# NGHIÊN CỨU PHỔ HẤP THỤ ELECTRON CỦA MỘT SỐ THIOSEMICARBAZONAT CỦA $VO^{2+}$ TẠO THÀNH TRÊN CƠ SỞ «PHẢN ỨNG TRÊN KHUÔN»

VŨ ĐĂNG ĐỘ, TRIỆU THỊ NGUYỆT

## I – MỞ ĐẦU

Việc nghiên cứu các phản ứng trên khuôn đã được tiến hành từ rất sớm [1–3] và hiện nay đang phát triển mạnh mẽ [3], vì nó cho phép tổng hợp các phức chất có hệ vòng lớn, nhiều chức, nhiều càng, tương tự như các hợp chất hoạt động sinh học, có vai trò rất lớn trong các quá trình sinh hóa xảy ra trong cơ thể sinh vật, như clorofin, hemoglobin, vitamin $B_{12}$ v.v. [4]. Việc tổng hợp các hợp chất này còn cho phép tạo nên các mô hình để nghiên cứu các quá trình sinh hóa xảy ra trong cơ thể, trong đó các phức chất trên đóng vai trò trung tâm hoạt động của các men [5].

«Phản ứng trên khuôn» đã được nghiên cứu đối với một số kim loại như Ni, Cu, Zn, V Pt, Pd,... và một số loại hợp cuất hữu cơ, trong đó chủ yếu là các hợp chất cacbonyl (andehit, xenton) và các amin, có thể ngưng tụ với nhau trên khuôn của các kim loại [1–4]. Gần đây đã phát hiện ra khả năng thực hiện phản ứng trên khuôn của thiosemicarbazone salicyLaldehyde [3,6]. Phát hiện này mở ra con đường tổng hợp các phức chất nhiều càng chứa nguyên tử lưu huỳnh trong phân tử.

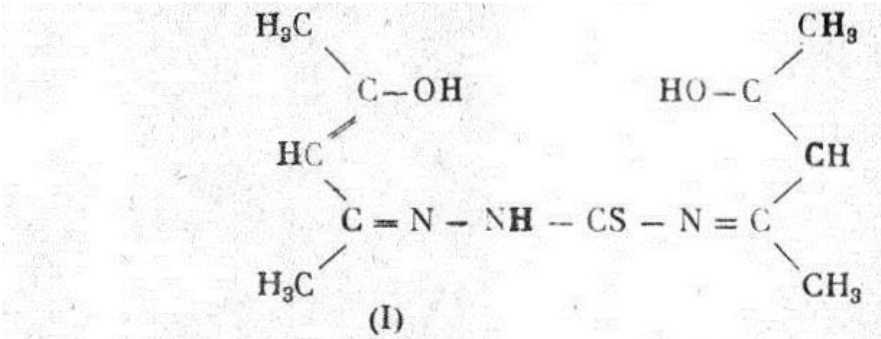
Tiếp tục việc nghiên cứu các phức chất trên cơ sở thiosemicarbazide [7,8] và để góp phần nghiên cứu loại phản ứng trên khuôn mới này, chúng tôi đã nghiên cứu phổ hấp thụ electron của các phức chất tạo thành theo kiểu phản ứng trên khuôn của thiosemicarbazone salicylaldehyde với $VO^{2+}$, đồng thời chúng tôi cũng đã nghiên cứu khả năng phản ứng trên khuôn của thiosemicarbazone acetylacetone.

## II. PHẦN THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp phức chất K/VOthacac/. $2H_2O$.

Hòa tan 1,75g thiosemicarbazone acetylacetone trong 150ml metanol 99% chứa 2,8g KOH. Thêm 1,2g acetylacetone, rồi đun nóng nhẹ trên nồi cách thủy. Thêm dần dung dịch chứa 2,17g $VOSO_4$. $3H_2O$ trong 50ml metanol. Ban đầu xuất hiện kết tủa nâu, sau chuyển thành màu xám. Đun nóng tiếp 1h. Để nguội. Lọc lấy kết tủa bằng phễu lọc thủy tinh xốp. Rửa kết tủa 3 lần bằng metanol, rồi 3 lần bằng ête. Làm khô kết tủa trong bình hút ẩm cho đến khối lượng không đổi.

