

Tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc phức chất Ni(II) phenylen-1,2-điamin benzamidin

Nguyễn Thị Bảo Yên¹, Nguyễn Minh Hải², Nguyễn Hùng Huy^{2,*}

¹Khoa Hóa học, Trường Cao đẳng Sư phạm Hải Dương

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN

Nhận ngày 05 tháng 7 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 17 tháng 8 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 01 tháng 9 năm 2016

Tóm tắt: Phức chất Ni(II) của phối tử benzamidin bốn càng đối xứng dẫn xuất từ phenylendiamin (H₂L) được tổng hợp trực tiếp từ phản ứng trên khuôn giữa Ni(CH₃COO)₂·4H₂O, phenylendiamin và benzimidoyl clorua trong dung môi EtOH. Thành phần hóa học và cấu trúc của phức chất được nghiên cứu bằng các phức pháp phổ IR, ¹H NMR và nhiễu xạ tia X đơn tinh thể. Các kết quả cho thấy phức chất thu được có thành phần hóa học là [NiL], có cấu trúc vuông phẳng, trong đó ion Ni(II) liên kết với phối tử hữu cơ qua bộ nguyên tử cho [S₂N₂].

Từ khoá: Benzamidin, phối tử bốn càng, phức chất Ni(II), cấu trúc X-ray đơn tinh thể.

1. Mở đầu

Benzamidin hai càng và ba càng là lớp phối tử thông dụng [1-3]. Phức chất của chúng với hầu hết các ion kim loại chuyển tiếp đã được công bố [4-5]. Tuy nhiên, cho đến nay, có rất ít các công trình nghiên cứu về các phức chất của hệ benzamidin bốn càng vì việc tổng hợp các phối tử này là khó khăn [6-7]. Phương pháp thông dụng nhất để tạo vòng benzamidin là cho benzimidoyl clorua kết hợp với các hợp chất amin [8]. Theo phương pháp này, khi cho hợp chất điamin phản ứng với benzimidoyl clorua sẽ thu được benzamidin bốn càng. Tuy nhiên, trong giai đoạn tổng hợp phối tử tự do, bên cạnh phản ứng chính tạo thành phối tử benzamidin bốn càng, còn có phản ứng phụ xảy ra sự đóng vòng nội phân tử và tách loại thioure của hợp chất thể một lần và tạo nên sản phẩm

không mong muốn [9]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phản ứng trên khuôn để tổng hợp trực tiếp phức chất benzamidin bốn càng của Ni(II) (không qua bước tổng hợp phối tử tự do) từ các chất đầu là benzimidoyl clorua, phenylendiamin và Ni²⁺.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất và các phương pháp nghiên cứu

Những hoá chất và dung môi hữu cơ sử dụng trong công trình này là hoá chất loại tinh khiết sẵn có trên thị trường. Phổ IR đo dưới dạng viên ép KBr trên máy FTIR 1S-Afinity của Shimadzu tại Khoa Hóa học, Trường ĐHQGHN. Phổ cộng hưởng từ ¹H-NMR ghi trên máy Bruker - 500 MHz tại Viện Hóa học- Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, dung môi là CDCl₃. Nhiễu xạ tia X đơn tinh thể đo trên máy Bruker D8 Quest tại Khoa Hóa học, Trường ĐHQGHN.

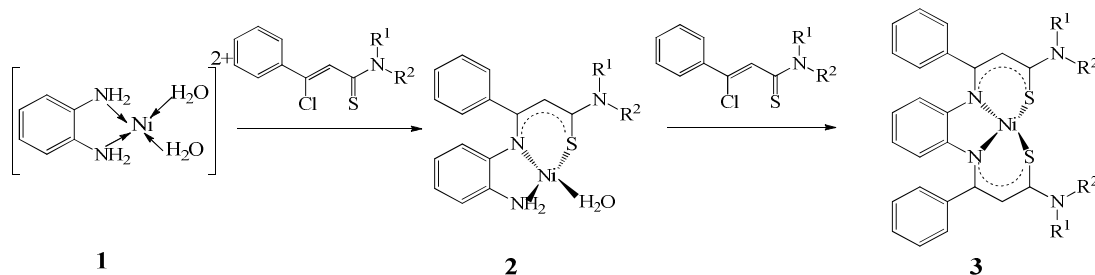
* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-1294849543
Email: hung Huy78@yahoo.com

