

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC CỦA HAI THIOSEMICACBAZON VÀ PHỨC CHẤT Ni(II) CỦA CHÚNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ KHỐI LƯỢNG VÀ CỘNG HƯỞNG TỬ HẠT NHÂN

Đến Tòa soạn 13-12-2006

CHU ĐÌNH KÍNH¹, VŨ ĐĂNG ĐỘ², PHAN THỊ HỒNG TUYẾT³

¹Viện Hóa học, Viện KH & CN Việt Nam

²Khoa Hóa học, ĐHKHTN

³Khoa Hóa học, Đại học Vinh

SUMMARY

Octanal 4-phenyl thiosemicarbazone, citronellal thiosemicarbazone and their Nickel(II)'s complexes have been investigated by MS and NMR method. The structure of the thiosemicarbazones and complexes were established.

I - MỞ ĐẦU

Hợp chất thiosemicacbazon từ lâu đã được quan tâm nghiên cứu vì hoạt tính sinh học và khả năng tạo phức. Những năm gần đây, có rất nhiều công trình công bố về kết quả tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc của các thiosemicacbazon mới và phức chất của chúng. Trong các công trình này, các tác giả đã sử dụng nhiều phương pháp khác nhau để nghiên cứu cấu trúc của các thiosemicacbazon và phức chất, như: phương pháp phân tích nguyên tố, phương pháp đo độ dẫn điện, phương pháp đo momen từ, phương pháp phân tích nhiệt... và các phương pháp phổ: IR, Raman, UV-Vis. Gần đây, một số công trình, ngoài việc sử dụng những phương pháp cổ điển như đã nhắc tới, đã bước đầu quan tâm sử dụng phương pháp phổ MS và NMR. Tuy nhiên, những công trình này chiếm tỷ lệ chưa cao và việc phân tích số liệu cũng còn thiếu chi tiết. Lý do là rất khó ghi phổ MS và NMR của các phức chất, hoặc nếu ghi được chất lượng phổ cũng chưa thật tốt. Trong bài báo này chúng tôi đưa ra kết quả nghiên cứu cấu trúc của các thiosemicacbazon: 4-phenyl thiosemicacbazon

octanal (H4phthioct), thiosemicacbazon citronellal (Hthiocitro) và phức chất của chúng với Ni(II) bằng phương pháp MS, ¹H-NMR và ¹³C-NMR. Từ đó rút ra một số nhận xét về đặc điểm phổ khối và phổ ¹H-NMR, ¹³C-NMR của chúng.

II - THỰC NGHIỆM

Các thiosemicacbazon: 4-phenyl thiosemicacbazon octanal và thiosemicacbazon citronellal được tổng hợp từ 4-phenylthiosemicacbazit (thiosemicacbazit) và octanal (citronellal) với tỉ lệ mol 1:1, trong dung dịch etanol- nước, xúc tác bằng CH₃COOH khan.

Các phức chất được tổng hợp từ dung dịch Ni(II) trong nước và dung dịch thiosemicacbazon tương ứng trong etanol, với tỉ lệ kim loại: phối tử bằng 1:2, trong môi trường pH từ 7 - 8.

Các sản phẩm được lọc, rửa nhiều lần bằng nước, etanol, kết tinh lại từ dung dịch etanol-nước, sau đó làm khô trong bình hút ẩm chứa P₂O₅.

Phổ ESI-MS của các chất được ghi trên máy LC-MSD Trap SI tại phòng Nghiên cứu cấu trúc - Viện Hóa học, Viện KH&CN Việt Nam.

