

# NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP CÁC PHỨC CHẤT TẠO BỞI ION $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ VÀ $\text{Zn}^{2+}$ VỚI AMINO AXIT – KHẢO SÁT TÍNH KHÁNG KHUẨN

Lê Văn Huỳnh\*, Đinh Việt Xuân

Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp

Đền Tòa soạn 17-02-2014

## Abstract

Some transition metal ions in normal conditions are capable of complex with some organic ligands, creating complex is more rigid than  $10^9$  constant, the complex does not have catalytic activity, but they have antimicrobial properties and antifungal high. On the other hand there are complex constants durable  $10^3 < K_b < 10^9$  to have catalytic activity. These complexes have catalytic activity plays an important role in the production process, such as in trace analysis, use water treatment wastewater, industrial waste. This paper is the result of complex integrated study of some transition metal ions  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  with glycine. The research results are a scientific basis for complex applications in the technology process.

**Keywords:** Synthesis of complexes, antifungal.

## 1. MỞ ĐẦU

Glixin là một amino axit có 2 nhóm định chức, vừa thể hiện tính axit vừa thể hiện tính bazơ, chúng có khả năng tạo phức với nhiều ion kim loại chuyển tiếp, một số phức tạo thành có hoạt tính sinh học kháng khuẩn, kháng nấm cao, đồng thời cũng có những phức có hoạt tính xúc tác, được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như: phân tích vi lượng, y học, nông nghiệp, công nghiệp, đặc biệt trong lĩnh vực xử lý nước thải, chất thải công nghiệp. Tổng hợp các phức chất của một số ion kim loại chuyển tiếp  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{Co}^{2+}$  và  $\text{Ni}^{2+}$  với glixin và bằng phương pháp hóa học, hóa lý xác định cấu tạo của các phức chất và hoạt tính sinh học kháng khuẩn, kháng nấm [1, 3, 4].

Dựa vào phổ hấp thụ hồng ngoại để có thể nhận biết được các đồng phân *cis-trans*. Do cấu hình *trans* có tâm đối xứng, nên các dao động đối xứng đối với tâm đối xứng đó, sẽ không hoạt động trong phổ, còn với dạng *cis* thì các dao động đối xứng và bất đối xứng đều hoạt động trong phổ hồng ngoại. Như vậy, sự tách các dải hấp thụ cho ta biết cấu hình *cis*, còn nếu không bị tách là cấu hình *trans*.

Sự tạo phức của glixin với các ion kim loại chuyển tiếp được quyết định bởi hai nhóm chức  $-\text{COOH}$  và nhóm  $-\text{NH}_2$ . Nguyên tử nitơ ở nhóm  $\text{NH}_2$  có khả năng cho electron để tạo nên một liên kết cho nhận với ion kim loại. Trong khi đó ion  $\text{H}^+$  cũng dễ dàng tách ra khỏi nhóm  $-\text{COOH}$  để tạo

thành  $-\text{COO}^-$ , nhóm này dễ dàng tạo thành một liên kết cộng hoá trị với ion kim loại chuyển tiếp thông qua nguyên tử oxi. Chính vì vậy, các amino axit có khả năng tạo phức chất vòng càng 5 cạnh bền với nhiều ion kim loại [2, 4, 5].

Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu tổng hợp phức chất của một số ion kim loại chuyển tiếp  $\text{Co}^{2+}$ ;  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Zn}^{2+}$  với glixin ( $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ) và khả năng ứng dụng phức chất vào các quá trình công nghệ.

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Các hóa chất được sử dụng để nghiên cứu có độ sạch PA của hãng Merck CHLB Đức có độ tinh khiết cao, là các muối chứa ion kim loại tạo phức như:  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  và  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Glixin ( $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ) đóng vai trò là ligand tạo phức.

Phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức được đo trên máy Quang phổ hồng ngoại IMPACT 410-Nicolet (Thụy Sĩ), thực nghiệm ở ngay điều kiện thường.

Thử hoạt tính kháng khuẩn, kháng nấm của các phức tạo bởi các ion kim loại  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  và  $\text{Co}^{2+}$  với glixin ở các nồng độ khác nhau từ 0,01 đến 5%. Các phép thử được thực hiện tại Viện Công nghệ thực phẩm.