2.2. Tổng hợp phức chất

Hòa tan 150 mg (0,6 mmol) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ trong 20 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ khan, thu được dung dịch trong suốt màu xanh. Thêm vào đó 54 mg (0,5 mmol) phenylen-1,2-điamin, dung dịch có màu xanh đậm hơn. Thêm tiếp 255 mg (1mmol) N,N - đietylbenzimidoyl clorua hoặc 269 mg (1mmol) N,N - morpholinbenzimidoyl clorua vào hỗn hợp phản ứng thì màu của dung dịch chuyển hơi đen, các benzimidoyl clorua chưa tan hết. Thêm tiếp 5 giọt Et_3N , khuấy hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ thường, sau 1 giờ thì benzimidoyl clorua tan hết. Trong quá trình khuấy, màu của hỗn hợp phản ứng chuyển dần sang đen và có kết tủa màu đen xuất hiện. Sau 3 giờ, ngừng khuấy, lọc kết tủa, thu được chất rắn màu đen. Kết tinh lại chất rắn trong hỗn hợp dung môi $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_3\text{OH}$ (tỉ lệ 4: 3 theo thể tích), để dung môi bay hơi từ từ trong không khí ở nhiệt độ phòng thì thu được tinh thể màu đen. Với phản ứng của N,N - đietylbenzimidoyl clorua, sản phẩm được kí hiệu là $[\text{Ni}(\text{Phn-E})]$, hiệu suất đạt 73%. Với phản ứng của N,N - morpholinbenzimidoyl clorua, sản phẩm được kí hiệu là $[\text{Ni}(\text{Phn-M})]$, hiệu suất khoảng 78%.

3. Kết quả và thảo luận

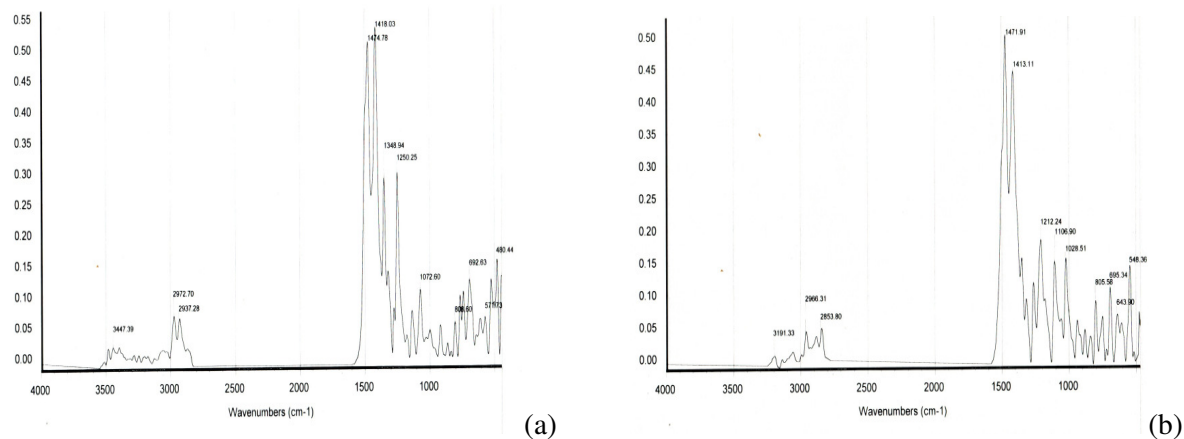
Phản ứng tổng hợp phối tử benzamidin bốn càng tự do từ benzamidoyl clorua và các điamin thường cho hiệu suất thấp và việc tinh chế sản phẩm gặp khó khăn. Chính điều này dẫn đến hiệu suất chung của quá trình tổng hợp phức chất kim loại chuyển tiếp với phối tử benzamidin bốn càng thường rất thấp. Tuy nhiên, khi thêm muối $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ trực tiếp vào hỗn hợp phản ứng của benzamidoyl clorua và phenylendiamin thì sẽ thu được phức chất $[\text{Ni}(\text{L})]$ với hiệu suất cao hơn hẳn. Vai trò của Ni^{2+} trong phản ứng này được đề nghị như trong sơ đồ 1. Ban đầu phenylendiamin tạo với Ni^{2+} ion phức chất màu xanh đậm có công thức giả thiết là $[\text{Ni}(\text{phenylendiamin})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (1). Khi thêm benzimidoyl clorua, phản ứng sẽ được dự đoán xảy ra qua hai giai đoạn, tạo thành sản phẩm thế một lần (2) và sản phẩm thế hai lần (3). Trong sản phẩm thế một lần, nhóm NH_2 còn lại của phenylendiamin bị khóa bởi liên kết phối trí với Ni(II) nên không thể đóng vòng như trong trường hợp của phối tử tự do. Như vậy, Ni^{2+} đóng vai trò tạo khuôn cho quá trình hình thành phối tử benzamidin.