Phổ $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ được ghi trên máy Bruker 500 MHz tại phòng Cộng hưởng từ hạt nhân, Viện Hoá học, Viện KH&CN VN.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

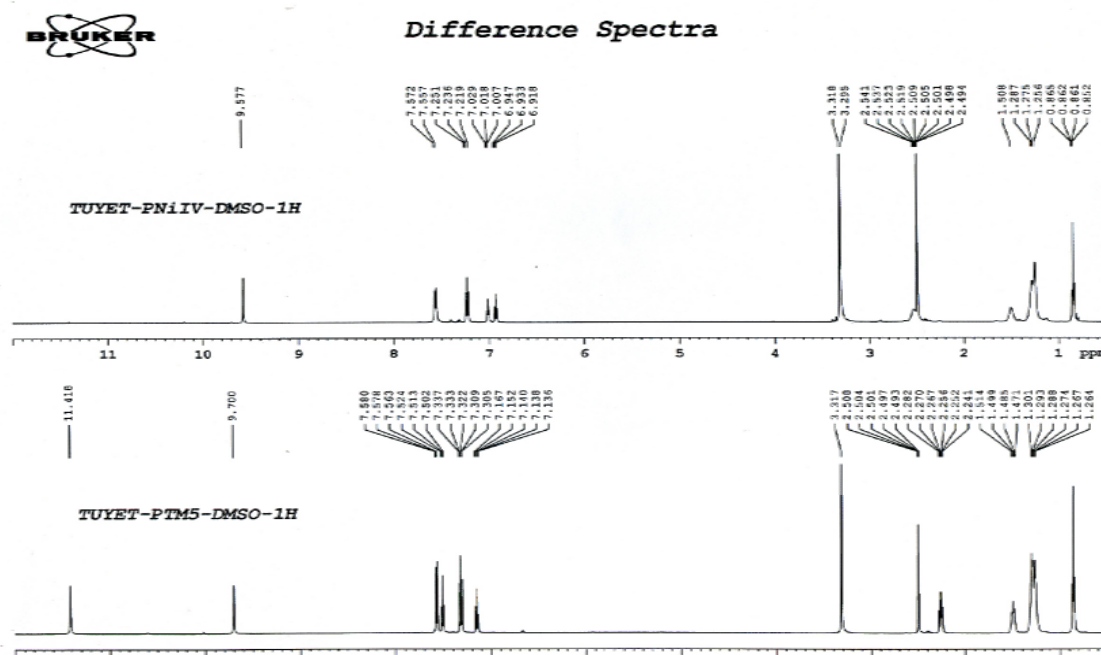
1. Phối tử 4-phenyl thiosemicabazon octanal và phức của phối tử với Ni(II)

Phổ ESI-MS của các thiosemicabazon và phức chất nghiên cứu đều cho cụm pic ion phân tử là cụm pic có số khối lớn nhất và cường độ mạnh. Cụm pic phân tử của từng chất phù hợp với công thức phân tử của chúng. Các thông tin thu được từ phổ khối của các thiosemicabazon và phức chất của chúng được trình bày ở bảng 1.

Kết quả của phương pháp phổ MS cho thấy các phức chất của Ni(II) đều là các phức trung hoà với tỉ lệ kim loại : ligand = 1 : 2.

Bảng 1: Kết quả phân tích phổ khối lượng của các chất nghiên cứu

Kí hiệu mẫu	Số khối của pic ion phân tử ($[\text{MH}]^+$)	Khối lượng phân tử M	Công thức phân tử
H4phtioct	278	277	$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{S}$
Ni(4phtioct) $_2$	611	610	$\text{NiC}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{S}_2$
Hthiocitro	228	227	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S}$
Ni(thiocitro) $_2$	511	510	$\text{NiC}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{S}_2$



Hình 1: Phổ $^1\text{H-NMR}$ so sánh của H4phtioct(PTM_5) và phức chất Ni(4phtioct) $_2$ (P-Ni-IV)

