

TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC PHỨC CHẤT CỦA NIKEN(II) VÀ PALADI(II) VỚI 4-PHENYL THIOSEMICACBAZON AXETOPHENON

TRINH NGỌC CHÂU, NGUYỄN THỊ BÍCH HƯỜNG, NGUYỄN VĂN HÀ

Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học QGHN

Đến Tòa soạn 01-9-2009

Abstract

This paper reports the synthesis and spectral studies of palladium and nickel with acetophenone 4-phenyl thiosemicarbazones (Hpthacp). The ligand and complexes are characterized by means of chemical analysis, IR, ESI-MS and $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy. The obtained data show that in $\text{M}(\text{pthacp})_2$ (M: Ni, Pd) complexes, the ligand acts as anionic bidentate ligands, two coordinate bonds realize through S and $\text{N}^{(1)}$ atoms.

Keywords: Palladium complex; 4-phenyl thiosemicarbazone.

1. MỞ ĐẦU

Các hợp chất thiosemicacbazon và phức chất của chúng với kim loại chuyển tiếp đang thu hút được sự quan tâm của nhiều nhóm nghiên cứu. Các phức chất này có thể được sử dụng làm tác nhân phân tích, tách chất và chống ăn mòn kim loại [1 - 3]. Đáng chú ý hơn là hoạt tính sinh học mạnh mẽ của chúng như kháng khuẩn, kháng nấm, virus và đặc biệt là khả năng ức chế sự phát triển của tế bào ung thư [4 - 7]. Nhiều nghiên cứu cho thấy rằng các thiosemicacbazon thể hiện hoạt tính sinh học mạnh hơn khi tồn tại dưới dạng phức chất với kim loại [8, 9].

Trong các công trình trước đây chúng tôi đã trình bày kết quả tổng hợp nghiên cứu cấu tạo phức chất của một số thiosemicacbazon. Tiếp tục hướng nghiên cứu này, nhóm nghiên cứu thực hiện nghiên cứu trên đối tượng là phối tử 4-phenyl thiosemicacbazon.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp phối tử 4-phenyl thiosemicacbazon axetophenon (Hpthacp)

Hòa tan 1,67 g (0,01 mol) 4-phenyl thiosemicacbazit (Hpth) vào 30 ml nước đã điều chỉnh môi trường bằng HCl đến pH: 1 - 2 và thêm vào đó 20 ml etanol nóng có chứa 1,2 ml (~0,01 mol) axetophenon (acp). Khuấy đều hỗn hợp trên máy khuấy từ cho tới khi chất rắn màu trắng ngà tách ra và tiếp tục khuấy thêm 30 phút nữa. Chất rắn màu trắng ngà này được lọc rửa nhiều lần bằng nước cất, hỗn hợp rượu nước và cuối cùng bằng dietylete

trên phễu lọc đáy thủy tinh xốp. Trước khi tiến hành các nghiên cứu ta làm khô sản phẩm trong bình hút ẩm đến khối lượng không đổi.

2.2. Tổng hợp phức chất $\text{Ni}(\text{pthacp})_2$ và $\text{Pd}(\text{pthacp})_2$

Hút 10 ml dung dịch muối MCl_2 0,2 M (0,002 mol) (M: Ni, Pd) cho vào cốc chịu nhiệt loại 100ml, điều chỉnh môi trường đến pH khoảng 9 -10 bằng dung dịch NH_3 . Cân 1,076 g (0,004 mol) Hpthacp hoà tan vào 30 ml etanol nóng. Sau đó đổ hai dung dịch này vào nhau và khuấy đều trên máy khuấy từ ở 40°C cho tới khi thấy xuất hiện kết tủa màu xanh xám đối với phức của Ni(II) và màu đỏ đối với phức của Pd(II). Giữ nguyên nhiệt độ và tiếp tục khuấy hỗn hợp này thêm 1 giờ nữa. Lọc, rửa kết tủa trên phễu lọc thủy tinh xốp bằng nước, hỗn hợp rượu nước, rượu cuối cùng bằng dietylete. Làm khô chất rắn đến khối lượng không đổi trong bình hút ẩm.

