



Original Article

Synthesis and Structural Study on the Cd(II)-Gd(III) Mixed-Metal Complex Based on 2,6-pyridinedicarbonyl bis(*N,N*-diethylthiourea)

Nguyen Thu Ha^{1,*}, Nguyen Hung Huy²

¹*Nam Dinh University of Nursing, 257 Han Thuyen, Nam Dinh, Vietnam*

²*VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hoan Kiem, Hanoi, Vietnam*

Received 24th March 2024

Revised 24th August 2024; Accepted 07th September 2024

Abstract: The mixed-metal complex with the composition of $[\text{GdCd}_2(\text{L})_3](\text{PF}_6)$ ($\text{H}_2\text{L} = 2,6$ -pyridinedicarbonyl bis(*N,N*-diethylthiourea)) has been synthesized by the ‘one-pot’ reaction of $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{OO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and H_2L with 1 : 2 : 3 molar ratio in methanolic solution. The structure of the obtained complex is characterized by IR spectroscopy, mass spectrometry and single-crystal X-ray diffraction. The results reveal a cationic trinuclear mixed-metal complex composed of one Gd(III) cation, two Cd(II) cations and three dianionic ligands $\{\text{L}^{2-}\}$. The charge of the complex is compensated by a PF_6^- anion.

Keywords: 2,6-pyridinedicarbonyl bis(*N,N*-diethylthiourea), mixed-metal complexes, Cd(II) complexes, rare-earth metal complexes.

* Corresponding author.

E-mail address: nguyenthuha@ndun.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5484>

Tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc phức chất hỗn hợp kim loại Cd(II)-Gd(III) và phối tử 2,6-pyridindicacbonyl bis(*N,N*-diethylthioure)

Nguyễn Thu Hà^{1,*}, Nguyễn Hùng Huy²

¹Trường Đại học Điều dưỡng Nam Định, 257 Hàn Thuyên, Nam Định, Việt Nam

²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 24 tháng 3 năm 2024

Chỉnh sửa ngày 24 tháng 8 năm 2024; Chấp nhận đăng ngày 07 tháng 9 năm 2024

Tóm tắt: Phức chất hỗn hợp kim loại $[GdCd_2(L)_3](PF_6)$ ($H_2L = 2,6\text{-pyridindicacbonyl bis}(N,N\text{-diethylthioure})$) được tổng hợp bằng phản ứng giữa $GdCl_3 \cdot 6H_2O$, $Cd(CH_3OO)_2 \cdot 2H_2O$ và H_2L theo tỉ lệ mol 1 : 2 : 3 trong dung môi CH_3OH . Cấu trúc của phức chất này được thảo luận dựa trên phổ IR, MS và nhiễu xạ tia X đơn tinh thể. Kết quả cho thấy, phức chất thu được chứa một cation Gd(III), hai cation Cd(II), ba phối tử $\{L^{2-}\}$ và một anion PF_6^- .

Từ khóa: 2,6-pyridindicacbonyl bis(*N,N*-diethylthioure), phức chất hỗn hợp kim loại, phức chất Cd(II), phức chất đất hiếm.

1. Mở đầu

Phối tử 2,6-pyridindicacbonyl bis(*N,N*-diethylthioure) (H_2L) được L. Beyer và các cộng sự tổng hợp vào năm 2000 [1]. Phối tử này được kì vọng có thể tạo phức chất linh hoạt với nhiều kim loại khác nhau. Tuy nhiên, cho đến năm 2016, người ta mới phân lập được một phức chất của nó với Ag^+ [1]. Gần đây, các nghiên cứu của nhóm tác giả đã chứng minh rằng H_2L ưu tiên tạo nên các phức chất đa nhân hỗn hợp kim loại hơn là các phức chất đơn nhân. Việc tạo phức chất của chúng cần một ion kim loại kích thước lớn và có tính axit cứng như ion kim loại kiềm, kiềm thổ hay đất hiếm để ổn định hợp phần trung tâm của phân tử [2]. Từ đó, nhiều phức chất ba nhân chứa hỗn hợp kim loại chuyển tiếp kiểu d-f-d hoặc d-s-d đã được tổng hợp [2-4]. Đặc biệt, các phức chất ba nhân d-f-d là đối tượng thú vị trong nghiên cứu về tương tác từ (thuận từ, nghịch từ, sắt từ và

phản sắt từ) giữa các ion kim loại chuyển tiếp và ion kim loại đất hiếm [5, 6].

