xuất hiện váng bề mặt thì ngừng đun, để nguội, phức rắn sẽ kết tinh. Lọc, rửa phức chất bằng axeton và bảo quản trong bình hút ẩm [3]. Phức tạo thành có màu hồng nhạt, tan tốt trong nước, không tan trong các dung môi hữu cơ như etanol, axeton...

2. Các phương pháp nghiên cứu phức chất

2.1. Xác định thành phần của phức chất

- Hàm lượng Ho (%) được xác định theo phương pháp chuẩn độ complexon với chất chuẩn DTPA, chỉ thị asenazo (III), dung dịch đệm $\text{pH}=3,8$.
- Hàm lượng N (%) được xác định theo phương pháp Kenden.
- Hàm lượng Cl (%) được xác định theo phương pháp Mohr với chất chuẩn AgNO_3 0,01N, chỉ thị K_2CrO_4 5%.

2.2. Nghiên cứu phức chất bằng

phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại (IR)

Phổ IR của các phối tử và phức chất được ghi trên máy Mangna IR 760 Spectrometer ESP Nicinet (Mỹ) trong vùng tần số $400\div 4000\text{ cm}^{-1}$. Các mẫu được trộn, nghiền nhỏ và ép viên với KBr.

2.3. Nghiên cứu phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt

Giản đồ phân tích nhiệt của phức chất được ghi trên máy Labsys Evo (Pháp) trong môi trường không khí trong khoảng nhiệt độ $30\div 1000^\circ\text{C}$, tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$.

3. Thăm dò khả năng kháng khuẩn của phức chất

Khả năng kháng khuẩn của phức chất được xác định bằng phương pháp đo độ đục của tế bào và phương pháp khuếch tán trên đĩa thạch.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

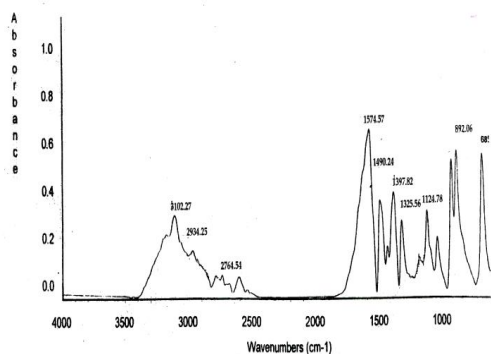
1. Phân tích hàm lượng (%) các nguyên tố của phức chất

Hàm lượng (%) các nguyên tố (Ho, N, Cl) của phức chất được trình bày ở bảng 1.

Công thức giả định	%Ho		%N		%Cl	
	LT	TN	LT	TN	LT	TN
$\text{Ho}(\text{Gly})_3\text{AsnCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	23,55	22,04	9,99	9,13	15,21	14,95

Bảng 1. Hàm lượng (%) các nguyên tố của phức chất

(LT: Lý thuyết, TN: Thực nghiệm)



Các kết quả ở bảng 1 cho thấy: Hàm lượng (%) các nguyên tố của phức chất được xác định bằng thực nghiệm tương

đôi phù hợp với công thức giả định đưa ra. Trong công thức giả định của phức chất, số phân tử nước được xác định theo phương pháp phân tích nhiệt ở phần sau.

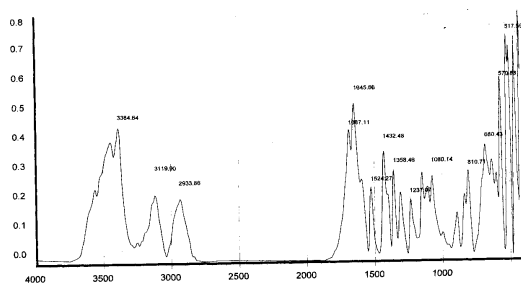
2. Kết quả nghiên cứu phức chất bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại (IR)

Kết quả chụp phổ IR của các phối tử và phức chất được trình bày ở bảng 2 và hình 1÷3.

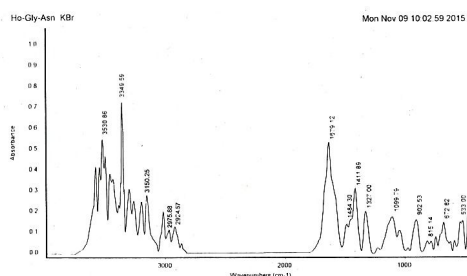
Bảng 2. Các số sóng hấp thụ đặc trưng (cm^{-1}) của các phối tử và phức chất

Hợp chất	ν_{OH^-}	$\nu_{\text{as}}^{\text{NH}_3^+}$	$\nu_s^{\text{NH}_3^+}$	$\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$	$\nu_s^{\text{COO}^-}$
Asparagin	-	3119,64	2933,86	1645,66	1432,48
Glyxin	-	3102,27	2934,25	1574,57	1397,82
Phức chất	3530,86	3150,25	2975,88	1679,12	1484,30

(-) Không xác định



Hình 1. Phổ IR của glyxin



Hình 2. Phổ IR của asparagin

Hình 3. Phổ IR của
 $\text{Ho}(\text{Gly})_3\text{AsnCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