2.3. Các điều kiện phân tích

Hàm lượng của các kim loại trong phức chất được phân tích theo phương pháp trọng lượng bằng cách cho kết tủa với dimetylglioxim.

Phổ hồng ngoại của phối tử và các phức chất được ghi trên máy quang phổ FR/IR 08101 của hãng Shimadzu. Mẫu được chế tạo theo phương pháp ép viên với KBr.

Phổ cộng hưởng từ proton $^1\text{H-NMR}$ của các chất được ghi trên máy Bruker-500 MHz, ở 300 K trong dung môi DMSO.

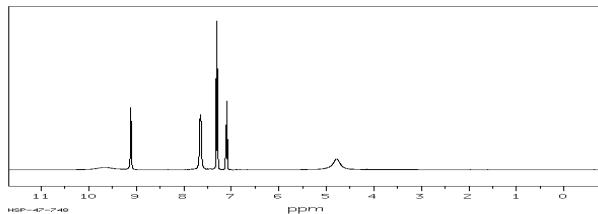
Phổ khối lượng được ghi trên máy LC-MSD trap-SL. Phương pháp ion hoá sử dụng là phương pháp phun bụi electron (ESI-MS).

$N^{(2)}H$ và 1 proton của nhóm $N^{(4)}H$. Tín hiệu ở vị trí 7,65; 7,30 và 7,10 ppm được qui gán lần lượt cho các proton ở vị trí ortho, meta và para trong vòng benzen.

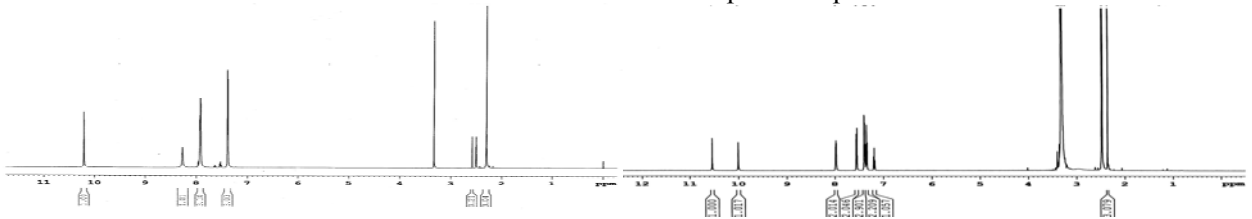
Còn tín hiệu cộng hưởng singlet ở vùng trường cao 4,8 ppm được qui gán cho 2 proton nhóm $N^{(1)}H_2$.

Trên phổ cộng hưởng từ proton của axetophenon

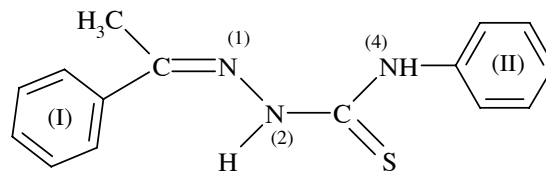
xuất hiện ba tín hiệu cộng hưởng. Tín hiệu cộng hưởng ở 7,94 ppm đặc trưng cho proton ở vị trí ortho trong vòng benzen. Tín hiệu ở trong khoảng từ 7,32 đến 7,68 ppm là tín hiệu cộng hưởng của proton ở vị trí meta và para trong vòng benzen. 3 proton của nhóm CH_3 xuất hiện với tín hiệu cộng hưởng vùng trường cao ở 2,59.



