

Tổng hợp và nghiên cứu phức chất hỗn hợp kim loại [Zn₂BaL₂(OAc)₂] với phối tử N',N',N''',N''''-tetraethyl-N,N''-pyridin-2,6-điacetylbis(thioure) (H₂L)

Lê Cảnh Định¹, Triệu Thị Nguyệt²,
Trương Thị Cẩm Mai¹, Nguyễn Hùng Huy^{2,*}

¹Khoa Hoá học, Trường Đại học Quy Nhơn

²Khoa Hoá học, Trường ĐHKHTN, 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

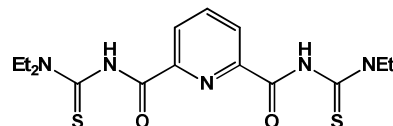
Tóm tắt: Phức chất hỗn hợp của Zn(II) và Ba(II) với N',N',N''',N''''-tetraethyl-N,N''-pyridin-2,6-điacetylbis(thioure) (H₂L) đã được tổng hợp bằng phản ứng giữa Zn(OAc)₂.2H₂O, BaCl₂.2H₂O và H₂L theo tỷ lệ mol tương ứng 2: 1: 2 trong dung môi CH₃OH. Thành phần và cấu trúc của nó được nghiên cứu dựa trên các phương pháp phổ IR, ESI-MS và ¹H NMR. Các kết quả chỉ ra phức chất chứa hai cation Zn²⁺, một cation Ba²⁺, hai anion L²⁻ và hai anion axetat. Cấu trúc của phức chất được dự đoán tương tự như phức chất của Ca(II) đã công bố trước đây, trong đó hai Zn(II) liên kết với hai phối tử L²⁻ thông qua hợp phần thioure và Ba(II) nằm ở vị trí trung tâm, liên kết với hợp phần pyridin.

Từ khoá: N',N',N''',N''''-tetraethyl-N,N''-pyridin-2,6-điacetylbis(thioure), phức chất hỗn hợp kim loại, phức chất Zn(II), phức chất Ba(II).

1. Mở đầu

Phối tử N',N',N''',N''''-tetraethyl-N,N''-pyridin-2,6-điacetylbis(thioure) (H₂L) (Hình 1) được L. Beyer và cộng sự tổng hợp lần đầu tiên vào năm 2000 [1]. Đây là phối tử 5 càng tiềm năng, có thể phối trí đồng thời với các ion kim loại có tính axit cứng khác nhau, tạo thành phức chất hỗn hợp kim loại [2-3]. Trong bài báo trước [2], chúng tôi đã tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc của phức chất [Zn₂CaL₂(OAc)₂]. Phức chất này được tổng hợp bằng phản ứng một bước giữa Zn²⁺, Ca²⁺ và H₂L theo tỷ lệ mol

2: 1: 2. Trong bài báo này, chúng tôi thay thế ion Ca²⁺ bằng ion Ba²⁺ và giữ nguyên các điều kiện tổng hợp. Bán kính của ion Ca²⁺ (1 Å) nhỏ hơn nhiều so với bán kính của ion Ba²⁺ (1,35 Å). Sự khác nhau lớn về bán kính giữa ion Ca²⁺ và ion Ba²⁺ cho phép nghiên cứu ảnh hưởng của kích thước ion kim loại tới thành phần và cấu trúc của sản phẩm phức chất hỗn hợp kim loại.



Hình 1. N',N',N''',N''''-tetraethyl-N,N''-pyridin-2,6-điacetylbis(thioure).

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

2. Thục nghiệm

2.1. Hóa chất và các phương pháp nghiên cứu

Các hóa chất có độ tinh khiết phân tích. Phổ IR đo dưới dạng viên ép KBr trên máy FTIR 1S-Affinity của Shimadzu FTIR tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội. Phổ khối ESI⁺ MS đo trên máy MS 5989B, sử dụng dung môi CH₂Cl₂. Phổ cộng hưởng từ ¹H NMR đo trên máy Bruker 500 MHz, sử dụng dung môi CDCl₃. Cả hai phương pháp này đo tại Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2. Tổng hợp

2.2.1. Tổng hợp phối tử H₂L

Phối tử H₂L được tổng hợp theo [1].

