

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

### I - CÁC THIOSEMICACBAZON BỐN CÀNG CỦA GLYOXAL, ĐİAXETYL, BENZIL VÀ PHỨC CHẤT CỦA CHÚNG VỚI Ni(II) VÀ Pd(II)

Đến Tòa soạn 15-6-2009

PHẠM CHIẾN THẮNG, NGUYỄN MINH HẢI, VŨ ĐĂNG ĐỘ

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

#### ABSTRACT

*The synthesis of complexes of some macrocyclic Schiff - base ligands derived from thiosemicarbazide is described. Complexes have been characterized by metal analysis and spectroscopic studies (IR, Raman, UV-Vis, <sup>1</sup>HNMR and MS). In Ni(II) and Pd(II) complexes with bithiosemicarbazone ligands (GBTS, ABTS, BzBTS), metal ion is tetraordinated by four donor atoms (SNNS) from ligands to form a planar tricyclic ligating system.*

#### I - MỞ ĐẦU

Các thiosemicacbazon và phức chất của chúng đã được nghiên cứu từ lâu. Kết quả cho thấy rằng chúng có hoạt tính sinh học rất phong phú (tính kháng khuẩn, kháng nấm, ức chế sự phát triển của các khối u...). Bên cạnh hoạt tính sinh học, các thiosemicacbazon và phức chất của chúng còn có khả năng ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như tách và phân tích các ion kim loại, ức chế ăn mòn kim loại, xúc tác cho một số phản ứng.... Về phương diện hóa học lý thuyết, việc nghiên cứu các thiosemicacbazon và phức chất của chúng có đóng góp lớn vào việc làm sáng tỏ mối quan hệ cấu tạo - tính chất vì các thiosemicacbazon là những phối tử đa chức, đa càng, do đó tạo nên những kiểu phối trí đa dạng, phong phú với các nguyên tử kim loại trong phức chất, kéo theo sự đa dạng và phong phú về cấu tạo và tính chất của các sản phẩm thu được.

Hiện nay, trong các hướng nghiên cứu hóa

học của phức chất hiện đại, người ta chú ý nhiều đến hướng tổng hợp các hợp chất vòng lớn (macrocyclic) nhiều chức, nhiều càng, có khả năng tạo thành những phức chất với hóa lập thể đa dạng. Đặc biệt, việc tổng hợp và nghiên cứu tính chất của các hệ dị vòng chứa nitơ hiện là một trong những hướng nghiên cứu đang phát triển mạnh. Các hệ vòng này có ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như sinh học mô phỏng, y học, vật liệu, phân tích... đặc biệt là lĩnh vực nghiên cứu sensor phân tử và điện cực chọn lọc ion. Do đó, trong những năm gần đây đã xuất hiện nhiều công trình công bố về việc tổng hợp các hệ dị vòng này, đặc biệt là hệ vòng kiểu bazơ Schiff. Hệ vòng kiểu này thường chứa các đơn vị cấu trúc N=C—C=N. Khi tạo phức, chúng tạo nên các vòng 5 cạnh với sự giải tỏa electron mạnh thông qua sự liên hợp trong toàn cấu trúc. Điều này ảnh hưởng đến tính chất của các phức chất tạo thành.

Hệ vòng kiểu bazơ Schiff thường được tổng hợp bằng cách sử dụng phản ứng ngưng tụ giữa một điamin và một đicacbonyl. Tùy vào điều

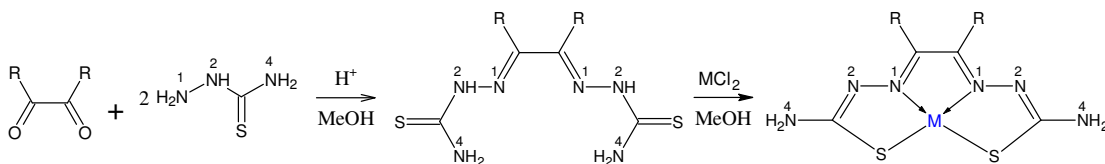
kiện phản ứng sẽ thu được các sản phẩm ngưng tụ kiểu [1+1]; [1+2] hoặc [2+2]. Trong đó, sản phẩm ngưng tụ kiểu [1+1] (dạng vòng) thường được tạo thành trong điều kiện siêu loãng. Sản phẩm ngưng tụ kiểu [2+2] là các hợp chất vòng lớn, được tạo thành khi có ion kim loại đóng vai trò như một chiếc khuôn. Trong loạt bài báo này, chúng tôi giới thiệu những kết quả thu được từ việc nghiên cứu phức chất của một số phối tử vòng lớn kiểu bazơ Schiff trên cơ sở phản ứng

ngưng tụ giữa thiosemicacbazit (vai trò như một diamin) và một số hợp chất  $\alpha$ -dicacbonyl (glyoxal, điaxetyl và benzil).

