

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT CỦA Cu^{2+} , Ni^{2+} và Zn^{2+} VỚI PHỐI TỬ CHỨA NHÂN ANTRACEN

Đến tòa soạn 28 - 11 - 2013

Nguyễn Minh Hải, Đinh Thị Thảo, Lưu Thị Quỳnh, 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+} , Zn^{2+} and Ni^{2+} COMPLEXES WITH ANTHRACENE-CONTAINING LIGAND

This work reports the synthesis and characterization of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Ni^{2+} complexes with 1,2-bis[(anthracen-9-ylmethyl)amino]ethane. Herein, two ligands were synthesized: 1,2-Bis[(anthracen-9-ylmethylen)amino]ethane (BAAE1) and 1,2-Bis[(anthracen-9-ylmethyl)amino]ethane (BAAE2). BAAE1 was synthesized via condensation reaction between ethylenediamine and anthracene-9-carbadehyde, which was then reduced by NaBH_4 in methanol to give BAAE2. The complexes were prepared from acetate salts of corresponding methanol ions and BAAE2. The formation of the compounds was investigated by IR, NMR and MS spectroscopy.

Keyword(s): Anthracen, hợp chất phát quang, phức chất kim loại chuyển tiếp.

1. MỞ ĐẦU

Antracen là một hidrocarbon đa vòng thơm và là một hợp chất có khả năng phát huỳnh quang. Vì vậy antracen và các dẫn xuất của nó đóng vai trò quan trọng trong lĩnh vực vật liệu phát quang như nguyên liệu cho đèn laser, diot phát quang hay các thiết bị phát sáng và trong ngành công nghiệp thực phẩm, dược phẩm hay nông nghiệp...[1–3]. Phức chất của phối tử chứa hợp phần antracen được mong đợi sẽ thể hiện tính chất

quang lí đặc biệt. BAAE2 là phối tử hai càng chứa vòng antracen có khả năng tham gia phản ứng tạo phức chất với muối axetat của các ion kim loại chuyển tiếp Cu^{2+} , Zn^{2+} và Ni^{2+} [4, 5]. Bài báo này nghiên cứu sự tổng hợp và xác định cấu trúc của các phức chất trên.

2. THỰC NGHIỆM

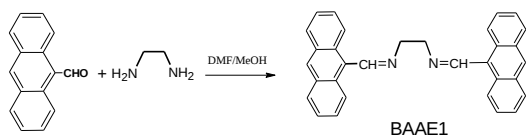
2.1. Hóa chất và các phương pháp nghiên cứu

Tất cả các hóa chất có độ tinh khiết phân tích: Antracen-9-carbadehit,

etylendiamin, natri bohđrua, axeton, metanol, đietyl ete, điclometan, n-hexan và DMF. Phổ hồng ngoại (InfraRed spectroscopy-IR) được đo trên máy Impact 410 - Nicolet (Mỹ) theo phương pháp ép viên bằng KBr. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H -NMR (Nuclear Magnetic Resonance-NMR) được ghi trên máy FT -NMR với dung môi là CDCl_3 . Phổ khối lượng MS (Mass Spectrometry) được ghi trên máy LC-MSD-Trap-SI với dung môi là metanol. Các phương pháp IR, ^1H -NMR và MS được đo tại Viện Hóa Học-Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

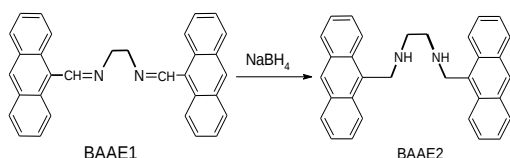
2.2. Tổng hợp

2.2.1. Tổng hợp 1,2-Bis[(antracen-9-ylmetylen)amino]etan (BAAE1)



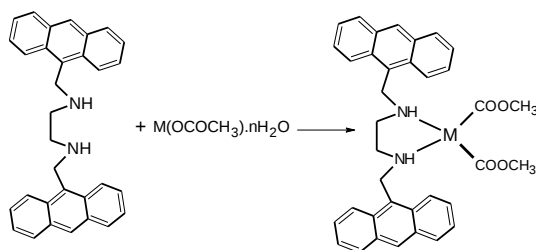
Antracen-9-cacbandehit (1,94mmol) được hòa tan trong DMF/ CH_3OH (1:5, v/v). Etylendiamin (0,97 mmol) trong metanol được thêm vào dung dịch trên. Hỗn hợp được khuấy và đun hồi lưu trong 4h. Phần kết tủa màu vàng được lọc, rửa bằng metanol và được làm khô trong bình hút ẩm. Hiệu suất phản ứng đạt 86,0%.