Các chủng đem thử nghiệm là chủng vi khuẩn *E. coli* ATCC 25922 và chủng nấm mốc *Trichoderma rezei* CPK 63.

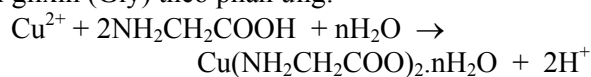
### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Tổng hợp các phức chất

Tổng hợp phức của ion  $\text{Co}^{2+}$  với glixin bằng cách: Hoà tan 0,01 mol muối  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  trong 20 ml  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  trong cốc 250 ml, thêm tiếp 0,02 mol glixin đã được hoà tan trong 20 ml nước cất. Hỗn hợp được giữ ở 50-60 °C và khuấy trộn đều trên bếp khuấy từ, thỉnh thoảng thêm vào hỗn hợp phản ứng vài ml  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Khi nước trong hỗn hợp phản ứng còn một lượng tối thiểu, thì ngừng đun, để nguội, thêm  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , khuấy nhẹ, thấy có kết tủa tách ra.

Lọc, rửa kết tủa bằng dung môi cồn-nước trên phễu thuỷ tinh xốp. Sấy khô sản phẩm ở nhiệt độ 50°C, sau đó cho vào bình hút ẩm. Phức thu được có màu hồng nhạt, tan trong nước, không tan trong cồn, axeton,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ .

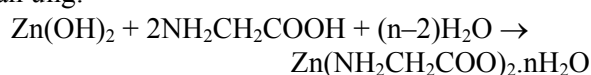
Tổng hợp các phức *cis*- và *trans*- của ion  $\text{Cu}^{2+}$  với glixin (Gly) theo phản ứng:



Tổng hợp các phức của ion  $\text{Ni}^{2+}$  với glixin theo phản ứng:



Tổng hợp các phức của ion  $\text{Zn}^{2+}$  với glixin theo phản ứng:



#### 3.2. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại

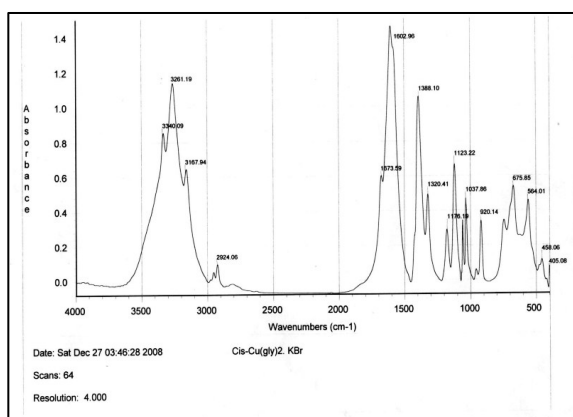
Phức chất đã tổng hợp và phối tử đều được ghi trên máy quang phổ hấp thụ hồng ngoại IMPACT 410 – Nicolet (Thụy Sĩ), mẫu được ép viên rắn với KBr. Dải phổ hấp thụ trong phổ hồng ngoại của các mẫu phức chất, so sánh với phổ của glixin. Kết quả thể hiện trên bảng 1.

Bảng 1: Phổ hấp thụ hồng ngoại của glixin và của phức chất ( $\text{cm}^{-1}$ )