Phân tích nguyên tố cho thấy hợp chất có thành phần K/VOthacac/.$2H_2O$, ở đây thacac – diacetylacetone thiosemicarbazone (I)



(I)

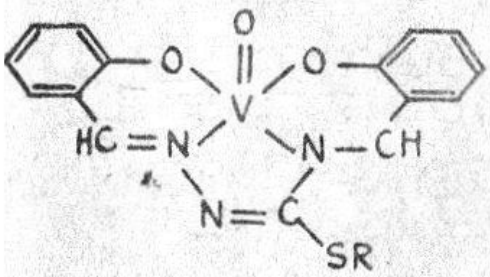
Phân tích nhiệt cho thấy quá trình mất nước bắt đầu từ 100°C và kết thúc gần 200°C. Lượng nước bị mất ứng với 2 mol $H_2O$/1 mol phức chất.

2. Tổng hợp các phức chất R/VOthsasal/ (R = $NH_4$, $C_2H_5$, $C_6H_5CH_2$) và Othsa. o-phen/(thsa : thiosemicarbazone salicylaldehyde, thsasal : disalicylalehyde thiosemicarbazone, o-phen : orthophenantrolin). Các phức chất được tổng hợp theo [9]. Kết quả phân tích thành phần nguyên tố phù hợp với công thức của hợp chất.

## III. NHẬN XÉT KẾT QUẢ VÀ GIẢI THÍCH

Vị trí các cực đại của các dải hấp thụ trên phổ hấp thụ electron của các phức chất nghiên cứu được trình bầy ở bảng sau :

| Phức chất | Dải 1 | Dải 2 | Dải 3 | Vai |
|---|---|---|---|---|
| $NH_4$/VOthsasal/ | 43000 | 32000 | 25000 | 28000 |
| $C_2H_5$/VOthsasal/ | 40000 | 31000 | 23000 | 29000 |
| $C_6H_5CH_2$/VOthsasal/ | 40000 | 31000 | 23000 | 29000 |
| /VO(thsa)(o-phen)/0,5$H_2O$ | 44000 | 37000 | 25000 | 34000 |
| K/VOthacac/.2$H_2O$ | che lấp | 37000 | che lấp | 33000 |



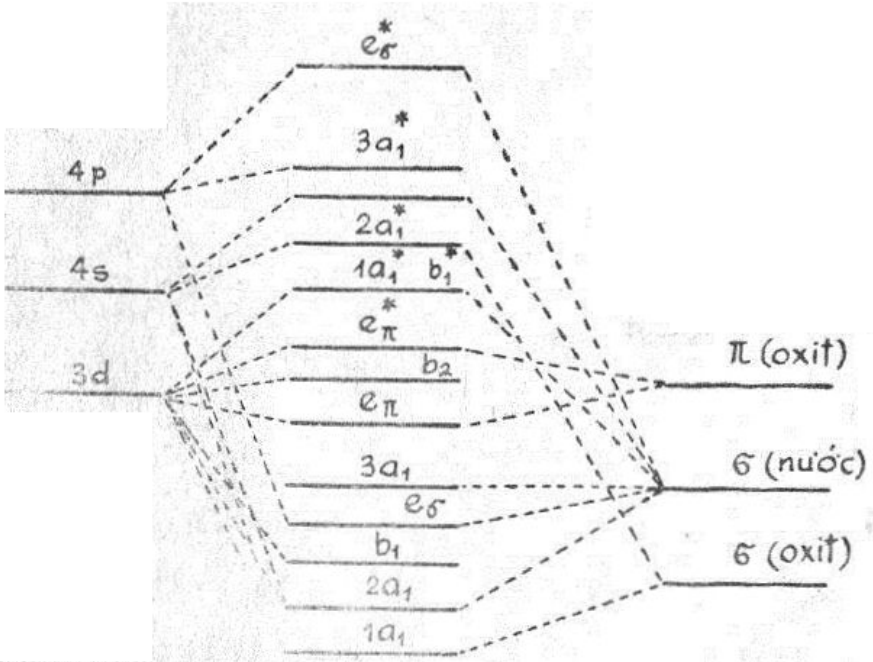
(II) R=$NH_4$, $C_2H_5$, $C_6H_5CH_2$

Từ bảng trên có thể thấy các phức chất R/VOthsasal/(II) có dạng phổ rất giống nhau, chúng đều có 3 dải hấp thụ ở 23000 – 25000, 31000–32000 và 40000–43000 $cm^{-1}$ và 1 vai phổ ở 28000–29000 $cm^{-1}$, điều này chứng tỏ rằng 3 hợp chất này có cùng kiểu cấu tạo phân tử, phù hợp với giả thiết trong [9] về cấu tạo kiểu chóp vuông của chúng (II).

