

XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC PHỨC CỦA Co(III) VỚI 4-PHENYLTHIOSEMICACBAZON ISATIN

Đến Tòa soạn 13-11-2007

DƯƠNG TUẤN QUANG

Đại học Huế

SUMMARY

Co(III) complex of isatin 4-phenylthiosemicarbazone has been synthesized. It is a dark red crystalline compound, slightly soluble in water, more soluble in DMSO and DMF. This compound has been characterized by MS, NMR, IR spectrometries as well as electrical conductivity measurement. The results show that the inner sphere complex contains one metal ion and two ligands. Co(III) ion coordinates to the ligand via S atom, isatin-O atom and hydrazine-N atom. Both IR and NMR spectra confirm that there is a structural change of the ligand upon complexation.

I - MỞ ĐẦU

Hoạt tính kháng nấm, kháng khuẩn, kháng vi rút cũng như khả năng ức chế sự phát triển khối u của thiosemicacbazon và dẫn xuất của chúng đã nhận được sự quan tâm đáng kể bởi các nhà nghiên cứu [1-3]. Cấu trúc của thiosemicacbazit cho phép nó có khả năng tạo phức tốt và khả năng này được tăng lên khi ngưng tụ với hợp chất cacbonyl thích hợp có trung tâm nhường electron mạnh làm cho thiosemicacbazon tạo thành có thể đóng vai trò như một phối tử ba càng [4, 5]. Nhiều công trình cho thấy, hoạt tính sinh học của thiosemicacbazon tăng lên đáng kể khi tạo phức [6 - 9]. Trong những công trình trước chúng tôi đã báo cáo sự tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc và hoạt tính sinh học của một số phức chất tổng hợp được từ các dẫn xuất thiosemicacbazon khác nhau với Pt(II) và Pd(II). Nhìn chung, hoạt tính sinh học của 4-phenylthiosemicacbazon isatin tăng lên khi tạo phức với các kim loại [10 - 13]. Do đó chúng tôi tiếp tục tổng hợp phức chất của phối tử 4-phenylthiosemicacbazon isatin. Bài báo này trình bày các kết quả về sự tổng hợp phức chất của nó với Co(III) và nghiên cứu cấu trúc của phức bằng nhiều

phương pháp phổ khác nhau

II - THỰC NGHIỆM

1. Máy móc và thiết bị

- Phổ hồng ngoại được ghi trên máy quang phổ kế hồng ngoại FTIR 4010 (CHLB Đức) tại Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Phổ cộng hưởng từ proton được ghi trên máy cộng hưởng từ hạt nhân phân giải cao 500 MHz (Brucker, Đức) ở nhiệt độ phòng tại Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Phổ khối lượng được ghi trên máy LC-MSD-Trap-SL (Nhật Bản) tại Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Độ dẫn điện của các dung dịch phức được đo trên máy Conductivity Meter 538 - Trường ĐHSP Huế.

2. Tổng hợp phối tử và phức chất

4-phenylthiosemicacbazon isatin (H_2 4phthis) được tổng hợp theo tài liệu trước [12]. Phức chất được tổng hợp như sau: hoà tan