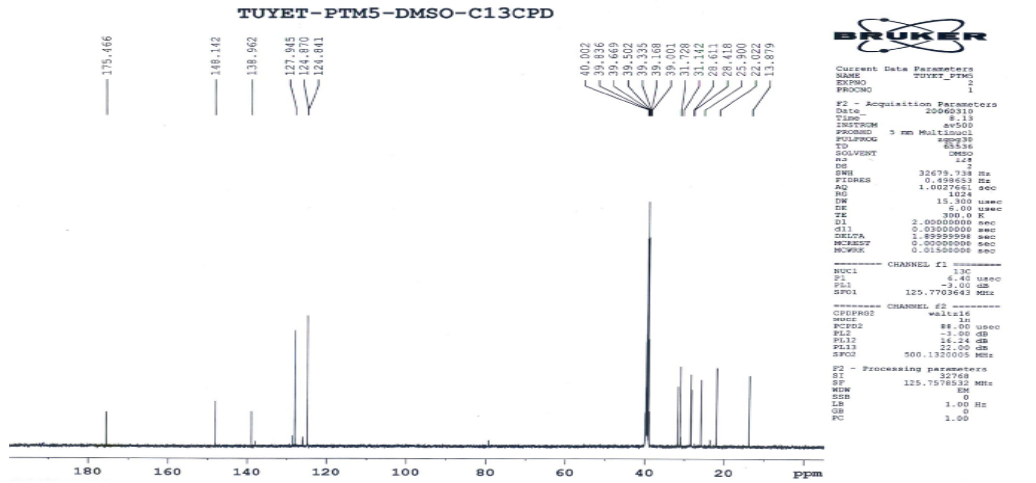
Sự so sánh phổ $^1\text{H-NMR}$ của 4-phenyl thiosemicabazon octanal và phức chất Ni(II) của nó (hình 1) cho thấy có sự thay đổi của một số tín hiệu đặc trưng trên phổ của phức chất so với phổ của phối tử tương ứng. Trước hết, xét tổng thể, trên phổ của phức chất số proton bị

344

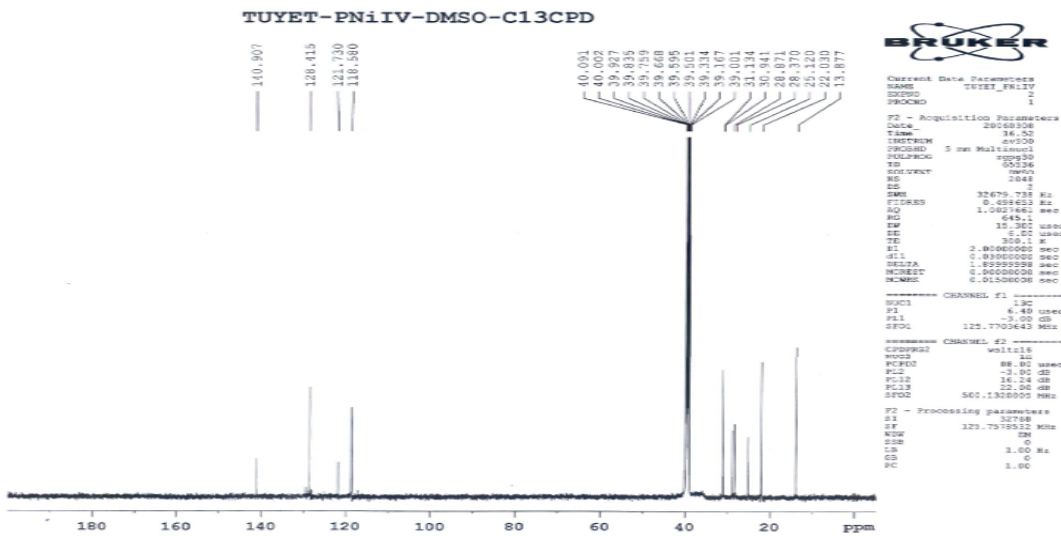
giảm đi một so với phổ của phối tử, chứng tỏ phối tử tồn tại dạng thiol và mất đi một proton khi tạo phức. Cụ thể, tín hiệu singlet ở 11,41 ppm trên phổ của 4-phenyl thiosemicabazon octanal là của proton của nhóm NH-hidrazin, không còn xuất hiện trên phổ của phức chất. Điều đó chỉ ra rằng phối tử đã chuyển từ dạng thion sang dạng thiol và mất đi proton. Tín hiệu ở 9,70 (singlet) là của proton nhóm NH-amit của phối tử, tín hiệu này xuất hiện ở 9,75 ppm trên phổ của phức chất. Tín hiệu ở 7,51 ppm (triplet) là của proton nhóm HC=N của phối tử, xuất hiện trên phổ của phức chất ở 7,00 ppm,

chứng tỏ rằng nguyên tử N gắn với CH đã tham gia tạo liên kết với kim loại trong phức chất.