Tiếp nối hướng nghiên cứu phức chất hỗn hợp kim loại của H_2L , trong bài báo này, chúng tôi công bố nghiên cứu về phức chất giữa ion kim loại đất hiếm Gd(III), ion kim loại chuyển tiếp Cd(II) và phối tử $\{L^{2-}\}$.

2. Thực nghiệm

2.1. Các phương pháp nghiên cứu

Phổ IR của phối tử và phức chất được đo dưới dạng viên ép KBr trên máy FTIR 1S Afinity của hãng Shimadzu.

Phổ khối lượng của phức chất được đo trong dung môi clorofom trên máy LQT Orbitrap XL.

Dữ liệu nhiễu xạ tia X đơn tinh thể của phức chất $[GdCd_2(L)_3](PF_6)$ được đo trên máy Bruker D8 Quest (Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN) ở nhiệt độ 100 K, đối âm cực Mo với bước sóng K_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Ảnh nhiễu xạ được ghi trên detector CMOS dạng hình vuông kích thước 20 cm x 20 cm.

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: nguyenthuha@ndun.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5484>

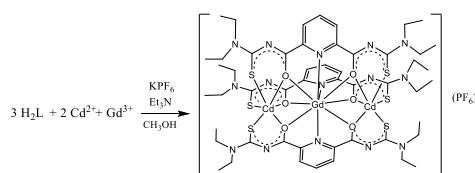
Khoảng cách từ tinh thể đến detector là 4 cm. Quá trình xử lý số liệu và hiệu chỉnh sự hấp thụ tia X bởi đơn tinh thể được thực hiện trên các phần mềm chuẩn của máy đo. Cấu trúc được xác định theo phương pháp trực tiếp. Phần mềm Olex 2 [7] được sử dụng để tính toán cấu trúc và phần mềm SHELXL [8] được dùng để tối ưu hóa cấu trúc. Vị trí các nguyên tử hydro được xác định theo các thông số lý tưởng (góc, độ dài liên kết) bằng phần mềm SHELXL.

2.2. Tổng hợp phức chất hỗn hợp kim loại $[GdCd_2(L)_3](PF_6)$

Cho từ từ 1 mL dung dịch hỗn hợp gồm 0,1 mmol (26,6 mg) $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ và 0,05 mmol (18,6 mg) $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ trong CH_3OH vào huyền phù chứa 0,15 mmol (59,3 mg) phối tử H_2L trong 5 mL CH_3OH . Khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ phòng, thu được dung dịch không màu. Thêm KPF_6 (18,4 mg; 0,1 mmol) vào hỗn hợp phản ứng, thấy kết tủa trắng xuất hiện. Thêm tiếp 5 giọt triethylamin, lượng kết tủa tạo ra nhiều hơn. Khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ phòng thêm 2 giờ rồi lọc lấy sản phẩm rắn. Rửa sản phẩm bằng CH_3OH . Phức chất tan tốt trong CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ nhưng tan kém trong CH_3OH và $C_6H_5CH_3$. Hiệu suất phản ứng là 85%. Đơn tinh thể $[GdCd_2(L)_3](PF_6)$ được tạo thành bằng cách cho bay hơi chậm dung dịch phức chất trong hỗn hợp dung môi $CH_2Cl_2/C_6H_5CH_3$ (3 : 1) hoặc CH_2Cl_2/CH_3OH (3 : 1) ở nhiệt độ phòng trong thời gian 3-5 ngày.

3. Kết quả và thảo luận

Phản ứng giữa hỗn hợp muối $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ và $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ với phối tử H_2L có thể diễn ra theo hai tỉ lệ mol tương ứng là 1 : 2 : 2 hoặc 1 : 2 : 3 [2-4]. Với tỉ lệ mol 1 : 2 : 3, phản ứng được giả thiết như trong Hình 1.