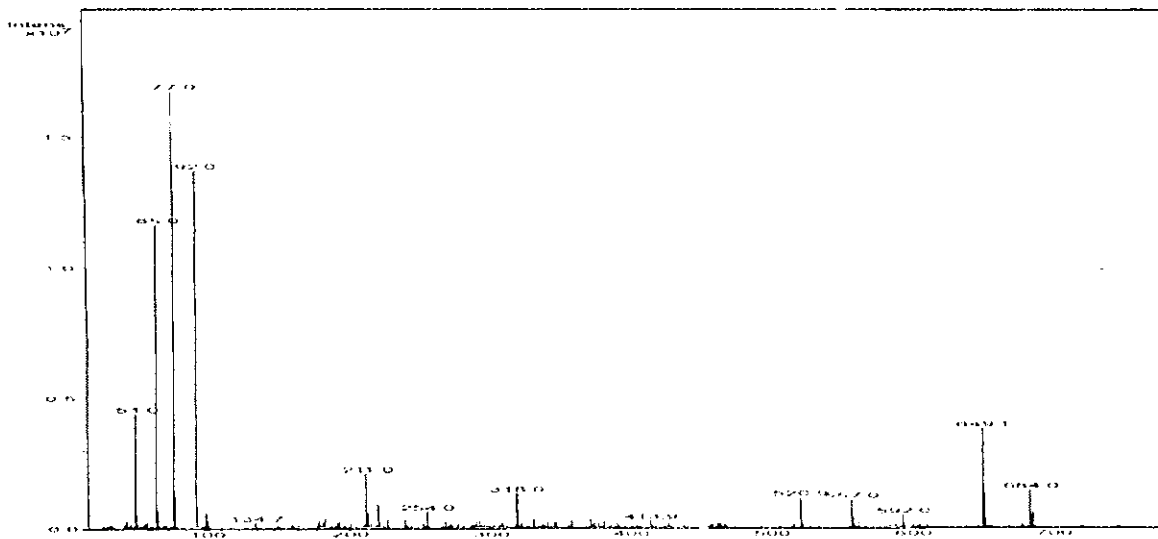
0,2422 gam 4-phenylthiosemicacbazon isatin vào 100 ml rượu etilic tinh khiết. Hoà tan 0,0959 gam $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vào 10 ml dung dịch H_2O_2 30% rồi đun ở 50°C khoảng 30 phút, sau đó trộn với dung dịch chứa phối tử. Hỗn hợp phản ứng được khuấy liên tục ở 45°C trong 10 giờ. Cô dung dịch đến 65 ml, để nguội một thời gian, từ dung dịch tách ra những tinh thể màu đỏ thẫm. Lọc, rửa tinh thể nhiều lần bằng nước cất, rửa nhanh bằng rượu etilic loãng, kết tinh lại từ hỗn hợp $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$, sau đó làm khô bằng P_2O_5 trong bình hút ẩm.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trong phổ khối lượng của phức chất (hình 1) chứa cụm pic với $m/z = 684, 685, 486$, được gán cho cụm ion phân tử của hợp chất có thành phần $[\text{Co}(\text{H}_4\text{phthis})_2]\text{Cl}$. Tỷ lệ pic M, M+1, M+2 phù hợp với các giá trị tính toán lý thuyết. Các pic có

khối lượng 649, 557 là của các mảnh $[\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{S}_2\text{N}_8\text{Co}]^+$, $[\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2\text{N}_7\text{Co}]^+$, tương ứng với sự mất đi 1 nguyên tử Cl và sự mất đi nhóm $(-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{Cl})$. Ngoài ra trong phổ còn xuất hiện các mảnh $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}^+$, C_6H_5^+ , C_5H_5^+ , C_4H_3^+ .

So sánh phổ hồng ngoại của phối tử và phức chất (bảng 1), thấy hai dải hấp thụ ở gần 1471 cm^{-1} và 1330 cm^{-1} hầu như không bị biến đổi. Do đó có thể nói rằng quá trình tạo phức không ảnh hưởng gì đến phần dị vòng, nghĩa là nguyên tử N trong vòng isatin không tham gia phối trí. Dải hấp thụ ở 797 cm^{-1} ứng với dao động của nhóm CS trong phổ của phối tử hầu như biến mất, điều này khẳng định rằng đã xảy ra quá trình thiol hoá phối tử, khi đó nhóm $\text{C}=\text{S}$ chuyển thành $\text{C}-\text{SH}$ và nguyên tử H sẽ tách ra để lưu huỳnh liên kết với coban. Hai dải hấp thụ ở 545 cm^{-1} và 495 cm^{-1} tương ứng với dao động của các liên kết $\text{Co}-\text{O}$ và $\text{Co}-\text{N}$.



Hình 1: Phổ khối lượng của phức chất

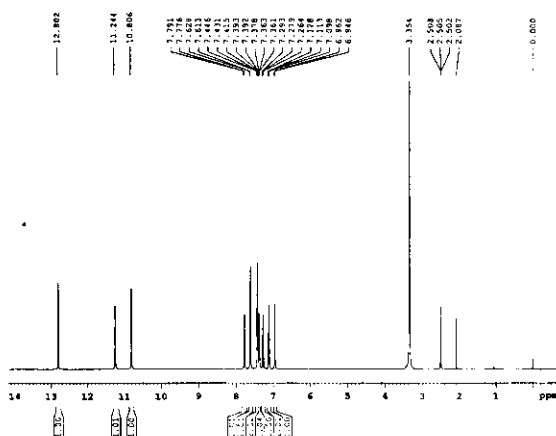
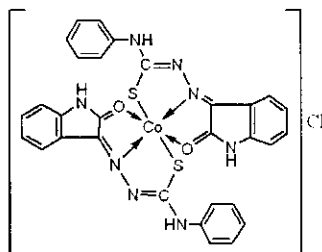
Bảng 1: Số sóng (cm^{-1}) đặc trưng trong phổ hồng ngoại của $\text{H}_2\text{4phthis}$ và $[\text{Co}(\text{H}_4\text{phthis})_2]\text{Cl}$

