

# TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT CỦA MỘT SỐ PHỐI TỬ VÒNG LỚN KIỂU BAZƠ SCHIFF TRÊN CƠ SỞ THIOSEMICACBAZIT

## II - BENZILTHIOSEMICACBAZON VÀ SỰ CHUYỂN HÓA THÀNH PHỐI TỬ VÒNG LỚN 4 CÀNG (N, N, N, N)

Phạm Chiến Thắng, Vũ Văn Vân, Nguyễn Minh Hải, Vũ Đăng Độ

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Đến Tòa soạn

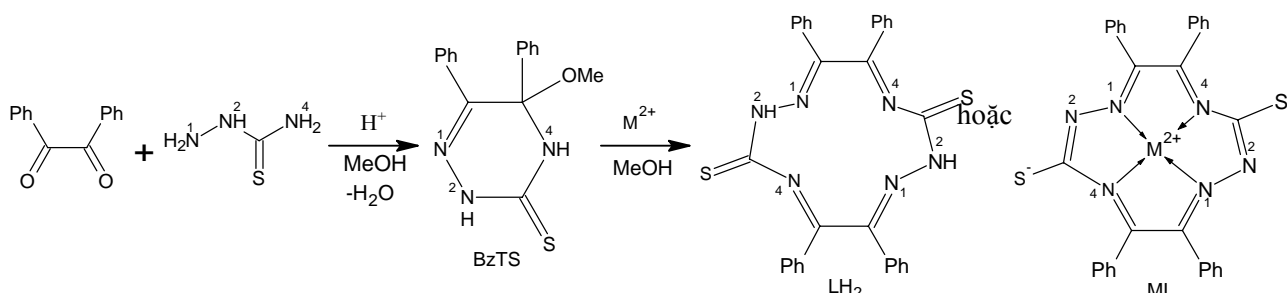
### Abstract.

Benzilthiosemicarbazone (BzTS) has been synthesized by reacting benzil and thiosemicarbazide in the absence of metal salt and using high dilution technique. A 12-membered macrocyclic Schiff base, 5,6,11,12-tetraphenyl-1,2,4,7,8,10-hexaaza-xiclododeca-4,6,10,12-tetraen-3,9-dithion (LH<sub>2</sub>), was prepared from BzTS in methanol by using CuCl<sub>2</sub> as template with fairly good yield. Alternatively, when using CuSO<sub>4</sub> and PdCl<sub>2</sub> in place of CuCl<sub>2</sub> the products formed are tetradentate (N, N, N, N) macrocyclic complexes CuL and PdL. All ligands and complexes have been characterized by spectroscopic studies (IR, <sup>1</sup>HNMR and MS). A metal – template mechanism for the formation of macrocyclic ligand and complexes was proposed.

### 1. THỰC NGHIỆM

#### 1.1. Tổng hợp phối tử và phức chất

Benzilthiosemicacbazon, phối tử vòng lớn LH<sub>2</sub> và các phức chất ML được tổng hợp theo sơ đồ tổng quát:



trong đó, benzilthiosemicacbazon được tổng hợp theo phương pháp “siêu loãng” (high dilution) [5, 6]; phối tử vòng lớn LH<sub>2</sub> và các phức chất ML được tổng hợp từ chất đầu benzilthiosemicacbazon bằng cách sử dụng phản ứng trên khuôn ion kim loại.

##### 1.1.1. Tổng hợp benzilthiosemicacbazon (BzTS)

Hòa tan 1,14 g (12,5 mmol) thiosemicacbazit trong 150 ml metanol, có thêm 25 ml HCl 2 M. Hòa tan 2,63 g (12,5 mmol) benzil trong 100 ml metanol. Nhỏ giọt hai dung dịch trên vào cốc chứa sẵn 75 ml metanol. Đun nóng và khuấy dung dịch ở 60 - 70°C trong 6 giờ. Sau đó khuấy thêm 6 giờ ở nhiệt độ phòng. Lọc kết tủa tạo thành bằng phễu lọc thủy tinh xốp, rửa kỹ bằng metanol, làm khô trong bình hút ẩm. Sản phẩm thu được dưới dạng bột mịn, màu vàng nhạt, không tan trong nước, tan tốt trong clorofom.

