

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU CẤU TẠO PHỨC CHẤT CỦA Zn(II) VỚI N(4) - PHENYLTHIOSEMICACBAZON 2 - AXETYLPIRIDIN

Đến tòa soạn 19 - 11 - 2015

Nguyễn Thị Bích Hương

Khoa Khoa học cơ bản, Học viện Hậu cần

Trịnh Ngọc Châu

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

Nguyễn Văn Hưng

Trung tâm Vật liệu nổ Công nghiệp

SUMMARY

SYNTHESIS AND SPECTRAL STUDIES ON COMPLEXES OF Zn(II) WITH 2 - ACETYLPIRIDINE N(4) - PHENYLTHIOSEMICARBAZONE

2 - acetylpyridine N(4) - phenylthiosemicarbazone (Hpthapyr) has been synthesized. Hpthapyr reacts with zinc(II) in aqueous solution at pH 9.0 - 10.0 in molar proportion of zinc(II): Hpthapyr at 1 : 2 and at room temperature to form a yellow complex. The ligand and its complex have also been characterized by methods of spectra: IR, ¹H, ¹³C - NMR. The obtained results showed that: ligand exists in the thion, the anion of pthapyr⁻ coordinates to the central ion zinc(II) through the azomethine N thiolato, S atoms and N_{pyridine}.

Keywords: 2-acetylpyridine, N(4)-phenylthiosemicarbazone, ligand, complex.

1. MỞ ĐẦU

Thiosemicacbazon và phức chất của chúng với các kim loại chuyển tiếp luôn dành được sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học trong và ngoài nước. Sự quan tâm nghiên cứu đó xuất phát từ lý do khả năng tạo phức phong phú và

đa dạng của các thiosemicacbazon [1, 3, 7, 9]. Đáng chú ý là các thiosemicacbazon có chứa nguyên tử cho ở phần khung cacbonyl. Các thiosemicacbazon này có thể tạo phức 2 càng, 3 càng hay 4, 5 càng [2, 4, 5]... Tùy thuộc vào bộ nguyên tử cho trong

hợp chất thiosemicacbazon mà Zn(II) có khả năng tạo phức chất tứ diện hay vuông phẳng với số phối trí phổ biến là 4 [3, 6]. Ngoài ra, Zn(II) còn có khả năng tạo phức chất với cấu hình bát diện với số phối trí 6 [6, 9]. Bên cạnh đó, các thiosemicacbazon và phức chất của chúng với các ion kim loại chuyển tiếp có nhiều ứng dụng trong y học, sinh học hay phân tích ion kim loại. Offiong O.E. đã nghiên cứu tác dụng chống ăn mòn kim loại của N(4)-metyl và N(4)-phenylthiosemicacbazon 2-axetylpyridin đối với thép mềm, xác định Zn(II) trong thức ăn, nhờ phức chất của nó với N-etyl-3-cacbazolecacboxandehit-3-thiosemicacbazon [8, 10]. Tiếp nối các công trình nghiên cứu trong nhóm phức chất, trong công trình này chúng tôi xin trình bày về phương pháp tổng hợp N(4)-phenylthiosemicacbazon, phức chất của nó với kẽm(II) và nghiên cứu cấu tạo của phức chất tổng hợp được.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất chính được sử dụng trong nghiên cứu là các hóa chất tinh khiết gồm: 2-axetylpyridin, N(4)-phenylthiosemicacbazit, ethanol, $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2.2. Tổng hợp phối tử

a) Tổng hợp phối tử Hpthacpyr

Hỗn hợp gồm 50ml dung dịch chứa 0,01mol N(4) - phenylthiosemicacbazit (1,67g) và 20ml dung dịch ethanol chứa

0,01mol 2 - axetylpyridin (1,2ml) trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng. Khi đó từ dung dịch xuất hiện kết tủa màu trắng ngà thì khuấy thêm 2 giờ nữa. Lọc, rửa chất rắn nhiều lần bằng nước cất, hỗn hợp ethanol - nước và cuối cùng bằng ethanol trên phễu lọc đáy thủy tinh xóp. Làm khô sản phẩm trong bình hút ẩm đến khối lượng không đổi. Hiệu suất tổng hợp phối tử Hpthacpyr là 90%.