2.2.2. Tổng hợp 1,2-Bis[(antracen-9-ylmetylen)amino]etan (BAAE2)



BAAE1(0,907 mmol) được hoà tan trong $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (tỉ lệ thể tích 2:1). NaBH_4 (3,9 mmol) trong metanol (3 ml) được thêm vào dung dịch trên. Hỗn hợp được khuấy qua đêm ở nhiệt độ phòng (trong điều kiện tối). Phần kết tủa màu vàng được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất và đietyl ete, sau đó được làm khô trong bình hút ẩm. Hiệu suất phản ứng đạt 80,5%.

2.2.3. Tổng hợp phức chất với phối tử BAAE2



Phối tử BAAE2 trong CH_2Cl_2 được thêm vào dung dịch muối axetat của các kim loại tương ứng trong metanol (tỉ lệ mol 1:1). Hỗn hợp được khuấy trong 3h (ở điều kiện tối), sau đó thêm n-hexan để thu lấy kết tủa. Kết tủa được lọc, rửa bằng nước cất và đietyl ete, sau đó được làm khô trong bình hút ẩm. Hiệu suất phản ứng: Zn(BAAE2) 71,5%, Ni(BAAE2) 64,4%, Cu(BAAE2) 75,2%.

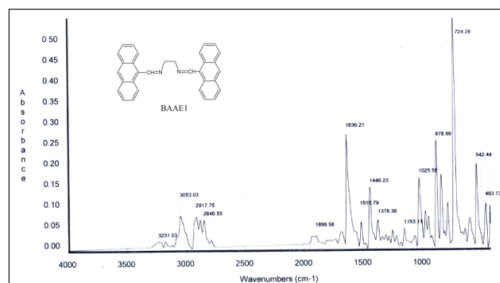
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phối tử BAAE1 được tổng hợp dựa trên phản ứng ngưng tụ giữa antracen-9-cacbandehide và etylenđiamin với hiệu suất cao (80,6%). Vì phản ứng này có bản chất là thuận nghịch nên BAAE1 được khử hóa bằng NaBH_4 để thu được BAAE2 chứa liên kết đơn C-N bền vững (hiệu suất: 80,5 %). Hai phối tử đều

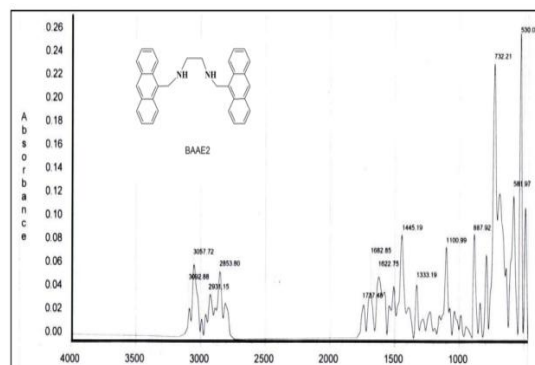
chứa vòng antracen kém bền với ánh sáng nên các phản ứng được tiến hành trong điều kiện tối. Phôi tử được tạo thành có màu vàng nhạt và tan tốt trong các dung môi hữu cơ như CH_2Cl_2 , CHCl_3 , DMF... Ban đầu phản ứng tạo phức giữa phôi tử BAAE2 và muối axetat không hình thành ngay kết tủa mà chỉ xuất hiện khi n-hexan được thêm vào. Phức chất thu được tan tốt trong CH_2Cl_2 và ít tan trong metanol. Màu sắc tương ứng của các phức chất $\text{Zn}(\text{BAAE2})$, $\text{Ni}(\text{BAAE2})$ và $\text{Cu}(\text{BAAE2})$ là vàng, xanh và xanh lam.

3.1. Nghiên cứu bằng phương pháp phổ hồng ngoại

Trên phổ hấp thụ hồng ngoại của BAAE1 (Hình 1) không còn dải hấp thụ mạnh của nhóm cacbonyl trong antracen-9-cacbanđehit ở $1820\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ mà xuất hiện thêm dải hấp thụ ứng với nhóm imin -C=N- ở 1636 cm^{-1} . Điều này chứng tỏ phản ứng ngưng tụ giữa antracen-9-cacbanđehit và etylendiamin đã xảy ra. Sự hình thành của phôi tử BAAE2 từ phản ứng giữa BAAE1 và NaBH_4 được khẳng định bởi sự biến mất của dải hấp thụ đặc trưng của liên kết -C=N- trong phôi tử BAAE1 (Hình 2).