Công thức phân tử H₂L: C₁₇H₂₅N₅O₂S₂

IR (KBr, cm⁻¹): ν_{NH}: 3272 (tb); ν_{CH}: 3072 (y), 2973 (y), 2935 (y), 2874 (y); ν_{C=O}: 1686 (m), 1674 (m); ν_{C=N}, ν_{C=C}: 1520 (rm) - 1418 (m); ν_{C=S}: 1225 (m).

ESI⁺ MS: m/z = 396,01 ([H₂L + H]⁺, 40%); 322,93 ([H₂L - NEt₂]⁺, 100%); 249,88 ([H₂L - 2NEt₂]⁺, 11%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, ppm): 9,86 (s, 2NH); 8,43 (d, 2H vị trí meta, J = 7,5 Hz); 8,11 (t, 1H vị trí para, J = 7,5 Hz); 4,06 (s, r, 2CH₂); 3,68 (s, r, 2CH₂); 1,38 (s, r, 4CH₃).

2.2.2. Tổng hợp phức chất [Zn₂BaL₂(OAc)₂]

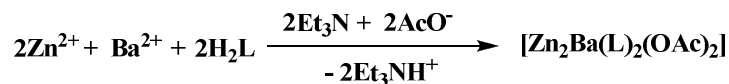
Hòa tan 0,2 mmol Zn(OAc)₂.2H₂O (43,9 mg) và 0,1 mmol BaCl₂.2H₂O (24,4 mg) vào 5 ml CH₃OH, sau đó thêm từ từ 0,2 mmol H₂L (79,1 mg). Hỗn hợp được khuấy trong 5 phút ở nhiệt độ phòng, sau đó thêm 3 giọt Et₃N (~ 0,4 mmol). Kết tủa phức chất màu vàng nhạt nhanh chóng xuất hiện. Tiếp tục đun và khuấy hỗn hợp ở 40 °C trong 30 phút. Lọc và rửa kết tủa bằng CH₃OH, sau đó sấy khô ở 40 ÷ 50 °C. Hiệu suất phản ứng đạt 87%. Phức chất tan ít trong CH₃OH và C₂H₅OH, tan nhiều trong CH₂Cl₂ và CHCl₃.

3. Kết quả và thảo luận

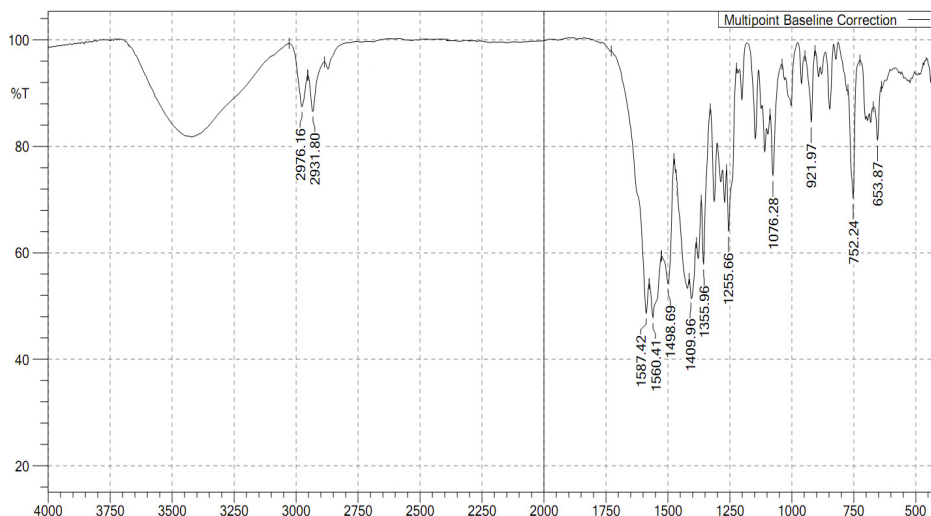
Phản ứng giữa hỗn hợp muối Zn(OAc)₂.2H₂O và BaCl₂.2H₂O với phối tử H₂L theo tỷ lệ mol 2:1:2 trong dung môi CH₃OH, với sự hỗ trợ của bazơ Et₃N được dự đoán ở Hình 2.

Vì kết tủa phức chất ít tan trong CH₃OH và tạo thành rất nhanh, nên điều kiện tiến hành phản ứng ảnh hưởng nhiều đến thành phần của sản phẩm. Thứ nhất, lượng các chất tham gia phản ứng phải lấy theo theo tỷ lệ hợp thức. Thứ hai, phải cho từ từ H₂L vào hỗn hợp dung dịch muối. Nếu lấy lượng dư H₂L hoặc cho từ từ hỗn hợp muối vào dung dịch H₂L thì phức chất [Zn₂BaL₃] có thể được tạo thành [3] ([Zn₂BaL₃] là phức chất hỗn hợp ba nhân kim loại chứa ba phối tử L²⁻ và không chứa anion axetat).

