

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT Cu^{2+} VÀ Zn^{2+} VỚI PHỐI TỬ 9-ANTRALDEHIT 4-PHENYLTHIOSEMICACBAZON

Đến tòa soạn 22 – 7 – 2014

Nguyễn Minh Hải, Khuất Thị Thúy Hà, Nguyễn Hùng Huy

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

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Cu^{2+} AND Zn^{2+} COMPLEXES WITH 9-ANTHRALDEHYDE 4-PHENYLTHIOSEMICARBAZONE LIGAND

This work reports the synthesis and characterization of Cu^{2+} and Zn^{2+} complexes with 9-anthraldehyde 4-phenylthiosemicarbazone (9PhATSC) ligand. 9PhATSC was synthesized via condensation reaction between 4-phenylthiosemicarbazide and anthracene-9-carbadehyde. The complexes were prepared from ionic salts of corresponding ions and 9PhATSC in basic medium. The formation of the compounds was investigated by IR, NMR and MS spectroscopy.

Keyword(s): Antraxen, thiosemicacbazon, phức chất kim loại chuyển tiếp.

1. MỞ ĐẦU

Antraxen là một hidrocarbon đa vòng thơm có khả năng phát huỳnh quang với hiệu suất lượng tử cao. Vì vậy antraxen và các dẫn xuất của nó được sử dụng nhiều trong lĩnh vực vật liệu phát quang như nguyên liệu cho đèn laser, diot phát quang hay các thiết bị phát sáng. Thiosemicacbazon là hợp chất đã được quan tâm từ lâu do có hoạt tính sinh học quan trọng [1]. Phức chất của phối tử chứa hợp phần antraxen [2 – 4] và thiosemicacbazon được mong đợi sẽ thể

hiện tính chất quang lý cũng như hoạt tính sinh học. 9PhATSC là phối tử hai càng chứa vòng antracen và hợp phần thiosemicacbazon có khả năng tham gia phản ứng tạo phức chất với các ion kim loại chuyển tiếp như Cu^{2+} và Zn^{2+} [5]. Bài báo này nghiên cứu sự tổng hợp và xác định cấu trúc của các phức chất trên.

2. THỰC NGHIỆM

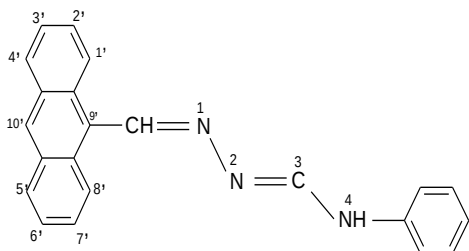
2.1. Hóa chất và các phương pháp nghiên cứu

Tất cả các hóa chất có độ tinh khiết phân tích, được sử dụng trực tiếp cho phản

ứng mà không cần tinh chế. Phổ hồng ngoại (InfraRed spectroscopy-IR) được đo trên máy Impact 410 - Nicolet (Mỹ) theo phương pháp ép viên KBr. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$ (Nuclear Magnetic Resonance-NMR) được ghi trên máy FT -NMR trong dung môi DMSO- d_6 . Phổ khối lượng MS (Mass Spectrometry) được ghi trên máy LC-MSD-Trap-SI trong dung môi metanol. Các phương pháp trên được đo tại Viện Hóa Học-Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

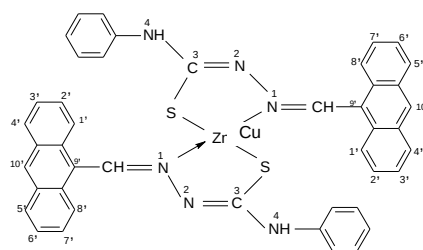
2.2. Tổng hợp

2.2.1. Tổng hợp 9-antrađehit 4-phenylthiosemicacbazon (9PhATSC)



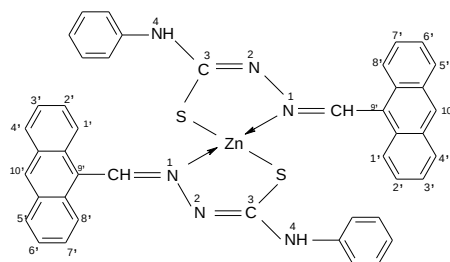
Hòa tan 0,251 gam (1,5 mmol) 4-phenylthiosemicacbazit trong 10ml dung dịch HCl có pH 1-2. Thêm từ từ dung dịch này vào 10ml dung dịch etanol nóng đã hoà tan 0,309 gam (1,5 mmol) 9-antrađehit. Đun nóng hỗn hợp phản ứng trên được đun nóng nhẹ trong 1,0 giờ thu được kết tủa màu vàng. Lọc kết tủa trên phễu lọc thuỷ tinh xốp, rửa nhiều lần bằng nước, rượu và cuối cùng là n-hexan nóng. Hiệu suất phản ứng: 70%.

