

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC CÁC PHỨC CHẤT PHENYLAXETAT CỦA Zn(II) VÀ Ni(II)

Triệu Thị Nguyệt, Đinh Thị Hiền

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

Đề tài Tòa soạn 3-9-2010

Abstract

Phenylacetates of $M(\text{PAA})_2$ ($M=\text{Zn}; \text{Ni}$; PAA⁻: phenylacetate) were synthesized and characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy and electronic absorption spectroscopy. The results obtained from $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and UV-vis showed that in the complexes Zn(II) and Ni(II) adopt square-planar and tetrahedral geometries, respectively.

1. MỞ ĐẦU

Các cacboxylat thơm đang được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu bởi các ứng dụng rộng rãi của chúng trong nhiều lĩnh vực khoa học, kỹ thuật, tuy nhiên các phenylaxetat kim loại còn ít được đề cập đến. Với mục đích góp phần nghiên cứu vào lĩnh vực cacboxylat kim loại, chúng tôi tiến hành tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc các phức chất của Zn(II) và Ni(II) với phenylaxetat.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp bis phenylaxetat kẽm(II) và bis phenylaxetat niken(II) [1]

Cho 0,005 mol hidroxit kim loại tương ứng vào dung dịch chứa 0,01 mol axit phenylaxetic (HPAA). Hỗn hợp phản ứng được khuấy trong 3 giờ tại 60°C. Lọc, rửa kết tủa bằng dietylete và làm khô trong bình hút ẩm. Phức chất của Zn(II) có màu trắng, của Ni(II) có màu xanh lục. Hiệu suất 70 ~ 80%.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

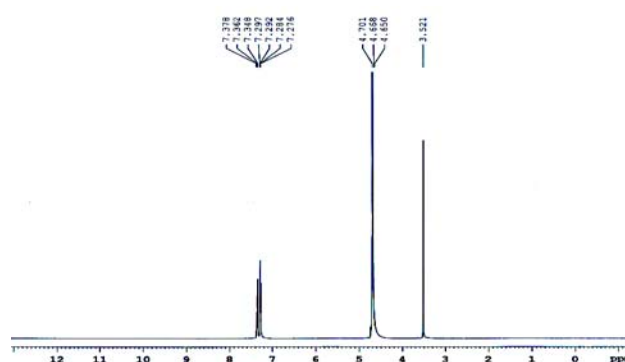
Phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ được ghi trên máy Bruker-500 MHz ở 300 K, dung môi D_2O với $\text{Zn}(\text{PAA})_2$ và dung môi CH_3OD với $\text{Ni}(\text{PAA})_2$.

Phổ hấp thụ electron được ghi trên máy UV 2450 Shimadzu trong vùng 200 - 700 nm trong dung môi etanol, tại phòng Hóa phân tích, Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của $\text{Zn}(\text{PAA})_2$

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H của phức $\text{Zn}(\text{PAA})_2$ được trình bày ở hình 1, sự qui gán các tín hiệu được trình bày ở bảng 1.



Hình 1: Phổ $^1\text{H-NMR}$ của $\text{Zn}(\text{PAA})_2$

Bảng 1: Sự qui gán các tín hiệu trên phổ $^1\text{H-NMR}$ của $\text{Zn}(\text{PAA})_2$

STT	Vị trí, ppm	Đặc điểm	Tích phân	Qui gán
1	3,52	Singlet	2,1	4H của 2 nhóm $-\text{CH}_2$
2	7,28-7,38	Multiplet	5,0	10H của 2 vòng thơm

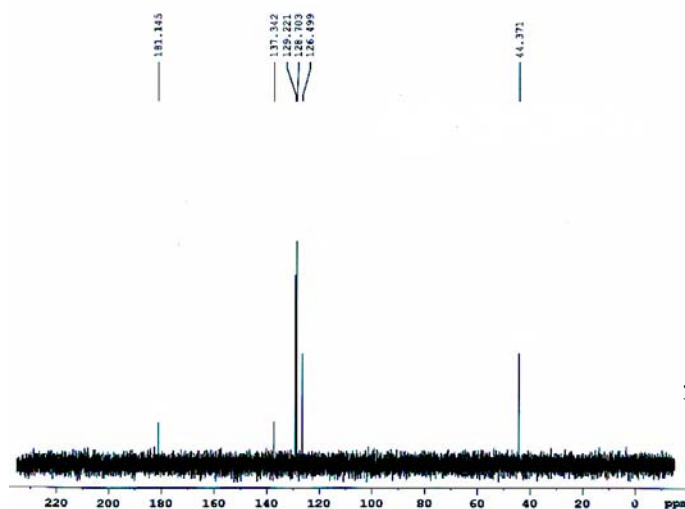
Trên phổ $^1\text{H-NMR}$ của $\text{Zn}(\text{PAA})_2$ ngoài tín hiệu của dung môi có cường độ rất lớn trong vùng 4,6 - 4,7 ppm còn xuất hiện các tín hiệu tại 3,521 ppm và 7,276 - 7,378 ppm với tỉ lệ tích phân là 2:3:2. Chúng tôi quy kết tín hiệu ở 3,521 ppm thuộc về 4 nguyên tử H của 2 nhóm CH_2 , các tín hiệu ở 7,276 - 7,378 ppm thuộc về 10 nguyên tử H của 2 vòng thơm. Như