Như vậy dựa vào phổ $^1\text{H-NMR}$ có thể nhận xét đã có sự tạo phức giữa 4-phenyl thiosemicabazon octanal và ion Ni(II). Trong phức chất, 4-phenyl thiosemicabazon octanal tồn tại dạng thiol và liên kết được thực hiện qua nguyên tử nitơ-hidrazin và lưu huỳnh. Để khẳng định chính xác hơn về sự tạo phức, vị trí của các liên kết mới và cấu trúc của phức chất phổ $^{13}\text{C-NMR}$ đã được xem xét. Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của 4-phenyl thiosemicabazon octanal và phức chất của phối tử này với Ni(II) được đưa ra ở hình 2 và 3.



Hình 2: Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của H4phtioct



Hình 3: Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của phức chất Ni(4phtioct)₂

Các tín hiệu xuất hiện trên phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của H4phthioct được qui kết như sau: Các tín hiệu ở vùng trường thấp 175,47 ppm; 148,14 ppm; 138,96 ppm lần lượt của cacbon các nhóm C=S, C=N, C-N. Các tín hiệu trong vùng 127,95 ppm đến 124,84 ppm là của các nguyên tử C còn lại của nhóm phenyl. Các tín hiệu trong vùng 31,73 ppm đến 22,02 ppm là của các nguyên tử cacbon các nhóm CH_2 mạch thẳng, tín hiệu ở trường cao nhất 13,68 ppm là của cacbon nhóm CH_3 .

Trên phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của phức chất Ni(II) tín hiệu của cacbon nhóm C=N dịch chuyển về phía trường thấp hơn ở 141,20 ppm, tín hiệu của cacbon nhóm C=S không xuất hiện, tín hiệu của các cacbon khác hầu như không thay đổi so với phổ của phối tử. Sự khác nhau giữa phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của phối tử và phức chất phức chất chứng tỏ rằng đã có sự hình thành phức chất và sự tạo phức gây ảnh hưởng mạnh nhất đối với các nguyên tử cacbon C=S và C=N, đây chính là các nguyên tử C liên kết trực tiếp với các nguyên tử tạo liên kết mới với ion kim loại trong phức chất. Điều này một lần nữa khẳng định liên kết giữa ion kim loại và phối tử được thực hiện qua nguyên tử lưu huỳnh và nitơ-hidrazin.

2. Phối tử thiosemicabazon citronellal và phức chất của phối tử với Ni(II)

Các tín hiệu trên phổ $^1\text{H-NMR}$ của thiosemicabazon citronellal được qui kết như sau: Tín hiệu singlet ở vùng trường thấp nhất 10,99 ppm là của proton của nhóm NH-hidrazin, hai tín hiệu singlet ở 7,93 và 7,39 ppm là của 2 proton của nhóm NH_2 , tín hiệu ở 7,41 (triplet) là của proton nhóm CH=N , tín hiệu ở 5,06 ppm (multiplet) là của proton nhóm CH=C ,

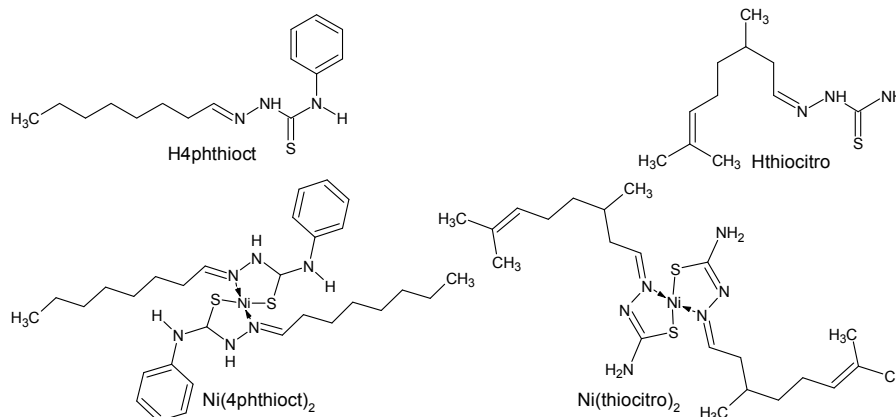
tín hiệu ở 2,86 ppm, multiplet là của proton nhóm $\text{CH}(7)$, tín hiệu trong vùng từ 1,95 ppm đến 1,65 ppm (multiplet) là của các proton của các nhóm CH_2 , các tín hiệu ở vùng trường cao nhất 1,33 ppm (singlet), 1,55 ppm (singlet) và 0,83 ppm (doublet) là của các proton của các nhóm CH_3 .