2.2.2. Tổng hợp phức chất Cu-9PhATSC



Hòa tan 0,010 gam (0,0587 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trong 5 ml dung dịch NH_3 có pH = 9÷10. Thêm từ từ dung dịch này vào 10 ml etanol nóng có chứa 0,042 gam (0,1174 mmol) 9PhATSC, thấy xuất hiện kết tủa màu xanh đen. Hỗn hợp phản ứng trên được đun tiếp trong 1giờ. Lọc lấy kết tủa và rửa kĩ bằng nước, etanol nóng. Hiệu suất phản ứng: 75%.

2.2.3 Tổng hợp phức chất Zn-9PhATSC



Hòa tan 0,010 gam (0,0456 mmol) $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trong 5 ml dung dịch NH_3 có pH = 9÷10. Thêm từ từ dung dịch này vào 10 ml etanol nóng có chứa 0,0324 gam (0,0912 mmol) 9PhATSC. Khuấy đều hỗn hợp hỗn hợp phản ứng ở 50°C sau 30 phút thấy xuất hiện kết tủa màu vàng, khuấy tiếp trong 4 giờ. Lọc lấy chất rắn và rửa nhiều lần bằng nước, rượu. Hiệu suất phản ứng: 70%.

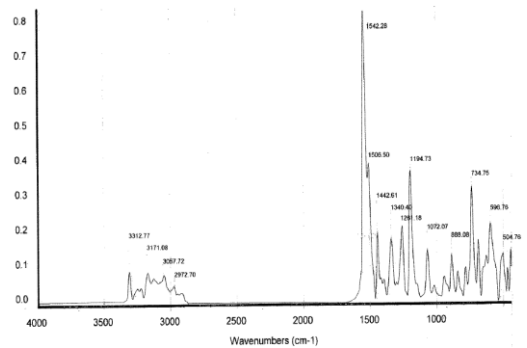
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phản ứng tổng hợp phức chất được thực hiện ở điều kiện thiếu ánh sáng để hạn

chế sự phân hủy của vòng antracen. Các phức chất thu được có màu như sau: $\text{Cu}(\text{9PhATSC})_2$ - xanh đen; $\text{Zn}(\text{9PhATSC})_2$ - vàng. Chúng được tinh chế bằng cách kết tinh lại trong hỗn hợp dung môi $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ hoặc $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

3.1. Nghiên cứu bằng phương pháp phổ hồng ngoại

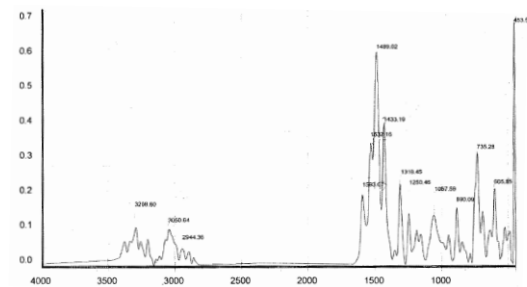
Trên phổ hấp thụ hồng ngoại của 9PhATSC không thấy xuất hiện dải hấp thụ trong vùng từ $1650 - 1700\text{ cm}^{-1}$ ứng với nhóm cacbonyl. Bên cạnh đó, sự xuất hiện dải hấp thụ ở 1542 cm^{-1} (9PhATSC) đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết $\text{C}=\text{N}$ là liên kết được hình thành trong phản ứng ngưng tụ. Điều này cho thấy sự ngưng tụ đã diễn ra để tạo sản phẩm.