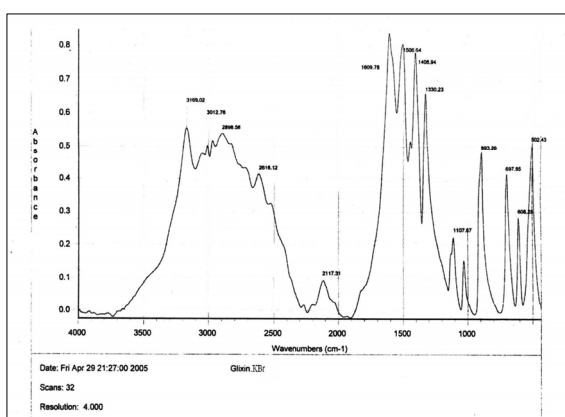
STT	Hợp chất	$\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$	$\nu_{\text{s}}^{\text{COO}^-}$	$\nu^{\text{NH}_3^+}$	$\nu^{\text{NH}_2}$	$\nu^{\text{OH}}$
1	Glixin	1609,78	1408,94	3169,02	—	—
2	$\text{H}_2[\text{CoCl}_2(\text{gly})_2]$	1609,14	1408,44	—	3171,08	—
3	$\text{Ni}(\text{gly})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1568,90	1396,92	—	3182,29	3340,09
4	<i>Trans</i> - $\text{Cu}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1600,58	1385,92	—	3268,36	3318,57
5	<i>Cis</i> - $\text{Cu}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1602,96	1388,94	—	3261,19	3340,09
6	$\text{Zn}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1591,48	1393,36	—	3277,35	3440,30

Phổ hấp thụ hồng ngoại của glixin (hình 1) có dải phổ hấp thụ rộng, cường độ trung bình trong vùng 3200±2900  $\text{cm}^{-1}$ . Dải có số sóng 3169,02  $\text{cm}^{-1}$  được quy gán cho dao động hoá trị của nhóm  $\text{NH}_3^+$ , còn dải ở 2898,58  $\text{cm}^{-1}$  ứng với dao động hoá trị của nhóm CH ( $\nu^{\text{CH}}$ ). Giá trị  $\nu^{\text{NH}_3^+}$  nằm ở vùng sóng

thấp hơn nhiều so với vị trí chuẩn của  $\nu^{\text{NH}_2}$  (3400  $\text{cm}^{-1}$ ) là do có sự tương tác giữa nhóm  $\text{NH}_3^+$  và nhóm  $\text{COO}^-$  trong ion lưỡng cực glixin. Các dải hấp thụ ở 1609,78  $\text{cm}^{-1}$  và 1408,94  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng với dao động hoá trị bất đối xứng và đối xứng của nhóm  $\text{COO}^-$ , hình 1.



Hình 1: Phổ hấp thụ hồng ngoại của glixin



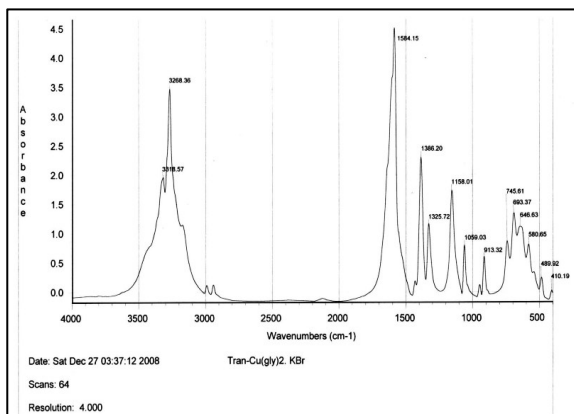
Hình 2: Phổ hấp thụ hồng ngoại của dạng *cis* của phức  $\text{Cu}^{2+}$  với glixin

So sánh phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất với phổ của glixin ở trạng thái tự do thì thấy rằng dải dao động bất đối xứng của nhóm  $\text{COO}^-$  ( $\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$ ) ở  $1609,78 \text{ cm}^{-1}$  trong glixin tự do dịch chuyển về vùng  $1568,90 \div 1602,96 \text{ cm}^{-1}$ ; còn dải dao động đối xứng của nhóm  $\text{COO}^-$  đối xứng  $\nu_{\text{s}}^{\text{COO}^-}$  ở  $1408,94 \text{ cm}^{-1}$  dịch chuyển về vùng  $1385,92 \div 1396,92 \text{ cm}^{-1}$ . Điều này chứng tỏ liên kết phối trí giữa các ion kim loại và glixin đã được thực hiện qua nguyên tử oxi của nhóm cacboxyl làm liên kết C–O bị yếu đi. Mặt khác, dải  $\nu_{\text{NH}_3^+}$  ở  $3169,02 \text{ cm}^{-1}$  của glixin tự do đã dịch chuyển về vùng có số sóng cao hơn  $3171 \div 3277 \text{ cm}^{-1}$  của các phức chất, đây là dải phổ dao động hoá trị của  $\text{NH}_2$  ( $\nu_{\text{NH}_2}$ ). Tuy nhiên, các dải này lại nằm ở vùng có số sóng thấp hơn so với dải  $\nu_{\text{NH}_2}$  chuẩn ( $3400 \text{ cm}^{-1}$ ). Kết quả này chứng tỏ đã có sự tạo thành liên kết giữa các ion kim loại chuyển tiếp và nguyên tử nitơ của glixin. Liên kết cho nhận

