

TỔNG HỢP VÀ XÁC ĐỊNH CÔNG THỨC CẤU TẠO PHỨC CHẤT CỦA NIKEN VỚI PHỐI TỬ LÀ AXIT 6-HYDROXY-3-SUNFOQUINOLIN-7-YLOXYAXETIC

Nguyễn Thị Hương¹, Nguyễn Thị Ngọc Vinh¹

TÓM TẮT

Một dẫn xuất của quinoline, 6-hidroxy-3-sulfo quinoline-7-yloxy axit axetic (*Q*) được tổng hợp bắt đầu với eugenol, thành phần chủ yếu của *Ocimum sanctum* L. oil. Phức của Ni (II) với phối tử *Q*: $\text{Na} [\text{Ni} (\text{Q}-3\text{H}) (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{NiQ})$; được phân lập từ dung dịch nước của M^{n+} , *Q* ở $\text{pH} = 6 \div 7$. Cấu trúc của phức đã được đề nghị dựa trên các phổ EDX, phân hủy nhiệt, ESI-MS, IR. Dữ liệu thực nghiệm cho thấy, sự tạo phức với phối tử *Q* phối hợp của các nguyên tử kim loại thông qua các nguyên tử oxy của nhóm carboxylate và phenolat.

Từ khóa: Cấu trúc, phức, dẫn xuất của quinoline.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Từ lâu, quinolin và các dẫn xuất của nó đã thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học do chúng có nhiều ứng dụng quan trọng trong hóa dược và hóa phân tích. Các hợp chất có chứa vòng quinolin đã được sử dụng làm thuốc chữa bệnh sốt rét, chống lao phổi, thuốc chữa ung thư...[1, 2], một số thuốc thử hữu cơ có vòng quinolin đã được dùng làm chất chỉ thị kim loại [3]. Bên cạnh đó phức chất của các hợp chất có chứa vòng quinolin cũng thu hút được sự quan tâm nghiên cứu cả về mặt cấu trúc cũng như ứng dụng [4,5].

Gần đây, nhóm chúng tôi khi khử dẫn xuất đinitro của axit eugenoxi axetic bằng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ đã khép vòng nhánh anlyl tạo ra dẫn xuất mới của quinolin là axit 6-hidroxy-3-sulfoquinolin-7-yloxy acetic (kí hiệu là **Q**)[6]. Trong bài báo này chúng tôi trình bày quy trình tổng hợp phối tử **Q** và kết quả nghiên cứu tổng hợp, cấu trúc, tính chất phức chất của phối tử này với Ni(II).

2. TỔNG QUAN

Niken là kim loại chuyển tiếp nằm ở ô 28, chu kì 4, có cấu hình electron là $[\text{Ar}]3d^8 4s^2$. Ở trạng thái đơn chất, niken có màu trắng bạc. Niken là kim loại hoạt động hóa học trung bình. Trong các hợp chất, niken có số oxi hóa +2 và +3, trong đó trạng thái oxi hóa +3 kém bền [2].

¹ Giảng viên khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Hồng Đức

Đa số phức chất của Ni(II) có cấu trúc bát diện với số phối trí đặc trưng là 6 như $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$... Ngoài ra, số phối trí 6 còn đặc trưng cho các tinh thể hợp chất bậc hai của Ni(II) như NiO, NiF_2 ,... Các phối tử trường mạnh thường tạo với Ni^{2+} những phức chất vuông phẳng nghịch từ như $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{dmg})_2]$ (dmg - đimethylglyoximat). Trong đó, phản ứng tạo phức của Ni^{2+} với dmg được dùng để định tính và định lượng ion Ni^{2+} trong dung dịch. Các phối tử trường yếu tạo với Ni^{2+} những phức chất tứ diện thuận từ như $[\text{NiCl}_4]^{2-}$.