Hợp chất	ν_{NH}	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{N}-\text{H}}$ (vòng isatin)	$\nu_{\text{C}-\text{N}}$ (vòng isatin)	ν_{NN}	$\nu_{\text{C}=\text{S}}$	$\nu_{\text{Co}-\text{O}}$	$\nu_{\text{Co}-\text{N}}$
$\text{H}_2\text{4phthis}$	3304-3167	1543	1471	1330	1026	797	-	-
$[\text{Co}(\text{H}_4\text{phthis})_2]\text{Cl}$	3301	1515	1471	1330	1001	-	557	501

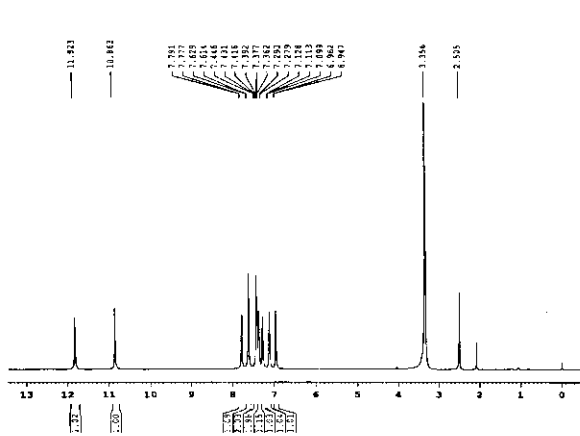
Phổ $^1\text{H-NMR}$ thực nghiệm của phối tử và phức chất tương ứng được trình bày ở hình 2. Độ chuyển dịch hoá học của proton ở phối tử và phức chất được đưa ra ở bảng 2. Trên phổ của $[\text{Co}(\text{H4phthis})_2]\text{Cl}$, nhìn chung độ chuyển dịch hoá học của các proton trên 2 vòng thơm thay đổi không đáng kể so với ở phối tử, ($\delta = 7,79 - 6,95$ ppm). Điều đáng chú ý là tín hiệu 11,24 ppm (s, 1H) ở phối tử không còn thấy trên phổ $^1\text{H-NMR}$ của phức chất. Do đó có thể kết luận rằng khi tạo phức, phối tử đã chuyển từ dạng thion sang dạng thiol. Một tín hiệu cần quan tâm nữa nằm ở 11,82 ppm (s, 1H) tương ứng với proton nhóm NH-amit. Lẽ ra khi tạo phức tín hiệu này phải bị dịch chuyển về phía trường thấp hơn. Tuy nhiên tín hiệu proton của nhóm NH-amit xuất hiện ở 12,80 ppm trên phổ của phối tử tự do lại chuyển về vùng trường cao hơn (11,82 ppm). Điều đó có thể giải thích là do sự sắp xếp lại liên kết trong phân tử ($\cdot\text{-N}=\text{NH}-\text{C}(=\text{S})\cdot \rightarrow \cdot\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{-SH})\cdot$) làm cho electron chuyển dịch về phía proton của

nhóm NH-amit, do đó tăng tác dụng che chắn proton này. Cách giải thích như vậy cũng đã được một số tác giả đề cập trong công trình [14]. Tuy nhiên, chúng ta có thể dùng chương trình mô phỏng phổ (chemDraw Ultra 9.0) để kiểm tra lại giả thiết trên. Phổ $^1\text{H-NMR}$ mô phỏng của phối tử ở dạng thiol được đưa ra ở hình 3. Điều thú vị là ở dạng thiol (không xuất hiện qua khảo sát phổ hồng ngoại và cộng hưởng từ proton của 4-phenylthiosemicabazon isatin tự do), tín hiệu proton của nhóm NH-amit xuất hiện ở 10,35 ppm. Như vậy, giả thiết rằng khi tạo phức phối tử tự do đã chuyển từ dạng thion sang dạng thiol là hợp lý, vì ở đây tín hiệu 10,35 ppm đã chuyển về 11,82 ppm (trường thấp hơn), phù hợp với lý thuyết.

Tổng hợp các kết quả từ phổ khối lượng, phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ proton, chúng tôi đề nghị cấu trúc của phức chất như dưới đây. Cấu trúc này phù hợp với độ dẫn điện của dung dịch phức xác định được là $\mu = 123,3 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.



