

**TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC CỦA PHỨC CHẤT Cu(II)
VỚI PHỐI TỬ HEXAMETILENTHIOSEMICACBAZON
CHỨA HỢP PHẦN PYREN**

Đến tòa soạn 26 - 04 - 2016

Nguyễn Minh Hải, Khuất Thị Thuý Hà

Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG HN

SUMMARY

**SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF Cu(II)
WITH HEXAMETHYLENTHIOSEMICARBAZONE LIGAND
CONTAINING PYRENE**

The ligand H-7CPTSC was synthesized by condensation reaction between 1-pyrandehyde and relevant thiosemicarbazide. The complexation of the ligand with cooper ion occurred in aqueous ammonia solution. Using different physical methods such as infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, mass spectrometry, and X-ray single crystal diffraction, it is confirmed that the ligand and its copper complex have been successfully synthesized. Also, the complex shows a metal:ligand ratio is of 1:2.

Keywords: thiosemicarbazone, pyrene, copper, metal complex, X-ray structure.

1. MỞ ĐẦU

Pyren là một hidrocarbon đa vòng thơm gồm bốn vòng benzen ngưng tụ. Pyren và các dẫn xuất của nó có khả năng phát quang đa dạng, chúng có nhiều ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như: sinh học, hóa học phân tích, công nghiệp dệt nhuộm, trong các lĩnh vực vật liệu phát quang như nguyên liệu cho đèn laser, điốt phát quang, thiết bị phát sáng [3,4,5]. Thiosemicacbazon là hợp chất đã được quan tâm từ lâu do có hoạt tính sinh học đặc biệt [2]. Phức chất của phối tử chứa hợp phần pyren và thiosemicacbazon được kì vọng sẽ đồng thời thể hiện tính chất quang lí cũng như hoạt tính sinh học. Pyren-1-cacbandehit-4,4-hexametilentiosemicacb--azon (H-7CPTSC) là phối tử hai càng chứa vòng pyren và hợp phần thiosemicacbazon có khả năng tham gia phản ứng tạo phức chất với các ion kim loại chuyển tiếp như đồng, kẽm, niken, paladi [1]. Bài báo

này nghiên cứu sự tổng hợp và xác định cấu trúc của phối tử, phức chất của chúng với kim loại đồng.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất và các phương pháp nghiên cứu

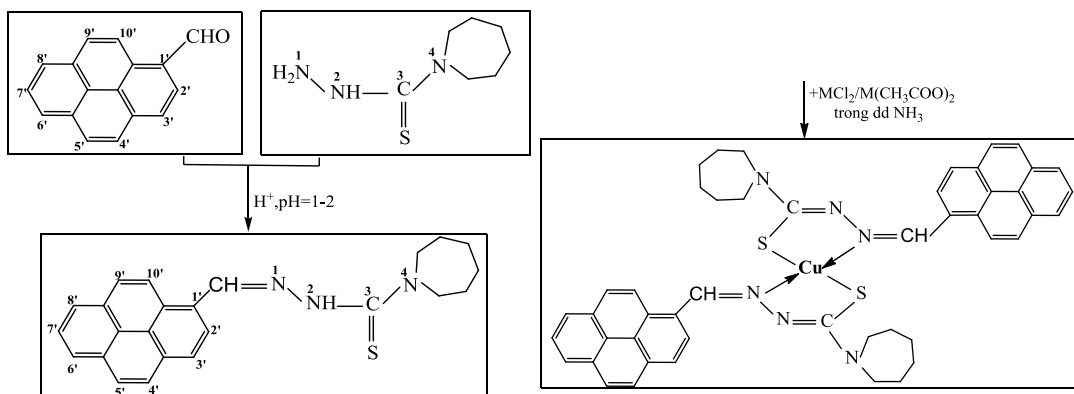
Tất cả các hoá chất có độ tinh khiết phân tích, được sử dụng trực tiếp mà không cần tinh chế. Phổ hấp thụ hồng ngoại được đo trên máy IR Affinity-1- (Shimadzu) theo phương pháp ép viên KBr. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$ được ghi trên máy Bruker Bisspin 500 MHz trong dung môi CDCl_3 . Phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể được đo trên thiết bị D8 Quest. Các phương pháp này được đo tại bộ môn Hoá vô cơ, Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên. Phổ khối lượng ESI-MS được ghi trên máy LC-MSD-Trap-SI trong dung môi $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ được đo tại Viện Hoá học-Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2. Tổng hợp

Tổng hợp phối tử và phức chất được tiến hành theo sơ đồ sau và thực hiện trong điều kiện thiếu ánh sáng.