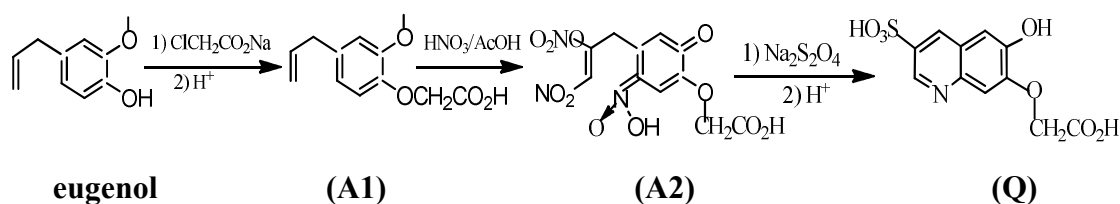
Nhiều kết quả nghiên cứu tổng hợp phức chất của Ni(II) với phối tử 2-methylpropan-1,2-diamine có công thức phân tử là $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_2)]\text{ClO}_4$; tổng hợp và nghiên cứu hoạt tính xúc tác của phức chất Ni(II) và Pd(II) pyridinyloxazolidine đối với phản ứng aza - Michael. Và nghiên cứu phản ứng của phối tử 3-phenyl-2- (pyridin-2-yl) oxazolidine (PPO) với K_2PdCl_4 tạo thành $[\text{Pd}(\text{N,N}'\text{-ppo})\text{Cl}_2]$ [4].

Ngoài ra các tác giả khác [3] đã tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc phức chất của niken với các phối tử ancol (imino) pyridyl tridentate $[\text{N},\text{N},\text{O}]$, 2-($\text{ArN}\equiv\text{CMe}$)-6- $\{(\text{HO})\text{CR}_2\}\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ (L1-L4). Các phối tử ancol (imino) pyridyl 2-($\text{ArN}\equiv\text{CMe}$)-6- $\{(\text{HO})\text{CMe}_2\}\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-i-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, L1; 2,6- $\text{Et}_2\text{C}_6\text{H}_3$, L2; 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, L3).

3. THỰC NGHIỆM, KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp phối tử

Tiến hành tổng hợp phối tử **Q** theo cách thức đã được trình bày trong tài liệu [6]



3.2. Tổng hợp phức chất của niken với phối tử **Q**

Nghiên cứu tương tác của phối tử **Q** với ion kim loại Ni^{2+} trong các điều kiện khác nhau về dung môi phản ứng (dung môi nước, DMSO, DMF), cách tiến hành phản ứng, tỉ lệ các chất tham gia phản ứng (tỉ lệ mol của ion kim loại: phối tử là 1:1 và 1:2), nồng độ, nhiệt độ, môi trường và cách tách sản phẩm. Qua thực nghiệm đã tìm được điều kiện thích hợp để tách được 1 phức chất của Ni(II) với phối tử **Q**.

Tổng hợp phức chất NiQ: Cho 0,6g **Q** (1mmol) vào 50ml H_2O , thêm từ từ 2ml dung dịch NaOH 1M khuấy cho **Q** tan hoàn toàn, thu được dung dịch 1 có pH ≈ 7 . Nhỏ từ từ 1ml dung dịch NiCl_2 1M (1mmol) vào dung dịch 1, khuấy 2 giờ ở nhiệt độ phòng thu được dung dịch màu xanh hơi đen. Thêm ethanol 96° ($V_{\text{etanol}} = 2V_{\text{dung dịch}}$), thấy xuất hiện kết tủa màu xanh rêu. Lọc thu kết tủa, rửa bằng ethanol, sấy ở 45°C. Kết tinh lại trong

hỗn hợp dung môi etanol nước tỉ lệ 1:2, thu được tinh thể màu xanh rêu, kí hiệu NiQ, hiệu suất 60%.

3.3. Nghiên cứu thành phần cấu tạo, tính chất của các phức chất

Phổ EDX của phức chất được đo tại Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Kết quả đo EDX cho thấy sự có mặt của các nguyên tử trong phân tử và tỉ lệ tương đối giữa chúng. Trong phức chất NiQ tỉ lệ nguyên tử kim loại trung tâm Ni: S $\approx$ 1: 1, vì vậy trong phức chất này tỉ lệ nguyên tử kim loại trung tâm Ni: Q là 1:1. Dựa vào kết quả đo EDX, kết hợp với các dữ kiện thực nghiệm khác như phổ ESI-MS, phân tích nhiệt chúng tôi sơ bộ đề nghị công thức phân tử của phức chất như ở bảng 1.