Hình 1. Phổ hấp thụ hồng ngoại của BAAE1



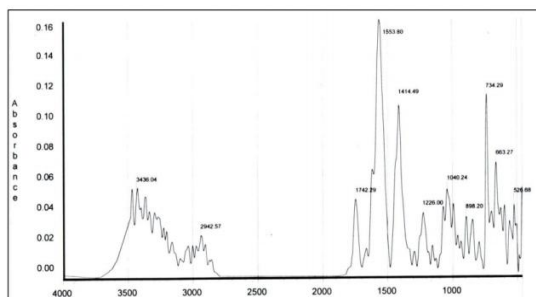
Hình 2. Phổ hấp thụ hồng ngoại của BAAE2

Bảng 1. Bảng quy gán giá trị phổ hồng ngoại của BAAE2 và các phức chất.

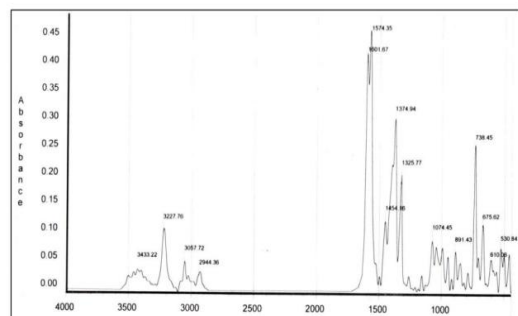
Hợp chất	$\nu_{\text{C-N}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{COO-}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{N-H}}$ (cm^{-1})
BAAE2	1100	-	1622
$\text{Zn}(\text{BAAE2})$	1107	1591	1662
$\text{Ni}(\text{BAAE2})$	1040	1553	1662
$\text{Cu}(\text{BAAE2})$	1074	1574	1601

Trên phổ IR các phức chất có sự xuất hiện dải hấp thụ của ion axetat ở vùng $1600\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ chứng tỏ có sự tạo phức giữa phôi tử với muối axetat của các kim loại tương ứng (Bảng 1).

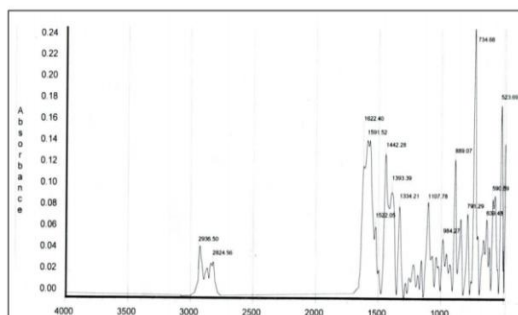
Khác với phức chất $\text{Zn}(\text{BAAE2})$ và $\text{Cu}(\text{BAAE2})$, trên phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $\text{Ni}(\text{BAAE2})$ xuất hiện dải hấp thụ ở 3400 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm OH trong phân tử H_2O (Hình 3). Như vậy, nước có thể đã tham gia tạo cầu phối trí của ion Ni^{2+} . Trong khi đó dải hấp thụ ứng này trên phổ của phức chất $\text{Cu}(\text{BAAE2})$ và $\text{Zn}(\text{BAAE2})$ có cường độ rất yếu hoặc gần như không đáng kể (Hình 4 và 5).



Hình 3. Phổ hồng ngoại của phức chất Ni(BAAE2)



Hình 4. Phổ hồng ngoại của phức chất Cu(BAAE2)



Hình 5. Phổ hồng ngoại của phức chất Zn(BAAE2)

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

Phân tử BAAE2 có 28 proton nhưng trên phổ cộng hưởng từ hạt nhân chỉ xuất hiện 7 tín hiệu. Điều này được giải thích bởi tính đối xứng của hợp phần antracen và etylendiamin (Hình 6 và bảng 2). Các tín hiệu này xuất hiện ở hai vùng: vùng trường thấp (8,37-7,74 ppm) ứng với các

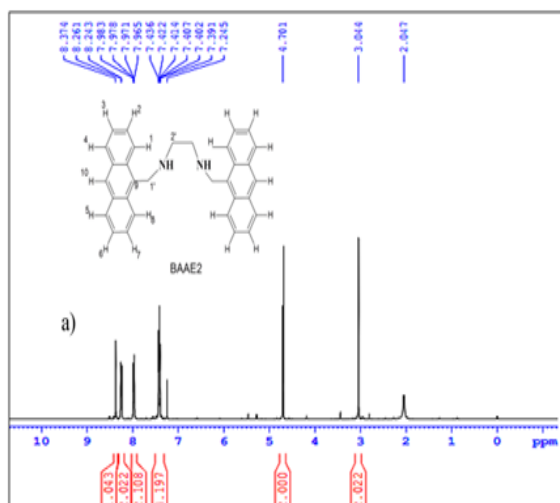
proton thơm của hợp phần antracen và vùng trường cao (4,7-2,11 ppm) ứng với các proton no của hợp phần etylendiamin. Ngoài ra, trên phổ xuất hiện tín hiệu singlet giãn rộng ở vùng trường cao (2,11 ppm) được qui gán cho proton của nhóm N-H. Điều này được giải thích bởi hiện tượng lật ngược cấu trúc chóp tam giác của nguyên tử N.