## II - THỰC NGHIỆM

### 1. Tổng hợp phối tử và phức chất

Các phối tử bithiosemicacbazon và phức chất được tổng hợp theo sơ đồ:



R : H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> M: Ni hoặc Pd

a) Tổng hợp các phối tử glyoxal(bithiosemicacbazon) (GBTS), điaxetyl(bithiosemicacbazon) (ABTS) và benzil(bithiosemicacbazon) (BzBTS)

Hòa tan 1,14 g (12,5 mmol) thiosemicacbazit trong 40 ml metanol, đã axit hóa bằng 15 ml dung dịch HCl 2 M. Thêm từ từ dung dịch thu được vào 40 ml metanol có chứa 6,25 mmol  $\alpha$ -dicacbonyl tương ứng (glyoxal, điaxetyl, benzil). Hỗn hợp phản ứng được khuấy trong 10h ở nhiệt độ phòng. Lọc hút kết tủa tạo thành bằng phễu lọc thủy tinh xốp, rửa kỹ bằng metanol, làm khô trong bình hút ẩm. Sản phẩm thu được có màu vàng với GBTS, màu trắng ngà với ABTS và màu vàng nhạt với BzBTS.

b) Tổng hợp phức chất

Hòa tan 1 mmol muối (NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O hoặc PdCl<sub>2</sub>) trong 20 ml metanol. Dung dịch này được thêm vào huyền phù chứa 1mmol phối tử (GBTS, ABTS, BzBTS) trong 25 ml metanol. Hỗn hợp được khuấy trong 8 giờ ở nhiệt độ phòng. Lọc hút kết tủa tạo thành bằng phễu lọc thủy tinh xốp, rửa kỹ bằng metanol, làm khô trong bình hút ẩm. Phức NiGBTS màu nâu, NiABTS màu xanh đen, NiBzBTS màu tím đen; phức PdGBTS màu xanh lá cây và phức PdABTS màu tím nhạt.

Các phối tử bithiosemicacbazon và phức

chất tương ứng đều không tan trong nước và một số dung môi hữu cơ thông thường (etanol, dietylête, clorofom, diclometan, axeton), tan tốt trong dimethylformamit (DMF).

### 2. Phương pháp nghiên cứu

Hàm lượng Ni 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 cm<sup>-1</sup>, theo phương pháp ép viên KBr tại Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phổ Raman được ghi trên máy Micro Raman LABRAM, trong vùng 200 - 600 cm<sup>-1</sup> với bức xạ 632,8 nm từ nguồn laze He - Ne tại Viện Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phổ UV-Vis được ghi trên máy UV-Vis Dual Beam Model UVS-2700 trong vùng 200-1100 nm, tại phòng Hóa sinh Vô cơ, Khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân <sup>1</sup>HNMR được ghi trên máy Bruker-500MHz tại 300K với dung môi DMSO-d<sub>6</sub>, chất chuẩn nội TMS tại Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

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

#### 2. Phổ hồng ngoại và phổ Raman

Trên phổ hồng ngoại của các phối tử không

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 mạnh trong vùng 1550 - 1600  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của liên kết C=N<sup>1</sup> được tạo thành trong phản ứng ngưng tụ. Điều này chỉ ra phản ứng ngưng tụ giữa thiosemicacbazit và các hợp chất đicarbonyl xảy ra hoàn toàn. Sự vắng mặt các dải hấp thụ trong vùng 2600 - 2700  $\text{cm}^{-1}$  chứng tỏ các phối tử tồn tại ở dạng thion ở trạng thái rắn.

Bảng 1: 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   | NiGBTS    | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Ni (M = 260,95)   | 22,49                  | 21,15  |
| 2   | PdGBTS    | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Pd (M = 308,68)   | 34,48                  | 37,52  |
| 3   | NiABTS    | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Ni (M = 289,00)  | 20,31                  | 19,5   |
| 4   | PdABTS    | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Pd (M = 336,73)  | 31,60                  | 29,51  |
| 5   | NiBzBTS   | C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Ni (M = 413,15) | 14,21                  | 14,10  |

