TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC CỦA PHỨC CHẤT Pd(II) VỚI PHỐI TỬ 4-ETYLTHIOSEMICACBAZON CHỨA HỢP PHẦN PYREN

Đến tòa soạn 12 - 9 - 2017

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 Pd(II) COMPLEX WITH 4-ETHYLTHIOSEMICARBAZONE LIGAND CONTAINING PYRENYL CORE

Pyrenyl core was incorporated into a thiosemicarbazone ligand through condensation reaction between 1-pyrandehyde and relevant thiosemicarbazide. The complexation of the ligand with palladium ion occurred readily in aqueous solution with the aid of a base (triethylamine). Physical methods such as infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, mass spectrometry, and X-ray single crystal diffraction revealed that the ligand and its palladium complex have been successfully synthesized.

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

1. MỞ ĐẦU

Hidrocacbon đa vòng thơm (PAH) là những hợp chất có hai hay nhiều vòng thơm được gắn với nhau bởi cặp nguyên tử cacbon của hai vòng thơm liền kề. PAH là những hợp chất phổ biến với hàng trăm các dẫn xuất khác nhau. Hầu hết các dẫn xuất được hình thành bởi quá trình phân huỷ nhiệt và tái tổ hợp của các phân tử hữu cơ. Pyren là một một trong số đó, với 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 [3-7,10,11]. Thiosemicacbazon là hợp chất đã được quan tâm từ lâu do có hoạt tính sinh học quan trọng [2,4]. Phức chất của phối tử chứa hợp phần pyren và thiosemicacbazon được

mong đợi sẽ đồng thời thể hiện tính chất quang lí cũng như hoạt tính sinh học. Pyren-1-cacbanđehit-4-etylthiosemicacbazon (H-EtPTSC) 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 [8,9]...Bài báo này nghiên cứu sự tổng hợp và xác định cấu trúc của phối tử, phức chất của chúng với kim loại paladi.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất và các phương pháp nghiên cứu

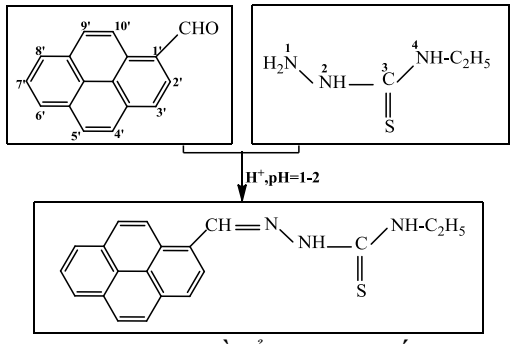
Tất cả các hoá chất có độ tinh khiết phân tích, được sử dụng trực tiếp mà không cần tinh chế. Phổ hấp thụ hồng ngoại được đo trên máy IR Affinity-1-(Shimadzu) theo phương pháp ép viên KBr. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{1}H-NMR được ghi trên máy Bruker Avance 500 MHz trong dung môi $CDCl_3$. Phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể được đo trên thiết bị D8 Quest. Quá trình xử lí số liệu và hiệu chỉnh sự hấp thụ tia X bởi đơn tinh thể được thực hiện trên các phần mềm chuẩn của máy đo. Cấu trúc được xác định theo phương pháp trực tiếp. Sử dụng phần mềm SHELXS97 [1] để tính toán và tối ưu hóa cấu trúc. Các phương pháp này được đo tại 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 $CHCl_3/CH_3OH$ được đo tại Viện Hoá học-Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2. Tổng hợp

Phối tử và phức chất được tổng hợp theo sơ đồ dưới đây và thực hiện trong điều kiện thiếu ánh sáng.

2.2.1. Tổng hợp pyren-1-cacbanđehit 4-etylthiosemicacbazon (H-EtPTSC)

Hòa tan 0,230 gam pyren-1-cacbanđehit (1 mmol) trong 10 ml etanol đun nóng. Thêm từ từ 10 ml dung dịch chứa 0,119 gam (1 mmol) 4-etylthiosemicacbazit trong dung dịch HCl có pH khoảng 1-2. Hỗn hợp sau đó được khuấy và đun nóng nhẹ, thu được kết tủa màu vàng đậm. Sau 4 giờ, hỗn hợp phản ứng được làm nguội đến nhiệt độ phòng. Lọc kết tủa trên phễu lọc đáy thuỷ tinh xốp trong bình lọc hút chân không, rửa nhiều lần bằng nước, rượu etylic. Sản phẩm cuối cùng thu được có màu vàng tươi, tan tốt trong axeton nóng, clorofom, DMF và DMSO…