Bảng 2. Bảng quy kết các tín hiệu phổ $^1\text{H-NMR}$ của phối tử BAAE2.

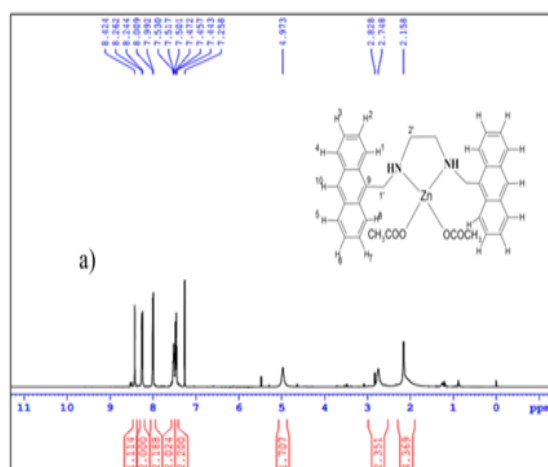
STT	$\delta(\text{ppm})$	Độ bội	Tích phân	Quy gán
1	8,37	Singlet	1	2H (H_{10})
2	8,26	Duplet	2	4H ($\text{H}_{1,8}$)
3	7,96	Duplet	2	4H ($\text{H}_{4,5}$)
4	7,44	Multiplet	4	8H ($\text{H}_{2,3,6,7}$)
5	4,70	Singlet	2	4H (CH_2)
6	3,16	Singlet	2	4H (CH_2)
7	2,11	Singlet	1	2H (-NH-)

Bảng 3. Bảng quy kết các tín hiệu phổ $^1\text{H-NMR}$ của phức chất Zn(BAAE2)

STT	$\delta(\text{ppm})$	Độ bội	Tích phân	Quy gán
1	8,42	Singlet	1	2H (H_{10})
2	8,25	Duplet	2	4H ($\text{H}_{1,8}$)
3	8,00	Duplet	2	4H ($\text{H}_{4,5}$)
4	7,50	Multiplet	4	8H ($\text{H}_{2,3,6,7}$)
5	4,97	Singlet	2	4H (CH_2)
6	2,75	Singlet	2	4H (CH_2)
7	2,16	Singlet	4	2H (-NH-), 6H(-CH ₃)

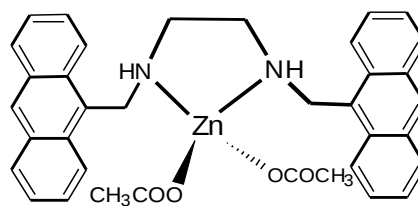


Hình 6. Phổ ^1H -NMR của phối tử BAAE2



Hình 7. Phổ ^1H -NMR của phức chất $\text{Zn}(\text{BAAE2})$

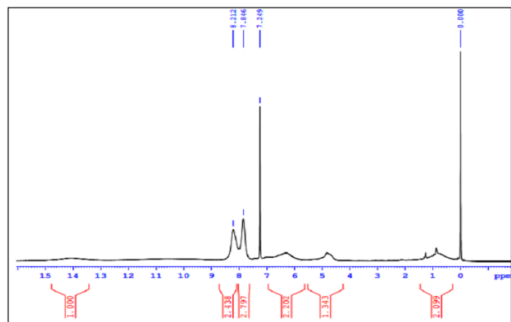
Trên phổ ^1H -NMR của phức chất $\text{Zn}(\text{BAAE2})$ các tín hiệu ứng với các proton thơm của hợp phần antracen hầu như không thay đổi nhiều so với của phối tử (Hình 7 và bảng 3). Hai tín hiệu singlet giãn rộng ở 4,9 ppm và 2,8 ppm với tỉ lệ tích phân là 2:2 được quy gán cho proton no của hợp phần etylendiamin, cho thấy sự tạo phức linh động của phối tử BAAE2 với Zn^{2+} . Tín hiệu singlet ở 2,1 ppm với tỉ lệ tích phân là 4 được quy gán cho proton của nhóm N-H và nhóm CH_3 của ion CH_3COO^- , chứng tỏ ion này đã tham gia cầu phối trí. Do đó ion Zn^{2+} đã tạo phức với phối tử BAAE2 dạng hai càng và hai ion axetat. Tuy nhiên cấu trúc của phức chất $\text{Zn}(\text{BAAE2})$ có thể là tứ diện hoặc vuông phẳng. Do phối tử BAAE2 có cấu trúc cồng kềnh và rất linh động nên phức chất $\text{Zn}(\text{BAAE2})$ được giả thiết tồn tại ở dạng tứ diện (Hình 8).