2.2.1. Tổng hợp pyren-1-cacbanđehit 4-hexameti lenthiosemicacbazon (H-7CPTSC)

Hoà tan 0,100 gam (0,43 mmol) 4-hexametilenthiosemicacbazit trong 10 ml dung dịch HCl có pH bằng 1-2. Thêm từ từ dung dịch này vào 10 ml dung dịch etanol nóng đã hoà tan 0,076 gam (0,43 mmol) pyren-1-cacbanđehit. Hỗn hợp phản ứng trên được đun nhẹ trong 1 giờ thu được kết tủa màu vàng nhạt. Lọc kết tủa trên phễu lọc đáy thủy tinh xốp, rửa nhiều lần bằng nước, rượu-nước. Hiệu suất phản ứng 0,148 gam (89%).



2.2.2. Tổng hợp phức chất Cu-7CPTSC

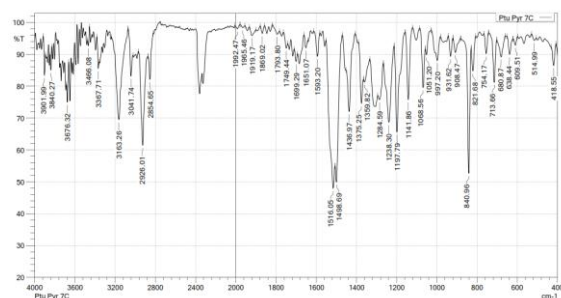
Hoà tan 0,010 gam (0,059 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trong 5 ml dung dịch NH_3 đặc. Thêm từ từ dung dịch này vào 10 ml axeton nóng có chứa 0,045 gam H-7CPTSC, thấy xuất hiện kết tủa màu nâu đen. Hỗn hợp phản ứng trên được đun tiếp trong 4 giờ. Lọc lấy kết tủa và rửa kĩ bằng nước, etanol nóng. Tiến hành kết tinh lại trong hỗn hợp dung môi $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CHCl}_3$, để dung môi bay hơi chậm ở nhiệt độ phòng, kết quả thu được tinh thể màu nâu đen... Hiệu suất phản ứng: 0,036 gam (73%).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

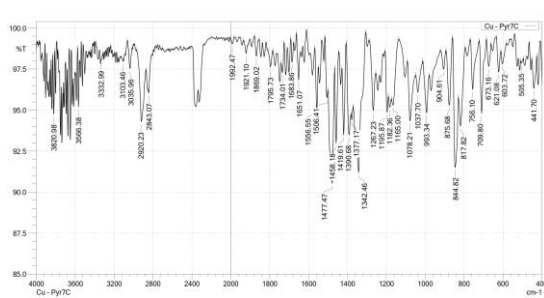
Phản ứng tổng hợp phức chất được thực hiện trong điều kiện thiếu ánh sáng để hạn chế sự phân hủy của hợp phần pyren. Phức chất thu được tan tốt trong các dung môi hữu cơ như CH_2Cl_2 , CHCl_3 , DMSO...

3.1. Nghiên cứu bằng phương pháp phổ hồng ngoại

Trên phổ hấp thụ hồng ngoại của H-7CPTSC không thấy xuất hiện dải hấp thụ trong vùng từ $1650\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ ứng với nhóm cacbonyl. Điều này cho thấy sự ngưng tụ đã diễn ra để tạo sản phẩm. Bên cạnh đó, sự xuất hiện dải hấp thụ ở 1557 cm^{-1} 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 phép khẳng định rằng phối tử đã được tạo thành. Các dải hấp thụ quy kết cho dao động hóa trị của nhóm $-\text{NH}-$, $-\text{CNN}$, $>\text{C}=\text{S}$ như được chỉ ra trong Bảng 1.