vật phân tử $Zn(PAA)_2$ có tâm đối xứng chúng tôi đưa ra giả thiết phân tử $Zn(PAA)_2$ có cấu hình vuông phẳng với Zn^{2+} là tâm đối xứng.

Kết quả này phù hợp với kết quả của tác giả [2] khi nghiên cứu phổ 1H -NMR của phức chất $Ag(I)$ hai nhân $[PPh_3Ag(O_2CCH_2Ph)]_2$ trong dung môi $CDCl_3$. Theo tác giả [2] tín hiệu cộng hưởng của nhóm CH_2 ở 3,71 ppm; của nhóm C_6H_5 trong khoảng 7,39 - 7,41 ppm.

Tuy nhiên, các tín hiệu ứng với các proton của vòng thơm (7,28 - 7,83 ppm) không xuất hiện dưới dạng 3 tín hiệu liên nhau theo tỉ lệ 1 (triplet): 2 (triplet): 2 (doublet) ứng với các nguyên tử H ở vị trí para, meta và octo như trong các hợp chất chứa vòng thơm khác. Điều này có thể được giải thích là do tính đối xứng không hoàn toàn của phân tử $Zn(PAA)_2$ gây ra bởi chuyển động dao động và chuyển động nhiệt của phân tử. Do đó các tín hiệu ứng với proton của hai vòng thơm không hoàn toàn tương đương, bị che lấp lẫn nhau và có tích phân tổng là 5.

Để khẳng định thêm về cấu trúc của $Zn(PAA)_2$, chúng tôi sử dụng phương pháp cộng hưởng từ ^{13}C (hình 2, bảng 2).



Hình 2: Phổ ^{13}C -NMR của $Zn(PAA)_2$

Bảng 2: Các tín hiệu trên phổ ^{13}C -NMR của $Zn(PAA)_2$

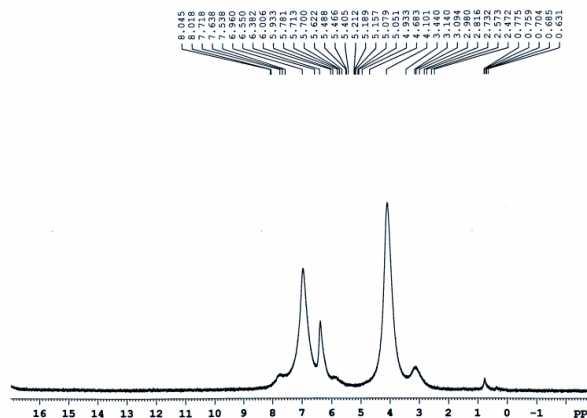
STT	Vị trí, ppm	Đặc điểm	Qui gán
1	44,37	Singlet	C của CH_2
2	126,5	Singlet	C meta
3	128,7	Singlet	C octo
4	129,2	Singlet	C para
5	137,3	Singlet	C bậc IV
6	181,1	Singlet	C của $C=O$

Trên phổ ^{13}C -NMR xuất hiện 6 tín hiệu cộng

hưởng ứng với bộ khung cacbon của phân tử $Zn(PAA)_2$. Cũng giống như phổ như 1H -NMR, phổ ^{13}C -NMR cho thấy, hợp chất này có tâm đối xứng. Mặt khác 6 nguyên tử cacbon của vòng thơm có trục đối xứng đi qua nguyên tử cacbon bậc bốn và cacbon ở vị trí para nên chỉ có 4 tín hiệu ứng với 12 nguyên tử C ở 2 vòng thơm, 1 tín hiệu ứng với 2 nguyên tử C của 2 nhóm COO và 1 tín hiệu ứng với 2 nguyên tử C của 2 nhóm CH_2 (bảng 2).