Bảng 2: Một số dải hấp thụ đặc trưng trên phổ hồng ngoại của các bithiosemicacbazon và phức chất

| Hợp chất     | Dải hấp thụ, $\text{cm}^{-1}$   |                          |  |            |             |   |
|--------------|---------------------------------|--------------------------|--|------------|-------------|---|
|              | $\nu\text{NH} + \nu\text{NH}_2$ | $\nu\text{C}=\text{N}^2$ | $\nu\text{C}=\text{N}^1 + \delta\text{NH}_2$ | Thioamit I | Thioamit IV | $\nu\text{Ni}-\text{N}/\nu\text{Ni}-\text{S}$ |
| <b>GBTS</b>  | 3393, 3251, 3158, 3015          | -                        | 1602, 1521                                   | 1469       | 838         | -   |
| NiGBTS       | 3416, 3281, 3046                | 1629                     | 1554   | 1438       | 814         | 431   |
| PdGBTS       | 3386, 3250, 3165, 3015          | 1609                     | 1521   | 1471       | 835         | -   |
| <b>ABTS</b>  | 3416, 3260, 3195, 3153          | -                        | 1591   | 1499       | 832         | -   |
| NiABTS       | 3412, 3289, 3039                | 1630                     | 1586   | 1461       | *           | 448   |
| PdABTS       | 3405, 3249, 3200, 3150          | 1596                     | 1498   | 1451       | 830         | -   |
| <b>BzBTS</b> | 3419, 3233, 3153, 3060          | -                        | 1587   | 1475       | 897         | -   |
| NiBzBTS      | 3462, 3276, 3118                | 1619                     | 1555, 1500                                   | 1437       | 831         | 467   |

\* : tách thành nhiều dải cường độ bé.

Khi so sánh phổ của phối tử và phổ của các phức chất tương ứng nhận thấy dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm -NH và -NH<sub>2</sub> có sự chuyển dịch, thậm chí còn mất hẳn một dải như trong phức với Ni. Sự xuất hiện dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C=N<sup>2</sup> chứng tỏ H của nhóm N<sup>2</sup>H đã tách ra trong quá trình tạo phức (nhận định này sẽ được khẳng định qua phổ <sup>1</sup>HNMR). Bên cạnh đó, dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm C=N<sup>1</sup> và dải thioamid IV (đóng góp chủ yếu bởi dao động hóa trị của liên kết C=S) chuyển dịch về số sóng thấp. Những điểm chỉ ra trên đây cho phép khẳng định: sự tạo phức được thực hiện qua 2 nguyên tử N<sup>1</sup> và 2 nguyên tử S.

Ngoài ra, đối với các phức Ni, sự phối trí như chỉ ra trên đây còn được xác nhận qua phổ hồng ngoại và phổ Raman. Trên phổ hồng ngoại xuất hiện dải hấp thụ ở vùng số sóng thấp, tương ứng với dao động của liên kết Ni-N hoặc Ni-S (bảng 2). Trên phổ Raman xuất hiện dải hấp thụ tương ứng với liên kết Ni-N (tại 392 cm<sup>-1</sup> với NiGBTS và 404 cm<sup>-1</sup> với NiABTS) và liên kết Ni-S (tại 311 cm<sup>-1</sup> với NiGBTS và 305 cm<sup>-1</sup> với NiABTS).

### 3. Phổ <sup>1</sup>HNMR

Từ bảng 3 nhận thấy những sự khác biệt nổi bật trên phổ <sup>1</sup>HNMR giữa phức chất và phối tử tương ứng là:

(1) Tín hiệu cộng hưởng trong khoảng 9,5 - 12 ppm ứng với proton của nhóm -N<sup>2</sup>H đã biến mất trong phổ của phức chất. Điều này chứng

tỏ: khi tạo phức, đã xảy ra sự tách proton của các nhóm -N<sup>2</sup>H thông qua sự thiol hóa, đồng thời bị thay thế bởi ion kim loại (phù hợp với dữ kiện phổ IR)

(2) Trong phổ của phối tử, tín hiệu cộng hưởng ứng với hai proton của nhóm -NH<sub>2</sub> có sự phân tách. Tuy nhiên, các tín hiệu này lại chồng chập với nhau và chuyển dịch về phía trường cao hơn trong phổ của phức chất. Điều này có thể giải thích như sau: trong phối tử, sự liên hợp giữa nhóm -NH<sub>2</sub> với nhóm C=S dẫn tới sự quay hạn chế của nhóm -NH<sub>2</sub> quanh liên kết C-N<sub>ami</sub>, do đó hai proton của nhóm -NH<sub>2</sub> không tương đương với nhau. Mặt khác, sự liên hợp này mạnh nên hai proton của -NH<sub>2</sub> khá linh động. Khi tạo phức, sự thiol hóa chuyển liên kết đôi C=S thành liên kết đơn, sự liên hợp mất đi, dẫn đến mật độ electron trên -NH<sub>2</sub> tăng lên và tăng tác dụng che chắn đối với hai proton. Vì vậy, tín hiệu cộng hưởng chuyển dịch về phía trường cao hơn so với trong phối tử. Sự thiol hóa cũng tạo nên sự quay dễ dàng hơn của nhóm -NH<sub>2</sub> quanh trục C-N<sub>ami</sub>, do đó hai proton của nó lại tương đương với nhau, dẫn đến không có hiện tượng phân tách tín hiệu.