Hình 3 là phổ IR của phức chất [Zn₂BaL₂(OAc)₂]. Bảng 1 trình bày kết quả quy gán một số dải hấp thụ trong phổ IR của phức chất này.



Hình 2. Sơ đồ phản ứng tạo phức chất.



Hình 3. Phổ IR của phức chất $[Zn_2BaL_2(OAc)_2]$.

Bảng 1. Một số dải hấp thụ trong phổ IR của $[Zn_2BaL_2(OAc)_2]$

	ν_{O-H}	ν_{N-H}	ν_{C-H}	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=N}, \nu_{C=C}$	$\nu_{C=S}$
H_2L	-	3272 (tb, r)	3072 - 2874 (y)	1686 (rm), 1674 (rm)	1520 - 1418 (rm)	1225 (m)
Phức chất	3430 (r, tb)	-	2976 - 2872 (y)	1587 (rm), 1560 (rm)	1499 - 1410 (m)	-

Sự vắng mặt dải hấp thụ của dao động hóa trị N-H vùng 3400 cm^{-1} ở phức chất, chứng tỏ H_2L đã tách hai proton khi phối trí với các ion kim loại. Sự hình thành phức chất vòng càng của hai hợp phần thioure được xác nhận bởi sự giảm mạnh số sóng hấp thụ của dao động hóa trị C=O (giảm gần 100 cm^{-1}).

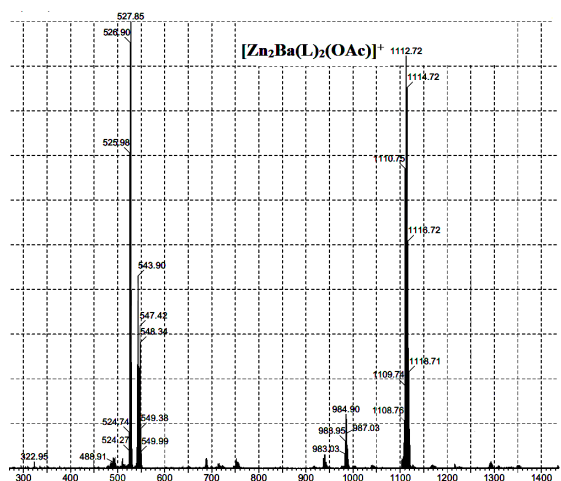
Trong phức chất $[Zn_2BaL_3]$ [3], vì không chứa phối tử axetat nên cường độ hấp thụ của dao động hóa trị C=N và C=C mạnh hơn C=O. Ngược lại, ở phức chất $[Zn_2Ba(L)_2(OAc)_2]$, cường độ hấp thụ của dao động hóa trị C=N và C=C yếu hơn của C=O. Điều này chứng tỏ sự có mặt các anion axetat trong thành phần của nó.

Phổ IR của $[Zn_2BaL_2(OAc)_2]$ không có dải hấp thụ mạnh vùng 1600 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị C=O của phối tử axetat phối trí

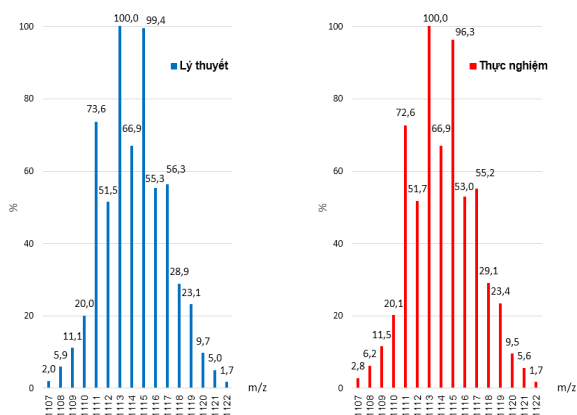
một càng hoặc anion axetat cầu ngoại, điều này cho phép dự đoán các phối tử axetat trong phức chất $[Zn_2Ba(L)_2(OAc)_2]$ phối trí hai càng với các ion trung tâm [5].

