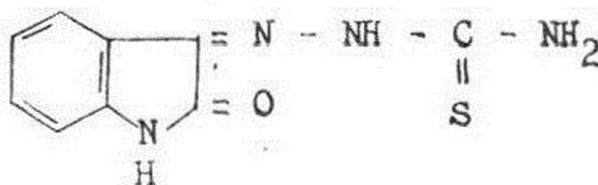


Trịnh Ngọc Châu, Nguyễn Trần Tuấn, Vũ Đăng Độ *

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU MỘT SỐ PHỨC CHẤT CỦA Cu(II) VỚI THIOSEMICARBAZONE ISATINE BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ HẤP THỤ TĨNH NGOẠI VÀ PHỔ HẤP THỤ ELECTRON

Thiosemicarbazone isatine (H_2thisa) và phức chất của nó với một số kim loại có hoạt tính chống virus [1]. Tuy nhiên chưa có những tài liệu về cách phối trí của phối tử này trong các phân phức chất. Trong [2] đã trình bày kết quả nghiên cứu cấu tạo của các phức chất của (H_2thisa) với Co(III). Để tiếp tục nghiên cứu theo hướng này chúng tôi thông báo những kết quả thu được từ nghiên cứu một số phức chất của H_2thisa với Cu(II).



PHẦN THỰC NGHIỆM

Phức chất của H_2thisa với Cu(II) được tổng hợp theo phương pháp sau: Hòa tan 10 mmol H_2thisa trong lượng metanol tối thiểu (20 ml), rồi trộn với dung dịch chứa 10 mmol muối đồng (II) trong 25 ml nước. Đun hồi lưu hỗn hợp thu được trên nồi cách thủy 4 đến 5 giờ. Khi phản ứng kết thúc sẽ có những tinh thể mịn màu nâu hay nâu sẫm tách ra. Lọc lấy tinh thể, rửa bằng nước cất nhiều lần, sau đó rửa bằng rượu và cuối cùng bằng ete. Làm khô kết tủa trong bình hút chân không tới khối lượng không đổi.

Sản phẩm được phân tích thành phần các nguyên tố (Cu, C, H, và N). Sau đó phân tích nhiệt cuối cùng ghi phổ hấp thụ hồng ngoại và phổ hấp thụ electron.

Kết quả phân tích nhiệt cho thấy tất cả các mẫu đều không có hiệu ứng thu nhiệt dưới $250^{\circ}C$, chứng tỏ trong các phân tử phức chứa đều không có nước hấp thụ và nước liên kết.

Kết quả phân tích nguyên tố cho thấy các phức chất có thành phần tương ứng như sau:

Hợp chất $[CuH_2thisa]SO_4$

Tính toán: Cu-16,75; C-28,27; H-2,35; N-14,65

Tìm thấy: Cu-16,86; C-30,05; H-2,55; N-18,03

2. Hợp chất $[Cu Hthisa]NO_3$
 Tính toán: Cu-19,10 ; C-32,23; H-2,68; N-16,71
 Tìm thấy: Cu-19,07; C-35,90; H-2,91; N-18,03
3. Hợp chất $[Cu Hthisa]Cl$
 Tính toán: Cu-20,09; C-33,91, H-2,80; N-17,58
 Tìm thấy: Cu-20,28; C-34,18; H-2,70; N-19,01
4. Hợp chất $[Cu Hthisa]CH_3COO$
 Tính toán: Cu-18,71; C-31,57; H-2,63; N-16,37
 Tìm thấy: Cu-19,67; C-36,21; H-2,73; N-17,03

Phổ hấp thụ hồng ngoại được ghi trên máy BECKMAN-ACULLAB II trong vùng số sóng 600 - 2000 cm^{-1} . Mẫu chế tạo bằng cách ép viên với KBr. Các dải hấp thụ chủ yếu của các chất nghiên cứu trong vùng số sóng từ 600 - 2000 cm^{-1} được liệt kê trên bảng 1.

Phổ hấp thụ electron được ghi trên máy UNICAM-SP 800 trong vùng bước sóng từ 225- μm , dung môi là metanol tuyệt đối, mẫu được đo ngay sau khi pha để tránh ảnh hưởng của môi trường tới cấu tạo của phức chất. Các cực đại hấp thụ trên phổ của các hợp chất nghiên cứu đã liệt kê trên bảng 2.

