

PHÂN TÍCH PHỔ KHỐI LƯỢNG CỦA MỘT SỐ PHỨC CHẤT Ni(II) VỚI THIOSEMICACBAZON

Đến Tòa soạn 29-6-2007

CHU ĐÌNH KÍNH¹, PHAN THỊ HỒNG TUYẾT²

¹Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Khoa Hoá học, Đại học Vinh

SUMMARY

Three new Ni(II) complexes of thiosemicarbazone were synthesized and characterized by their MS/MS²/MS³ spectra. Typical characteristics and fragmentation schemes of these complexes were observed. Base on detailed analysis of fragment picks the mechanisms of unimolecular ion decompositions of Ni(II) complexes were proposed.

I - MỞ ĐẦU

Những năm gần đây, phức chất của các kim loại với thiosemicacbazon ngày càng được các nhà khoa học trên thế giới quan tâm nghiên cứu vì sự phong phú về số lượng và đa dạng về hoạt tính sinh học của chúng. Hàng năm, có hàng trăm công trình nghiên cứu về phức chất của thiosemicacbazon được công bố trên các tạp chí khác nhau. Tuy nhiên, cho đến nay các kết quả nghiên cứu phức chất bằng phương pháp phổ MS còn ít phổ biến, lí do là việc ghi phổ MS của các phức chất gặp khó khăn về mặt kỹ thuật. Trong những năm gần đây, phương pháp MS với các kỹ thuật mới ngày càng được sử dụng nhiều trong việc nghiên cứu thành phần và cấu trúc của các phức chất. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu thành phần và cấu trúc của một số phức chất Ni(II) với thiosemicacbazon đã tổng hợp bằng phương pháp phổ MS. Trên cơ sở phân tích đặc điểm của cụm pic ion phân tử, các pic mảnh và kết quả sử dụng phần mềm mô phỏng phổ khối Mass Frontier V 1.0, chúng tôi đã đề nghị cơ chế phá mảnh trong phổ khối của một số quá trình.

II - ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Đối tượng nghiên cứu

Các phức chất Ni(II) với thiosemicacbazon được tổng hợp từ muối Ni(II) với thiosemicacbazon theo tỉ lệ mol 1:2, trong dung môi etanol/nước. Sản phẩm tách ra được lọc, rửa nhiều lần bằng etanol, nước. Làm khô sản phẩm trong bình hút ẩm chứa P₂O₅ đến khối lượng không đổi.

- Phức chất Ni(II) với thiosemicacbazon octanal (P1);
- Phức chất Ni(II) với 4-metyl thiosemicacbazon octanal (P2);
- Phức chất Ni(II) với xitronenal (P3).

2. Phương pháp nghiên cứu

Phổ khối lượng của các phức chất được ghi trên máy LC-MSD Trap SL, ion hoá bằng phương pháp ESI (electrospray ionization) (ESI-MS), sử dụng kỹ thuật Ion Trap để ghi các phổ MS lần 2, lần 3 (phổ MS², MS³).

Sử dụng phần mềm mô phỏng phổ khối

Mass Frontier V 1.0 để mô phỏng một số quá trình phá mảnh của các chất nghiên cứu.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Kết quả xác định thành phần và cấu trúc các phức chất dựa vào phổ MS

Phổ ESI- MS của các phức chất P1, P2, P3

Bảng 1: Kết quả phổ MS và công thức phân tử của các phức chất

Chất	Số khối của pic ion phân tử [MH ⁺]	Khối lượng phân tử (M)	Công thức phân tử
P1	459	458	NiC ₁₈ H ₃₆ N ₆ S ₂
P2	487	486	NiC ₂₀ H ₄₀ N ₆ S ₂
P3	511	510	NiC ₂₂ H ₄₀ N ₆ S ₂