b) Tổng hợp phức chất $\text{Zn}(\text{pthacpyr})_2$

Khuấy đều hỗn hợp gồm 2mmol dung dịch muối ZnCl_2 0,2M (10ml) đã được điều chỉnh môi trường bằng dung dịch NH_3 đến khi tạo hoàn toàn thành phức amoniacat và 4mmol Hpthacpyr (1,08g) đã được hòa tan hoàn toàn trong 30ml ethanol nóng trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng tới khi xuất hiện kết tủa vàng thì tiếp tục khuấy hỗn hợp này thêm 2 giờ nữa ở nhiệt độ phòng. Lọc, rửa chất rắn trên phễu lọc thủy tinh đáy xóp bằng nước, hỗn hợp ethanol nước cuối cùng bằng ethanol. Làm khô chất rắn đến khối lượng không đổi trong bình hút ẩm. Hiệu suất tổng hợp $\text{Zn}(\text{pthacpyr})_2$ là 70%.

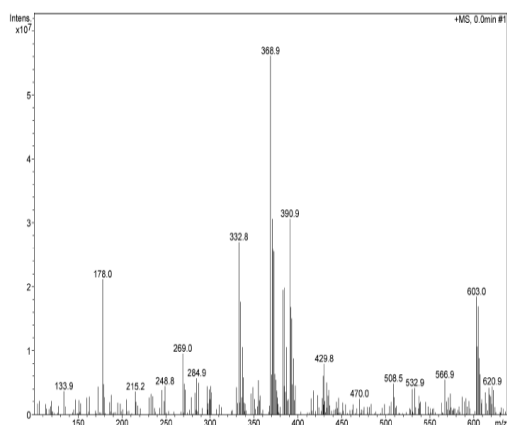
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu phổ khối lượng của phức chất $\text{Zn}(\text{pthacpyr})_2$

Phổ khối lượng của phức chất $\text{Zn}(\text{pthacpyr})_2$ được đưa ra trên hình 1. Trên phổ khối lượng của phức chất xuất hiện pic có tỷ số m/z là 603 có trị số đúng bằng khối lượng của ion phân tử do phức chất bị proton hóa

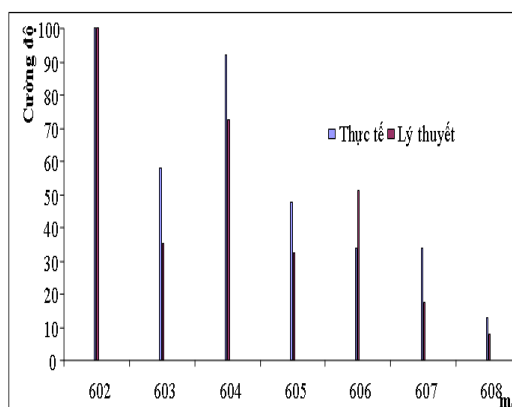
$C_{28}H_{27}N_8S_2Zn^+$. Như vậy, có thể giả thiết công thức phân tử của phức chất $Zn(pthacpyr)_2$ là $C_{28}H_{26}N_8S_2Zn$.

Kết quả so sánh cường độ tương đối của các pic trong cụm pic đồng vị thu được trên phổ và kết quả tính toán lý thuyết trên phần mềm Isotope Distribution



Hình 1. Phổ khối lượng của phức chất $Zn(pthacpyr)_2$

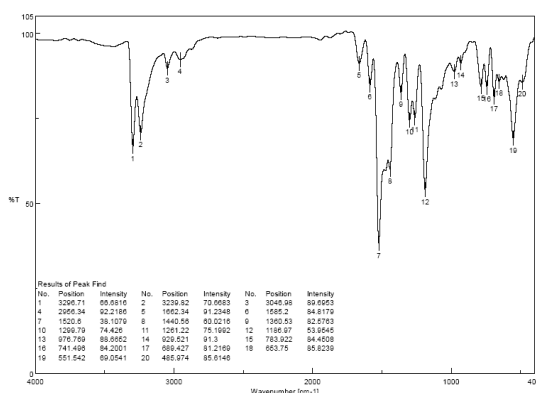
Calculator cho phân tử $C_{18}H_{22}N_8S_2Zn$ cho thấy sự phù hợp giữa lý thuyết và thực tế (biểu đồ 1). Sự phù hợp này cho phép khẳng định công thức phân tử giả định cho phân tử phức chất $Zn(pthacpyr)_2$ là đúng.