##### 1.1.2. Tổng hợp phối tử vòng lớn LH<sub>2</sub>

Hòa tan 0,23 g CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (1,4 mmol) trong 50 ml metanol. Dung dịch này được thêm từ từ vào huyền phù của BzTS (0,41 g; 1,4 mmol) trong 50 ml metanol. Khuấy dung dịch trong 8 giờ tại nhiệt độ phòng. Lọc kết tủa tạo thành bằng phễu lọc thủy tinh xốp, rửa kỹ bằng metanol, làm khô trong bình hút ẩm. Chất rắn thu được có màu vàng kem, không tan trong nước, metanol; tan tốt trong clorofom.

##### 1.1.3. Tổng hợp phức chất của LH<sub>2</sub> với Cu(II) và Pd(II)

Hòa tan 0,5 mmol muối CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O (hoặc PdCl<sub>2</sub>) trong 50 ml metanol. Dung dịch này được thêm từ từ vào huyền phù của BzTS (0,232 g; 1 mmol) trong 50 ml metanol. Hỗn hợp được khuấy trong 12 giờ ở nhiệt độ phòng, xuất hiện chất rắn màu nâu đậm đối với phức của Cu(II) và màu vàng nâu đối với phức của Pd(II). Lọc kết tủa trên phễu lọc

thủy tinh xốp, rửa kỹ bằng metanol, làm khô trong bình hút ẩm. Các chất rắn thu được không tan trong nước, metanol; tan tốt trong clorofom.

## 1.2. Phương pháp nghiên cứu

Hàm lượng Cu được xác định bằng phương pháp chuẩn độ complexon với chất chỉ thị murexit, hàm lượng Pd được xác định bằng phương pháp phân tích trọng lượng.

Phổ hồng ngoại được ghi trên máy FTIR 8700, trong vùng 400 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ , theo phương pháp ép viên KBr tại Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân  $^1\text{HNMR}$  được ghi trên máy Bruker-500 MHz tại 300 K với dung môi DMSO- $d_6$ , chất chuẩn nội TMS tại Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phổ khối lượng và sắc ký lỏng khối phổ được ghi trên máy LC-MSD-Trap-SL tại phòng cấu trúc, Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt

Nam. Phổ khối lượng được ghi với dung môi  $\text{CHCl}_3$ .

## 2. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 2.1. Phối tử BzTS

Trên phổ IR của BzTS không thấy xuất hiện dải hấp thụ mạnh trong vùng 1650 - 1850  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm C=O. Bên cạnh đó xuất hiện dải hấp thụ yếu ở 1604  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của liên kết C=N<sup>1</sup> (liên kết được tạo thành trong phản ứng ngưng tụ). Điều này chỉ ra rằng phản ứng ngưng tụ giữa benzil và thiosemicabazon đã xảy ra hoàn toàn. Sự vắng mặt các dải trong vùng 2600 - 2700  $\text{cm}^{-1}$  chứng tỏ phối tử tồn tại ở dạng thion ở trạng thái rắn. Ngoài ra, còn có các dải hấp thụ đặc trưng cho nhóm thioamit: dải thioamit I trong vùng 1400 - 1500  $\text{cm}^{-1}$  và dải thioamit IV trong vùng từ 750 - 900  $\text{cm}^{-1}$  (bảng 3).

Dữ kiện phổ  $^1\text{HNMR}$  của BzTS được đưa ra trong bảng 1.

Bảng 1: Các tín hiệu cộng hưởng trên phổ  $^1\text{HNMR}$  của BzTS

STT	Vị trí (ppm) đặc điểm	Quy gán	STT	Vị trí (ppm) đặc điểm	Quy gán
1	12,14 (s, 1)	HN <sup>2</sup>	3	7,30 – 7,70 (m, 10)	H phenyl
2	10,00 (s, 1)	HN <sup>4</sup>	4	3,25 (s, 3)	OCH <sub>3</sub>

s: singlet, m: multiplet.

Trên phổ MS Positive của BzTS, pic cường độ lớn nhất (100%) có m/z = 298 ứng với ion phân tử  $[\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}+1]^+$ . Bên cạnh đó còn xuất hiện pic có m/z = 266 ứng với mảnh ion  $[\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}+1]^+$  (20%) hình thành do sự mất đi một phân tử  $\text{CH}_3\text{OH}$  từ phân tử ban đầu. Các pic còn lại có cường độ thấp, điều này chứng tỏ phối tử BzTS bền trong điều kiện đo phổ.