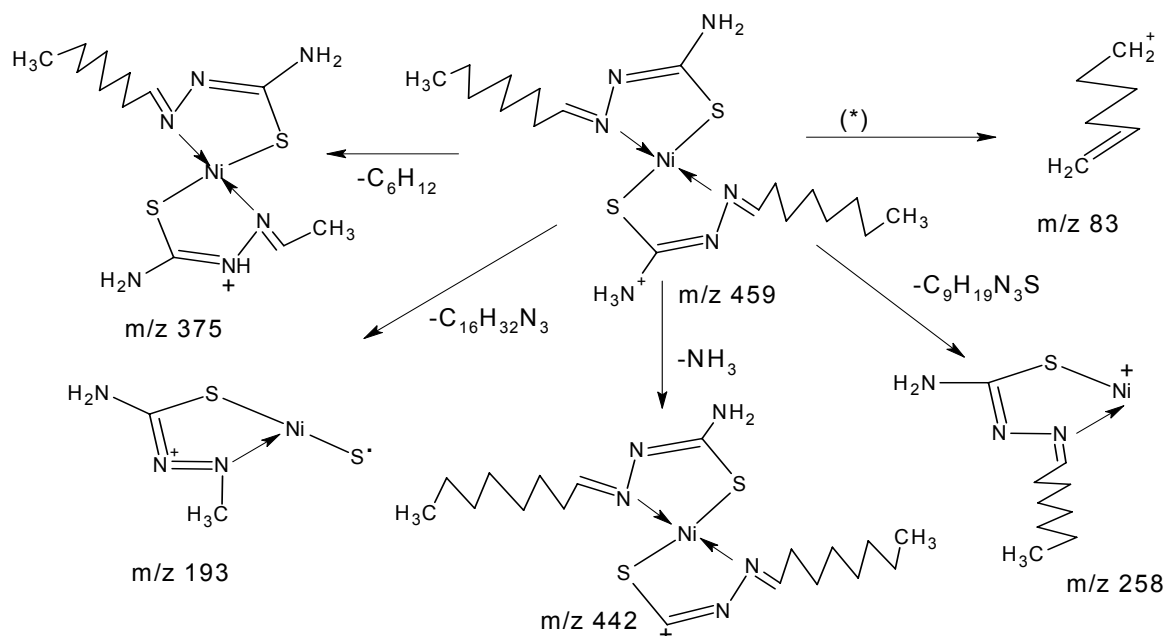
Trên cơ sở phân tích đặc điểm của các pic mảnh trên phổ MS/ MS²/ MS³ của các phức chất, cấu trúc và sơ đồ phân mảnh của chúng được đề nghị ở các hình 1, 2 và 3.

Kết quả nghiên cứu thành phần và cấu trúc của các phức chất Ni(II) dựa trên kết quả phổ MS của chúng phù hợp với kết quả nghiên cứu của các phương pháp khác [1].