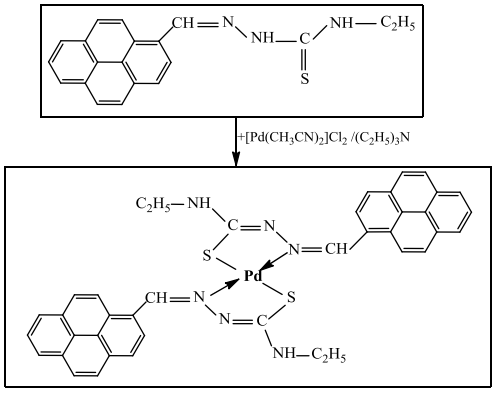
Hình 1. Sơ đồ tổng hợp phối tử H-EtPTSC

Hiệu suất: 84,30% (0,279 g). IR (KBr, cm^{-1}): 3366 (tb), 3150 (tb), 2999 (tb), 1537 (m), 1520 (rm), 1476 (m), 1418 (m), 1383(m), 1259 (m), 1080 (m), 837(rm), 762 (m), 710 (m),

675 (m), 615 (m). ^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$ ppm): 1,39 (t, 3H, CH_3); 3,85 (m, 2H, CH_2); 7,57 (s,1H, $N^{(4)}H$); 8,04-8,26 (m, 7H, $H_{3,4,5,6,7,8,9}$); 8,49 (m, 2H, $H_{10,2}$); 8,79 (s, 1H, $CH=N^{(1)}$); 9,21 (s, 1H, $N^{(2)}H$).

2.2.2. Tổng hợp phức chất Pd-EtPTSC

Hòa tan 0,010 gam (0,039 mmol) $[Pd(CH_3CN)_2]Cl_2$ trong 5 ml dung dịch NH_3 thu được dung dịch không màu. Thêm từ từ dung dịch này vào 10 ml dung dịch màu vàng nhạt có chứa 0,025 gam (0,078 mmol) H-EtPTSC trong axeton nóng, thêm tiếp vài giọt Et_3N. Khuấy đều hỗn hợp phản ứng ở 50 ^oC trong 3 giờ. Lọc lấy chất rắn và rửa nhiều lần bằng nước, rượu, tiến hành kết tinh lại trong hỗn hợp dung môi CH_3OH/CH_2Cl_2 thu được tinh thể màu vàng cam.



Hình 2. Sơ đồ tổng hợp phức chất Pd-EtPTSC

Hiệu suất: 73,33% (0,022 gam). IR (KBr, cm^{-1}): 3374 (m), 3040 (tb), 2965 (tb), 2926 (tb), 1580 (m); 1559 (m), 1508 (rm), 1472 (rm), 1450 (m), 1417(m), 1343(m), 1260 (m), 1144 (tb), 836 (rm), 819 (rm), 753 (tb), 710 (rm), 678 (tb), 605 (tb). ^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$ ppm): 1,33 (t, 3H, CH_3); 3,43-3,49 (q, 2H, CH_2); 4,9 (s, 1H, NH); 6,0 (m, 2H, CH, H_7); 7,44-8,24 (m, 7H, $H_{2,3,4,5,6,8,9}$); 9,47 (d, 1H, H_{10}). ESI-MS: m/z 767, $[M+H]^+$

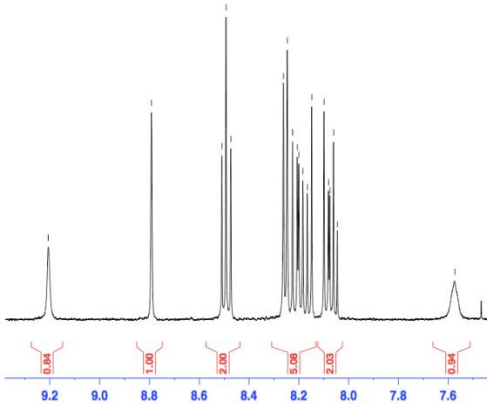
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Vòng pyren dễ bị phân huỷ vì vậy phản ứng tổng hợp phối tử và phức chất cần thực hiện trong điều kiện thiếu ánh sáng. Để quá trình tách loại proton và tốc độ phản ứng tăng lên cần thêm vào hỗn hợp phản ứng dung dịch Et_3N. Phức chất thu được tan tốt trong các dung môi hữu cơ như CH_2Cl_2, $CHCl_3$, DMF, DMSO…