Nếu bỏ qua sự khác nhau không lớn giữa các nguyên tử N và O trong mặt phẳng xích đạo của phân tử, có thể cho rằng các phân tử này thuộc nhóm đối xứng $C_{4v}$ và có thể dùng mẫu Gray – Ballhausen để giải thích phổ hấp thụ electron của các hợp chất này.

Thật vậy, theo Gray và Ballhausen [10], trong trường đối xứng $C_{4v}$ đồ thị các mức năng lượng của các MO của các phân tử phức chất của $VO^{2+}$ có dạng :

Từ đồ thị này thấy rằng phổ hấp thụ electron của các phức chất $VO^{2+}$ đối xứng $C_{4v}$ phải có 3 dải hấp thụ ứng với 3 sự chuyển cho phép về spin là : $^2B_2 \rightarrow {}^2E_2$ (I) $^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ (II), và $^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$ (III), trong đó dải I thường nằm ở vùng 11000 – 16000$cm^{-1}$ dải II ở 14000–19000$cm^{-1}$, còn dải III ở 21000–30000$cm^{-1}$. Điểm khác nhau cơ bản trên phổ của các R/VOthsasal/ so với các phức chất $C_{4v}$ khác của $VO^{2+}$/10-11/ là ở chỗ ngoài 3 dải hấp thụ chính ở 23000–25000, 31000–32000 và 40000–42000




$cm^{-1}$ còn có 1 vai phổ nằm ở vùng 28000–29000$cm^{-1}$ và tất cả các dải này đều nằm ở vùng tần số cao hơn so với các phức chất $C_{4v}$ khác.

Sự xuất hiện thêm vai phổ chứng tỏ rằng không thể bỏ qua sự khác nhau giữa các nguyên tử N và O, nói cách khác, sự đối xứng của các phức chất này không phải là $C_{4v}$ mà là $C_s$, do đó số hạng E không còn suy biến nữa nó bị tách ra thành 2 số hạng suy biến bậc 1, do đó có 4 sự chuyển mức, ứng với 4 dải hấp thụ trên phổ.

Mặt khác, nếu xét cấu tạo của các phân tử phức chất R/VOthsasal/nhận thấy phối tử 4 càng thsasal tạo thành với ion trung tâm một hệ thống các vòng 5 và 6 cạnh bền vững với hệ thống liên kết đôi liên hợp. Các yếu tố này làm tăng độ bền của liên kết kim loại–phối tử, nghĩa là làm tăng thông số tách Δ của trường phối tử, và do đó dễ hiểu tại sao các dải hấp thụ của các phức chất R/VOthsasal/ lại có tần số cao hơn so với cách phức chất $C_{4v}$ khác, chẳng hạn phức chất aquơ /VO $(H_2O)_6/^{2+}$ [11]. Điều này phù hợp với những đặc điểm tương tự trên phổ của các phức chất VOsalen có cùng kiểu cấu tạo phân tử [12]

Khác với các phức chất R/VOthsasal/, phức chất /VO(thsa)–(o-phen)/ được xem là có cấu tạo bát diện [9]. Sự khác nhau về cấu hình của $VO^{2+}$ trong hai loại phức chất này thể hiện rõ rệt trên phổ của chúng, cụ thể là ở vị trí của dải hấp thụ thứ 2 (ở 37000$cm^{-1}$ so với 31000$cm^{-1}$) và vai phổ (ở 34000 $cm^{-1}$ so với 29000$cm^{-1}$)

Mặt khác, từ phổ thu được cũng thấy rằng phức chất/VO (thsa) – (o-phen)/ không có cấu tạo bát diện lý tưởng. Thật vậy, ion $VO^{2+}$ tự do với số hạng cơ bản $^2D_2$, trong trường bát diện lý tưởng chỉ tách thành 2 số hạng $^2T_{2g}$ và $^2E_g$, và do đó trên phổ chỉ có thể có 1 dải hấp thụ. Thực tế trên phổ có 3 dải hấp thụ và một vai phổ, nghĩa là ứng với sự tách hoàn toàn số hạng $^2D$ suy biến bậc 5 thành 5 số hạng suy biến bậc 1. Điều này được giải thích một cách dễ dàng nếu để ý đến sự khác nhau của các nguyên tử ở cả 6 vị trí phối trí, nghĩa là về cơ bản phân tử không thuộc nhóm đối xứng $O_h$ mà thuộc nhóm $C_1$.