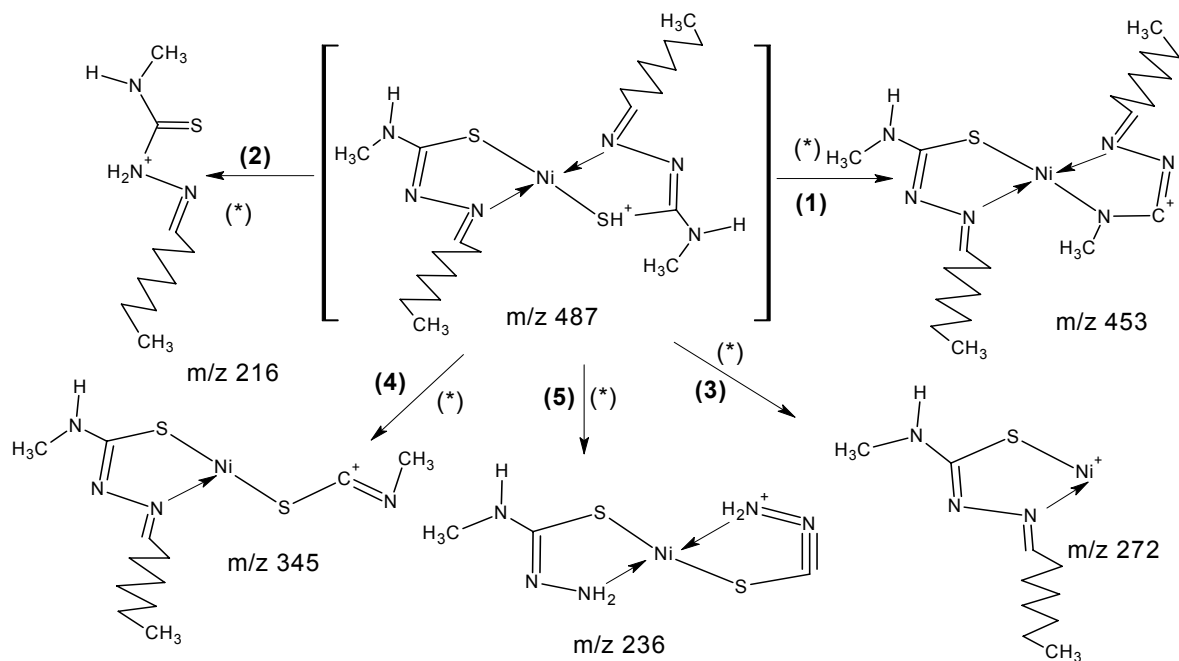
cho thấy: cụm pic ion phân tử dạng [MH⁺] đều là cụm pic có số khối lớn nhất và có cường độ lớn, số khối của các pic trong cụm pic ion phân tử phù hợp với số khối của phức chất với các đồng vị khác nhau của các nguyên tố. Kết quả xác định công thức phân tử của các phức chất dựa trên phổ ESI-MS của chúng được trình bày ở bảng 1.

2. Một số kết quả nghiên cứu cơ chế phá mảnh trong phổ khối của các phức chất Ni(II) dựa vào phổ ESI-MS

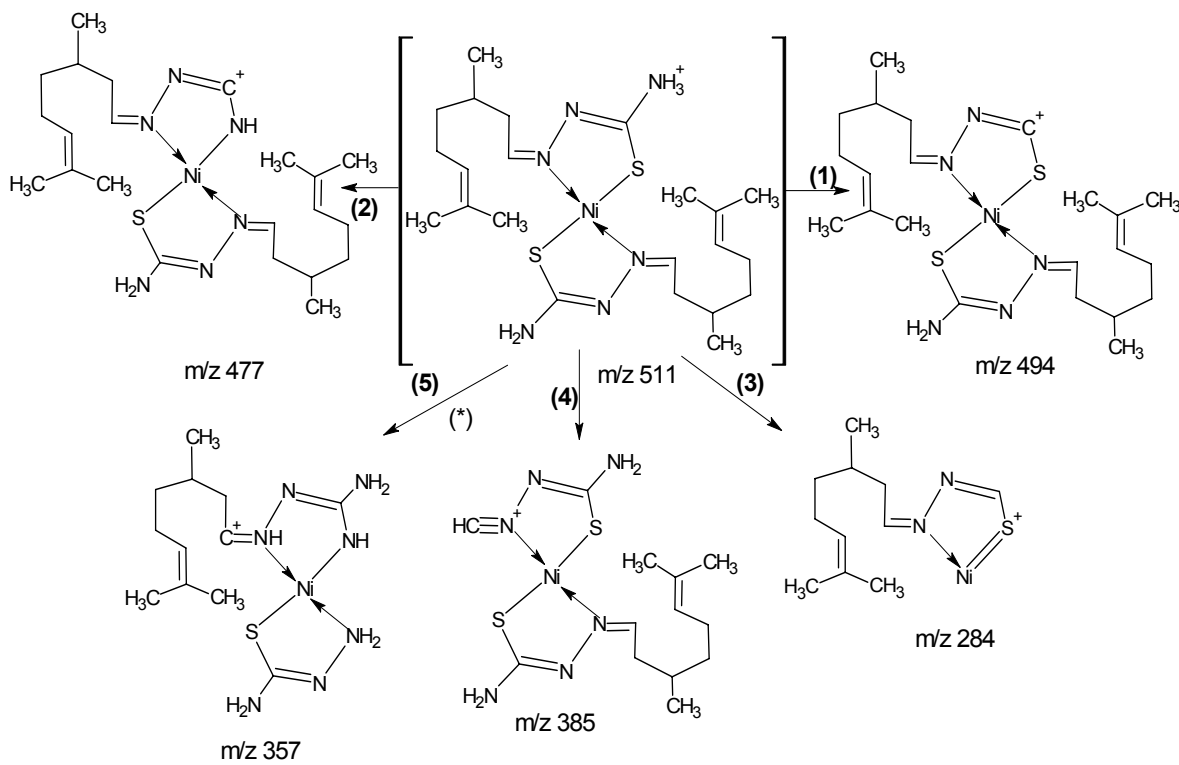
Trên cơ sở phân tích đặc điểm của các pic mảnh trên phổ MS/MS²/MS³ thực nghiệm và kết quả mô phỏng bằng phần mềm Mass Frontier V 1.0 chúng tôi đã đề nghị cơ chế phá mảnh trong phổ khối của phức chất P3 ở các hình 4, 5, 6 và 7.