Bảng 1. Kết quả phân tích tỉ lệ nguyên tử

Kí hiệu	Công thức phân tử	Tỉ lệ nguyên tử(TN/LT) Na:M:S
NiQ	$\text{Na}[\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_7\text{NS})(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{H}_2\text{O}$	4,22:4,27:4,33/ 1:1:1

Kết quả phân tích nhiệt của phức chất được trình bày ở bảng 2. Trên giản đồ phân hủy nhiệt của phức chất NiQ xuất hiện hai hiệu ứng đầu tiên là hiệu ứng thu nhiệt, kèm theo sự giảm khối lượng trên đường TGA trong khoảng nhiệt độ 80÷240°C do vậy trong các phức chất này có chứa cả nước kết tinh và nước phối trí. Hàm lượng nước kết tinh, phối trí theo công thức đề nghị của các phức chất khá phù hợp với độ giảm khối lượng trên đường TGA (bảng 2). Các giai đoạn sau chúng tôi chưa có điều kiện nghiên cứu kỹ, chỉ sơ bộ đề nghị sản phẩm rắn còn lại sau khi phân hủy ở 800°C. Kết quả cho thấy hàm lượng chất rắn còn lại tính theo công thức đề nghị khá phù hợp với % chất rắn còn lại tính theo độ giảm khối lượng trên đường TGA.

Bảng 2. Kết quả phân tích nhiệt của các phức chất

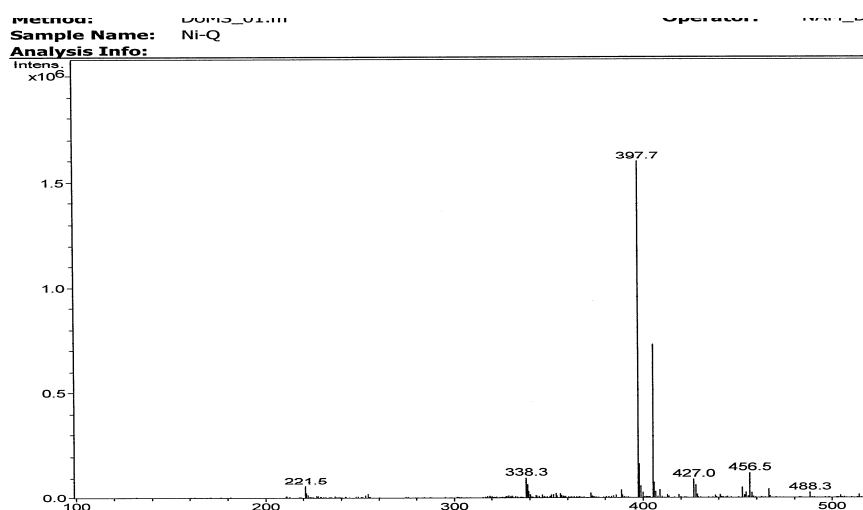
Kí hiệu	Công thức của hợp chất	Mất nước kết tinh và nước phối trí		Phân hủy, oxi hóa khử		
		t ⁰ C	m, % TN/LT	t ⁰ C	Sản phẩm còn lại	m, % TN/LT
NiQ	$\text{Na}[\text{Ni}(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_7\text{NS})(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{H}_2\text{O}$	80-250	14,1/12,5	250-800	NiO, 1/2Na ₂ CO ₃	30,5/29,6