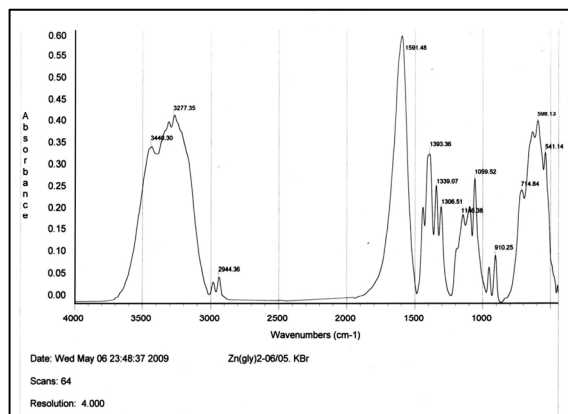
$\text{M} \leftarrow \text{N}$  làm giảm mật độ electron giữa N–H và làm liên kết N–H yếu đi. Như vậy, glixin là phối tử hai càng, sự phối trí giữa glixin và cation  $\text{M}^{n+}$  được thực hiện qua nguyên tử oxi và nitơ, tạo thành vòng 5 cạnh trong đối bền.

Ngoài ra trên phổ hồng ngoại của các phức chất  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  với glixin còn xuất hiện dải hấp thụ ở khoảng  $3318,57 \div 3440,30 \text{ cm}^{-1}$ , đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm  $\text{OH}^-$  trong nước, dải này không tồn tại trong phổ của phức  $\text{Co}^{2+}$ . Điều này chứng tỏ phức của  $\text{Co}^{2+}$  không chứa nước trong thành phần phức chất, còn các glixinat của  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  có chứa nước từ hình 2 đến 6.

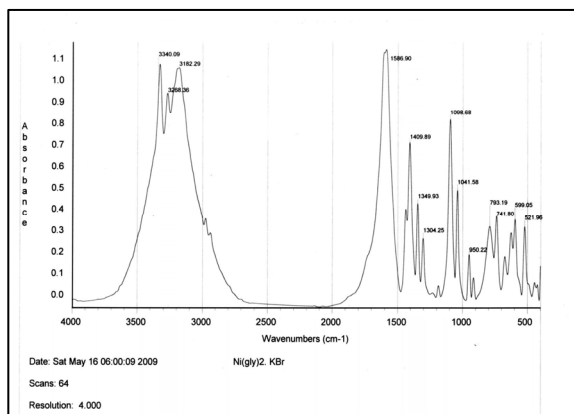
So sánh phổ hấp thụ hồng ngoại ở dạng *cis*- và dạng *trans*- của phức  $\text{Cu}^{2+}$  với glixin, nhận thấy dải  $\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$  và  $\nu_{\text{NH}_2}$  trong phổ của hai phức này có dạng khác nhau, phổ dạng *cis*- phức tạp hơn dạng *trans*- hình 2 và 3.



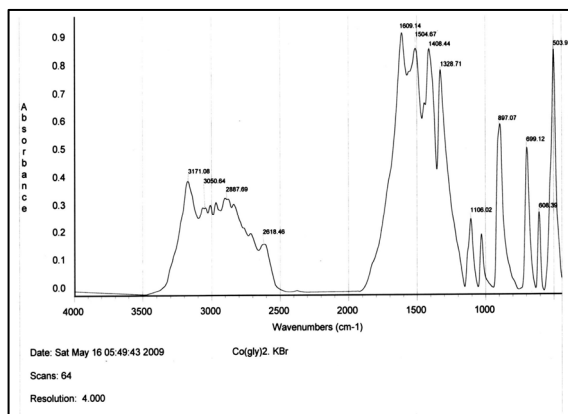
Hình 3: Phổ hấp thụ hồng ngoại dạng *trans* của phức  $\text{Cu}^{2+}$  với glixin