Bên cạnh đó, các kết quả về phổ <sup>1</sup>HNMR còn khẳng định các phức tổng hợp được là nghịch từ. Như đã biết các ion có cấu hình d<sup>8</sup> là thuận từ trong trường bát diện và tứ diện do đó thông tin phổ cộng hưởng từ cho phép khẳng định cấu hình vuông phẳng của các phức chất [6].

Bảng 3: Các tín hiệu cộng hưởng trên phổ <sup>1</sup>HNMR của phối tử và phức chất

| Hợp chất     | C <sub>imin</sub> H | CH <sub>3</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | NH <sub>2</sub>         | N <sup>2</sup> H |
|--------------|---------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------|------------------|
| <b>GBTS</b>  | 7,72 (s, 1)         | -               | -                             | 7,85 (s, 1) 8,28 (s, 1) | 11,66 (s, 1)     |
| NiGBTS       | 6,87 (s, 1)         | -               | -                             | 7,68 (s, 2)             | -                |
| PdGBTS       | 6,87 (s, 1)         | -               | -                             | 7,66 (s, 2)             | -                |
| <b>ABTS</b>  | -                   | 2,16 (s, 3)     | -                             | 7,80 (s, 1) 8,34 (s, 1) | 10,15 (s, 1)     |
| NiABTS       | -                   | 1,88 (s, 3)     | -                             | 7,40 (s, 2)             | -                |
| <b>BzBTS</b> | -                   | -               | 7,35 - 7,68 (m, 5)            | 8,36 (s, 1) 8,65 (s, 1) | 9,81 (s, 1)      |
| NiBzBTS      | -                   | -               | 7,05 - 7,19 (m, 5)            | 7,62 (s, 2)             | -                |

s: singlet, m: multiplet.

#### 4. Phổ UV-Vis

##### a) Phức chất Ni(II)

Trên phổ của NiGBTS, NiABTS và NiBzBTS không có dải hấp thụ trên 1000 nm ( $10000\text{ cm}^{-1}$ ) chứng tỏ trong cả ba phức,  $\text{Ni}^{2+}$  có số phối trí 4

trong trường vuông phẳng [1, 2]. Như vậy, theo lý thuyết có thể xuất hiện 3 dải hấp thụ tương ứng với các bước chuyển d-d được phép theo spin [2, 6]. Vị trí các dải trong từng phức và sự quy gán các dải này với các chuyển mức d-d tương ứng được nêu ra trong bảng 4.

Bảng 4: Các dải hấp thụ trên phổ UV-Vis của NiGBTS, NiABTS và NiBzBTS

| Hợp chất | Vị trí, nm                 |                                  |                           |                           |                              |
|----------|----------------------------|----------------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|
|          | Dải 1                      | Dải 2                            | Dải 3                     | Dải 4                     | Dải 5                        |
| NiGBTS   | 270                        | 320 (vai)                        | 417                       | 430 (vai)                 | 711                          |
| NiABTS   | 270                        | 320 (vai)                        | 398                       | 405 (vai)                 | 673                          |
| NiBzBTS  | -                          | 360 (vai)                        | 410                       | 440 (vai)                 | 701                          |
| Quy gán  | Bước chuyển nội bộ phối tử | Bước chuyển điện tích d- $\pi^*$ | $^1A_g \rightarrow ^1E_g$ | $^1A_g \rightarrow ^1B_g$ | $^1A_g \rightarrow ^1A_{2g}$ |

##### b) Phức chất Pd(II)

Trên phổ của PdGBTS và PdABTS không thấy rõ các dải hấp thụ ứng với các bước chuyển d-d mà chỉ xuất hiện một dải hấp thụ cường độ lớn, chân rộng trong vùng 300 - 400 nm. Điều này được giải thích là do ion  $\text{Pd}^{2+}$  có bán kính lớn, tạo điều kiện cho phối tử đến gần, nên