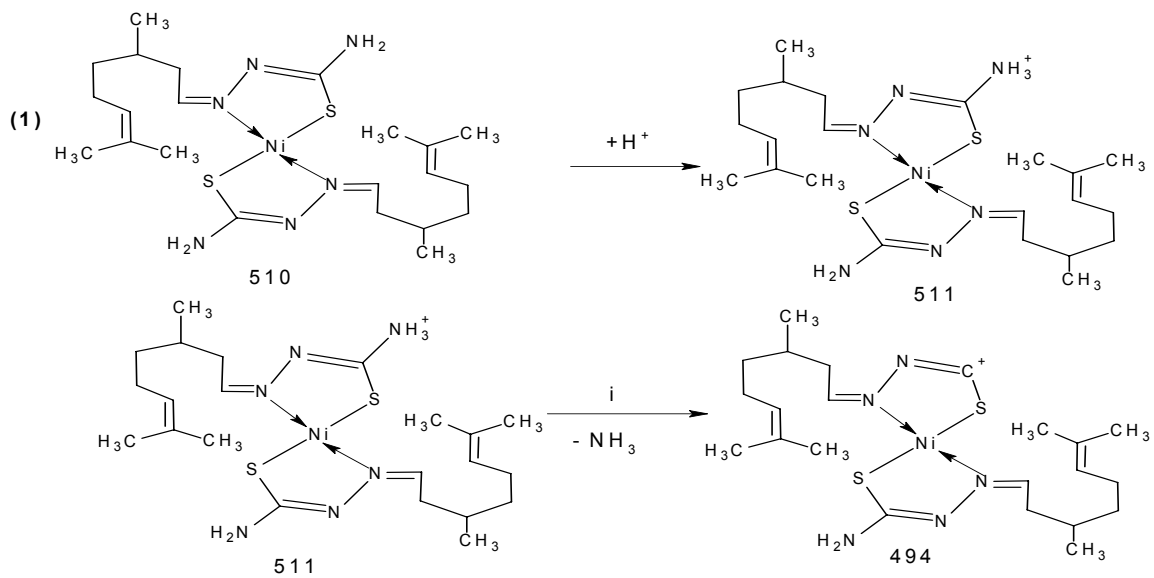
Hình 1: Cấu trúc và sơ đồ phân mảnh của phức chất P1