Trên phổ của phức chất sự vắng mặt tín hiệu của proton nhóm NH-hidrazin chứng tỏ phối tử đã chuyển từ dạng thion sang thiol và đeproton hoá khi tạo phức. Tín hiệu của các proton còn lại thay đổi không đáng kể so với trên phổ của phối tử.

Tương tự trường hợp phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của H4phthioct và phức chất Ni(4phthioc) $_2$, trên phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của Hthiocitro, tín hiệu ở 177,53 ppm là của C nhóm C=S, tín hiệu ở 146,82 ppm là của cacbon nhóm C=N, cả hai tín hiệu này đều không xuất hiện trên phổ của phức chất. Các tín hiệu của các cacbon khác xuất hiện trên phổ của Hthiocitro và phức chất Ni(II) của nó ở các vị trí tương tự (hầu như không biến đổi). Như vậy trong trường hợp này sự tạo phức cũng gây biến đổi mạnh nhất đối với các nguyên tử cacbon của nhóm C=S và C=N, đây chính là các cacbon liên kết trực tiếp với các nguyên tử tham gia hình thành liên kết mới khi tạo phức.

Sự phân tích trên cho thấy, đã có sự tạo phức giữa ion Ni(II) với thiosemicabazon citronellal. Trong phức chất được tạo thành, thiosemicabazon citronellal tồn tại ở dạng thiol, liên kết với ion Ni(II) qua nguyên tử lưu huỳnh và nguyên tử nitơ-hidrazin.

Trên cơ sở phân tích phổ MS, $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ như trên, cấu trúc của các phối tử và phức của chúng được đưa ra ở hình 4.



Hình 4: Cấu tạo của các thiosemicabazon và phức chất Ni(II) của chúng

IV - KẾT LUẬN

Đã tìm được điều kiện ghi phổ MS, $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ của 4-phenyl thiosemicabazon octanal, thiosemicabazon citronellal và các phức chất của chúng với Ni(II). Từ việc phân tích phổ MS, $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ của các chất nghiên cứu, đã chứng minh được cấu trúc của các phối tử và các phức chất tương ứng. Đã rút ra một vài nhận xét về đặc điểm phổ khối, phổ $^1\text{H-NMR}$ và phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của các phức chất Ni(II) với phối tử thiosemicabazon.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Chu Đình Kính. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân phân giải cao dịch chuyển Fourier, Viện Hoá học, Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia (2000).
2. Chu Đình Kính, Hà Phương Thư, Quách Thị Minh Thu, Trần Thị Thanh Thủy. Tạp chí Hóa học, T. 41(2), 56 - 61 (2003).
3. Fred W. Mc Lafferty. Interpretation of Mass Spectra, University Science Book, Mill Valley, California (1993).
4. A. S. Al-Shihri. Egypt. J. Chem., 39(6), P. 587 - 590 (1996).
5. Lucia de Lima R. et al. J. Braz Chem. Soc., Vol. 10, No. 3, P. 183 - 188 (1999).
6. Ferrari M. B. et al. Journal of Inorganic Biochemistry, 87, P. 137 - 147 (2001).
7. N. T. Akinchan, P. M. Drozdowski, R. Akinchan. Polish. J. Chem., 74(9), P. 1221 - 1229 (2000).