Hình 2: Phổ 1H NMR của Hpth và acp



Hình 3: Phổ 1H NMR của Hthacp và Hpthacp



b. Phổ cộng hưởng từ proton của 4-phenyl thiosemicabazon axetophenon (Hpthacp)

Trên phổ cộng hưởng từ proton của Hpthacp (hình 3) không thấy xuất hiện tín hiệu ở vị trí 4,8 ppm - tín hiệu đặc trưng cho tín hiệu cộng hưởng của 2 proton trong nhóm $N^{(1)}H_2$. Điều này cho thấy phản ứng ngưng tụ đã xảy ra ở vị trí $N^{(1)}H_2$ của 4-phenyl thiosemicabazit. Hai proton trong nhóm NH_2 đã tách cùng với O trong nhóm $C=O$ của axetophenon khi ngưng tụ để tạo thành 4-phenyl thiosemicabazon axetophenon (Hpthacp).

Theo công thức cấu tạo của phân tử này thì sẽ có 2 tín hiệu cộng hưởng singlet với tích phân là 1 đặc trưng cho proton nhóm $N^{(2)}H$ và proton nhóm $N^{(4)}H$. Vì vậy sự so sánh giữa phổ 1H NMR của hợp chất này với phổ của phân tử thiosemicabazon axetophenon - phân tử không có nhóm phenyl ở vị trí $N^{(4)}$ (Hthacp) sẽ cho phép quy kết chính xác tín hiệu cộng hưởng của hai proton này.

So sánh phổ của Hthacp và Hpthacp cho thấy ở trong phổ của Hthacp tín hiệu cộng hưởng của nhóm $N^{(2)}H$ có độ chuyển dịch hoá học ở 10,21 ppm. Như vậy trong phổ của Hpthacp tín hiệu cộng hưởng của proton nhóm $N^{(2)}H$ xuất hiện tín hiệu singlet ở 10,54

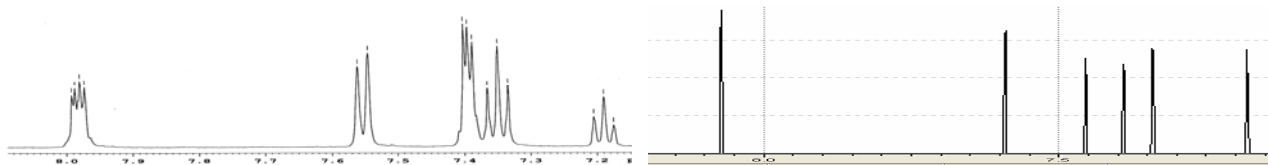
ppm với tích phân là 1 còn tín hiệu singlet ở 10,01 ppm cũng có tích phân bằng 1 được gán cho tín hiệu của proton nhóm $N^{(4)}H$. Thứ tự qui gán hai tín hiệu này cũng giống với sự qui gán trên phổ của 4-phenyl thiosemicabazit như chỉ ra ở trên.

Chúng tôi đã tiến hành mô phỏng phổ của Hpthacp theo phần mềm ACD/I - labs để chính xác hoá việc qui kết các tín hiệu cộng hưởng cho proton của hai vòng benzen (I) và (II). Kết quả thu được chỉ ra trên hình 4 với phổ của Hpthacp ta có sự qui gán như sau: Tín hiệu duplet ở 7,55 ppm với tích phân là 2, $J = 8,0$ Hz là tín hiệu cộng hưởng của 2 proton ở vị trí ortho trong vòng benzen (II). Tín hiệu triplet ở 7,35 ppm với tích phân là 2, hằng số tách $J = 7,5$ Hz là tín hiệu cộng hưởng của proton ở vị trí meta trong vòng benzen (II). Tín hiệu cộng hưởng triplet ở 7,20 ppm, tích phân là 1 và $J = 7,5$ Hz được qui gán cho proton ở vị trí para trong vòng benzen (II).