NHẬN XÉT VÀ GIẢI THÍCH KẾT QUẢ

1. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại

Phổ hấp thụ hồng ngoại của thiosemicarbazide đã được tổng kết trong [3] và đặc biệt từ [4]. Bằng phương pháp đơtêri hóa các tác giả đã gán ghép các dải hấp thụ như sau: Dải ở $1610\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ thuộc về dao động biến dạng của nhóm NH_2 , δ_{NH_2} ; dải ở 1615 cm^{-1} của ν_{CN} 1; dải ở $1650\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ của $\nu_{CN}3 + \delta_{NH_2}$; dải ở 1480 cm^{-1} của $\nu_N + \delta_{NH_2}$; dải 1325 cm^{-1} của ν_{NN} ; dải ở $1010\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ và 805 cm^{-1} của ν_{CS} .

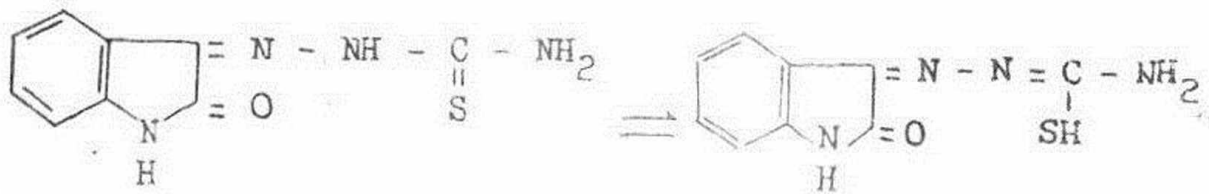
Trong [1] các dải hấp thụ của isatine ở $1730\text{--}1770\text{ cm}^{-1}$ được gán cho dao động của hai nhóm carbonyl, trong đó β -carbonyl nằm ở tần số thấp hơn còn α -carbonyl nằm ở tần số cao hơn.

Từ các dữ kiện ở bảng 1 trên hết chúng ta thấy sự ngưng tụ của isatine với thiosemicarbazide chỉ xảy ra ở nhóm α -carbonyl, vì từ hai dải mạnh ở 1760 và 1720 cm^{-1} trong phổ của isatine trên phổ của H_2thisa chỉ còn lại một dải trung bình ở 1680 cm^{-1} . Trống phổ của các phức chất này bị giảm mạnh về cường độ và chuyển về phía sóng dài (1650 cm^{-1}). Điều đó chứng tỏ rằng nhóm β -CO còn lại đã tham gia phối trí với ion kim loại.

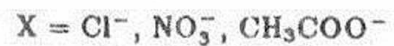
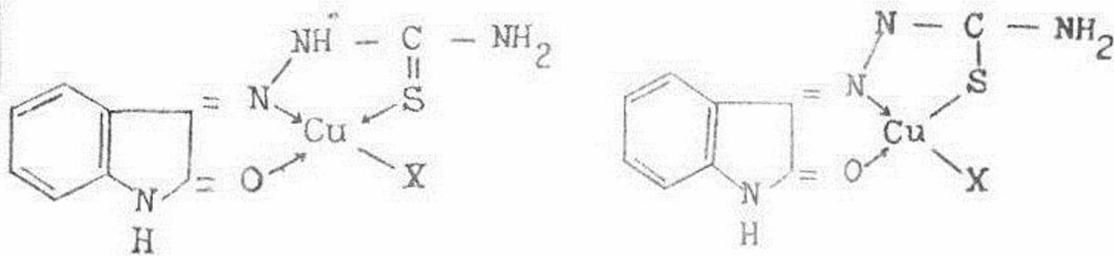
Dải rất mạnh ở 1610 cm^{-1} trong phổ của H_2thisa ứng với dao động của nhóm NH_2 [3] trên phổ của các phức chất hầu như không bị thay đổi về cường độ và vị trí, như vậy nhóm NH_2 đã không tham gia phối trí.

Các dải có cường độ trung bình ở 1010 cm^{-1} và 805 cm^{-1} được gán cho dao động ν_{CS} của thiosemicarbazide và thiosemicarbazone [3, 4]. Trong phổ của các phức chất bị chuyển về phía sóng dài và giảm rất mạnh về cường độ hoặc bị biến mất (dải 810 cm^{-1} với phức 2, 3, 4). Chứng tỏ rằng khi tạo phức nhóm này bị thay đổi mạnh: Liên kết đôi $C=S$ đã bị tách thành hai liên kết đơn $C-S-Cu$.

Điều đáng chú ý là dải hấp thụ ở 1550 cm^{-1} có phần đóng góp của ν_{CN} và ở dải ở 1325 cm^{-1} ứng với dao động ν_{NN} trên phổ của thiosemicarbazide chỉ thấy xuất hiện trên phổ của phức chất số 1, tuy bị chuyển dịch về phía sóng dài. Điều đó cho phép giả thiết rằng trong tất cả các phức chất, nguyên tử nitơ bậc 3 này đã tham gia phối trí với $Cu(II)$. Tuy nhiên, trong phần thiosemicarbazide ít bị biến đổi hơn phức 2, 3, 4. Có thể là trong phức 1 đã không xảy ra sự chuyển vị nội phân tử để nguyên tử hydro từ nitơ sang lưu huỳnh.