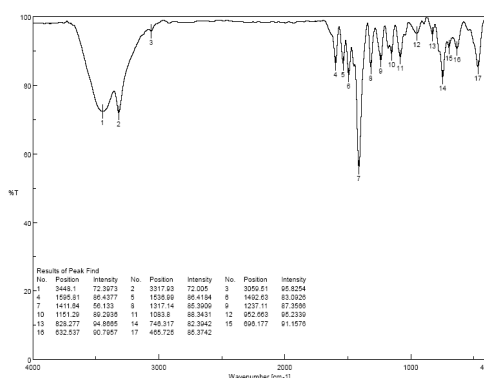
Biểu đồ 1. Cường độ tương đối theo thực tế và lý thuyết của các pic đồng vị trong cụm pic ion phân tử của phức chất $Zn(pthacpyr)_2$

3.2. Nghiên cứu phổ hấp thụ hồng ngoại của các phối tử và phức chất

Phổ hấp thụ hồng ngoại của phối tử Hpthacpyr và phức chất $Zn(pthacpyr)_2$ được đưa ra trên hình 2.



(a)



(b)

Hình 2. Phổ hấp thụ hồng ngoại của phối tử Hpthacpyr (a) và phức chất $Zn(pthacpyr)_2$ (b)

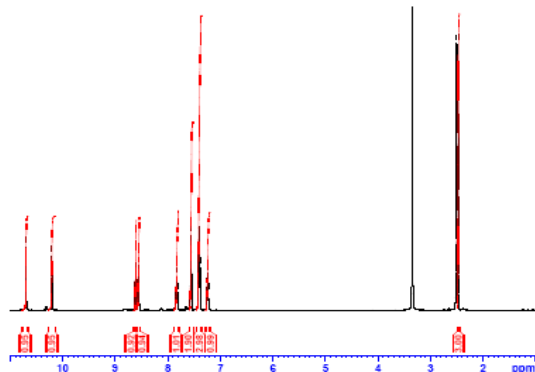
Dải dao động hóa trị đặc trưng cho nhóm NH trong khoảng từ 3000 - 3400 cm^{-1} có sự thay đổi đáng kể về cường độ khi chuyển từ phối tử tự do vào phức chất là bằng chứng của sự thiol hóa khi chuyển từ phối tử tự do vào phức chất. Khi đó H của nhóm $\text{N}^{(2)}\text{H}$ bị tách ra liên kết với S. Tuy nhiên, trên phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất lại không thấy xuất hiện dải dao động hóa trị đặc trưng cho nhóm SH ở khoảng 2500 - 2600 cm^{-1} , do H đã tách ra và S liên kết với Zn(II). Dải dao động hóa trị của nhóm CS đã bị

giảm đáng kể khi chuyển từ phối tử tự do (783 cm^{-1}) vào phức chất (746 cm^{-1}). Dải dao động hóa trị của nhóm CNN và NN cũng bị giảm đáng kể khi chuyển từ phối tử tự do vào phức chất là bằng chứng cho thấy một vị trí phối trí nữa được thực hiện qua nguyên tử $\text{N}^{(1)}$. Dải dao động biến dạng của vòng pyridin tăng đáng kể khi chuyển vào phức chất, từ 653 cm^{-1} trong phối tử lên 696 cm^{-1} trong phức chất là bằng chứng cho thấy N trong vòng pyridin tham gia phối trí với Zn(II). Một số dải dao động hóa trị được liệt kê trong bảng 1.