Phổ khối lượng của phức chất theo phương pháp ESI- MS được đo trên máy 1100 Series LC-MSD-Trap-SL tại Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phức chất nghiên cứu đều là những phức chất điện li, tan trong nước, do đó khi ghi phổ theo phương pháp ESI MS, trên phổ các cụm pic phân tử không xuất hiện hoặc

có cường độ thấp, mà xuất hiện các cụm pic mạnh ion hoặc các cụm pic của các cation, anion được tạo ra khi các phân tử phức chất kết hợp với các ion âm hoặc ion dương có trong dung dịch mẫu hoặc trong các giọt mù (Na^+ , K^+ , H^+ ...), nước kết tinh (một số trường hợp kể cả nước phối trí) không có trong thành phần các ion phức khi đo phổ (các cụm pic này được gọi là các cụm pic ion phân tử giả). Một số pic chính trên phổ ESI-MS của phức chất đã được quy kết và trình bày ở bảng 3. Kết quả cho thấy có sự phù hợp giữa công thức phân tử đề nghị với giá trị của các pic trên phổ ESI-MS (bảng 3).

Bảng 3. Dữ kiện chính trên phổ MS của phức chất

Kí hiệu	Công thức phân tử	$\frac{M_{\min}}{M_{\max}}$ M_{TN}	Các pic trong cụm pic ion phân tử giả trên phổ m/Z; qui kết
NiQ	$\text{Na}[\text{Ni}(\text{Q}-3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\frac{413,418}{414}$	$397 = \{\text{Na}[\text{Ni}(\text{Q}-3\text{H})(\text{H}_2\text{O})] + \text{H}\}^+$ $499 = 373 + 126 = \{[\text{Ni}(\text{Q}-3\text{H})(\text{H}_2\text{O})] + 7\text{H}_2\text{O}\}^-$



Hình 1. Một phần phổ ESI-MS của phức chất NiQ

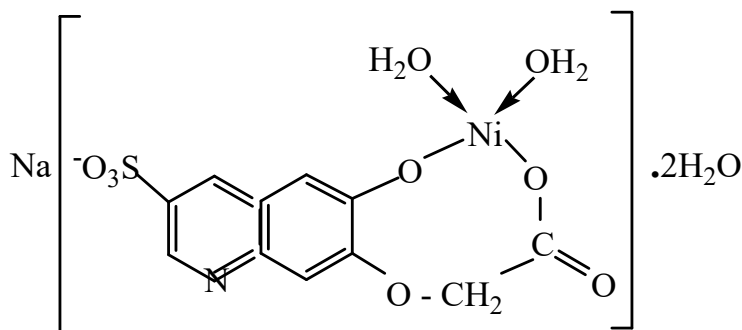
Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất được đo trên máy IMPACK-410 NICOLET, tại Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Các vân hấp thụ chính trên phổ hồng ngoại được trình bày ở bảng 4. Trên phổ hồng ngoại của phức chất mà chúng tôi tổng hợp được xuất hiện 2 vân hấp thụ mạnh ở tần số khoảng 1600 và 1400 cm^{-1} , tương ứng với tần số dao động không đối xứng và đối xứng của nhóm -COO^- . Sự thay đổi tần số của $V \frac{kdx}{\text{COO}^-}$ và $V \frac{dx}{\text{COO}^-}$ so với phối tử tự do, chứng tỏ nhóm COO^- đã tham gia liên kết phối trí với nguyên tử kim loại trung tâm. Ở vùng tần số thấp (khoảng 500 cm^{-1}) xuất hiện nhiều vân hấp thụ với cường độ mạnh do xuất hiện thêm dao động

hóa trị của liên kết kim loại với nguyên tử oxi. Các dữ kiện trên phổ hồng ngoại cho thấy trong các phức chất, phối tử **Q** liên kết với nguyên tử kim loại trung tâm qua nguyên tử O của nhóm -COO^- hoặc nguyên tử oxi của nhóm -OH phenol hoặc nguyên tử oxi của nhóm SO_3^- .