Dải hấp thụ chân rộng, cường độ yếu vùng 3400 cm^{-1} có thể do H_2O âm, H_2O phối trí hoặc CH_3OH phối trí gây nên.

Phổ ESI⁺ MS của phức chất $[Zn_2BaL_2(OAc)_2]$ (Hình 4) xuất hiện pic $m/z = 1112,72$, với cường độ 93%. Pic này được quy gán cho mảnh cation $[Zn_2BaL_2(OAc)]^+$. Trong điều kiện đo phổ ESI⁺ MS, phân tử phức chất $[Zn_2BaL_2(OAc)_2]$ bị phân tách một anion axetat để tạo nên mảnh $[Zn_2BaL_2(OAc)]^+$. Sự tương đồng giữa cường độ tỷ lệ pic đồng vị của mảnh $[Zn_2BaL_2(OAc)]^+$ theo lý thuyết và thực nghiệm (Hình 5) đã chứng tỏ sự quy kết thành phần của mảnh ion này là hợp lý.

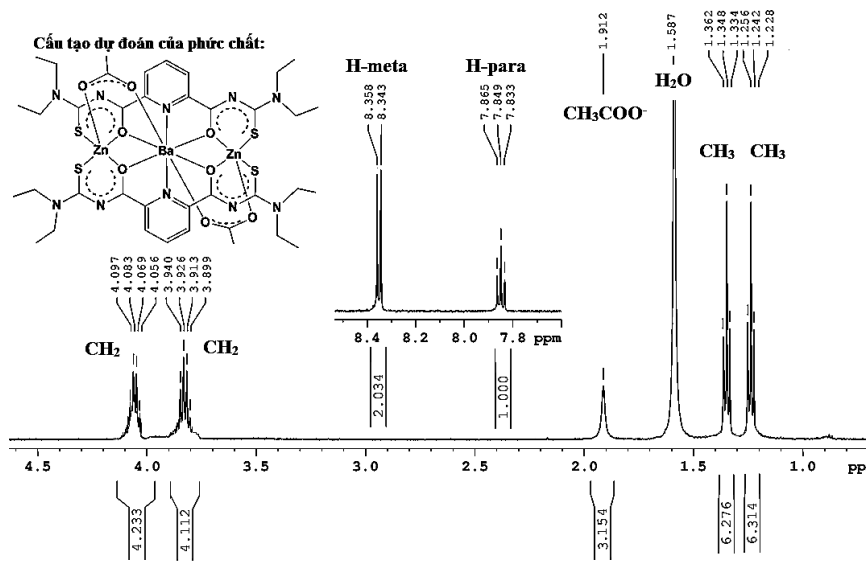


Hình 4. Phổ ESI⁺ MS của [Zn₂Ba(L)₂(OAc)₂].



Hình 5. Tỷ lệ pic đồng vị của mảnh [Zn₂Ba(L)₂(OAc)₂]⁺ theo lý thuyết và thực nghiệm.

Phổ ¹H NMR và sự quy kết các tín hiệu cộng hưởng proton của phức chất [Zn₂BaL₂(OAc)₂] đưa ra ở Hình 6 và Bảng 2.



Hình 6. Phổ ¹H NMR của [Zn₂BaL₂(OAc)₂].

Bảng 2. Quy kết các tín hiệu trên phổ ¹H NMR của [Zn₂BaL₂(OAc)₂]

	N-H	H _{meta}	H _{para}	CH ₂	CH ₃ COO ⁻	CH ₃
H ₂ L	9,86 (s, r)	8,43 (d) J = 7,5 Hz	8,11 (t) J = 7,5 Hz	4,06 (s, r) 3,69 (s, r)	-	1,38 (s, r)
Phức chất	-	8,35 (d) J = 7,5 Hz	7,85 (t) J = 7,5 Hz	4,08 (q) 3,92 (q) J = 7 Hz	1,91 (s)	1,35 (t) 1,24 (t) J = 7 Hz

Các tín hiệu trên phổ ^1H NMR của phức chất tương ứng với các proton có trong một phối tử, đặc điểm này cho thấy phức chất có cấu trúc đối xứng. So với phổ ^1H NMR của H_2L tự do, ở phức chất vắng mặt tín hiệu cộng hưởng của proton N-H (9,86 ppm), điều này lần nữa khẳng định sự deproton hóa của phối tử trong quá trình tạo phức. Độ dịch chuyển hóa học của các proton vòng pyridin trong phức chất thấp hơn so với trong H_2L tự do, chứng tỏ mật độ electron và hiệu ứng thuận từ của vòng thơm trong phức chất bị giảm xuống, hiện tượng này cho phép kết luận nguyên tử N vòng pyridin đã tham gia phối trí với ion kim loại.