Bảng 1. Một số dải hấp thụ trong phổ IR của các phối tử và phức chất tương ứng

Hợp chất	Dải hấp thụ (cm^{-1})				
	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CNN})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{C=S})$	$\delta(\text{py})$
Hpthacpyr	3297, 3240, 3047	1441	1187	783	653
$\text{Zn}(\text{pthacpyr})_2$	3448, 3318, 3060	1317	1151	746	696

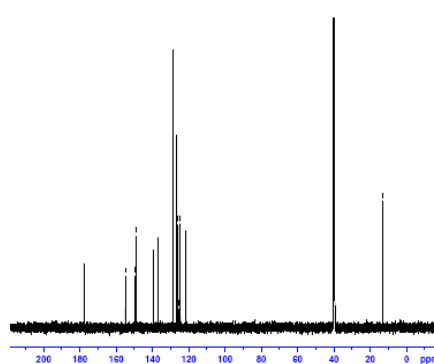
Kết quả phân tích phổ hấp thụ hồng ngoại của phối tử và phức chất cho thấy phối tử tồn tại ở trạng thái thion trong điều kiện ghi phổ và bị thiol hóa khi chuyển vào phức chất, đóng vai trò là phối tử ba càng với bộ nguyên tử cho là S, $\text{N}^{(1)}$ và N trong vòng pyridin.



(a)

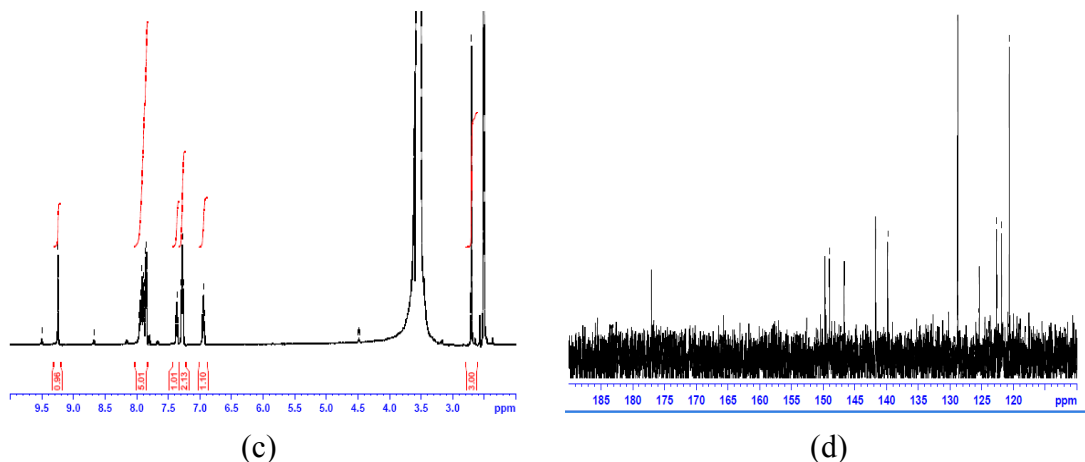
3.3. Nghiên cứu cấu tạo của phối tử và phức chất bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H và ^{13}C

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H và ^{13}C của các phối tử Hpthacpyr và phức chất $\text{Zn}(\text{pthacpyr})_2$ trên hình 3 và 4.



(b)

Hình 3. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H (a) và ^{13}C (b) của phối tử Hpthacpyr



Hình 4. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H (c) và ^{13}C (d) của phức chất $\text{Zn}(\text{pthacpyr})_2$

Phản ứng ngưng tụ xảy ra giữa 2 - axetylpyridin và N(4) - phenylthiosemicabazon sẽ hình thành hệ liên hợp $-\text{C}=\text{N}-\text{N}^{(2)}\text{H}-\text{C}=\text{S}$ do vậy proton nhóm $\text{N}^{(2)}\text{H}$ bị ảnh hưởng nhiều hơn proton của nhóm $\text{N}^{(4)}$ nên độ chuyển dịch hóa học cũng cao hơn. Tín hiệu singlet ở 10,21 ppm, tích phân là 1 được gán cho proton nhóm $\text{N}^{(4)}\text{H}$. Tín hiệu singlet của proton nhóm $\text{N}^{(2)}\text{H}$ cộng hưởng trên phổ ^1H -NMR của phối tử Hpthacpyr ở 10,70 ppm với tích phân là 1 là bằng chứng cho thấy phối tử tồn