Các tín hiệu còn lại trong khoảng 7,20 - 7,98 ppm là các tín hiệu cộng hưởng của proton trong vòng benzen(I). Tín hiệu double duplet ở vị trí 7,98 ppm với tích phân là 2 được qui kết cho 2 proton ortho trong vòng benzen (I). Tín hiệu cộng hưởng multilet

ở 7,40 ppm với tích phân là 3 là sự trùng chập các tín hiệu cộng hưởng của 2 proton ở vị trí meta và 1 proton ở vị trí para trong vòng benzen (II). Các

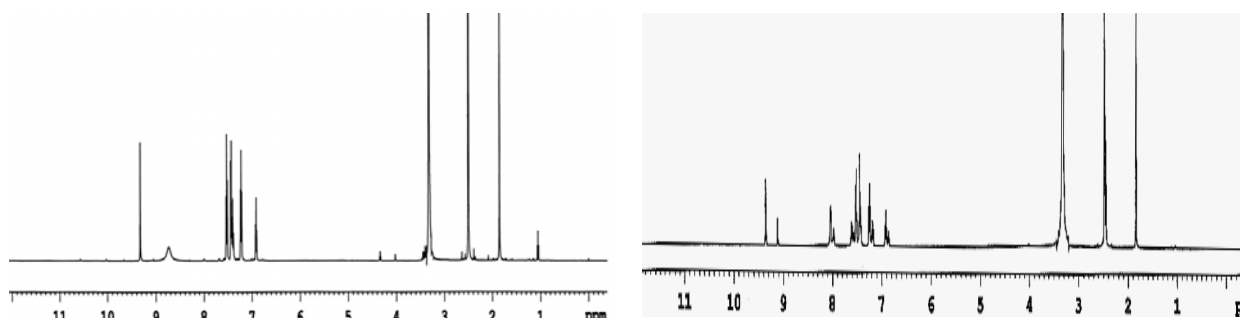
proton trong nhóm CH₃ xuất hiện trên phổ của Hpthacp với một tín hiệu singlet xuất hiện ở vùng trường cao 2,36 ppm có tích phân là 3.



Hình 4: Phổ thực nghiệm và phổ mô phỏng

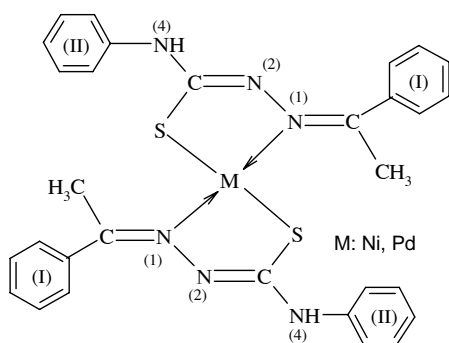
c. Phổ cộng hưởng từ proton của phức chất

Phổ ¹H-NMR của hai phức chất được trình bày ở hình 5.



Hình 5: Phổ ¹H-NMR của Ni(pthacp)₂ và Pd(pthacp)₂

Trên phổ cộng hưởng từ proton của phức chất không thấy xuất hiện tín hiệu ở 10,54 ppm - tín hiệu cộng hưởng của proton nhóm N⁽²⁾H trong phổ của phối tử tự do mà chỉ thấy xuất hiện tín hiệu cộng hưởng của proton trong nhóm N⁽⁴⁾H. Chứng tỏ đã có sự thay đổi từ N-NH-C=S thành N-N=C-SH khi phân khung thiosemicacbazon bị thiol hóa.



Tín hiệu triplet ở vị trí 6,91 ppm trong phức Ni(pthacp)₂ và với tích phân là 1 và hằng số tách là J = 7 Hz được gán cho proton ở vị trí para trong vòng benzen (II). Tín hiệu cộng hưởng của proton ở vị trí meta trong vòng benzen (II) sẽ xuất hiện trên phổ của Ni(pthacp)₂ với tín hiệu triplet, tích phân là 2 và hằng số tách J = 7 Hz, đó là tín hiệu ở vị trí 7,23 ppm. Tín hiệu triplet ở vị trí 7,53 ppm với tích phân là 2, J = 7,5 Hz là tín hiệu cộng hưởng của 2 proton ở vị trí ortho trong vòng benzen (II). Tín hiệu cộng