Hình 4: Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức  $\text{Zn}^{2+}$  với glixin



Hình 5: Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức  $\text{Ni}^{2+}$  với glixin



Hình 6: Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức  $\text{Co}^{2+}$  với glixin

Trong phổ hồng ngoại dạng *cis*-, dải dao động hoá trị của  $\text{NH}_2$  là một dải kép với hai đỉnh ở  $3167,94 \text{ cm}^{-1}$  và  $3261,19 \text{ cm}^{-1}$ , còn trong phổ dạng

*trans*- nó chỉ là một dải đơn ở  $3268,36 \text{ cm}^{-1}$  với một vai phổ không rõ nét. Dao động hoá trị bất đối xứng  $\nu_{\text{as}}^{\text{COO}^-}$  trong phổ dạng *cis*- cũng được tách thành

hai pic ở 1673,59  $\text{cm}^{-1}$  và 1602,96  $\text{cm}^{-1}$ , còn trong phổ dạng *trans*- nó chỉ có một đỉnh ở 1584,15  $\text{cm}^{-1}$ .

Điều này được giải thích là do cấu hình *trans*- có tâm đối xứng nên các dao động đối xứng đối với tâm đối xứng sẽ không thể hiện trong phổ. Đối với dạng *cis*-, các dao động đối xứng và bất đối xứng đều thể hiện trong phổ hồng ngoại nên phổ có dạng phức tạp hơn.

### 3.3. Khảo sát tính kháng khuẩn, kháng nấm của các phức tạo bởi các ion $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ và $\text{Zn}^{2+}$ với glixin

Tiến hành thử hoạt tính kháng khuẩn, kháng nấm

của phức tạo bởi các ion  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  và  $\text{Co}^{2+}$  với glixin ở các nồng độ khác nhau từ 0,01 đến 5 %. Các phép thử được thực hiện tại Viện Công nghiệp thực phẩm. Các chủng đem thử là chủng vi khuẩn *E. coli* ATCC 25922 và chủng nấm mốc *Trichoderma receive* CPK 63. Kết quả thăm dò hoạt tính kháng khuẩn của các phức và glixin được thể hiện trên bảng 2. Phức *Trans*- $\text{Cu}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = 229,686$ ) có khả năng kháng các chủng loại *E. coli* ATCC 25922 và *Trichoderma receive* CPK 63 ở nồng độ 5 % trở lên và không kháng ở nồng độ thấp hơn.

Phức *Cis*- $\text{Cu}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  và  $\text{Ni}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  có khả năng kháng khuẩn *E. coli* ATCC 25922 ở nồng độ 5 % và không kháng khuẩn ở nồng độ nhỏ hơn.

Bảng 2: Hoạt tính kháng khuẩn của các phức chất và glixin

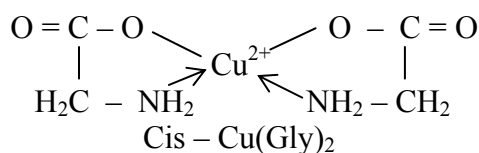
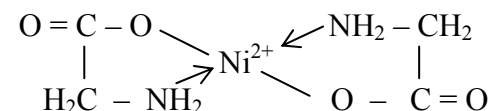
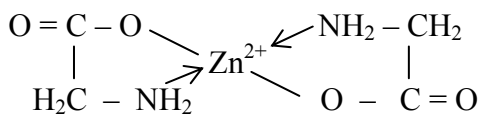
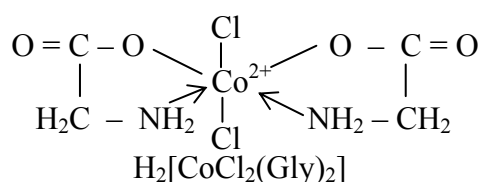
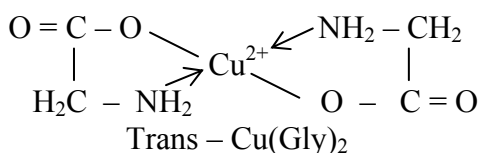
(Dấu “+” có khả năng kháng khuẩn, kháng nấm dấu “-” không có khả năng kháng khuẩn, kháng nấm)