Sơ đồ 1. Tổng hợp phức chất benzamidin bốn càng bằng phản ứng trên khuôn.

Quy trình tạo phức chất theo phản ứng trên khuôn ban đầu được thực hiện trong dung môi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ khan. Tuy nhiên, trong dung môi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ thường thì hiện tượng quan sát được cũng không thay đổi và khi dung môi bay hơi từ từ thì thu được tinh thể phức chất với hiệu suất tổng hợp thấp hơn không đáng kể so với phản ứng thực hiện trong dung môi khan. Như vậy,

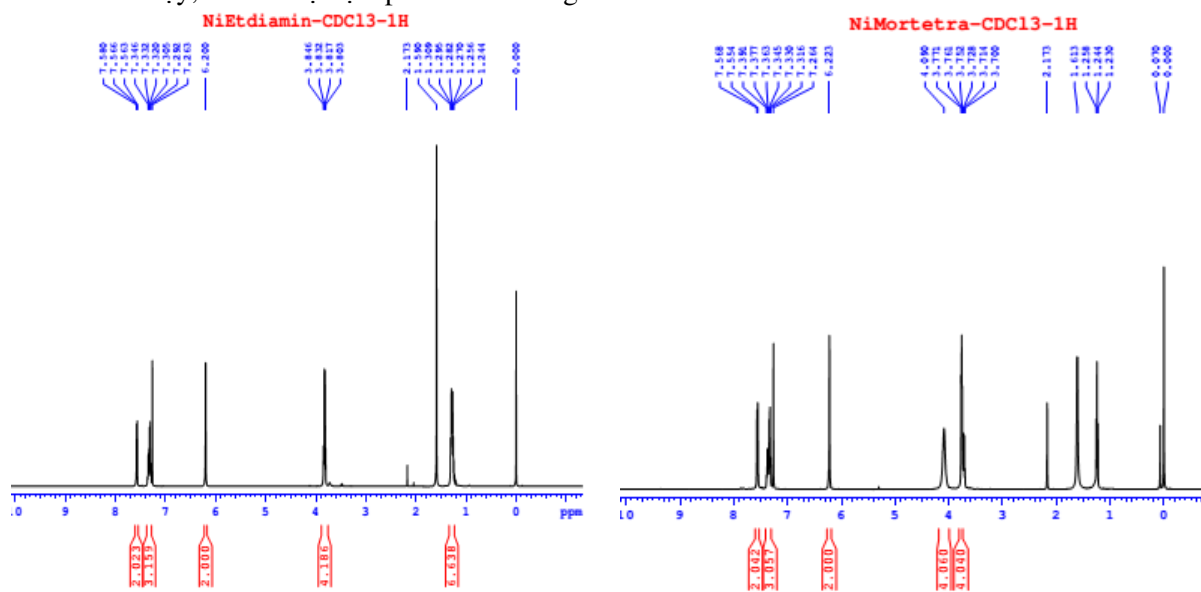
khi thực hiện phản ứng trong dung môi thường thì sự thủy phân của các benzimidoyl clorua xảy ra chậm và không ảnh hưởng nhiều đến hiệu suất phản ứng. Một ưu điểm nữa của phản ứng trên khuôn là sản phẩm kết tinh trực tiếp từ hỗn hợp phản ứng. Do đó, việc tách lấy sản phẩm được thực hiện dễ dàng.



Hình 1. Phổ IR của hai phức chất [Ni(Phn-E)] (a) và [Ni(Phn-M)](b).