hưởng của proton này trong vòng benzen trên phổ của 4-phenyl thiosemicacbazit xuất hiện ở 7,65 ppm. Trên phổ của acetophenon thì tín hiệu cộng hưởng của proton ở vị trí ortho lại có độ chuyển dịch khá cao 7,94 ppm nên khi so sánh phổ của Ni(pthacp)₂ với phổ của acetophenon thì ta thấy tín hiệu cộng hưởng singlet ở 8,74 ppm với tích phân là 2 được gán cho 2 proton ở vị trí ortho. Tín hiệu cộng hưởng multilet ở vị trí 7,41 ppm với tích phân là 3 (J = 7,5 Hz) là sự trùng chập của 1 proton ở vị trí para và 2 proton ở vị trí meta trong vòng benzen (I). Ngoài ra, trên phổ ta còn thấy xuất hiện tín hiệu singlet ở vùng trường cao 1,85 ppm với tích phân là 3 được qui kết cho tín hiệu cộng hưởng của 3 proton trong nhóm CH₃.

Trên phổ cộng hưởng từ của phức chất Pd(pthacp)₂ có thể quan sát thấy tín hiệu cộng hưởng singlet sắc nét với độ chuyển dịch hoá học 9,36 ppm và tích phân bằng 1 là tín hiệu cộng hưởng của 1 proton trong nhóm N⁽⁴⁾H. Ngoài ra trên phổ còn thấy xuất hiện tín hiệu singlet sắc nét ở vùng trường cao 1,84 ppm là tín hiệu cộng hưởng của 3 proton trong nhóm CH₃.

Các tín hiệu cộng hưởng của các proton trong hai vòng benzen xuất hiện trong khoảng từ 6 - 8 ppm có đặc điểm tín hiệu và số lượng các tích phân phù hợp với các proton trong hai vòng benzen: tín hiệu triplet ở 8,05 ppm có tích phân là 2 và hằng số tách J = 6,0 Hz là của 2 proton ở vị trí ortho trong vòng

benzen (I).

Bảng 1: Các pic trong phổ $^1\text{HNMR}$ của phối tử và các phức chất

TT	Vị trí (ppm)			Tích phân	Quy kết
	Hpthacp	Ni(pthacp) ₂	Pd(pthacp) ₂		
1	10,54	-	-	1	N ⁽²⁾ H
2	10,01	9,32	9,36	1	N ⁽⁴⁾ H
3	7,98	8,74	8,05	2	H (ortho-vòng I)
4	7,55	7,53	7,52	2	H (ortho-vòng II)
5	7,40	7,41	7,44 ; 7,61	3	H (meta-vòng I), H (para -vòng I)
6	7,35	7,23	7,23	2	H (meta-vòng II)
7	7,20	6,91	6,92	1	H (para-vòng II)
8	2,36	1,85	1,84	3	CH ₃