Sự có mặt của hai phối tử CH_3COO^- trong phức chất được xác nhận bởi tín hiệu singlet ở 1,91 ppm.

Các proton CH_2 và CH_3 trong $[\text{Zn}_2\text{BaL}_2(\text{OAc})_2]$ có tương tác spin đơn giản, theo kiểu A_2X_3 . Sự phân tách tín hiệu cộng hưởng của proton CH_2 và CH_3 trong phức chất, cho thấy mức độ cứng nhắc của liên kết (S)C-N(C_2H_5) $_2$ tăng lên khi phối tử tạo phức chất.

4. Kết luận

Đã tổng hợp thành công phức chất ba nhân hỗn hợp kim loại $[\text{Zn}_2\text{BaL}_2(\text{OAc})_2]$ bằng cách cho H_2L tác dụng từ từ với hỗn hợp ion Ba^{2+} và Zn^{2+} theo tỷ lệ mol là 2: 1: 2. Các kết quả

nghiên cứu bằng phương pháp phổ IR, ESI-MS, ^1H NMR chỉ ra phức chất thu được là tinh khiết, có thành phần chính bao gồm hai cation Zn^{2+} , một cation Ba^{2+} , hai anion L^{2-} và hai anion axetat. Sự phối trí của các ion kim loại cũng như cấu trúc của phức chất chưa xác định được trong khuôn khổ các phương pháp nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

- [1] U. Schroder, L. Beyer, J. Sieler (2000); "Synthesis and X-ray structure of a new silver(I) coordination polymer assembled as one-dimensional chains", *Inorg. Chem. Commun.*, 3(11), pp. 630-633.
- [2] Lê Cảnh Định, Triệu Thị Nguyệt, Phạm Chiến Thắng, Nguyễn Hùng Huy (2015); "Tổng hợp và nghiên cứu phức chất ba nhân $[\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{L})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ của phối tử 2,6-pyridindicarbonyl-bis(N,N-diethylthioure)", *Tạp chí hóa học*, T53(4E1), 88-91.
- [3] Lê Cảnh Định, Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Minh Hải, Nguyễn Hùng Huy (2014); "Phức chất đa nhân mới của Zn(II) và ion kiềm thổ Ca(II), Ba(II) với phối tử 2,6-pyridindicarbonyl-bis(N,N-diethylthioure)", *Tạp chí hóa học*, T52(5A), 324-327.
- [4] H.E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman (1997); "NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities", *J. Org. Chem.*, 62, pp. 7512-7515.
- [5] Nguyễn Đình Triệu (2002), Các phương pháp vật lý ứng dụng trong hóa học, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.

Synthesis and Characterization of Mixed Metal Complex $[\text{Zn}_2\text{BaL}_2(\text{OAc})_2]$ with the ligand N',N',N'',N'''-tetraethyl-N,N''-pyridin-2,6-dicarbonylbis(thioure) (H_2L)

Le Canh Dinh¹, Trieu Thi Nguyet²,
Truong Thi Cam Mai¹, Nguyen Hung Huy²

¹Faculty of Chemistry, Quy Nhon University
²Faculty of Chemistry, VNU University of Science

Abstract: Mixed metal complex of Zn(II), Ba(II) with N',N',N'',N'''-tetraethyl-N,N''-pyridine-2,6-dicarbonylbis(thiourea) (H_2L) have been prepared by one-pot reaction between $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

BaCl₂.2H₂O and H₂L in 2: 1: 2 molar ratio in CH₃OH solution. Its composition and structure is discussed based on IR, ESI-MS and ¹H NMR spectroscopy data. The results show that the complex contains two cations Zn²⁺, one cation Ba²⁺, two dianionic ligands (L)²⁻ and two acetate ligands. The structure of the compound is predicted to be similar to those of Ca(II) complexes, in which two Zn(II) ions bond to the ligands via thiourea moieties and Ba(II) ion occupies the central position and bonds via pyridine fragment.

Keywords: N',N',N'',N''-tetraethyl-N,N''-pyridine-2,6-dicarbonylbis(thiourea), mixed metal complexes, Zn(II) complexes, Ba(II) complexes.