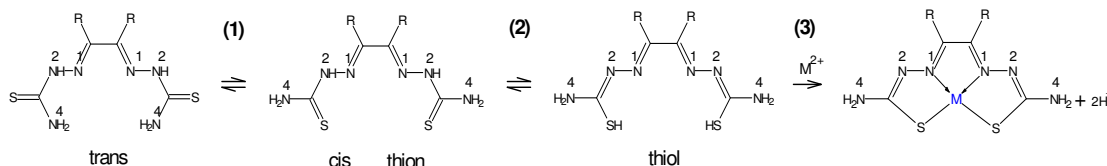
trường phối tử sẽ gây tách mức năng lượng các orbital d với mức độ lớn. Do đó, trong trường hợp phức của Pd(II) với các bithiosemicacbazon (phối tử có hệ orbital  $\pi$ ), các bước chuyển điện tích từ ion kim loại đến phối tử khá gần với bước chuyển d-d và có sự chồng chập các dải hấp thụ ứng với các bước chuyển này.

Bảng 5: Các dải hấp thụ trên phổ UV-Vis của PdGBTS và PdABTS

| Hợp chất | Vị trí, nm                 |   |       |       |
|----------|----------------------------|---|-------|-------|
|          | Dải 1                      | Dải 2   | Dải 3 | Dải 4 |
| PdGBTS   | 281                        | 339   | 364   | 371   |
| PdABTS   | 271                        | 320 + 337 (vai)   |       |       |
| Quy gán  | Bước chuyển nội bộ phối tử | Các bước chuyển điện tích d- $\pi^*$ chồng chập với các bước chuyển d-d |       |       |

Như vậy, từ các dữ kiện thực nghiệm về phổ IR, phổ Raman, phổ UV-Vis, phổ  $^1\text{HNMR}$  của phối tử cũng như phức chất, có thể giả thiết rằng: khi tạo phức với Ni(II) và Pd(II), các phối tử bithiosemicacbazon được nghiên cứu (GBTS,

ABTS và BzBTS) đóng vai trò là các phối tử 4 càng ở dạng ion mang hai điện tích âm, sự phối trí được thực hiện thông qua 2 nguyên tử  $\text{N}^1$  của nhóm imin và 2 nguyên tử S (hệ phối tử  $\text{N}_2\text{S}_2$ ). Cơ chế tạo phức được minh họa trên hình sau:



R: H,  $\text{CH}_3$  hoặc  $\text{C}_6\text{H}_5$  M: Ni hoặc Pd

(1) Sự chuyển vị trí của hai nguyên tử  $\text{N}^1$ , S từ trans sang cis

(2) Tautome hóa thion  $\leftrightarrow$  thiol

(3) Quá trình deproton hóa và tạo phức

#### IV - KẾT LUẬN

- Đã tổng hợp được 3 phối tử: Glyoxal(bisthiosemicacbazon) (GBTS); Diacetyl(bisthiosemicacbazon) (ABTS); Benzil(bisthiosemicacbazon) (BzBTS) và 5 phức chất: NiGBTS, NiABTS, NiBzBTS; PdGBTS, PdABTS.

- Bằng phương pháp phân tích hàm lượng kim loại và các phương pháp vật lí như phổ hồng ngoại, phổ Raman, phổ UV-Vis và phổ <sup>1</sup>HNMR đã đưa ra giả thiết về cấu trúc của các phối tử và các phức chất.

- Đã đưa ra cơ chế hình thành các phức chất bisthiosemicacbazon của Ni(II) và Pd(II).

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Vũ Đăng Độ. Các phương pháp vật lí trong hóa học, Nxb. Đại học Quốc gia (2006).
2. A. B. P. Lever. Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier Pub. Company

(1968).

3. Agueda Arquero, M.Antonia Mendiola, Pilar Souza. Polyhedron, Vol. 15, 1657 - 1665 (1996).
4. Agueda Arquero, Marta Canadas, Martin Martinez-Ripoll, M.Antonia Mendiola, Ana Rodriguez. Tetrahedron, Vol. 54, P. 11271 - 11284 (1998).
5. Ana I.Matesanz, Pilar Souza. Journal of Inorganic Biochemistry, Vol. 101, 1354 - 1361 (2007).
6. Catherine E. Housecroft, Alan. G Sharpe. Inorganic Chemistry, Second Edition, Pearson Education Limited (2005).
7. Harry B. Gray, C. J. Ballhausen. J. Am. Chem. Soc., Vol. 85, 260 - 265 (1963).
8. Marta Canadas, Elena López-Torres, Arturo Martinez-Arias, M.Antonia Mendiola, M.Teresa Sevilla. Polyhedron, Vol. 19, 2059 - 2068 (2000).

*Liên hệ:* **Phạm Chiến Thắng**

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên,  
Đại học Quốc gia Hà Nội  
19 Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội.  
Email: inorgchemistry@yahoo.com.vn