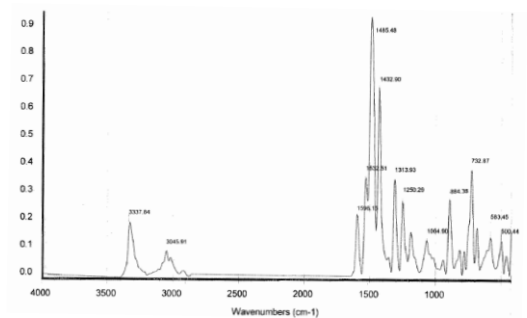
Hình 1. Phổ hấp thụ hồng ngoại của 9PhATSC

Bảng 1. Một số dải hấp thụ đặc trưng các phức chất của phối tử 9PhATSC với $\text{Cu}(\text{II})$ và $\text{Zn}(\text{II})$.

Hợp chất	Dải hấp thụ (cm^{-1})				
	$\nu_{\text{NH}} + \nu_{\text{NH}_2}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}(2)}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}(1)}$	ν_{CNN}	$\nu_{\text{C}=\text{S}}$
9PhATSC	3058, 3171, 3313	1542	-	1443	888
Cu-9PhATSC	3051, 3299	1532	1593	1433	890
Zn-9PhATSC	3046, 3338	1533	1596	1433	884



Hình 2. Phổ hấp thụ hồng ngoại của Cu-9PhATSC.



Hình 3. Phổ hồng ngoại của phức chất Zn-9PhATSC.

Trên phổ hấp thụ hồng ngoại của phối tử và các phức chất (Hình 1 – 3) đều xuất hiện các dải hấp thụ ở vùng 3200-3400 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động hóa trị của các nhóm $-\text{NH}-$ và $-\text{NH}_2$. Sự biến mất của một trong các dải dao động hóa trị này và sự giảm cường độ của nó trong phổ của các phức chất cho thấy: khi tham gia tạo phức nguyên tử H của nhóm $-\text{N}^{(2)}\text{H}-$ đã bị tách ra. Điều này được khẳng định qua sự xuất hiện của dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết $\text{N}^{(2)}=\text{C}$ trong phức chất (1593, 1596 cm^{-1}).

Trên phổ IR của các phức chất, dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm $\text{C}=\text{N}^{(1)}$ có sự dịch chuyển lần lượt về vị trí có tần số thấp hơn, từ 1542 cm^{-1} của 9PhATSC xuống còn 1532, 1533 cm^{-1} trong các phức chất. Mặt khác, dải hấp thụ đặc trưng cho liên kết $>\text{C}=\text{S}$ tần số cũng bị giảm, từ 888 của 9PhATSC xuống còn 890, 884 cm^{-1} trong các phức chất. Do vậy sự tạo phức xảy ra qua nguyên tử $\text{N}^{(1)}$ và S và phối tử 9PhATSC đóng vai trò như phối tử hai càng.

3.2. Nghiên cứu bằng phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$

Trên phổ cộng hưởng từ proton của 9PhATSC (Hình 4) các tín hiệu cộng hưởng singlet ở vị trí 12,04; 9,98 và 9,41 ppm với tỉ lệ tích phân 1:1:1 lần lượt được qui gán cho 1 proton của nhóm $-\text{N}^{(2)}\text{H}-$, 1 proton của nhóm $-\text{N}^{(4)}\text{H}-$ và 1 proton của nhóm $-\text{CH}=\text{N}^{(1)}$. Các tín hiệu ứng với các proton của vòng antraxen và phenyl được qui gán như trên Bảng 2.

Trong phổ của 9PhATSC không còn xuất hiện tín hiệu ở vị trí 11,54 ppm được qui gán là đặc trưng cho proton của nhóm $-\text{CHO}$. Mặt khác, trên phổ của phối tử cũng không thấy xuất hiện tín hiệu cộng hưởng ở vùng trường cao của proton nhóm $-\text{N}^{(1)}\text{H}_2^-$ ở vị trí 4,48 ppm. Điều này chứng tỏ phản ứng ngưng tụ đã xảy ra ở vị trí $\text{N}^{(1)}\text{H}_2$ của 4-phenyl thiosemicacbazit và nhóm $-\text{CH}=\text{O}$ của 9-antrađehit để tạo thành phối tử. Kết quả này phù hợp với xuất hiện tín hiệu singlet ở 9,41 ppm được qui gán cho nhóm $-\text{CH}=\text{N}^{(1)}$.