Các dữ kiện phổ đưa ra ở trên phù hợp với các số liệu đã được công bố [5, 6]. Như vậy, có thể khẳng định về sự hình thành và cấu tạo phân tử của BzTS - chất đầu cho các tổng hợp tiếp sau.

### 2.2. Phối tử vòng lớn LH<sub>2</sub> và các phức chất

#### 2.2.1. Kết quả phân tích hàm lượng kim loại trong phức chất

Bảng 2: Kết quả phân tích hàm lượng kim loại trong phức chất

STT	Phức chất	Công thức phân tử	Hàm lượng ion kim loại	
			LT, %	TN, %
1	CuL	$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{S}_2\text{Cu}$ (M = 592,2)	10,81	11,61
2	PdL	$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{S}_2\text{Pd}$ (M = 635,7)	16,78	14,98

Từ bảng 2 có thể nhận thấy kết quả thực nghiệm tương đối phù hợp với giá trị tính toán theo công thức giả thiết.

#### 2.2.2. Phổ hồng ngoại

Bảng 3: Một số dải hấp thụ đặc trưng trên phổ hồng ngoại của các phối tử và phức chất

Hợp chất	$\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	Thioamit I	Thioamit IV	$\nu_{\text{M-N}}/\nu_{\text{M-S}}$
BzTS	3175, 3132	-	1604	1552	752	-
LH <sub>2</sub>	-	3060	1597	1483	856	-
CuL	-	3056	1596	1480	870	418
PdL	-	3053	1596	1480	864	410

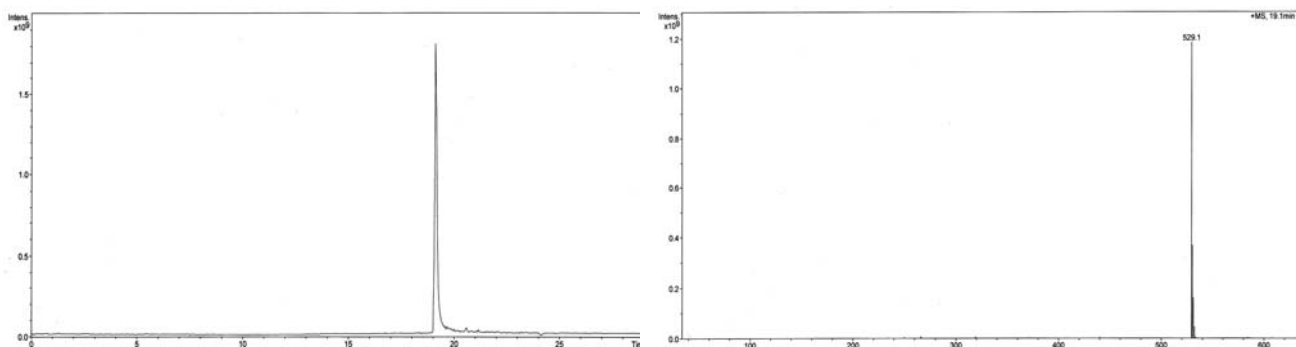
Khi so sánh phổ của LH<sub>2</sub> và các phức chất với phổ của BzTS có thể nhận thấy rằng: các dải hấp thụ mạnh tại 3132 và 3175 cm<sup>-1</sup> ứng với dao động hóa trị của liên kết N-H đã biến mất, đồng thời xuất hiện dải hấp thụ yếu ứng với dao động hóa trị của liên kết C-H trong vòng benzen. Ngoài ra, trên phổ vẫn xuất hiện các dải hấp thụ đặc trưng cho hợp phần thiosemicabazon. Điều này cho phép khẳng định: BzTS đã chuyển hóa khi có mặt ion kim loại.

Trên phổ của hai phức chất đều xuất hiện các dải trong vùng 1500 - 1600 cm<sup>-1</sup> ứng với dao động hóa trị của liên kết C=N. So với phối tử, vị trí của dải hấp thụ này trong các phức chuyển dịch về phía số sóng thấp hơn, điều này chứng tỏ phối tử tạo phức

với ion kim loại qua 4 nguyên tử N<sub>imin</sub> (2N<sup>1</sup> và 2N<sup>4</sup>).