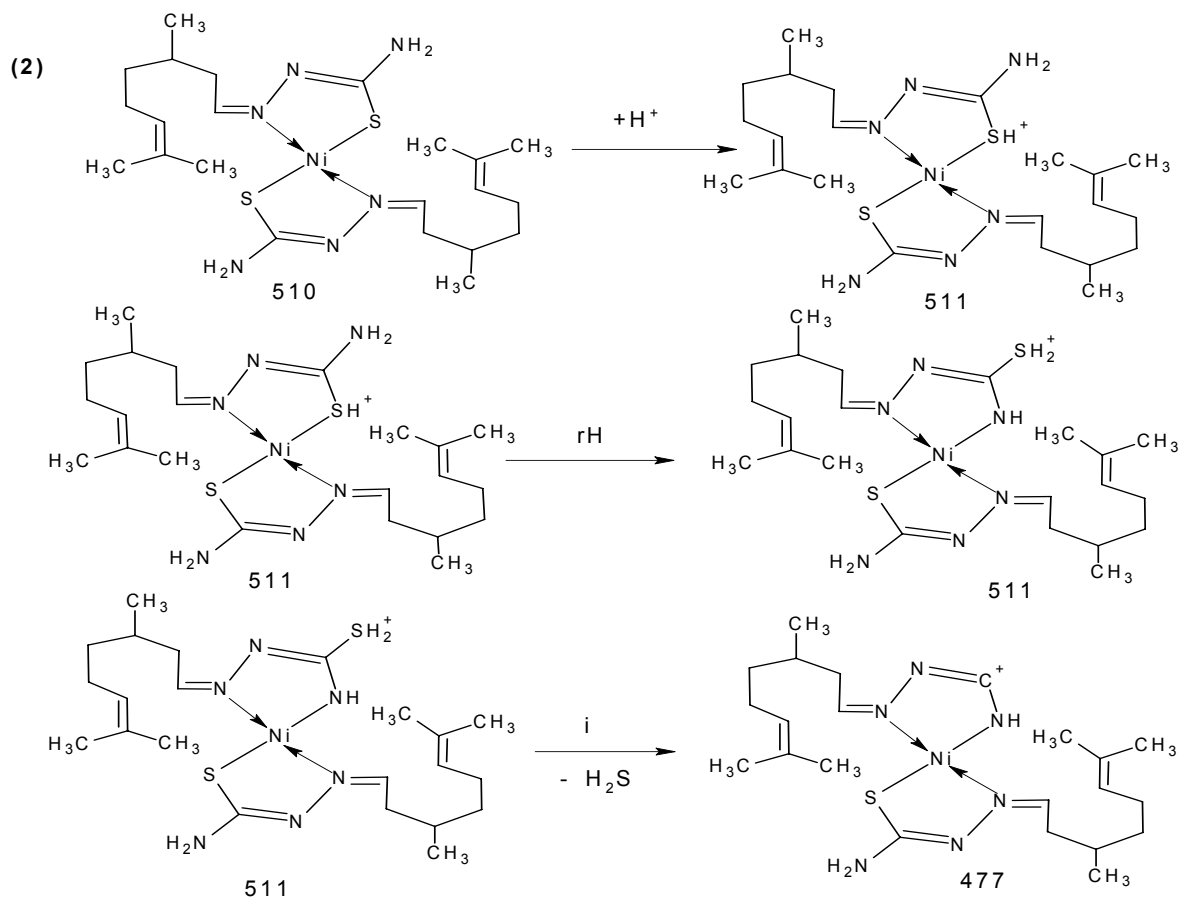
Hình 2: Cấu trúc và sơ đồ phân mảnh của phức chất P2