So sánh phổ IR của phức chất (Hình 3) với phổ IR của glyxin (Hình 1) và asparagin (Hình 2) ở trạng thái tự do cho thấy: Dải hấp thụ ở ($3119,64$ và $2933,86 \text{ cm}^{-1}$); ($3102,27$ và $2934,25 \text{ cm}^{-1}$) đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng và đối xứng của nhóm NH_3^+ của asparagin và glyxin tự do đã dịch chuyển về vùng số sóng cao hơn ($3150,25$ và $2975,88 \text{ cm}^{-1}$) trên phổ của phức chất. Điều này chứng tỏ asparagin và glyxin đã phối trí với ion Ho^{3+} qua nguyên tử nitơ của nhóm amin. Còn dải hấp thụ ở ($1645,66$ và $1432,48 \text{ cm}^{-1}$); ($1574,57$ và $1397,82 \text{ cm}^{-1}$) đặc trưng cho dao động hóa trị bất đối xứng và đối xứng của nhóm cacboxyl của

asparagin và glyxin cũng đã dịch chuyển về vùng số sóng cao hơn (1679,12 và 1484,30 cm^{-1}). Điều này chứng tỏ asparagin và glyxin cũng phối trí với Ho^{3+} qua nguyên tử oxi của nhóm cacboxyl.

Ngoài ra, trên phổ IR của phức chất còn xuất hiện dải hấp thụ mạnh ở vùng số sóng 3389,59 ÷ 3530,86 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH^- (v^{OH^-}) của nước. Điều này chứng tỏ trong phức chất có chứa nước.

3. Kết quả nghiên cứu phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt

Bảng 3. Kết quả phân tích giản đồ nhiệt của phức chất

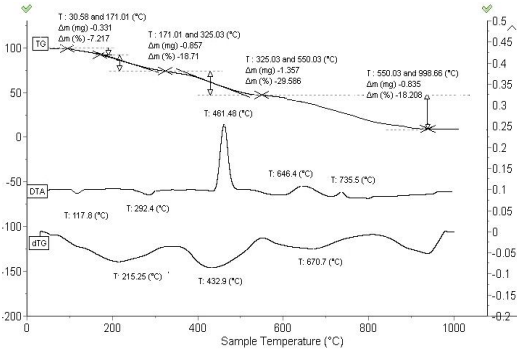
Phức chất	Nhiệt độ pic của hiệu ứng (°C)	Hiệu ứng nhiệt	Độ giảm khối lượng		Dự đoán cấu tử tách ra hoặc phân hủy	Dự đoán sản phẩm cuối cùng
			LT (%)	TN (%)		
Ho(Gly) ₃ AsnCl ₃ .3H ₂ O	117,8	Thu nhiệt	7,709	7,217	3 H ₂ O	
	292,4		-	18,71	Phân hủy và cháy	
	461,48	-	29,586			
	646,4	-	18,208			
	735,5		26,973	26,279		Ho ₂ O ₃

(-) Không xác định

Trên giản đồ phân tích nhiệt (đường DTA) của phức chất có hai hiệu ứng thu nhiệt ở 117,8 $^{\circ}\text{C}$ và 292,4 $^{\circ}\text{C}$; ba hiệu ứng tỏa nhiệt ở 461,48 $^{\circ}\text{C}$, 646,4 $^{\circ}\text{C}$ và 737,5 $^{\circ}\text{C}$.

Khi tính toán độ giảm khối lượng trên đường TG thấy rằng: ở hiệu ứng thu

Kết quả phân tích giản đồ phân tích nhiệt của phức chất được trình bày ở hình 4 và bảng 3.



Hình 4. Giản đồ phân tích nhiệt của $\text{Ho}(\text{Gly})_3\text{AsnCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

nhiệt thứ nhất có xấp xỉ 3 phân tử H_2O tách ra trong phức chất. Nhiệt độ tách nước ở 117,8 $^{\circ}\text{C}$ thuộc khoảng nhiệt độ tách nước kết tinh của các hợp chất. Từ đó có thể kết luận rằng, các phân tử nước của phức chất là nước kết tinh. Ở hiệu ứng thu nhiệt thứ hai và các hiệu

ứng tỏa nhiệt tiếp theo ứng với quá trình phân hủy và cháy các thành phần của phức chất. Ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ của hiệu ứng tỏa nhiệt thì độ giảm khối lượng của phức chất là không đáng kể, giả thiết đã có sự hình thành sản phẩm cuối cùng (Ho_2O_3) là phù hợp.

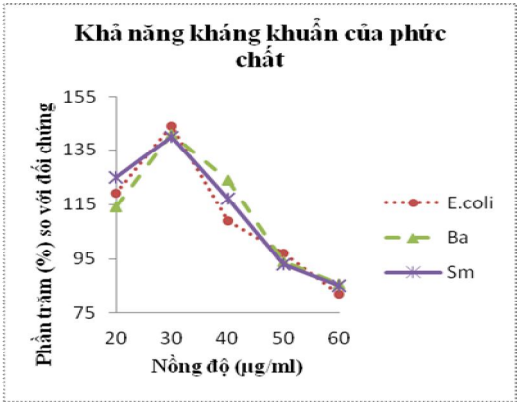
Nhiệt độ phân hủy các thành phần của phức chất thấp, chứng tỏ phức chất tổng hợp được kém bền nhiệt.