Trên phổ IR của phối tử không thấy xuất hiện dải hấp thụ đặc trưng cho nhóm -CHO trong vùng từ 1650–1700 cm^{-1} chứng tỏ sự ngưng tụ đã xảy ra để tạo thành sản phẩm. Sự xuất hiện dải hấp thụ mạnh ở 1537 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết $CH=^1N$ là liên kết vừa được hình thành trong quá trình phản ứng. Các dải hấp thụ ở vùng 3000-3300 cm^{-1} có cường độ trung bình được quy kết cho dao động hóa trị của liên kết N-H. Còn các dải hấp thụ mạnh trong vùng 1400-1550 cm^{-1} được quy kết cho dao động hóa trị của liên kết C=C trong vòng thơm.

Trên phổ ^{1}H-NMR của phối tử xuất hiện bộ tín hiệu với 7 tín hiệu cộng hưởng từ tương ứng với tỉ lệ tích phân 3:2:1:7:2:1:1 với tổng tích phân bằng 17. Điều này hoàn toàn phù hợp với 17 proton có mặt trong phân tử. Tín hiệu singlet tù ở vị trí 9,21 ppm được

qui gán cho 1 proton của nhóm $N^{(2)}$-H. Phản ứng ngưng tụ chỉ xảy ra ở $N^{(1)}$ làm mất 2 proton của nhóm này nên phối tử tạo thành vẫn giữ nguyên nhóm $N^{(2)}$-H như trong chất đầu. Sự xuất hiện của tín hiệu của nhóm $N^{(2)}$-H còn cho phép khẳng định phối tử tồn tại ở dạng thion trong điều kiện ghi phổ.



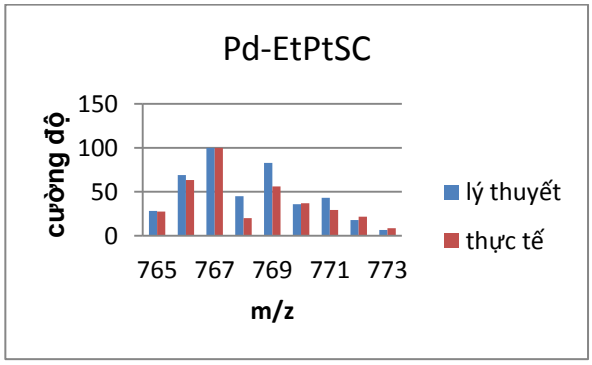
Hình 3. Phổ ^{1}H-NMR của phối tử H-EtPTSC

Đối với phức chất, trên phổ hấp thụ hồng ngoại xuất hiện các dải hấp thụ ở 3374 và 3040 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm NH. Dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm $C=N^{(1)}$ (1584 cm^{-1}), CNN (1472 cm^{-1}), C=S (819 cm^{-1}) có dịch chuyển về vị trí có tần số thấp hơn.

Sự thay đổi cường độ, sự xuất hiện dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết $N^{(2)}$=C (1559 cm^{-1}) cho thấy phản ứng tạo phức đã xảy ra. Khi tạo phức phối tử tồn tại ở dạng thiol và một nguyên tử H của nhóm $N^{(2)}$H đã bị tách ra.