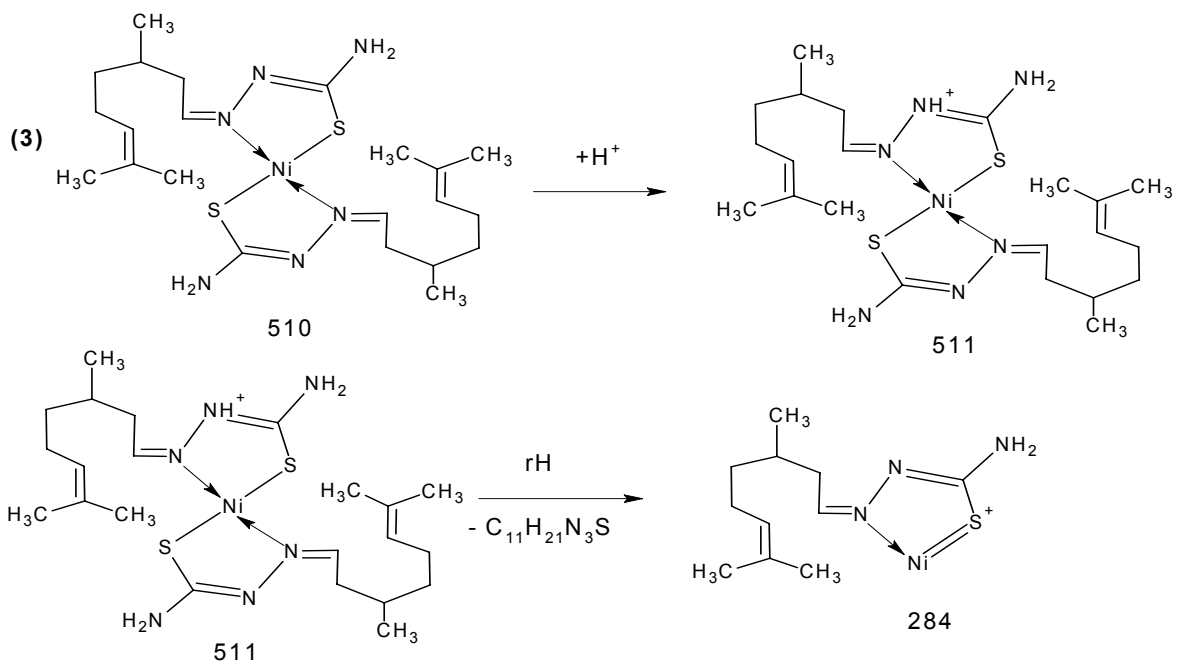
Hình 3: Cấu trúc và sơ đồ phân mảnh của phức chất P3
(*) qua nhiều giai đoạn



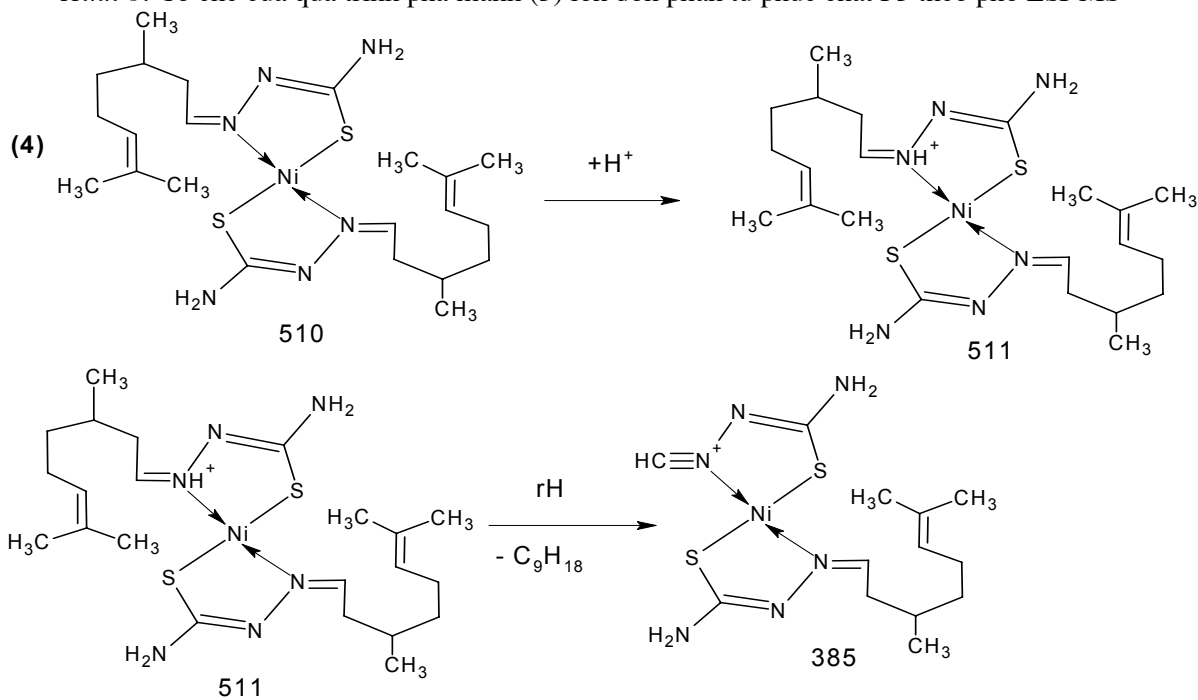
Hình 4: Cơ chế phá mảnh (1) ion đơn phân tử phức chất P3 theo phổ ESI-MS