Phổ hấp thụ hồng ngoại (IR) của phức chất không thấy xuất hiện dải hấp thụ ở vùng trên 3200 cm^{-1} (dải hấp thụ của ν_{NH}). Dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết $\text{C}=\text{N}$ của khung benzamidin nằm trong vùng 1500 cm^{-1} . Như vậy, đã có sự tạo phức chất vòng

cùng benzamidin và có sự giải tỏa electron π trong vòng làm cho dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết $\text{C}=\text{N}$ thuộc khung benzamidin dịch chuyển từ vùng $1620 - 1630\text{ cm}^{-1}$ sang vùng 1500 cm^{-1}



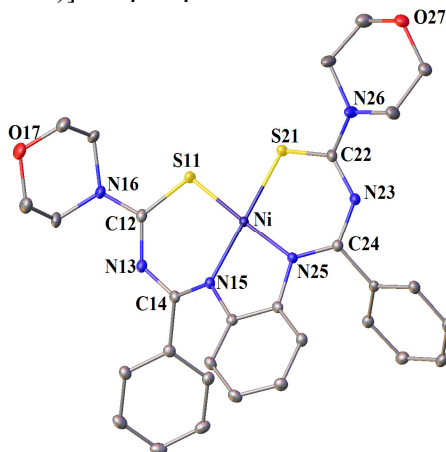
Hình 2. Phổ IR của hai phức chất [Ni(Phn-E)] (bên trái) và [Ni(Phn-M)](bên phải).

Phổ ^1H - NMR (hình 2) cũng không xuất hiện tín hiệu singlet NH chân rộng trong khoảng $8 - 10\text{ ppm}$. Điều này khẳng định thêm sự tách loại proton NH trong phân tử phối tử khi tạo thành phức chất. Trên phổ ^1H - NMR của

2 phức chất này chỉ hiển thị các tín hiệu cộng hưởng của một nửa phân tử. Điều này được giải thích là do cấu trúc đối xứng của phức chất. Trên phổ ^1H - NMR của 2 phức chất, các tín hiệu proton của vòng phenylen là một singlet

khả từ ở khoảng 6,2 ppm (theo lý thuyết là doublet). Điều này có thể giải thích bởi cấu trúc linh động của phức chất [9]. Đơn tinh thể của phức chất [Ni(Ph-M)] phù hợp để ghi nhiễu xạ tia X thu được bằng cách cho bay hơi thật chậm dung dịch của nó trong hỗn hợp CH₂Cl₂ - CH₃OH. Kết quả xử lý hình ảnh của 22506 phản xạ cho thấy đơn tinh thể [Ni(Ph-M)] thuộc hệ

đơn tà với các thông số mạng là a = 17,4258(5) Å, b = 16,1493(5) Å, c = 20,1586(6) Å (thể tích 5672,9(3) Å³, tỉ khối = 1,4030 g/cm³) với nhóm đối xứng không gian là P-1. Cấu trúc phân tử phức chất được trình bày trong hình 1. Một số giá trị độ dài liên kết và góc liên kết của phức chất [Ni(Ph-M)] được tóm tắt trong bảng 1.



Hình 3. Cấu trúc phân tử của phức chất [Ni(Ph-M)] (không biểu diễn nguyên tử H).

Bảng 1. Một số giá trị độ dài liên kết (Å) và góc liên kết(°) của phức chất [Ni(Ph-M)]

Độ dài liên kết (Å)			
Ni – S11	2,167(1)	N13 – C12	1,328(3)
Ni – S21	2,152(1)	N23 – C22	1,339(3)
Ni – N15	1,898(2)	C14 – N13	1,335(3)
Ni – N25	1,891(2)	C24 – N23	1,330(3)
C12 – S11	1,732(2)	N15 – C14	1,339(3)
C22 – S21	1,728(2)	N25 – C24	1,337(3)
Góc liên kết (°)			
S11 – Ni – N15	96,46(6)	N15 – Ni – N25	85,91(8)
S11 – Ni – N25	175,52(6)	N15 – Ni – S21	178,01(6)
S11 – Ni – S21	81,65(2)	N25 – Ni – S21	96,02(6)

Phân tử [Ni(Ph-M)] có cấu trúc vuông phẳng ít biến dạng với độ lệch ra khỏi mặt phẳng hình vuông nhiều nhất chỉ là 0,10 Å. Phối tử {L²⁻} tách hai proton và liên kết với nguyên tử Ni trung tâm thông qua các nguyên tử N₁₅, N₂₅, S₁₁, S₂₁. Vòng chelat benzamidin 6 cạnh tuy không đồng phẳng nhưng các liên kết C – N, C – S trong vòng có độ dài nhỏ hơn độ dài của liên kết đơn C – N, C – S nhưng lớn hơn độ dài của liên

kết đôi C = N, C = S tương ứng, chứng tỏ vẫn có sự giải tỏa electron π trong vòng.