Hình 1. Phổ hấp thụ hồng ngoại của
H-7CPTSC



Hình 2. Phổ hấp thụ hồng ngoại của
Cu-7CPTSC

Trên phổ hấp thụ hồng ngoại của phối tử và phức chất đều xuất hiện các dải hấp thụ ở vùng $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, đặc trưng cho dao động hóa trị của các nhóm $-\text{NH}-$. Song sự giảm cường độ của nó trong phổ của các phức chất cho thấy: khi tham gia tạo phức phối tử tồn tại ở dạng thiol, một nguyên tử H của nhóm $-\text{N}^2\text{H}-$ đã bị tách ra và xuất hiện dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết $\text{N}^2=\text{C}$ (1557 cm^{-1}). Trên phổ IR của các phức chất, dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm $\text{C}=\text{N}^1$, CNN, $\text{C}=\text{S}$ có sự dịch chuyển về vị trí có tần số thấp hơn (Bảng 1).

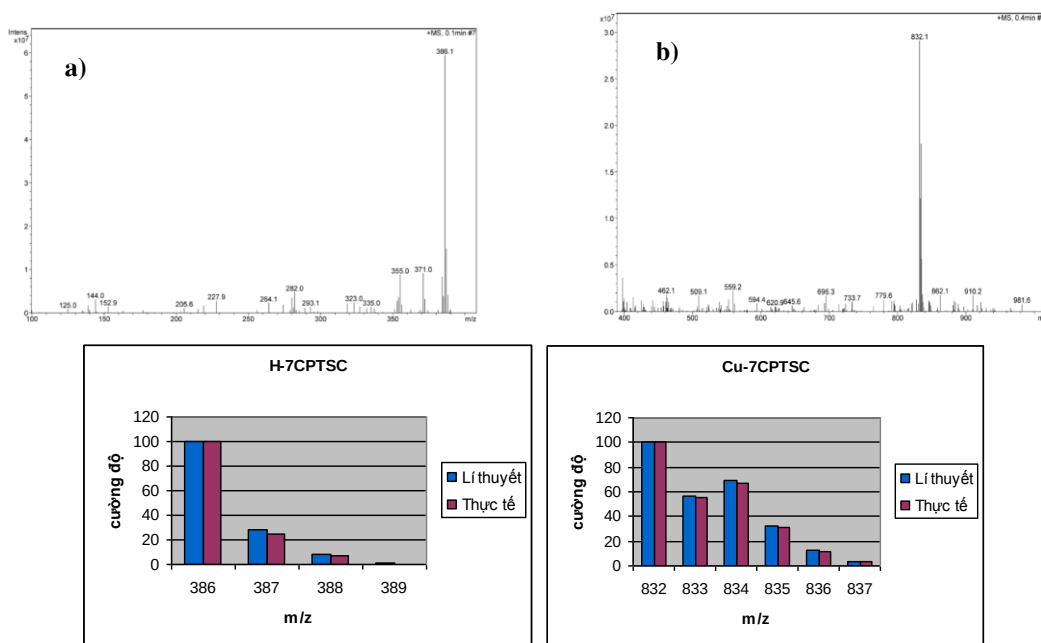
Vậy qua phân tích phổ hấp thụ hồng ngoại ở trên có thể thấy khi tạo phức chất, phối tử H-7CPTSC đóng vai trò như phối tử hai càng mang một điện tích âm do bị tách bớt một proton, và liên kết phối trí qua cặp nguyên tử cho là $\text{N}^{(1)}$ và S.