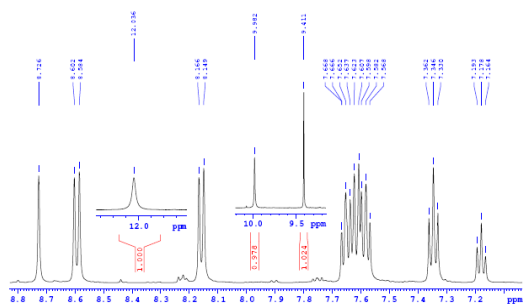
Sự xuất hiện của tín hiệu cộng hưởng đặc trưng cho proton trong nhóm $-\text{N}^{(2)}\text{H}-$ còn cho phép khẳng định phối tử tự do tồn tại ở dạng thion trong điều kiện ghi phổ.

Bảng 2. Bảng quy kết các tín hiệu phổ $^1\text{H-NMR}$ của phối tử 9PhATSC.

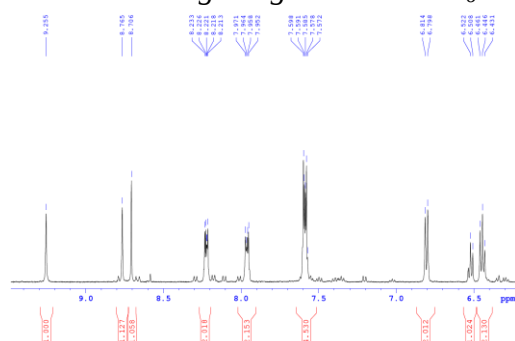
STT	Vị trí (ppm)	Độ bội	Tỉ lệ tích phân	Qui gán
1	12,04	Singlet	1	$-\text{N}^{(2)}\text{H}-$
2	9,98	Singlet	1	$-\text{N}^{(4)}\text{H}-$
3	9,41	Singlet	1	$-\text{CH}=\text{N}^{(1)}$
4	8,73	Singlet	1	H_{10}
5	8,60	Duplet	2	$\text{H}_{1,8}$
6	8,15	Duplet	2	$\text{H}_{4,5}$
7	7,62	Multiplet	6	$\text{H}_{2,7}; \text{H}_{3,6}; \text{H}_o$
8	7,34	Triplet	2	H_m
9	7,17	Triplet	1	H_p

Bảng 3. Bảng quy kết các tín hiệu phổ $^1\text{H-NMR}$ của phức chất Zn-9PhATSC.

STT	Vị trí (ppm)	Độ bội	Tỉ lệ tích phân	Qui gán
1	9,26	Singlet	1	-N ⁴ H
2	8,77	Singlet	1	-CH=N ¹
3	8,71	Singlet	1	H ₁₀
4	8,22	Duplet	2	H _{1,8}
5	7,96	Duplet	2	H _{4,5}
6	7,58	Multiplet	4	H _{2,3,6,7}
7	6,80	Duplet	2	H _o
8	6,51	Triplet	1	H _p
9	6,44	Triplet	2	H _m



Hình 4. Phổ ^1H -NMR của phối tử 9PhATSC trong dung môi DMSO- d_6 .



Hình 5. Phổ ^1H -NMR của phức chất Zn-9PhATSC trong dung môi DMSO-d_6 .

Trên phổ cộng hưởng từ proton của Zn-9PhATSC (Hình 5) tín hiệu singlet ở vị trí 12,04 ppm ứng với nhóm $-N^{(2)}H-$ của phối tử không còn xuất hiện. Điều này

chứng tỏ đã xảy ra sự chuyển từ dạng thion sang thiol và proton này đã bị tách ra để hình thành phức chất. Ngoài ra tín hiệu singlet ở vị trí 9,26 ppm ứng với nhóm $-N^{(4)}H-$ bị dịch về vùng trường cao hơn so với của phối tử (9,98ppm), chứng tỏ sự thiol hoá không xảy ra ở nhóm $-N^{(4)}H-$.