Như vậy, trên cơ sở các dữ kiện thu được có thể giả thiết về cấu tạo của các phức như sau:



2. Nghiên cứu phức chất bằng phương pháp phổ hấp thụ electron

Bảng 2 liệt kê số sóng của các dải hấp thụ của H_2thisa và các phức 1, 2, 3. Trước hết có nhận thấy rằng hình dạng và vị trí các cực đại trên phổ của các phức chất rất giống nhau và ng với phổ của phối tử tự do cũng như phổ của isatine trong [1].

Như vậy khi tạo phức phần isatine của phối tử không chịu sự thay đổi lớn. Ở đây, nhóm O vẫn bảo toàn do không có sự chuyển nguyên tử H từ N sang oxy nghĩa là phân tử H_2thisa tồn tại dưới dạng lactam. Trong tất cả các phức chất ion Cu(II) nằm trong cùng một cấu h.

Khi so sánh phổ của phức chất với phổ của phối tử tự do, thấy rằng tuy vị trí các cực đại như không bị dịch chuyển hoặc chuyển dịch không đáng kể nhưng về cường độ thì có sự thay rõ rệt. Dải 2 bị rải rộng ra thành vai phổ, còn dải 3 bị giảm rất mạnh so với phối tử tự do. i này trong [1] được gán cho bước chuyển $n \rightarrow \pi^*$ của isatine, đặc trưng cho nhóm mang màu $[\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{C}=\text{O}]$. Sự giảm mạnh cường độ của dải này một lần nữa khẳng định nhóm $\beta\text{-CO}$ đã im gia phối trí với Cu(II) .

Do hiệu ứng Jahn-Teller mạnh và hiệu ứng spin-orbital lớn của cấu hình d^9 , các phức chất (II) thường có cấu hình sai lệch và do vậy các bước chuyển điện tích $L \rightarrow \text{Cu}$ trong các phức ỉ phụ thuộc nhiều vào cấu tạo hình học của phối tử và bản chất của các nguyên tử cho. Theo B. snich [5], khi nghiên cứu phổ của các phức chất Cu(II) với các aminoaxit chứa nhóm hydroxyl các bước trong vùng từ 25000 và 30.000 cm^{-1} khó có thể phân định là bước chuyển $d-d$ hay ớc chuyển trong nội bộ phối tử.

Trong các công trình [5, 7] các tác giả cho rằng các phức đồng có cấu hình O_h với các nguyên cho bao quanh kiểu CuO_4S_2 có bước chuyển $d-d$ ở 12.800 cm^{-1} còn trong các phức chất ồng phẳng kiểu $\text{CuN}_2\text{S}-2$ các bước chuyển $d-d$ ở 15.200 cm^{-1} . Các phức tứ diện có bước uyển $d-d$ có năng lượng còn thấp hơn, ở 7500-10.000 cm^{-1} . Tuy nhiên do phổ của các hợp ất nghiên cứu chỉ được ghi trong vùng từ 225-450 nm (40.000 - 22000 cm^{-1}) cho nên không an sát được các dải này.

Bảng 1

Các dải hấp thụ đặc trưng trên phổ hấp thụ hồng ngoại của các hợp chất nghiên cứu (cm^{-1})

Isatine	Thiosemicarbaside	H ₂ thisa	Phức 1	Phức 2	Phức 3	Phức 4
1760 (rm)	-					
1720 -	-	1680(tb)	1650(ry)	1660(ry)	1650(ry)	1640(ry)
1610 m	1610 (rm)	1610(rm)	1610(rm)	1610(rm)	1610(rm)	
	1550	-	1550	-		
1470 (rm)		1470(rm)	1450(rm)	1450(rm)	1440(rm)	1440(rm)
1320 m		1310(m)	1300 m	1300 m	1300 m	-
1310(tb)						
		1240				
1150	1175	1130	1100	1160	1140	
	1000(tb)	1070(tb)	1070(tb)			
950 m			950 (y)	950(y)	950(y)	950(y)
	810(tb)	810(tb)	770(y)	740(y)	760(y)	
750 m		740(y)	740(y)	740(y)	740(y)	740(y)

* Phức 1: $[\text{Cu H}_2\text{thisa}]\text{SO}_4$; Phức 2: $[\text{CuHthisa}]\text{NO}_3$;
 Phức 3: $[\text{CuHthisa}]\text{Cl}$; Phức 4: $[\text{CuHthisa}]\text{CH}_3\text{COO}^-$