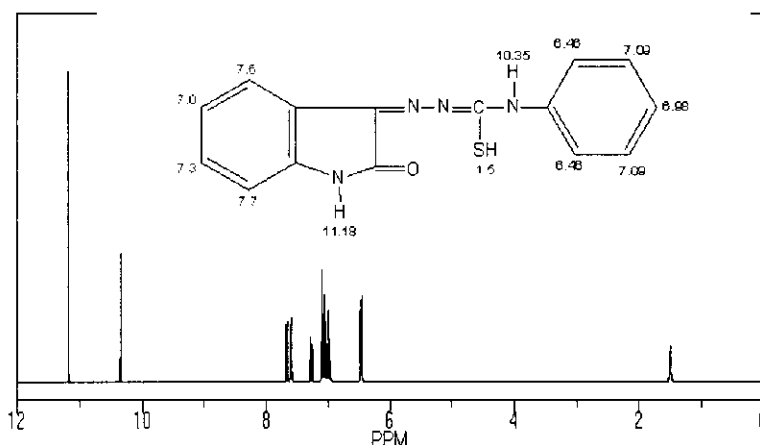
(a)



(b)

Hình 2: Phổ ^1H -NMR của phối tử (a) và của phức chất (b)

ChemNMR ^1H Estimation



Hình 3: Phổ ^1H -NMR mô phỏng của phối tử ở dạng thiol

Bảng 2: Độ dịch chuyển hoá học của proton trong phức chất và phối tử

Hợp chất	Độ dịch chuyển hoá học của proton (ppm)			
	NH-amit	NH-hidrazin	NH-isatin	NH- vòng thơm
$\text{H}_2\text{4phthis}$ [12]	12,80 s	11,24 s	10,80 s	7,79 - 6,95
$[\text{Co}(\text{H}_4\text{phthis})_2]\text{Cl}$	11,82 s	-	10,86 s	7,79 - 6,95

IV - KẾT LUẬN

Chúng tôi đã tổng hợp phức chất của Co(III) với phối tử 4-phenylthiosemicabazon isatin. Cấu trúc của hợp chất này đã được xác định bằng nhiều phương pháp khác nhau. Khi tạo phức, 4-phenylthiosemicabazon isatin thể hiện phối tử ba càng, các liên kết được thực hiện qua nguyên tử S, O và N-hidrazin. Phổ cộng hưởng từ mô phỏng cũng đã được sử dụng để khẳng định sự biến đổi cấu trúc của phối tử từ dạng thion sang dạng thiol khi tạo phức.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S. Padhyé, G.B. Kauffman. Coord. Chem. Rev., Vol. 63, P. 127-160 (1985).
2. A. Kolocouris, K. Dimas, C. Pannecouque, M. Witvrouw, G.-B. Foscolos, G. Stamatiou, G. Fytas, G. Zoidis, N. Kolocouris, G. Andrei, R. Snoeck, E. De Clercq. Bioorg.

Med. Chem., Vol. 12, 723 - 730 (2002).

3. Z. Lakovidou, A. Papageorgiou, M.A. Demertzis, E. Mioglou, D. Mourelatos, A. Kotsis, P.N. Yadav, D. Kovala-Demertzi. Anticancer Drugs, Vol. 12, 65 - 74 (2001).
4. O.E. Offiong. Transition Met. Chem., Vol. 23, 553 - 555 (1998).
5. D. L. Klayman, A. J. Lin. J. Med. Chem., Vol. 34, 1422 - 1425 (1991).
6. M. Belicchi Ferrari. S. Capacchi. Inorganica Chimica Acta, Vol. 286, 134 - 141 (1999).
7. D. L. Klayman, A. J. lin. J. Med. Chem., Vol. 34, 1422 - 1425 (1991).
8. J.Easman, G. Heinisch. J. Med. Chem., Vol. 35, 3288 - 3296 (1992).
9. E.O.Offiong, C. Etok, S. Martelli. IL FARMACO, Vol. 51(12), 801 - 808 (1996).

10. Dương Tuấn Quang, Vũ Đăng Độ, Chu Đình Kính. Tạp chí Hóa học, T. 43(3), 322 - 325 (2005).
11. Nguyễn Thị Phương Chi, Nguyễn Hoài Nam, Dương Tuấn Quang. Tạp chí Y học thực hành, số 10, 11 - 13 (2004).
12. Chu Đình Kính, Vũ Đăng Độ, Dương Tuấn Quang, Nguyễn Hữu Hiền, Hà Phương Thu, Bùi Thu Hoài, Nguyễn Hữu Thọ. Tạp chí Hóa học, T. 40 (3), 1 - 16 (2002).
13. Dương Tuấn Quang, Chu Đình Kính, Vũ Đăng Độ. Tạp chí Khoa học, Đại học Huế, số. 14, 9 - 12 (2002).
14. N. T. Akinchan, P. M. Drozdowski, R. Akinchan. Polish J. Chem., Vol. 74(9), 1221 - 1229 (2000).