4. Thăm dò khả năng kháng khuẩn của phức chất.

Kết quả thử khả năng kháng khuẩn của phức chất được trình bày ở bảng 4 và hình 5.

Bảng 4. Kết quả thử hoạt tính kháng khuẩn của phức chất

Phức chất	Escherichia coli (E.coli)		Bacillus aureus (Ba)		Seratia macescen (Sm)	
	Nồng độ ($\mu\text{g/ml}$)	% so với đối chứng	Nồng độ ($\mu\text{g/ml}$)	% so với đối chứng	Nồng độ ($\mu\text{g/ml}$)	% so với đối chứng
$\text{Ho}(\text{Gly})_3\text{AsnCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$	ĐC	100	ĐC	100	ĐC	100
	20	119	20	114	20	125
	30	144	30	141	30	140
	40	103	40	124	40	117
	50	97	50	94	50	93
	60	82	60	86	60	85



Hình 5. Ảnh hưởng của phức chất $\text{Ho}(\text{Gly})_3\text{AsnCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$ đến khả năng sinh trưởng của ba chủng vi khuẩn

Kết quả bảng 4 và hình 5 cho thấy trong khoảng nồng độ khảo sát của phức chất từ 20÷60 $\mu\text{g/ml}$: Ở nồng độ từ 20 đến 30 $\mu\text{g/ml}$, phức chất kích

thích sự sinh trưởng của các vi khuẩn (tăng 14÷44% so với đối chứng). Ở nồng độ từ 40 đến 60 $\mu\text{g/ml}$, phức chất ức chế sự sinh trưởng của các vi khuẩn, sự ức chế mạnh nhất ở nồng độ 60 $\mu\text{g/ml}$ (giảm 14÷18% so với đối chứng).

4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được phức chất của honmi với hỗn hợp phối tử glyxin và asparagin.

2. Bằng phương pháp phân tích nguyên tố, phương pháp phổ IR, phương pháp phân tích nhiệt có thể kết luận :

- Phức chất có thành phần là: $\text{Ho}(\text{Gly})_3\text{AsnCl}_3.3\text{H}_2\text{O}$

- Mỗi phân tử glyxin và asparagin chiếm hai vị trí phối trí trong phức chất, liên kết với ion Ho^{3+} qua nguyên tử nitơ của nhóm amin và qua nguyên tử oxi của nhóm cacboxyl.

- Phức chất kém bền nhiệt.

3. Trong khoảng nồng độ khảo sát từ 20÷60 $\mu\text{g/ml}$: Ở nồng độ thấp, phức chất có khả năng kích thích sự sinh trưởng của ba chủng vi khuẩn đem thử và ở nồng độ cao thì ức chế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Carlos Kremer, Julia Torres, Sixto Domínguez, Alfredo Mederos (2005), "Structure and thermodynamic stability of lanthanide complexes with amino acids and peptides", *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 249, pp. 567-590 .
2. Julia Torres, Carlos Kremer, Helena Pardo, Leopoldo Suescun, Alvaro Mombrú, Jorge Castiglioni, Sixto Domínguez, Alfredo Mederos, Eduardo Kremer (2003), "Preparation and crystal structure of new samarium complexes with glutamic acid", *Journal of Molecular Structure*, Vol.660, pp. 99-106.
3. Célia R.Carubelli, Ana M. G. Massabni, and Sergio R. de A. Leite (1997), "Study of the Binding of Eu^{3+}

and Tb^{3+} to L-phenylalanine and L-tryptophan", *J.Braz. Chem. Soc.*, Vol.8 (6), pp. 597-602 .

4. Moamen S. Refat, Sabry A. El-Korashy, Ahmed S. Ahmed (2008). "Preparation, structural characterization and biological evaluation of T-tyrosinate metal ion complexes", *Journal of Molecular Structure*, Vol. 881, pp. 28-45.

5. W. Xiumin, Q. Chuansong, Q. Songsheng and T. Zhicheng (2007) "Low-temperature heat capacity and standard enthalpy of formation of neodymium glycine perchlorate complex

$[\text{Nd}_2(\text{Gly})_6(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 90(2), pp. 569-573 .

6. Yang Zupei, Zhang Banglao, Yu Yueying, Zhang Hongyu (1998), "Synthesis and characterization on solid compounds of L-histidine with light rare earth chlorides", *Journal of Shaanxi Normal University (Natural Science Edition)*, Vol. 26 (1), pp.58-59.

7. Z. H. Zhang, Z. J. Ku, H. R. Li, Y. Liu and S. S. Qu (2005), "Calorimetric and thermal decomposition kinetic study of $\text{Tb}(\text{Tyr})(\text{Gly})_3\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol.79, pp. 169-173.