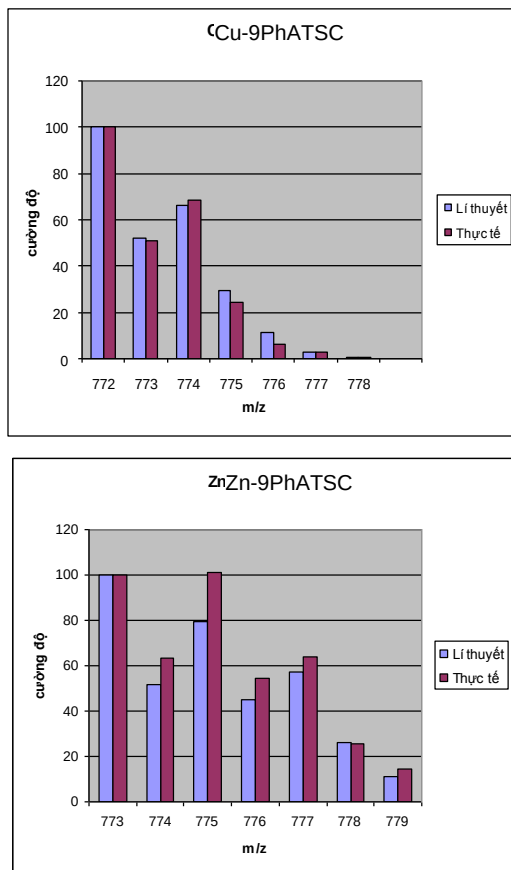
Tín hiệu singlet ở vị trí 8,77 ppm được gán cho proton trong nhóm $-\text{CH}=\text{N}^{(1)}$ của phức chất. Tín hiệu này đã bị chuyển dịch về phía trường cao hơn so với của phối tử (9,41 ppm). Điều này được giải thích là do phần khung thiosemicacbazon đã bị thiol hoá trong quá trình tạo phức làm cho mạch liên hợp ($\text{C}_{15}\text{H}_{10}-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{C}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$) kéo dài nên đã làm giàu thêm electron trên $-\text{CH}=\text{N}-$.

Các tín hiệu ứng với proton của vòng antraxen và phenyl xuất hiện ở vùng thơm tương tự với của phối tử (Bảng 3).

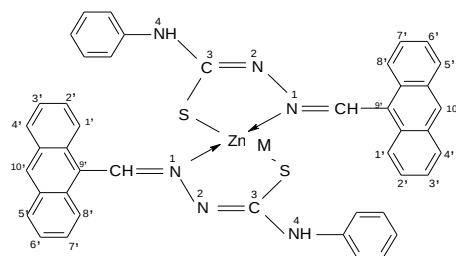
3.3. Nghiên cứu phức chất bằng phương pháp ESI-MS

Trên phổ khối lượng của các phức chất xuất hiện các tín hiệu ion phân tử với m/z tương ứng là 772 và 773. Ngoài ra so sánh tỷ lệ các pic đồng vị theo thực tế và theo lý thuyết sẽ giúp khẳng định công thức phân tử phức chất giả định.

Hình 6 chỉ ra sự phù hợp tương đối tốt giữa lý thuyết và thực nghiệm. Vậy có thể khẳng định của các phức chất chứa một ion kim loại và hai phối tử (Hình 7) với công thức phân tử tương ứng là $ZnC_{44}H_{32}N_6S_2$ và $CuC_{44}H_{32}N_6S_2$.



Hình 6: Cụm pic đồng vị của Cu-9PhATSC và Zn-9PhATSC.



Hình 7. Cấu trúc giả định của phức chất M -9PhATSC ($M = Cu, Zn$).

4. KẾT LUẬN

Phối tử 9PhATSC và hai phức chất Cu(II) và Zn(II) của phối tử này đã được tổng hợp. Các hợp chất được nghiên cứu bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại, phổ khối lượng và phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton. Các kết quả cho thấy sự tạo phức xảy ra theo tỉ lệ 1:2 và phối tử phối trí dạng hai càng qua hai dị tố N(1) và S.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên - ĐHQGHN. Mã số TN-13-11.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J.M Campbell, "Transition metal complexes of thiosemicarbazide and thiosemicarbazone" (1975), Coord. Chem. Rev., 15, 279-319.
2. Y. K. Kryschenko, S. R. Seidel, A. M. Arif, P. J. Stang, (2003) "Coordination-Driven Self-Assembly of Predesigned Supramolecular Triangles", J. Am. Chem. Soc., 125, 5193-5198.
3. R. Lin, J. H. K. Yip, K. Zhang, L. L. Koh, K-Y. Wong, K. P. Ho, (2004) "Self-Assembly and Molecular Recognition of a Luminescent Gold Rectangle", J. Am. Chem. Soc., 126, 15852-15869. (xem tiếp tr.56)