### 2.2.3. Phổ khối lượng

Hình 1 là sắc đồ và phổ khối lượng của sản phẩm ngưng tụ LH<sub>2</sub> với dung dịch rửa giải là axetonitril. Trên sắc đồ chỉ xuất hiện một pic có cường độ rất lớn với thời gian lưu là 19,04 phút. Kết quả xác định bằng phương pháp UV đối với chất đầu và cuối ứng với pic trên khẳng định đây là một chất duy nhất chứ không phải là sự chồng chất tín hiệu của nhiều chất khác nhau. Kết quả tính toán tỉ lệ diện tích pic cho thấy: chất ứng với thời gian lưu 19,04 phút chiếm 95,78% hàm lượng sản phẩm ngưng tụ.



Hình 1: Sắc đồ và phổ MS của LH<sub>2</sub>

Trên phổ MS Positive của LH<sub>2</sub> chỉ có một pic cường độ lớn với m/z = 529. Có thể giả thiết đây là pic ion phân tử. Tuy nhiên, khối lượng phân tử mong đợi của LH<sub>2</sub> là 531 amu. Chúng tôi cho rằng sự chênh lệch 2 amu là do LH<sub>2</sub> tồn tại ở dạng có chứa cầu disunfua nội phân tử (hình 3).

Trên phổ MS Positive của CuL xuất hiện pic ion phân tử có m/z = 592 ứng với mảnh [C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Cu+1]<sup>+</sup>, trong đó Cu tồn tại ở dạng đồng vị có hàm lượng tự nhiên lớn nhất: <sup>63</sup>Cu (69,17%). Tuy nhiên, cường độ pic ion phân tử nhỏ. Mặt khác, pic có cường độ lớn nhất có m/z = 529, tương ứng với mảnh ion phân tử của phối tử [C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>+1]<sup>+</sup>. Chúng tôi cho rằng điều này là do phức chất không bền trong điều kiện ghi phổ bị phân li thành phối tử và ion kim loại.

Việc nghiên cứu phức PdL bằng phổ MS cũng cho kết quả phù hợp với dự đoán. Trên phổ MS Positive của PdL, pic có cường độ lớn nhất trong cụm pic ion phân tử, có giá trị m/z = 635 ứng với

mảnh [C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Pd+1]<sup>+</sup> trong đó Pd ở trạng thái đồng vị bền phổ biến nhất <sup>106</sup>Pd (27,33%).

Đối với cụm pic ion phân tử của PdL trên phổ MS Positive, tỉ lệ cường độ các pic đồng vị khá phù hợp với kết quả tính toán bằng phần mềm Mass spec (bảng 4). Như vậy có thể khẳng định công thức phân tử của phức chất PdL là C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Pd.

### 2.2.4. Phổ <sup>1</sup>H-NMR

Từ giả thiết LH<sub>2</sub> tồn tại ở dạng cầu disunfua, phổ <sup>1</sup>H-NMR của hợp chất này được mong đợi sẽ không thể hiện tín hiệu ứng với các proton khác ngoài proton của vòng thơm. Thật vậy, trên phổ <sup>1</sup>H-NMR của LH<sub>2</sub> chỉ xuất hiện các pic trong khoảng 7 đến 8 ppm với tổng tích phân bằng 20, tương ứng với các proton trong 4 vòng phenyl. Các cụm pic nhỏ có tỉ lệ tích phân 8:8:4 ứng với proton của các vị trí ortho, meta và para. Trên phổ <sup>1</sup>H-NMR của PdL cũng chỉ xuất hiện cụm pic nằm trong khoảng 7 đến 8 ppm tương ứng với các proton của vòng thơm.