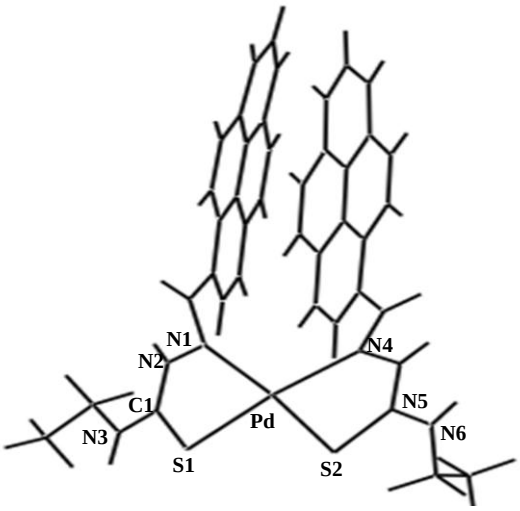
Trên phổ cộng hưởng từ proton của phức chất xuất hiện 8 tín hiệu cộng hưởng với tỉ lệ tích phân 1:5:1:1:2:1:2:3, tổng tích phân bằng 16 tương ứng với sự có mặt của 16 proton trong phân tử. Phổ ^{1}H-NMR của phức chất khác nhiều so với phổ của phối tử tự do. Tín hiệu cộng hưởng của $N^{(2)}$H ở vị trí 9,21 ppm không còn xuất hiện chứng tỏ có sự chuyển từ dạng thion sang thiol và có sự tách proton này để hình thành phức chất.

Phổ khối lượng của phức chất xuất hiện tín hiệu m/z = 767. Điều này phù hợp với khối lượng phân tử của phức chất đã bị proton hoá $[M + H]^+$, chứng tỏ phức chất đã được hình thành. Tính toán với cụm pic đồng vị cho thấy có sự phù hợp tương đối giữa tỷ lệ của chúng theo thực tế và theo lý thuyết (Hình 4).

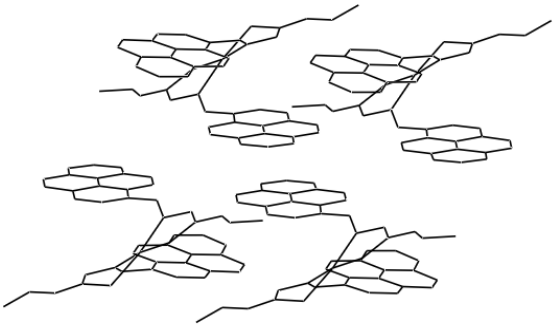


Hình 4. Tỷ lệ cụm pic đồng vị giữa lý thuyết và thực nghiệm

Cấu trúc phân tử của phức chất xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể được trình bày trong Hình 5a. Một số giá trị độ dài liên kết và góc liên kết trong phân tử Pd-EtPTSC được trình bày trong Bảng 1.



Hình 5a. Cấu trúc phân tử của phức chất và tương tác π-π nội phân



Hình 5b. Tương tác π-π giữa các phân tử

Bảng 1. Một số giá trị độ dài liên kết (Å) và góc liên kết (^{o}) trong phân tử Pd-EtPTSC

Độ dài liên kết (Å)			
Pd – S1	2,270	N5 – N4	1,408
Pd – S2	2,277	N5 – C2	1,303
Pd – N1	2,071	C2 – S2	1,763
Pd – N4	2,083	S1 – N1	2,876
N1 – N2	1,396	N1 – N4	3,220
N2 – C1	1,299	N4 – S2	2,835
C1 – S1	1,757	S2 – S1	3,336
Góc liên kết (^{0})			
N1-Pd-S1	82,83	S1-Pd-S2	94,38
N4-Pd-S2	81,38	N1-Pd-S2	171,77
N1-Pd-N4	102,3	N4-Pd-S1	171,88

Bảng 2. Các thông số về tinh thể học của Pd-EtPTSC

Công thức phân tử	$C_{40}H_{32}N_6S_2Pd$
Hệ tinh thể	Tam tà
Nhóm không gian	P-1
Thông số mạng	a = 8,7719(5)Å b = 13,3138(7)Å c = 14,1405(8)Å α = 93,025(2)^o β = 102,127(2)^o γ = 96,236(2)^o
Thể tích	1600,16(15)Å^3
Tỉ khối (tính toán)	1,594g/cm^3
Hệ số hấp thụ	0,753mm^{-1}
Số phản xạ đo được	47966
Số phản xạ độc lập	7911
Phương pháp tối ưu	Bình phương tối thiểu
Số tham số	484
Độ sai lệch R_1/wR_2(*)	0,0453/0,0830

(*) Độ sai lệch R_1 và wR_2 thể hiện sự sai khác giữa tập số liệu tính toán từ cấu trúc và tập số liệu thu được từ thực nghiệm [12].