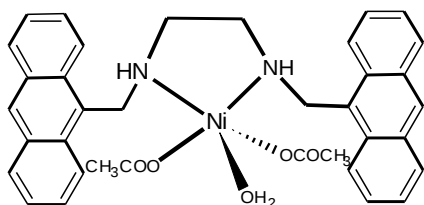
Hình 8. Cấu trúc giả định của phức chất $\text{Zn}(\text{BAAE2})$

So với phổ ^1H -NMR của phối tử BAAE2, các tín hiệu của phức $\text{Ni}(\text{BAAE2})$ có độ phân giải kém, giãn rộng và bị dịch chuyển mạnh (Hình 9). Các tín hiệu bị chồng chập lên nhau hoặc lẫn vào các tín hiệu đường nền. Đặc biệt, tín hiệu ở vùng trường thấp ~ 14 ppm có thể được quy gán cho proton của phân tử nước. Vì vậy, có thể giả thiết rằng phức chất $\text{Ni}(\text{BAAE2})$ có tính thuận từ và không tồn tại ở dạng vuông phẳng do có sự tham gia phối trí của H_2O (Hình 10). Kết quả này phù hợp với kết quả nghiên cứu bằng phương pháp phổ hồng ngoại

(Trên phổ hồng ngoại của phức chất Ni(BAAE2) quan sát thấy dải hấp thụ của nhóm OH trong phân tử H₂O).



Hình 9. Phổ ¹H-NMR của phức chất Ni(BAAE2)



Hình 10. Cấu trúc giả định của phức chất Ni(BAAE2)

3.3. Nghiên cứu phức chất Zn(BAAE2) bằng phương pháp ESI-MS

Trên phổ khối lượng của phức chất Zn(BAAE2) không quan sát thấy mảnh ion phân tử [Zn(BAAE2)]⁺ mà chỉ quan sát thấy sự xuất hiện của cụm pic có cường độ mạnh nhất ở m/z = 441.25. Khoảng cách giữa các pic đồng vị là 1 nên mảnh ion có điện tích +1 (z = 1). Cụm pic này được quy gán cho ion [BAAE2 + H]⁺. Điều này chỉ ra rằng trong điều kiện ghi phổ, phức chất Zn(BAAE2) bị phá vỡ và phối tử BAAE2 đã bị tách ra tạo thành mảnh ion [BAAE2+H]⁺. Kết quả này phù hợp với sự tạo phức chất linh động của phối tử được chỉ ra trên phổ ¹H-NMR.

4. KẾT LUẬN

Hai phối tử chứa vòng thơm antracen BAAE1, BAAE2 đã được tổng hợp. Phối tử BAAE2 được sử dụng để tạo phức chất với Ni²⁺, Cu²⁺ và Zn²⁺. Các kết quả phổ hấp thụ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ hạt nhân, đã xác nhận phối tử BAAE2 đã tạo được phức chất dạng hai càng với các ion kim loại cùng với ion axetat. Zn(BAAE2) và Cu(BAAE2) được giả thiết tồn tại ở dạng tứ diện do sự chồng kênh của phối tử. Ni(BAAE2) được giả thiết có thêm H₂O trong cầu phối trí dẫn đến tính chất thuận từ của phức chất này.

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. Đặng Như Tại, Nguyễn Minh Thảo, Nguyễn Đình Thành, “Bazơ azometin và các sản phẩm chuyển hoá. XI- Tổng hợp và tính bazơ của các azometin dãy 5-amino-2-metylindol”, *Tạp chí Hoá học*, 24, tr.19-20 (1986).
2. G. Zhang, G. Yang, L. Yang, Q. Chen, J.-S. Ma, “Synthesis, Characterization and Photophysical Properties of Novel Dinuclear Silver (I) and Mononuclear Palladium (II) Complexes with 1,2-Bis[(anthracen-9-ylmethyl)amino]ethane”, *Eur. J. Inorg. Chem*, 10, pp.1919-1926 (2005) (xem tiếp tr.73)