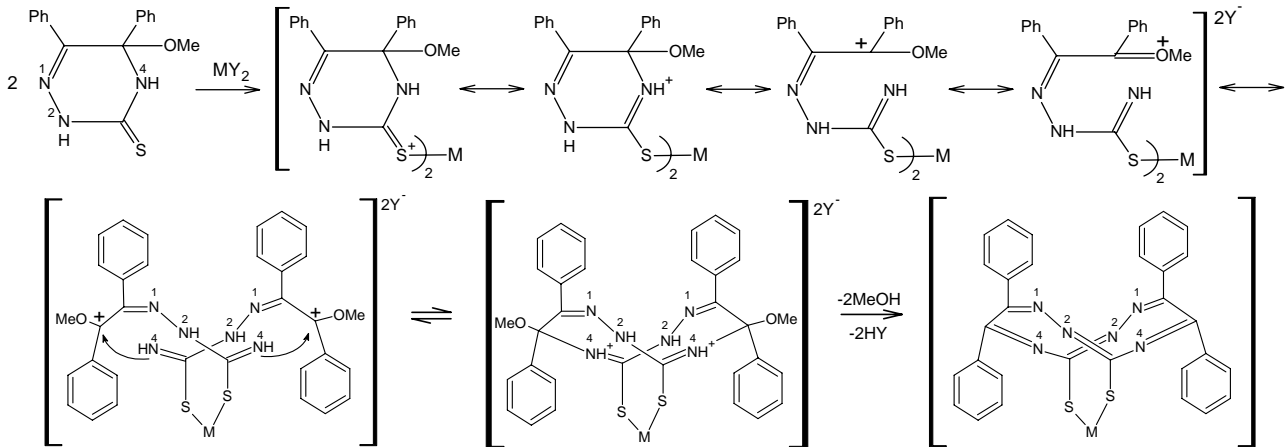
Bảng 4: Tỉ lệ cường độ các pic đồng vị giữa lí thuyết & thực nghiệm của PdL

	LT, %	TN, %		LT, %	TN, %		LT, %	TN, %
<b>M - 3</b>	2,72	2,88	<b>M + 1</b>	100	100	<b>M + 5</b>	42,92	47,11
<b>M - 2</b>	1,02	1,44	<b>M + 2</b>	37,71	34,61	<b>M + 6</b>	14,34	11,54
<b>M - 1</b>	30,18	28,85	<b>M + 3</b>	84,41	90,3	<b>M + 7</b>	5,42	4,32
<b>M</b>	70,89	73,08	<b>M + 4</b>	29,59	29,81	<b>M + 8</b>	1,19	0,96

**2.3. Cơ chế giả thiết của phản ứng ngưng tụ tạo thành hợp chất vòng lớn và phức chất**

Phản ứng ngưng tụ tạo thành hợp chất vòng lớn và các phức chất rất phức tạp. Từ chất đầu BzTS để tạo ra sản phẩm cuối cùng phải trải qua nhiều biến đổi trung gian. Trên cơ sở tham khảo các tài liệu đã

công bố [4, 6] và những đặc trưng của phản ứng trên khuôn, chúng tôi mạnh dạn đề xuất một cơ chế cho phản ứng tạo thành hợp chất vòng lớn và phức chất của nó từ BzTS. Theo quan điểm của chúng tôi, trong trường hợp này yếu tố quan trọng, quyết định cho sự hình thành sản phẩm ngưng tụ phải là hiệu ứng khuôn của các ion kim loại ( $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Pd}^{2+}$ ).

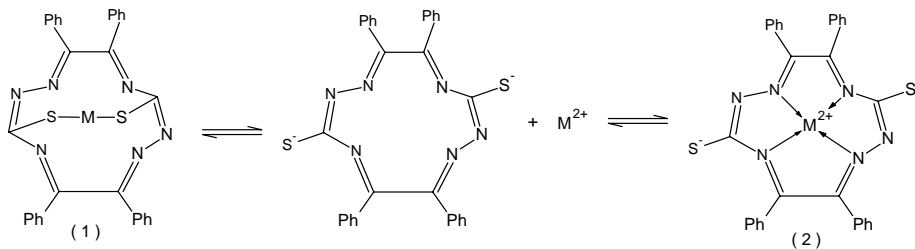


Hình 2: Cơ chế vòng hóa khi có mặt ion kim loại

Vì  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Pd}^{2+}$  là những axit mềm, còn S là bazơ mềm theo quan điểm của Pearson về axit và bazơ cứng và mềm, sự vòng hóa trước hết có thể đi qua bước tạo thành liên kết M-S, rồi S-M-S, tiếp theo là sự tạo thành hai liên kết  $\text{N}^+-\text{C}$  kèm theo sự giải phóng 2 phân tử MeOH và 2 phân tử HY (hình 2).