STT	Hóa chất		Chủng loại khuẩn và nấm	
	Tên phức chất	Nồng độ, %	<i>E. coli</i> ATCC 25922	<i>Trichoderma receive</i> CPK 63
1	$\text{Co}(\text{gly})_2$	5,00	-	-
		1,00	-	-
		0,10	-	-
		0,01	-	-
2	$\text{Ni}(\text{gly})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,00	++	-
		1,00	-	-
		0,10	-	-
		0,01	-	-
3	<i>Trans</i> - $\text{Cu}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,00	+	+
		1,00	-	-
		0,10	-	-
		0,01	-	-
4	<i>Cis</i> - $\text{Cu}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,00	+	-
		1,00	-	-
		0,10	-	-
		0,01	-	-
5	$\text{Zn}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,00	+++	+++
		1,00	++	++
		0,10	-	-
		0,01	-	-
6	Glixin	5,00	-	-
		1,00	-	-
		0,10	-	-
		0,01	-	-

Phức  $\text{Zn}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  có khả năng kháng chủng vi khuẩn *E. coli* ATCC 25922 và chủng nấm mốc *Trichoderma receive* CPK 63 ở nồng độ 1 % trở lên rất hiệu quả.

Riêng phức  $\text{Co}(\text{gly})_2$  và glixin không có khả năng kháng khuẩn và kháng nấm.

Kết quả nghiên cứu đã xác định công thức cấu tạo của các phức như sau:



#### 4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được các phức chất của ion kim loại  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  và  $\text{Co}^{2+}$  với glixin ứng với các công thức tương ứng là  $\text{Cu}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{gly})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2[\text{CoCl}_2(\text{gly})_2]$ , riêng phức của  $\text{Cu}^{2+}$  với glixin đã tổng hợp được cả dạng *cis* và *trans*.

Bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại đã xác định được sự tạo phức giữa các ion kim loại chuyển tiếp  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  và  $\text{Co}^{2+}$  liên kết phối trí với glixin thông qua nguyên tử oxi và nitơ.

Nghiên cứu khả năng kháng khuẩn và kháng nấm đã chỉ ra rằng:

+ Phức của ion kim loại  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  và  $\text{Ni}^{2+}$  với glixin, có khả năng kháng khuẩn, kháng nấm tốt.

+ Phức  $\text{Co}(\text{gly})_2$  và glixin không có khả năng kháng khuẩn và kháng nấm.

Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học cho việc ứng dụng phức chất vào trong các quá trình công nghệ.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Mannar R. Maurya, Maneesh Kumar, Umesh Kumar. *Polymer-anchored vanadium(IV), molybdenum(VI) and copper(II) complexes of bidentate ligand as catalyst for the liquid phase oxidation of organic substrates*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **273**, 133-143 (2007).
2. Christoph Janiak. *Komplex-Koordinations chemie*, in: Erwin Riedel (Hrsg.): *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Aufl., de Gruyter, Berlin 2007, S. 381-579, ISBN 978-3-11-019060-1.
3. Lê Văn Huỳnh. *Luận án Tiến sĩ Hóa học*, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội (2012).
4. Charles E. Mortimer und Ulrich Müller, *Chemie*, 10. Aufl., Thieme, Stuttgart, S.523 (2010).
5. S. S. Thakur, S. W. Chen, W. Li, C. K. Shin, S. J. Kim, Y. M. Koo. *A new dinuclear chiral salen complexes for asymmetric ring opening and closing reactions: Synthesis of valuable chiral intermediates*, Journal of Organometallic Chemistry, **691**, 1862-1872 (2006).

Liên hệ: **Lê Văn Huỳnh**

Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp  
353 Trần Hưng Đạo, Thành phố Nam Định  
Email: lehuynh1058@gmail.com  
Điện thoại: 0912 208 709.