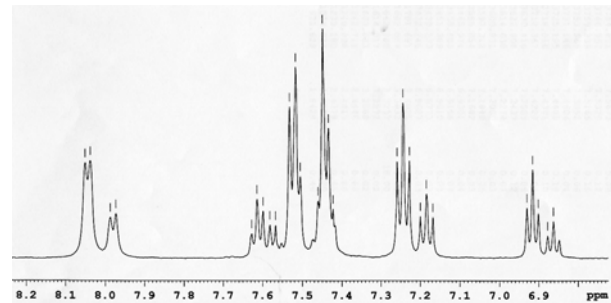
So sánh phổ của Pd(pthacp)₂ với phổ của axetophenon và 4-phenyl thiosemicacbazit có thể qui kết như sau: tín hiệu ở 7,61 ppm với tích phân là 1 ($J = 7,0$ Hz) được gán cho proton ở vị trí para trong vòng benzen (I) còn tín hiệu cộng hưởng ở 6,92 ppm là tín hiệu cộng hưởng của proton ở vị trí para trong vòng benzen (II). Tín hiệu triplet ở 7,23 ppm với tích phân là 2 ($J = 7,0$ Hz) là của proton ở vị trí meta trong vòng benzen (II). Theo như thứ tự qui gán các tín hiệu cộng hưởng trên phổ của phối tử thì tín hiệu cộng hưởng multilet ở vị trí 7,52 ppm được qui gán cho 2 proton ở vị trí ortho trong vòng benzen (II) còn tín hiệu ở 7,44 ppm là tín hiệu cộng hưởng của proton ở vị trí meta trong vòng benzen (I). Sở dĩ có sự qui gán như vậy là do phức chất được tạo thành không ảnh hưởng tới hai vòng benzen nên thứ tự xuất hiện của các proton trong hai vòng benzen vẫn giữ nguyên.

Qua sự phân tích trên đây chứng tỏ phức chất đã được tạo thành với bộ nguyên tử cho là S và N⁽¹⁾ với bộ khung đã bị thiol hóa.

Một điểm khác biệt trong phổ của phức chất Pd(pthacp)₂ so với các phức chất trước là sự xuất hiện của các tín hiệu nhỏ khá sắc nét bên cạnh các tín hiệu cộng hưởng đã phân tích ở trên. So sánh các tín hiệu này với tín hiệu cộng hưởng trong phổ của phối tử Hpthacp thì thấy không có sự trùng hợp, như vậy các tín hiệu đó không phải là tín hiệu của phối tử dư. Bộ tín hiệu này được chúng tôi dự đoán là các tín hiệu trong đồng phân thứ hai của phức chất. Dạng phóng to của phổ được chỉ ra trên hình 6 và các tín hiệu trong đồng phân thứ 2 của phức chất được đưa ra trong bảng 2.

Các tín hiệu của đồng phân thứ hai này xuất hiện ngay cạnh các tín hiệu của đồng phân thứ nhất nên ta sẽ có sự qui gán tương tự. Tín hiệu cộng hưởng của proton nhóm N⁽²⁾H không thấy xuất hiện trên phổ của phức chất. Điều này chứng tỏ proton này đã bị

tách ra khi phần khung thiosemicacbazon bị thiol hoá.



Hình 6: Phổ $^1\text{HNMR}$ của Pd(pthacp)₂ (6,8 - 8,2 ppm)

Trên phổ của phức chất thấy có tín hiệu singlet sắc nét ở 9,12 ppm là tín hiệu cộng hưởng của proton trong nhóm N⁽⁴⁾H. Tín hiệu duplet ở 7,98 ppm ($J = 7,0$ Hz) là tín hiệu cộng hưởng của proton ở vị trí ortho trong vòng benzen (I). Tín hiệu cộng hưởng triplet ở 7,58 ppm với hằng số tách là 7,5 Hz được qui gán cho proton ở vị trí para trong vòng benzen (II). Các tín hiệu cộng hưởng triplet ở 7,19 và 6,87 ppm lần lượt được qui gán cho proton ở vị trí meta và para trong vòng benzen (II).

Ở 7,52 ppm xảy ra sự trùng chập của các proton ở vị trí meta trong vòng benzen (I) giữa hai đồng phân nên nó xuất hiện với tín hiệu multilet với tích phân là 3. Và ở 7,44 ppm cũng vậy, đó là tín hiệu cộng hưởng multilet là sự trùng chập của 2 proton ở vị trí ortho trong vòng benzen (II) giữa hai đồng phân.

Tín hiệu cộng hưởng của proton ở vị trí para trong vòng benzen (I) có độ chuyển dịch hóa học cao hơn tín hiệu của proton ở vị trí para trong vòng benzen (II). Hai proton này lần lượt xuất hiện ở 7,58 ppm và 6,87 ppm.