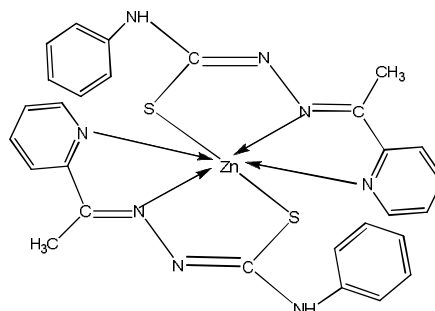
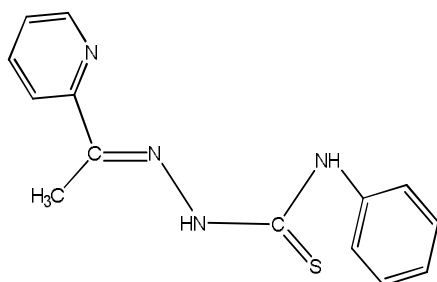
tại ở dạng thion trong điều kiện ghi phổ. Tuy nhiên, trên phổ ^1H -NMR của phức chất không thấy xuất hiện tín hiệu đặc trưng cho proton nhóm SH do có sự thiol hóa khi chuyển từ phối tử tự do vào phức chất và S tham gia liên kết với $\text{Zn}(\text{II})$. Các tín hiệu cộng hưởng của proton và cacbon xuất hiện đầy đủ trên phổ ^1H -NMR và ^{13}C -NMR của phối tử và phức chất được đưa ra trong bảng 2 là bằng chứng cho thấy công thức cấu tạo giả định là đúng.

Bảng 2. Các tín hiệu cộng hưởng trên phổ ^1H , ^{13}C - NMR của phối tử Hpthacpyr và $\text{Zn}(\text{pthacpyr})_2$

Qui gán	Vị trí (ppm)				
	^1H -NMR		Qui gán	^{13}C -NMR	
	Hpthacpyr	$\text{Zn}(\text{pthacpyr})_2$		Hpthacpyr	$\text{Zn}(\text{pthacpyr})_2$
$\text{N}^{(2)}\text{H}$	10,70 (s, 1)	-	C^3	177,74	177,05
$\text{N}^{(4)}\text{H}$	10,21 (s, 1)	9,25 (s, 1)	C^5	139,61	139,80
C^6H	7,56 (d, 2, 7,5)	7,28 (t, 2, 8,0; 7,5)	C^6	126,03	122,66
C^{10}H			C^{10}	125,57	122,66

Qui gán	Vị trí (ppm)				
	$^1\text{H-NMR}$		Qui gán	$^{13}\text{C-NMR}$	
	Hpthacpyr	Zn(pthacpyr) ₂		Hpthacpyr	Zn(pthacpyr) ₂
C ⁷ H		6,94 (t, 1, 7,0; 7,5)	C ⁷	128,58	128,78
C ⁸ H	7,40 (m, 3)	7,89 (m, 5)	C ⁸	126,67	125,41
C ⁹ H			C ⁹	128,58	128,78
C ¹¹	-	-	C ¹¹	148,95	148,98
C ¹² H	2,47 (s, 3)	2,71(s, 3)	C ¹³	154,98	149,67
C ¹³	-	-	C ¹⁴	149,65	146,68
C ¹⁴ H	8,62 (m, 1)	7,89 (m, 5)	C ¹⁵	124,60	120,67
C ¹⁵ H	7,24 (t, 1, 7,5; 7,5)	7,37(t, 1, 5,5; 6,0)	C ¹⁶	136,87	141,72
C ¹⁶ H	7,82 (t, 1, 8,0; 7,5)	7,89 (m, 5)	C ¹⁷	121,73	121,88
C ¹⁷ H	8,55 (d, 1, 8,0)		C ¹²	12,96	14,88