4. Kết luận

Đã tổng hợp thành công phức chất của Ni(II) với phối tử benzamidin bốn càng dẫn xuất từ 1,2-phenylendiamin bằng phản ứng trên khuôn giữa Ni(CH₃COO)₂.4H₂O,

phenylendiamin và benzimidoyl clorua trong dung môi EtOH. Việc tổng hợp phức chất theo quy trình này tiến hành dễ dàng hơn so với quy trình tổng hợp phức chất từ phối tử tự do, đồng thời có hiệu suất cao hơn. Phức chất thu được có cấu trúc vuông phẳng, trong đó Ni liên kết với phối tử qua bộ nguyên tử cho $[N_2S_2]$.

Tài liệu tham khảo

- [1] Schroeder, U.; Richter, R.; Beyer, L.; Angulo-Comejo, J.; Lino-Pacheco, M.; Guillen, A. "Metallkomplexe naphthyl-substituierter Thiohamstoffderivate" *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629, 1051-1058 (2003).
- [2] Guillon, E.; Dechamps-Olivier, I.; Mohamadou, A.; Barbier, J-P. "Synthesis and spectroscopic characterization of copper, nickel and cobalt complexes with N-(N',N''-disubstituted-aminothiocarbonyl)-N'-substituted benzamides" *Inorg. Chim. Acta*, 268, 13 (1998).
- [3] Hartung J., Weber G., Beyer L., Szargan R. "Complex formation of N-(thiocarbonyl)benzamides" *Z. Anorg. Allg. Chem.* 523, 153-160 (1985).
- [4] Del Campo, R.; Criado, J. J.; Garcia, E.; Hermosa, M. R.; Jimenez-Sanchez, A.; Manzano, J. L.; Monte, E.; Rodriguez-Fernandez, E.; Sanz, F. "Thiourea, triazole and thiadiazine compounds and their metal complexes as antifungal agents" *J. Inorg. Biochem.* 89, 74-85 (2002).
- [5] Hung Huy Nguyen, Juan Daniel Castillo Gomez, Ulrich Abram (2012), "Re^{VN} and Te^{VN} complexes with a novel tetradentate hybrid benzamidine/thiosemicarbazone ligand", *Inorganic Chemistry Communications* 26, pp. 72 - 76.
- [6] Thi Bao Yen Nguyen, Minh Hai Nguyen, Ulrich Abram, Hung Huy Nguyen (2015), "Syntheses, Structures, and Biological Activity of Ni^{II}, Pd^{II}, and Pt^{II} Complexes with New Tetradentate Benzamidine Ligands", *Journal of Inorganic and General Chemistry*, 25, pp 1- 8.
- [7] Thi Bao Yen Nguyen, Chien Thang Pham, Thi Nguyet Trieu, Ulrich Abram, Hung Huy Nguyen (2015), "Syntheses, structures and biological evaluation of some transition metal complexes with a tetradentate Benzamidine/thiosemicarbazone ligand", *Polyhedron*, 96, pp. 66-70.
- [8] Beyer L., Hartung J., Widera R. "Reaktionen an nickel(II)koordinierten N-Acylthiohamstoffen mit Säurechloriden: ein einfacher zugang für neue Thiohamstoff-derivate", *Tetrahedron*, 40, 405-412(1984).
- [9] Nguyễn Thị Bảo Yên, Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Minh Hải, Nguyễn Hùng Huy (2014), "Tổng hợp trên khuôn phức chất Ni(II) benzamidin bốn càng", *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN; Khoa học Tự nhiên và công nghệ*, Tập 30, Số 5S, 47(12), pp. 456-461.

Synthesis and Structure of Ni(II) Complexes with Phenylene-1,2-Diamine Benzamidine

Nguyen Thi Bao Yen¹, Nguyen Minh Hai², Nguyen Hung Huy²

¹Department of Chemistry, College of Education, Hai Duong

²Department of Chemistry, VNU University of Science

Abstract: Ni(II) complexes of symmetrical tetradentate benzamidine ligand derived from phenylene-1,2-diamine (H₂L) were successfully synthesized in a template reaction among Ni(CH₃COO)₂·4H₂O, phenylene-1,2-diamine and benzimidoyl chloride in MeOH media. Chemical composition and molecular structure of the compounds were characterized by IR, ¹H-NMR spectroscopies and single crystal X-ray diffraction. The results show the [Ni(L)] composition and a square planar geometry in which Ni(II) bond to the ligands via donor atom set $[N_2S_2]$.

Keywords: Benzamidine, tetradentate, Ni(II) complexes, and single crystal X-ray diffraction.