Dựa vào hiệu ứng NOE (Nuclear Overhauser Effect) - cường độ của tín hiệu cộng hưởng C^{13} tỉ lệ với số H liên kết với cacbon, do vậy cacbon ở vị trí octo và meta sẽ có cường độ lớn nhất, sau đó đến cacbon ở vị trí para và C bậc 4. Mặt khác, do nhóm cacboxyl là nhóm hút điện nên nó có độ dịch chuyển hóa học (σ) sẽ dịch chuyển về phía trường thấp, cacbon càng gần $C=O$ thì σ dịch chuyển về phía trường thấp càng nhiều. C(IV) gần $C=O$ nhất cho nên dịch chuyển nhiều về phía trường thấp nhất, tiếp sau đó lần lượt đến cacbon ở vị trí octo, meta và para [4].

Như vậy, kết quả nghiên cứu phổ 1H -NMR và ^{13}C -NMR đều đưa đến giả thiết phân tử $Zn(PAA)_2$ có cấu trúc vuông phẳng.



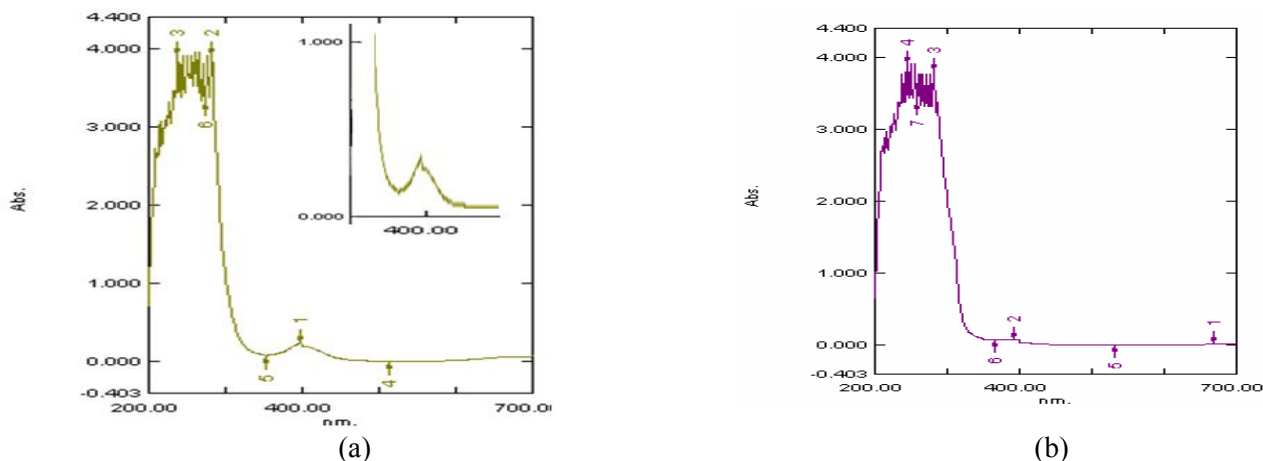
Hình 3: Phổ 1H -NMR của $Ni(PAA)_2$

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của $Ni(PAA)_2$

Phổ 1H -NMR của $Ni(PAA)_2$ được trình bày ở hình 3. Quan sát phổ 1H -NMR của $Ni(PAA)_2$ nhận thấy các tín hiệu cộng hưởng có chân rất rộng so với phổ của $Zn(PAA)_2$. Các tín hiệu trong khoảng 6 - 8 ppm ứng với các nguyên tử hydro trong vòng thơm, tín hiệu ở khoảng 3,1 ppm ứng với hydro của nhóm CH_2 . Tuy vậy, độ phân giải của các tín hiệu không cao nên sự qui gán là khó. Chúng tôi cho rằng điều này được gây ra bởi sự có mặt của electron độc thân trong phân tử $Ni(PAA)_2$, hay nói cách khác $Ni(PAA)_2$ là phức thuận từ. Điều đó đưa đến giả thiết là $Ni(PAA)_2$ có cấu hình tứ diện.

Để có thêm cơ sở kết luận về cấu hình tứ diện của $Ni(PAA)_2$, chúng tôi sử dụng phương pháp phổ hấp thụ electron (phổ UV-vis). Phổ UV-vis của

muối NiCl_2 và phức chất Ni(PAA)_2 trong dung môi etanol được đưa ra trong hình 4.