Bảng 4. Các vân hấp thụ chính trên phổ hồng ngoại (cm^{-1})

STT	Kí hiệu	$\nu_{\text{OH}}, \nu_{\text{NH}^+}$	ν_{CH} thơm	ν_{CH} no	ν_{COO^-} kdx	$\nu_{\text{C}=\text{C}}, \nu_{\text{C}=\text{N}}, \nu_{\text{N}=\text{N}} (\text{A})$	ν_{COO^-} đx	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	ν_{SO_3}	$\nu_{\text{M}-\text{O}}$
1	Q	3700-2830	Bị che lấp	Bị che lấp	1632	1503	1405	1277,1222	1353	
2	NiQ	3610-2900	Bị che lấp	Bị che lấp	1608	1526	1458	1529,1203	1341	476

Dựa trên các kết quả đo EDX, phổ khối ESI-MS, phân tích nhiệt, phổ hấp thụ hồng ngoại, phù hợp với công thức cấu tạo của phức chất như sau:



Hình 2. Phức chất NiQ

4. KẾT LUẬN

Qua khảo sát, đã tìm được điều kiện thích hợp để tổng hợp 1 phức chất của Ni(II) với phối tử **Q**.

Dựa trên các kết quả đo EDX, phân tích nhiệt, phổ hấp thụ hồng ngoại, phổ khối ESI-MS bước đầu đã đề nghị công thức phân tử, công thức cấu tạo phức chất tổng hợp được: $\text{Na}[\text{Ni}(\text{Q}-3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2].2\text{H}_2\text{O}$ (NiQ).

Các dữ kiện về phổ cho thấy ion kim loại Ni^{2+} tạo phức với phối tử **Q** theo tỉ lệ ion trung tâm : phối tử là 1:1. Trong phức chất phối tử **Q** liên kết với nguyên tử kim loại trung tâm qua nguyên tử O của nhóm -COO^- hoặc nguyên tử oxi của nhóm phenolat.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S. Meshnick and M.Dobson, Antimalarial Chemotherapy (2001), *Mechanisms of action, resistance, and New Direction in Drug discovery*, Humana Press.
- [2] A. Nayyar, A Malde, E. Coutinho et al (2006), *Synthesis, anti-tuberculosis activity, and 3D-QSAR study of ring-substituted-2/4-quinolinecarbaldehyde derivatives*, Bioorg. Med .Chem, 14(21), 7302 - 7310.
- [3] Frank John Welcher (2012), *Organic Analytical reagents*, Vol.3, Literary Licensing (LLC).
- [4] Celine Deraeve, Christophe Boldron, et al (2008), *Preparation and Study of New Poly-8-Hydroxyquinoline Chelators for an anti- Alzheimer Strategy*, Chem. Eur. J, Vol 14, p 682 - 696).
- [5] Lifen Xiao, Yuan Liu, Qian Xiu, Lirong Zhang (2010), *Novel polymeric metal complexes as dye sensitizers for Dye-sensitized solar cells based on poly thiophene containing complexes of 8-hydroxyquinoline with Zn(II), Cu(II) and Eu(II) in the side chain*, Tetrahedron Vol 66 (15), p2835 - 2842.
- [6] Nguyen Huu Dinh, L.V. Co, N.M. Tuan, L.T.H. Hai, L.V Meervelt (2012), *New route to novel polysubstituted quinolines starting with eugenol, the main constituent of Ocimum sanctum L. oil*, Heterocycles, Vol.85, No 3, pp 627 - 637.

SYNTHESIS AND STRUCTURE COMPLEXES OF Ni (II) WITH 6-HYDROXY -3-SULFOQUINOLIN-7-YLOXYACETIC ACID

Nguyen Thi Huong, Nguyen Thi Ngoc Vinh

ABSTRACT

*A derivative of quinoline, 6-hydroxy-3-sulfoquinolin-7-yloxyacetic acid (**Q**) was synthesized starting with eugenol, the main constituent of Ocimum sanctum L. oil. The complex of Ni(II) with ligand **Q**: $\text{Na}[\text{Ni}(\text{Q}-3\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (NiQ); were isolated from aqueous solution of M^{n+} , **Q** at $\text{pH} = 6 \div 7$. The structure of the complexes was suggested on base of EDX, thermal decomposition, ESI-MS, IR spectroscopy. Experimental data showed that in those complexes ligand **Q** coordinates with metal atoms through oxygen atoms of the carboxylate and phenolate groups.*

Keywords: Structure, complex, derivative of quinoline.