** : rm : rất mạnh; m : mạnh; y : yếu; ry : rất yếu

Bảng 2

Các cực đại hấp thụ trên phổ hấp thụ electron

Hợp chất	Dải 1	Dải 2	Dải 3
H ₂ thisa	40.600 m	36.800 m	28.100 (rm)
Phức 1	39.200 m	36.800 m	28.100 (tb)
Phức 2	39.200m	36.400(vai)	28.100(tb)
Phức 3	40.000 m	36.400(vai)	28.000 (tb)

Khi nghiên cứu phổ của các hợp chất vuông phẳng của Cu(II) với các phối tử chứa lưu huỳnh [6, 7, 8] các tác giả đều cho rằng các bước chuyển d-d nằm trong vùng từ 16000 ÷ 18000 cm^{-1} . Các bước chuyển $\Pi^* - \sigma_{\text{Cu(II)}}$ thường ở 28000 và 40.000 cm^{-1} . Các bước chuyển $\Pi - \Pi^*$ từ nội bộ phối tử có năng lượng lớn hơn 40.000 cm^{-1} .

Xuất phát từ các dữ kiện trên và màu sắc của sản phẩm thu được: Các phức đồng màu x hoặc xanh nhạt ứng với cấu hình bát diện sai lệch tứ phương [6]. Các phức màu nâu hoặc sẫm đặc trưng cho phức vuông phẳng của Cu(II) [9]. Kết hợp với dữ kiện phân tích nguyên tố và chú ý tới cấu tạo phẳng của phân tử phối tử [1] chúng ta có thể giả thiết trong các phức được nghiên cứu ion Cu(II) nằm trong cấu hình vuông phẳng, cực đại hấp thụ ở 28000 cm^{-1} do bước chuyển $n - \Pi^*$ trong phối tử và cực đại này bị trải rộng ra do một phần đóng góp bước chuyển điện tích $\Pi - \sigma_{\text{Cu(II)}}$.

KẾT LUẬN

Đã tổng hợp các phức chất mới của thiosemicarbazone isatine với Cu(II) : $[Cu H_2thisa]SO_4$; $[CuHthisa]Cl$; $[CuHthisa]NO_3$ và $[CuHthisa]CH_3COO$. Đã phân tích thành phần nguyên tố và phân tích nhiệt để xác định thành phần các phức chất.

Bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại đã chứng minh rằng trong các phức chất này thiosemicarbazone isatine là phối tử 3 càng liên kết qua O, N và S.

Bằng phương pháp phổ hấp thụ electron đã chứng minh rằng trong các phức chất Cu(II) nằm ở cấu hình vuông phẳng và cực đại hấp thụ ở 28100 cm^{-1} là bước chuyển $n - \pi^*$ trong nội bộ phối tử với một phần đóng góp của bước chuyển $\pi - \sigma_{Cu(II)}$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- G. I. Jungieku, A. M. Rekhter. Izatin i evo pproisvolnurie (Nga). 149-166 "Stiintsa", Kishinev (1977).
Vũ Đăng Độ, Nguyễn Nữ Hoài Vi, Trịnh Ngọc Châu. Tạp chí Hóa học, T23, No. 3, 30-34 (1985).
M. J. M. Campbell. Coord. Chem. Reviews. Vol. 15; p. 279-319 (1975).
B. Mursybraimốp, A. Toktomamatốp, Iu. Ia. Kharitonốp. Koord. Khimiya 1 tr. 36 (1988).
A. B. P. Lever. Inorganic electronic spectroscopy.
F. P. C. Amsterdam-Dondon- New York. 355-361 (1968)
A. R. Amundsen. J. Am. Chem. Soc. V 99, 6730 (1977).
M. Donnes. Inorg. chem. V 20, 1081 (1981).
S. R. Dersjardins. J. Am. Chem. Soc. V 105, 4590 (1983).
F. Kotton, G. Wilkinson. Xovremennaia nheorganhitrekkaya khimiya, phần III. Isd. "Mir" Matxcova 1969.

Trịnh Ngọc Châu, Nguyễn Trần Tuan, Vũ Đăng Độ

SYNTHESIS AND STUDY OF SOME COMPLEX OF Cu(II) WITH THIOSEMICARBAZONE ISATINE (H_2thisa) BY IR AND ELECTRONIC SPECTROSCOPY

The complexes $[Cu H_2thisa]SO_4$, $[Cu Hthisa]X$ with $X = NO_3^-, Cl^-, CH_3COO^-$ were synthesised. By mean of IR and electronic spectroscopy studies it was showed that the complexes have square-plane structure in which the H_2thisa behave as an tridentate ligand in forming the bondings with metal via O, N and S atoms.

Bộ môn HVC-DHTH Hà Nội

Nhận ngày 1-12-1990