Hình 4: Phổ hấp thụ electron của: a. NiCl_2 ; b. Ni(PAA)_2

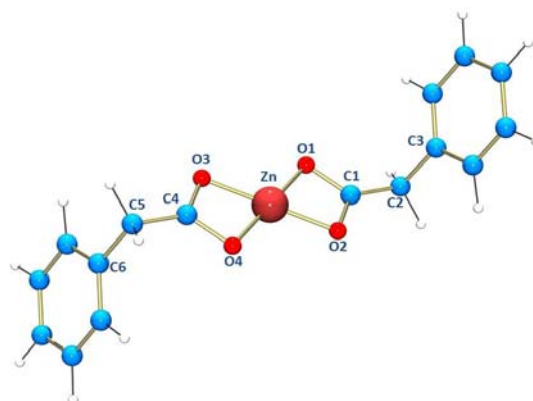
Trên phổ hấp thụ electron của Ni(PAA)_2 cũng như của NiCl_2 đều xuất hiện các dải hấp thụ trong vùng tử ngoại 200 - 300 nm. Chúng tôi qui kết dải hấp thụ này thuộc về dung môi etanol. Kết quả này đã được tác giả [6] đưa ra khi nghiên cứu về phổ hấp thụ electron của NiCl_2 trong dung môi etanol (dải hấp thụ của dung môi etanol nằm ở 210 - 240 nm).

Theo tài liệu 7, phức chất Ni(II) có cấu hình bát diện thì trên phổ hấp thụ electron của nó sẽ xuất hiện dải hấp thụ mạnh ở khoảng 400 nm ứng với sự chuyển mức ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$, còn các phức chất Ni(II) có cấu hình tứ diện thì không có dải hấp thụ này. Hình 4 cho thấy trên phổ của NiCl_2 có dải hấp thụ ở 400 nm, còn trên phổ của Ni(PAA)_2 không xuất hiện dải hấp thụ này.

Từ những kết quả nghiên cứu bằng phổ NMR và phổ UV-vis cho phép giả thiết phức chất Ni(PAA)_2 có cấu hình tứ diện.

Mô phỏng cấu trúc phức chất

Để kiểm chứng, chúng tôi sử dụng phần mềm Hyperchem để mô phỏng cấu trúc của Zn(PAA)_2 (hình 5 và bảng 3) và Ni(PAA)_2 (hình 6 và bảng 4).



Hình 5: Cấu trúc mô phỏng của Zn(PAA)_2

Bảng 3: Các thông số về góc ($^\circ$) và độ dài liên kết (Å) theo cấu trúc mô phỏng của Zn(PAA)_2

Góc liên kết, $^\circ$		Độ dài liên kết, Å	
Zn O1C1, Zn O4C4	93,62	Ni-O1, Ni-O2, Ni-O3, Ni-O4	1,743
Zn O2C1, Zn O3C4	95,01	O1-C1, O4-C4	1,345
O1 Zn O2, O3 Zn O4	69,30	O2-C1, O3-C4	1,248
O1 Zn O3, O2 Zn O4	110,72	C1-C2, C4-C5	1,518
O1C1O2, O3C1O4	102,06	C2-C3, C5-C6	1,515
O1C1C2, O4C4C5	127,40		
O2C1C2, O3C4C5	130,42		
C1C2C3, C4C5C6	110,09		

Kết quả ở hình 5, 6 và bảng 3, 4 cho thấy Zn và Ni phối trí với PAA^- qua 2 nguyên tử oxi, tạo thành vòng 4 cạnh với các góc và độ dài liên kết khác nhau, trong đó, góc liên kết O1C1O2 ($110,72^\circ$ và $119,51^\circ$) nhỏ hơn góc liên kết của lai hóa sp^2 (120°) và góc liên kết ZnO1C1 ($93,62^\circ$) và NiO1C1

($82,65^\circ$) nhỏ hơn góc liên kết của lai hóa sp^3 ($109,28^\circ$). Ngoài ra, góc liên kết O1ZnO2 ($69,3^\circ$) nhỏ hơn rất nhiều góc liên kết của cấu hình vuông phẳng lý tưởng (90°) và O1NiO2 ($77,54^\circ$) nhỏ hơn rất nhiều góc liên kết của cấu hình tứ diện đều lý tưởng ($109,28^\circ$). Các dữ liệu trên chứng tỏ tồn tại