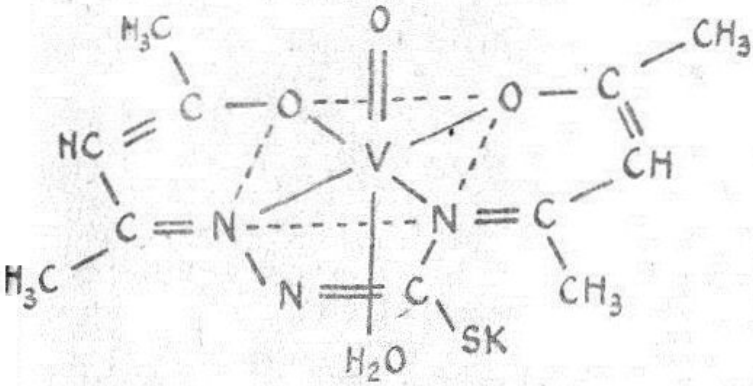
Đối với phức chất K/VOthacac/. $2H_2O$, từ những dữ kiện quang phổ thu được (xem bảng) có thể thấy rằng, trừ 2 dải hấp thụ ở vùng tần số cao và thấp bị che lấp, vị trí của dải 2 và của vai phổ trùng hợp với vị trí của các dải tương

ng của phức chất /VO (thsa) (o-phen)/, điều đó cho phép kết luận rằng 2 phức hất này có cùng kiểu cấu tạo, nghĩa là phức chất K/VOthacac/. $2H_2O$ phải có ấu tạo bát diện không đều.

## IV. KẾT LUẬN

1. Đã chứng minh các phức chất R/VOthsasal/ có cấu tạo chóp vuông lệch, ồn phức chất /VO (thsa) (o-phen)/ có cấu tạo bát diện lệch.

2. Từ các dữ kiện quang phổ, kết hợp với dữ kiện phân tích thành phần guyên tố, phân tích nhiệt phân tích cấu hình của phân tử thacac, có thể giả thiết rằng phức chất K/VOthacac/. $2H_2O$ có cấu tạo bát diện lệch, trong đó nguyên tử oxi của nhóm vanadyl, chiếm 1 vị trí phối trí, phối tử thacac chiếm 4 vị trí phối trí trong mặt phẳng xích đạo, và 1 phân tử nước chiếm vị trí còn lại. Cấu tạo của phân tử phức chất có thể biểu diễn như hình trên:




Như vậy, khi có mặt ion $VO^{2+}$ phân tử thiosemicarbazone acetylacetone ử dụng cả nhóm $NH_2$ amid để ngưng tụ với 1 phân tử acetylacetone nữa, tương rs trong phản ứng của thiosemicarbazone salicylaldehyde [6,9], nghĩa là thio-emicarbazone acetylacetone cũng có khả năng thực hiện «phản ứng trên khuôn»

### Tài liệu tham khảo


1. D. H. Busch. Uxpêkhi khimii (Nga), **38**, 822 (1969).

2. D. St. Black, A. J. Hartshorn. Coord. Chem. Revs **9**, 219 (1973).

3. N. V. Gerbeleu. Reaktsii na matrisakh (Nga). Kishinhev «Stiintsa» (1980 .

4. J. P. Candlin, K. A. Taylor, D. T. Thompson. Reaction of transition metal-igands. Bản dịch tiếng Nga của «Mir», Matxcova, 1970, tr. 77-87.

5. «Inorganic biochemistry», G. L. Eichhorn chủ biên. Bản dịch tiếng Nga ủa «Mir», Matxcova, 1978.

6. N. V. Gerbeleu, M. D. Revenko. Jur. nheorg. khimii (Nga), 18, 239 (1973).

7. Vũ đăng Độ, Trịnh ngọc Châu, Lê văn Sinh. Tạp chí Hóa học, 21, N°4,7-9 1983).

8. Vũ đăng Độ, Nguyễn Nữ Hoài Vi, Trịnh ngọc Châu. Tạp chí Hóa học, đang in)

9. N. V. Gerbeleu, M. D. Revenko. Jur. nheorg. khimii. (Nga), 16, 1046 (1971)

10. C. J. Ballhausen, H. B. Gray. Inorg. Chem., 1, 111 (1962).

11. A. B. P. Lever. Inorganic Electronic Spectroscopy. Elsevier publ. comp. Amsterdam-London-New York, 1968.

12. J. Selbin. Chem. Revs., 65, 153 (1965).


*(Xem tiếp trang 53)*