Bảng 1. Một số dải hấp thụ đặc trưng của phối tử và phức chất

Hợp chất	Dải hấp thụ (cm^{-1})				
	V_{NH}	$\text{V}_{\text{C}=\text{N}^1}$	$\text{V}_{\text{C}=\text{N}^2}$	V_{CNN}	$\text{V}_{\text{C}=\text{S}}$
H-7CPTSC	3163,3	1516	-	1498	840
Cu-7CPTSC	3103,3	1506	1557	1477	845

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

Kết quả nghiên cứu phối tử và phức chất trong dung môi CDCl_3 được chỉ ra trong Hình 3.



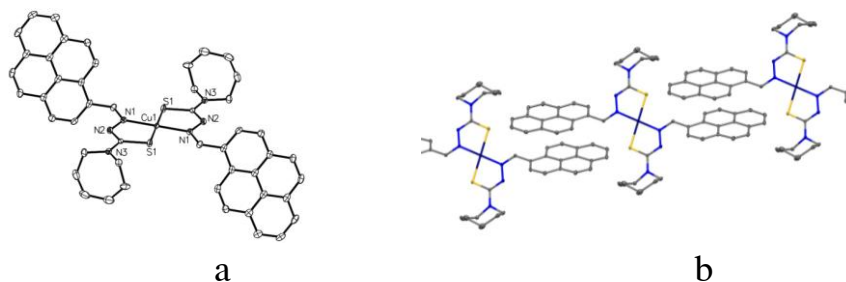
Hình 3. Phổ ESI-MS của a) phối tử, b) phức chất

Trên phổ khối của phối tử và phức chất xuất hiện các tín hiệu có tỷ số m/z : 386; 832. Các tỷ số này phù hợp với khối lượng phân tử của phối tử và phức chất bị proton hoá $[M + H]^+$, điều đó giúp chúng tôi khẳng định sự tồn tại của phối tử, phức chất. Hình 3 chỉ ra sự phù hợp tương đối tốt giữa lí thuyết và thực nghiệm. Vậy có thể khẳng định công thức phân tử của phối tử và phức chất tương ứng là $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{S}$; $\text{Cu}(\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{S})_2$.

3.4. Nghiên cứu phức chất bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể

Để tiếp tục khẳng định sự kết hợp của các nguyên tử tạo thành phức chất, chúng tôi tiến hành xác định cấu trúc của chúng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể. Bằng phương pháp bay hơi chậm ở nhiệt độ phòng trong dung môi $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$, thu được tinh thể phức chất ở dạng tấm, màu nâu đen.

Cấu trúc phân tử và sự hình thành tương tác π - π của phức chất được chỉ ra trong Hình 4a và 4b.



Hình 4. a) Cấu trúc phân tử của phức chất;
b) Tương tác π - π

Bảng 2: Một số giá trị độ dài liên kết (Å) và góc liên kết ($^{\circ}$) trong phân tử Cu-7CPTSC

Độ dài liên kết (Å)			
Cu - S1	2,243(7)	N1 – N2	1,379(3)
Cu - S1 ¹	2,243(7)	N1 – C17	1,302(3)
Cu - N1 ¹	2,019(2)	N2 – C18	1,315(3)
Cu - N1	2,019(2)	N3 – C18	1,354(3)
Góc liên kết ($^{\circ}$)			
S1 ¹ -Cu1-S1	180,0	N1 ¹ -Cu1-S1 ¹	84,02(6)
N1 ¹ -Cu1-S1	95,98(6)	N1-Cu1-N1 ¹	180,00
N1-Cu1-S1 ¹	95,98(6)	N2-N1-Cu1	120,70
N1-Cu1- S1	84,02(6)		

Bảng 3: Các thông số về tinh thể học của Cu-7CPTSC

Công thức phân tử	C ₄₀ H ₂₀ N ₂ S ₂ Cu
Hệ tinh thể	Đơn tà
Nhóm không gian	P2 ₁ /c
	a = 13,678 Å
	b = 9,1794 Å
	c = 15,679 Å
Thông số mạng	$\alpha = 90,00^{\circ}$
	$\beta = 101,064^{\circ}$
	$\gamma = 90,00^{\circ}$
Thể tích	1932,1(6) Å ³
Tỉ khối (tính toán)	1,128 g/cm ³
Hệ số hấp thụ	0,699 mm ⁻¹
Số phản xạ đo được	44425
Số phản xạ độc lập	3547
Phương pháp tối ưu	Bình phương tối thiểu
Số tham số	259
Độ sai lệch R ₁ /wR ₂ (*)	0,0391/0,0818

(*) Độ sai lệch R₁ và wR₂ thể hiện sự sai khác giữa tập số liệu tính toán từ cấu trúc và tập số liệu thu được từ thực nghiệm [6].