Cấu trúc tinh thể chỉ ra rằng phức chất tồn tại dạng *cis*, đơn nhân và phối tử phối trí dạng hai càng. Nguyên tử trung tâm Pd có số phối trí 4 qua các nguyên tử S, N của hai phối tử. Nguyên tử Pd trung tâm lệch khỏi mặt phẳng (S1-S2-N4-N1) khoảng cách 0,009 (Å), độ dài các liên kết S1-N1, N1-N4, N4-S2, S2-S1 tương ứng là 2,876 (Å); 3,22 (Å); 2,835 (Å); 3,336 (Å) cùng với các góc liên kết S1-Pd-N1, N1-Pd-N4, N4-Pd-S2, S2-Pd-S1 với số đo lần lượt là 82,83^o; 102,3^o; 81,38^o, 94,38^o từ đó cho phép chúng tôi khẳng định phân tử Pd-EtPTSC có cấu trúc vuông phẳng biến dạng. Các liên kết C-N, C-S trong vòng chelat có độ dài nằm giữa độ dài của liên kết đơn C-N, C-S và liên kết đôi C=N, C=S cho thấy có sự giải toả

electron π trong vòng pyren. Các nguyên tử trong vòng pyren đồng phẳng giống như của phối tử ban đầu còn vòng chelat 5 cạnh có dạng gấp bì thư, góc nhị diện tạo bởi 2 vòng chelat là 9,32^o.

Vì có hệ liên hợp π mở rộng của vòng pyren cho nên một mặt giữa các phân tử phức chất ở trạng thái rắn hình thành tương tác π-π liên phân tử với độ xen phủ khoảng 30% và hai phân tử phức chất có thể tiến đến gần nhau ở khoảng cách 3,391 (Å) Hình 5b. Mặt khác 2 vòng pyren trong cùng 1 phân tử phức chất xảy ra tương tác π-π nội phân tử rất mạnh với độ xen phủ khoảng trên 95% ở khoảng cách 2,541(Å). Vì có tương tác π-π nội phân tử nên phân tử phức chất có cấu trúc *cis* khác hẳn với cấu trúc *trans* của phức chất Ni-EtPTSC.

4. KẾT LUẬN

Phức chất Pd-EtPTSC và phối tử H-EtPTSC là hai chất mới đã được tổng hợp thành công. Các kết quả cho thấy phối tử phối trí dạng hai càng, phức chất đơn nhân. Bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể đã xác định được cấu trúc vuông phẳng của phức chất cũng như tương tác π-π giữa các vòng pyren trong cùng một phân tử hay giữa các phân tử phức chất với nhau.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. G.M.Sheidrck. SHELXS-97 and SHELXL-97, (1997) *Programs for the solution and refinement of crystal structures*, University of Gottingen, Gottingen, Germany.

2. .Hu. J.; Yip, H. K; M. D-L.; Wong, K-J.; Chung W-H, (2009) *Switching on the Phosphorescence of Pyrene by Cycloplatina- tion,* Organometallics, 28, pp.51-53.

3. .J.M Campbell, (1975) *Transition metal complexes of thiosemicarbazide and thiosemicarbazone*, Coordination Chemistry Reviews, 15, pp. 279-319.

4. .José M. Vila, Teresa Pereira, Adriana Amoedo, (2001) *The key role of sulfur in thiosemicarbazone compounds. Crystal and molecular structure of [Pd{4-MeOC$_6$H$_4$C(Me)=NN=C(S)NHPh}$_2$],* Journal Organometallic Chemistry, 623 (2), pp.176-184.

5. .Jian-Yong, Hu and T.,Yamato, (2011) *Synthesis and Photophysical Properties of Pyrene-Based Multiply Conjugated Shaped, Light-Emitting Architectures: Toward Efficient Organic-Light-Emitting Diodes*, Department of Applied Chemistry, 11, pp.22-60.

6. .K. Kandalam, N. Eustis, and Kit H. Bowen, (2008) *Photoelectron spectroscopy and theoretical studies of [Co$_m$(pyrene)$_n$]- complexes*, The Journal of chemical physics, 129, pp.134308.

7. .Lin, R., Yip, J.H.K., Zhang, K., Koh, L.L., Wong, K-Y., Ho, K.P, (2004) *Self-Assembly and Molecular Recognition of a Luminescent Gold Rectangle*, Journal of the American Chemical Society, 126, pp. 15852-15869.

Xem tiếp trang 120