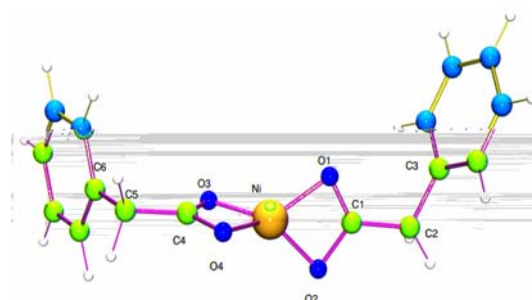
sức căng của vòng phối trí 4 cạnh. Trong các phức chất, độ dài của liên kết O1C1 (1,336 Å và 1,345 Å) và O2C1 (1,297 Å và 1,248 Å) là không đồng nhất, chứng tỏ O1C1 mang nhiều đặc tính của liên kết đơn hơn và O2C1 mang nhiều hơn đặc tính của liên kết bội hơn. Tuy nhiên, độ dài của 2 liên kết khá gần nhau cho thấy mức độ cộng hưởng giữa chúng là khá lớn. Một bằng chứng quan trọng cho thấy phân tử $Zn(PAA)_2$ có cấu trúc vuông phẳng là tổng 4 góc xung quanh nguyên tử trung tâm là:

$$O1ZnO2 + O3ZnO4 + O1ZnO3 + O2ZnO4 = 69,30 + 69,30 + 110,72 + 110,72 = 360,04^{\circ} \sim 360^{\circ}$$

Trong khi đó tổng bốn góc liên kết xung quanh Ni trong phân tử $Ni(PAA)_2$ là:

$$O1NiO2 + O3NiO4 + O1NiO3 + O2NiO4 = 77,54 + 77,54 + 127,57 + 127,57 = 410,22^{\circ} \gg 360^{\circ}$$

Dữ kiện trên cho thấy $Ni(PAA)_2$ là phức tứ diện không đều, bị biến dạng do tạo thành vòng 4 cạnh.



Hình 6: Cấu trúc mô phỏng của $Ni(PAA)_2$

Bảng 4: Các thông số về góc ($^{\circ}$) và độ dài liên kết, Å theo cấu trúc mô phỏng của $Ni(PAA)_2$

Góc liên kết ($^{\circ}$)		Độ dài liên kết, Å	
Ni O1C1, Ni O4C4	82,65	Ni-O1, Ni-O2, Ni-O3, Ni-O4	1.743
Ni O2C1, Ni O3C4	85,23		
O1 Ni O2, O3 Ni O4	77,54	O1-C1, O4-C4	1.345
O1 Ni O3, O2 Ni O4	127,57		
O1C1O2, O3C1O4	114,52	O2-C1, O3-C4	1,248
O1C1C2, O4C4C5	119,51		
O2C1C2, O3C4C5	125,96	C1-C2, C4-C5	1,518
C1C2C3, C4C5C6	110,90	C2-C3, C5-C6	1,515

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu phức chất $Zn(PAA)_2$ bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân 1H , ^{13}C , phần mềm Hyperchem và đưa ra giả thiết phân tử $Zn(PAA)_2$ có cấu trúc vuông phẳng.

Đã nghiên cứu phức chất $Ni(PAA)_2$ bằng phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân 1H , phương pháp phổ hấp thụ electron, phần mềm Hyperchem và đưa ra giả thiết phân tử $Ni(PAA)_2$ có cấu trúc tứ diện.

Tài liệu tham khảo

1. Triệu Thị Nguyệt, Đinh Thị Hiền. Tạp chí phân tích

Liên hệ: **Triệu Thị Nguyệt**

Khoa Hóa học

Trường Đại học KHTN, ĐHQG Hà Nội

19 Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội.

Hóa, Lý và Sinh học, tập 14 (2009).

2. Mao-Chun Hong, Thomas C .W. Mak, Zhong-Yong Zhou, Feng Xue, De-Dong Wu, Yu Zhen, and Han-Qin Liu. Journal of Chemical Crystallography, Vol. 26(8) (1996).
3. C. G. Herbert, A. W. Johnstone. Mass Spectrometry Basics, CRC, 17 - 22 (2002).
4. Nguyễn Đình Triệu. Các phương pháp phân tích vật lý và hóa học – tập 1 và tập 2, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2001).
5. Vũ Đăng Độ. Các phương pháp vật lý trong hóa học, Nxb. ĐHQGHN (2006).
6. Joan Tolliday, Leonard I. Katzin, J. D. Blackwood. Nature, Vol. 182, 1013 - 1014 (1958).