Hình 5: Cơ chế của quá trình phá mảnh (2) ion đơn phân tử phức chất P3 theo phổ ESI-MS



Hình 6: Cơ chế của quá trình phá mảnh (3) ion đơn phân tử phức chất P3 theo phổ ESI-MS



Hình 7: Cơ chế quá trình phá mảnh (4) ion đơn phân tử phức chất P3

Từ kết quả nghiên cứu cơ chế phá mảnh của phức chất $[Ni(C_{11}H_{20}N_3S)_2]$ dựa trên phổ ESI — MS, chúng tôi rút ra một số nhận xét sau:

- Quá trình phá mảnh của phức chất nghiên cứu ưu tiên cắt mảnh ở phân phối tử tạo ion mảnh có số khối thấp hơn, sự phá mảnh trong trường hợp này xảy ra theo cơ chế phân huỷ cảm ứng điện tích, tạo nên một ion dương và một phân tử trung hoà.

- Các quá trình phá mảnh khác chủ yếu xảy ra đối với phân gốc hydrocacbon của phối tử và thường xảy ra theo cơ chế dịch chuyển nguyên tử hydro (rH) kèm theo sự chuyển điện tích, dẫn tới cắt mảnh, tạo nên một ion dương và một phân tử trung hoà.

Trong phổ khối cơ chế phá mảnh của các chất đều rất phức tạp và có thể nói cơ chế phá mảnh của các phức chất là phức tạp nhất. Vì vậy việc nghiên cứu cơ chế của các quá trình này đòi hỏi phải rất công phu, cần phải có sự kết hợp chặt chẽ giữa lý thuyết và phổ thực nghiệm, đồng thời phải có các công trình nghiên cứu có tính hệ thống thì mới có thể làm sáng tỏ được cơ chế của một số quá trình phá mảnh cơ bản của phức chất trong phổ khối. Các kết quả được trình bày trong bài báo này chỉ là một số kết quả bước đầu nghiên cứu cơ chế phá mảnh của một số phức chất Ni(II) với thiosemicacbaon.

IV - KẾT LUẬN

Dựa vào phổ ESI-MS, với các phổ MS/MS²/MS³, đã xác định được thành phần, đề nghị cấu trúc và sơ đồ phân mảnh của các phức

chất Ni(II) với các thiosemicacbazon được tổng hợp.

Trên cơ sở phân tích đặc điểm của các pic mảnh và kết quả sử dụng phần mềm mô phỏng phổ khối Mass Fontier V 1.0 đã đề nghị cơ chế của một số quá trình phân mảnh của phức chất [Ni(C₁₁H₂₀N₃S)₂].

Đã rút ra một vài nhận xét ban đầu về qui luật phá mảnh trong phổ khối của các phức chất Ni(II) với thiosemicacbazon, góp phần khai thác, sử dụng phương pháp phổ khối vào việc nghiên cứu thành phần và cấu trúc phức chất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Vũ Đăng Độ, Chu Đình Kính, Phan Thị Hồng Tuyết, Nguyễn Hoa Du. Tạp chí Hoá học & Ứng dụng, số 9(57), 42 - 45 (2006).
2. Chu Đình Kính, Hà Phương Thư, Quách Thị Minh Thu, Trần Thị Thanh Thủy. Tạp chí hoá học, T. 41(2), 56 - 61 (2003).
3. Quách Thị Minh Thu. Luận văn Thạc sỹ Hoá học, Viện Hoá học, Viện KH&CN Việt Nam (2005).
4. Fred W. Mc Lafferty. Interpretation of Mass Spectra, University Science Book, Mill Valley, California (1993).
5. Nand K. Singh, Surenda K. Kushawaha and A. Dixit. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 30(7), 1237 - 1264 (2000).