Từ tất cả các dữ kiện thu được chúng tôi đưa ra giả thiết về công thức cấu tạo của phối tử và phức chất tổng hợp được như sau:



Công thức cấu tạo của phối tử Hpthacpyr và phức chất Zn(pthacpyr)₂

4. KẾT LUẬN

Trong bài báo này chúng tôi đã đưa ra qui trình tổng hợp phối tử Hpthacpyr và phức chất Zn(pthacpyr)₂. Công thức cấu tạo của phối tử được khẳng định qua các phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại và phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H và ^{13}C . Kết quả cho thấy công thức cấu tạo đúng với công thức dự kiến, phối tử tồn tại ở trạng thái thion. Kết

quả phân tích phổ khối lượng của phức chất, phổ hấp thụ hồng ngoại và phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H và ^{13}C của phức chất cho thấy công thức của phức chất đưa ra là đúng, phức chất có cấu tạo bát diện với số phối trí 6, liên kết giữa Zn(II) với phối tử được thực hiện qua các nguyên tử N⁽¹⁾, S và N trong vòng pyridin.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A.L. Josane, C.M. Isolda, R.O. Paulo, A.S. Marcella, (2010), “2-Acetylpyridine thiosemicarbazones: Cytotoxic activity in nanomolar doses against malignant gliomas”, *European Journal of Medicinal Chemistry*, pp. 5671 - 5677.
2. A.S. Marcella, A.L. Josane, C.M. Isolda, (2012), “*N*⁴-Phenyl-substituted 2-acetylpyridine thiosemicarbazones: Cytotoxicity against human tumor cells, structure–activity relationship studies and investigation on the mechanism of action”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, pp. 3396 - 3409.
3. B. Franco, D.M. Giulio, T. Pieralberto, P. Giorgio, (2015), “Synthesis and characterization of 4-fluorobenzaldehyde thiosemicarbazone derivatives as corrosion inhibitors”, *Inorganica Chimica Acta*, pp. 143 - 149.
4. C. Jessica, L.T. Amber, W.J. Michael, M.P. Josephine, (2010), “Synthesis and structural studies of gallium(III) and indium(III) complexes of 2-acetylpyridine thiosemicarbazones”, *Inorganica Chimica Acta*, pp. 1140 - 1149.
5. D.L.P. Elisa, A.R.D. Angel, G.D.S. Jeferson, P. F. Isabella, (2015), “Effect of coordination to antimony(III) on the antifungal activity of 2-acetylpyridine- and 2-benzoylpyridine-derived hydrazones”, *Polyhedron*, pp. 30 - 38.
6. E.A. Usama, M. Y. Magdy, A.S. Shar, (2009), “*Mn(II)*, *Co(II)*, *Zn(II)*, *Fe(III)* and *U (VI)* complexes of 2-acetylpyridine 4N-(2-pyridyl) thiosemicarbazone (HAPT); structural, spectroscopic and biological studies”, pp. 213 - 219.
7. L.P. Gabrieli , P.D. Roberta , R.R. Willian, C. M. Isolda, (2012), “2-Acetylpyridine- and 2-benzoylpyridine-derived thiosemicarbazones and their antimony(III) complexes exhibit high anti-trypanosomal activity”, *Polyhedron*, pp. 614 - 621.
8. R.K. Janardhan, K.J. Rajesh, C. Ramachandraiah, (2007), “Spectrophotometric determination of zinc in foods using N-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone: Evaluation of a new analytical reagent”, *Food Chemistry*, 101, pp. 585 - 591. (50)
9. S.O.F. Karina, F.S. Nayane, G.D.S. Jeferson, (2012), “Structural studies on acetophenone- and benzophenone-derived thiosemicarbazones and their zinc(II) complexes”, *Journal of Molecular Structure*, pp. 102 - 107.
10. U.J. Ekpe, U.J. Ibok, O.E. Offiong, E.E. Ebenso, (1995), “Inhibitory action of methyl and phenylthiosemicarbazone derivatives on the corrosion of mild steel in hydrochloric acids”, *Materials Chemistry and Physics*, pp. 87 - 93.