Tuy nhiên, một vấn đề được đặt ra là ở điều kiện nào thì thu được phối tử vòng lớn tự do, còn ở điều

kiện nào thì nó kết hợp với ion kim loại khuôn, và do đó sản phẩm thu được là phức chất. Để trả lời câu hỏi này chúng tôi đưa ra giả thiết rằng: sự ngưng tụ BzTS khi có mặt của  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$  hoặc  $\text{PdCl}_2$  đều hình thành phức chất có dạng ML. Khi đó ML sẽ biến đổi theo hai xu hướng, một là giữ nguyên liên kết với hai nguyên tử S, hai là chuyển thành dạng phức với liên kết qua 4 nguyên tử N:



Có thể nhận thấy rằng dạng (2) có khả năng tồn tại cao hơn dạng (1) do sự phối trí phù hợp với dạng hình học ưu tiên khi tạo phức của ion kim loại. Tuy nhiên, để kết luận tính thuyết phục hơn cần có những nghiên cứu sâu thêm. Như vậy, ban đầu có thể kết luận,  $\text{CuL}$  và  $\text{PdL}$  đều tồn tại ở dạng (2) với các liên kết qua 4 nguyên tử N (như đã dự đoán từ phổ hồng ngoại).

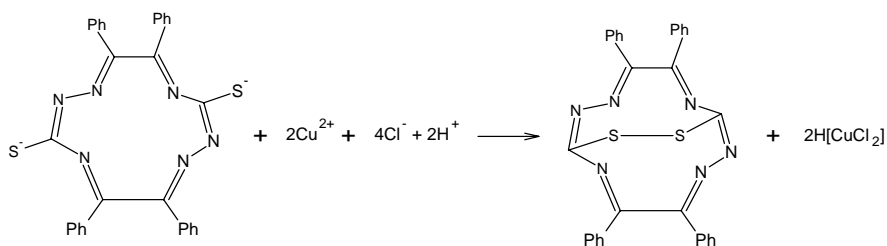
Tuy nhiên, khi sử dụng  $\text{CuCl}_2$  lại thu được phối tử ở dạng cầu disulfua thay vì phức chất. Điều này có lẽ do tính oxi hóa của ion  $\text{Cu}^{2+}$  kết hợp với khả năng tạo thành phức chất  $[\text{CuCl}_2]^-$  khá bền. Ion  $\text{Cu}^{2+}$  có thể đã bị khử về  $\text{Cu}^+$  và trạng thái oxi hóa này được làm bền bởi anion  $\text{Cl}^-$ . Trong khi đó, nếu sử

dụng  $\text{CuSO}_4$ , anion  $\text{SO}_4^{2-}$  không có khả năng làm bền ion  $\text{Cu}^+$  và do đó thu được phức chất  $\text{CuL}$ .

**3. KẾT LUẬN**

- Đã tổng hợp được 2 phối tử : benzilthiosemicacbazon (BzTS); phối tử vòng lớn  $\text{LH}_2$  (5,6,11,12-tetraphenyl-1,2,4,7,8,10-hexaazaxiclohepta-4,6,10,12-tetraen-3,9-dithion), và 2 phức chất :  $\text{CuL}$ ,  $\text{PdL}$ .

- Bằng phương pháp phân tích kim loại và các phương pháp vật lí như phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ hạt nhân và phổ khối lượng đã đưa ra giả thiết về cấu trúc của các phối tử và các phức chất.



Hình 3: Sự chuyển hóa CuL thành phối tử vòng lớn ở dạng cầu disulfua nội phân tử

- Đã đưa ra cơ chế giả thiết cho phản ứng ngưng tụ tạo thành phối tử vòng lớn LH<sub>2</sub> và các phức chất tương ứng, nêu lên vai trò của hiệu ứng khuôn và ảnh hưởng của điều kiện tiến hành phản ứng lên cấu trúc sản phẩm thu được

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Leonard F. Lindoy. The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes, Cambridge University Press (1989).
- Otilia Costisor. Metal Mediated Template Synthesis of Ligands, World Scientific (2004).
- Agueda Arquero, M.Antonia Mendiola, Pilar Souza. Polyhedron, Vol. 15, 1657 - 1665 (1996).
- Agueda Arquero, Marta Canadas, Martin Martinez-Ripoll, M.Antonia Mendiola, Ana Rodriguez. Tetrahedron, Vol. 54, 11271 - 11284 (1998).
- Eva Franco, Elena Lopez-Torres, M Antonia Mendiola. Polyhedron, Vol. 19, 441 - 451 (2000).
- M.Aránzazu Blanco, Elena López-Torres, Vol. 58, 1525 - 1531 (2002).
- Sulekh Chandra, Meenakshi Pundirs, Spectrochimica Acta Part A. Vol. 68, 883 - 890 (2007).