Cấu trúc tinh thể cho thấy phức chất đơn nhân, hai phối tử. Phối tử H-7CPTSC liên kết với nguyên tử trung tâm (Cu) qua dị tố S và N imin trong một hình vuông phẳng. Ion trung tâm Cu và 4 nguyên tử S, N1 cùng nằm trên một mặt phẳng (P) và hai vòng

pyren được sắp xếp ở dạng *trans*. Khoảng cách từ Cu đến mặt phẳng (P) bằng 0 (Å), điều đó chỉ ra rằng 5 nguyên tử C, S, N cùng nằm trên một mặt phẳng. Vòng chelat 5 cạnh trong phức chất không bị biến dạng đáng kể so với cấu trúc phẳng thường thấy đồng thời các liên kết C-N, C-S trong vòng có độ dài nằm giữa độ dài của liên kết đơn C-N, C-S và liên kết đôi C=N, C=S điều đó chứng tỏ vẫn có sự giải toả electron π trong vòng. Ở phối tử có sự tautome hoá, trong quá trình phản ứng có sự chuyển từ dạng thion sang dạng thiol làm xuất hiện liên kết C=N có độ dài ngắn hơn độ dài của liên kết đơn C-N. Ngoài ra, do có hệ liên hợp trải rộng trên mặt phẳng vòng thơm, chúng có thể đến gần nhau ở khoảng cách ~ 3.5 (Å) ở trạng thái rắn hoặc dung dịch. Giữa các phân tử phức chất chúng tạo thành cấu trúc polime một chiều liên kết bởi lực tương tác yếu thứ cấp π - π (Hình 4b).

Từ các số liệu trên đây cho phép chúng tôi khẳng định phức chất được tạo thành, có cấu trúc đối xứng và ở dạng *trans*.

4. KẾT LUẬN

Phối tử H-7CPTSC, phức chất Cu-7CPTSC đã được tổng hợp mới và thành công. Các hợp chất đã được nghiên cứu bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại, phổ khối lượng, phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể. Các kết quả cho thấy phối tử phối trí dạng hai càng và phức chất là đơn nhân.

Lời cảm ơn. Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài nghiên cứu khoa học cấp ĐHQGHN mã số QG.15.17.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hu. J.; Yip, H. K; M. D-L.; Wong, K-J.; Chung W-H. (2009) *Switching on the Phosphorescence of Pyrene by Cycloplatination*, Organometallics, 28, 51-53.
2. J.M Campbell. (1975) *Transition metal complexes of thiosemicarbazide and thiosemicarbazone*, Coordination Chemistry Reviews, 15, 279 - 319.
3. Yip*. John H. K.; Nguyen, M-H. (2011) *Metallacyclophanes of 1,6-Bis(diphenylphosphino)pyrene: Excimeric Emission and Effect of Oxygen on Stability of the Rings*, Inorganic Chemistry, 50, 7429 - 7434.
4. Patrick. C, Yanrong. W. (2008) *Pyrene Excimer Signaling Molecular Beacons for Probing Nucleic Acids*, Journal of American Chemical Society, 130, 337-342.
5. Wang, Chunming; Wu, Cuichen; Chen, Yan; Song, Yanling; Tan, Weihong; James Yang, Chaoyong. (2011) *Pyrene Excimer for DNA Sensors*, Current Organic Chemistry, 4, 465 - 476.
6. W Massa. (2002) *Crystal structure determination*, Springer.