Bảng 2: Các pic trong phổ ^1H NMR của phức chất $\text{Pd}(\text{pthacp})_2$ (đồng phân thứ hai)

STT	Vị trí (ppm)		Tỷ lệ tích phân	Quy kết
	Phối tử	Phức chất		
1	10,54	-	-	$\text{N}^{(2)}\text{H}$
2	10,01	9,12	1	$\text{N}^{(4)}\text{H}$
3	7,98	7,98	2	H (ortho-vòng I)
4	7,40	7,58	1	H (para- vòng I)
5	7,55	7,52	2	H (ortho- vòng II)
6	7,40	7,44	2	H (meta- vòng I)
7	7,35	7,19	2	H (meta- vòng II)
8	7,20	6,87	1	H (para- vòng II)
9	2,36	2,47	3	CH_3

Tín hiệu cộng hưởng của 3 proton của nhóm CH_3 xuất hiện ở 2,47 ppm trên phổ của phức chất $\text{Pd}(\text{pthacp})_2$. Hai đồng phân cùng tồn tại trong sản phẩm tổng hợp được. Từ phổ cộng hưởng từ proton có thể thấy hai đồng phân tồn tại với tỷ lệ khoảng 2:1 về số mol. Kết quả phân tích cộng hưởng từ proton chưa đủ để khẳng định đồng phân nào nhiều hơn. Tuy nhiên, thực tế là phức đồng phân trans thường có năng lượng thấp hơn nên bền hơn. Do vậy chúng tôi cho rằng tỷ lệ nhiều hơn là đồng phân trans.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được phối tử 4-phenyl thiosemicabazon axetophenon, phức chất của phối tử này với niken(II) và paladi(II). Phối tử và phức chất được nghiên cứu bằng các phương pháp như phân tích nguyên tố, phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại, phổ hấp cộng hưởng từ proton và phổ khối. Kết quả thu được từ các phương pháp nghiên cứu cho phép giả thiết công thức cấu tạo của phối tử và phức chất tổng hợp được.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. A. El-Asmy, O. A. El-Gammal, H. S. Saleh. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and

- Biomolecular Spectroscopy, Vol. 71(1), 39 - 44 (2008).
2. U. J. Ekpe, U. J. Ibok, B. I. Ita, O. E. Offiong. Materials Chemistry and Physics, Vol. 40(2), 87 - 93 (1995).
3. S. Adinarayana Reddy, K. Janardhan Reddy, S. Lakshmi Narayana; Food Chemistry, Vol. 109(3), 654 - 659 (2008).
4. Dimitra Kovala-Demertzi, Alexandros Alexandratos. Polyhedron, Vol. 27(13), 2731 - 2738 (2008).
5. Viswanathan Mahalingam, Nataraj Chitrapriya, Frank R. Fronczek. Polyhedron, Vol. 27(13), 2743 - 2750 (2008).
6. Renata B. de Oliveira, Elaine M. de Souza-Fagundes, Rodrigo P.P. Soares; European Journal of Medicinal Chemistry, Vol. 43(9), 1983 - 1988 (2008).
7. Salman Ahmad Khan, Praveen Kumar, Rajkumar Joshi, Prince F. Iqbal. European Journal of Medicinal Chemistry, Vol. 43(9), 2029 - 2034 (2008).
8. Mehmet Poyraz, Musa Sari, Fatih Demirci, Muberra Kosar, Seref Demirayak. Polyhedron, Vol. 27(9-10), 2091 - 2096 (2008).
9. Sulekh Chandra, Smriti Raizada, Monika Tyagi. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Vol. 69(3), 816 - 821 (2008).
10. Spectral Database for Organic Compounds. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan ; http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng.

Liên hệ: **Nguyễn Văn Hà**

Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN, ĐHQG Hà Nội
19 Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội.
Email: hanv@hus.edu.vn