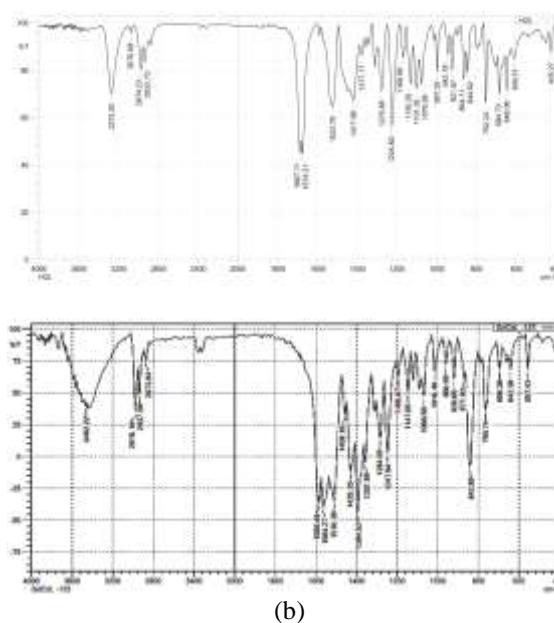
Hình 1. Sơ đồ phản ứng tạo phức chất $[GdCd_2(L)_3](PF_6)$.

Vì phản ứng tạo kết tủa của phức chất rất nhanh nên thứ tự tiến hành phản ứng ảnh hưởng nhiều đến sản phẩm tạo thành. Để thu được phức chất có tỷ lệ $Gd(III) : Cd(II) : L^{2-}$ là 1 : 2 : 3, phải cho từ từ hỗn hợp dung dịch muối vào dung dịch phối tử. Vai trò của Et_3N là thúc đẩy quá trình tách proton của phối tử, giúp phản ứng tạo phức xảy ra với hiệu suất cao hơn.

Cấu trúc của phức chất tạo thành được chứng minh bằng kết quả đo phổ hồng ngoại, phổ khối lượng và hình ảnh nhiễu xạ tia X đơn tinh thể.

3.1. Phổ hồng ngoại

Sự tạo thành của phức chất $[GdCd_2(L)_3](PF_6)$ được chỉ ra khi so sánh phổ hồng ngoại của phức chất với phổ hồng ngoại của phối tử H_2L (Hình 2).

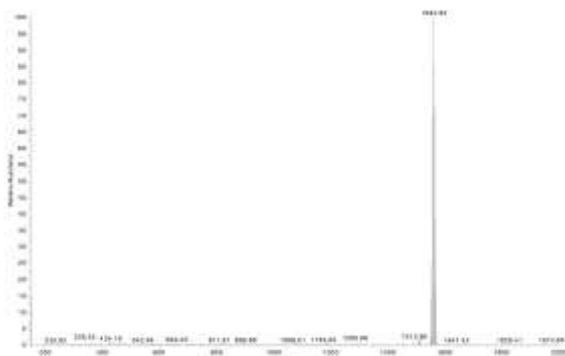


Hình 2. Phổ hồng ngoại của phối tử H_2L (a) và phức chất $[GdCd_2(L)_3](PF_6)$ (b).

Trên phổ hồng ngoại của phối tử xuất hiện dải hấp thụ chân rộng, cường độ trung bình ở 3273 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm NH nhưng trên phổ hồng ngoại của phức chất, dải này đã biến mất. Điều này chứng tỏ xảy ra sự tách proton trong nhóm NH. Ngoài ra, dải hấp thụ mạnh, đặc trưng cho dao động hóa

trị của nhóm C=O ở $1687\text{-}1674\text{ cm}^{-1}$ trên phổ tử bị chuyển dịch mạnh ($\sim 100\text{ cm}^{-1}$) về phía số sóng thấp hơn trong phức chất, chứng tỏ đã có sự tạo phức qua nguyên tử O. Bên cạnh đó, dải hấp thụ mạnh đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=N ở vùng $1524\text{-}1418\text{ cm}^{-1}$ và của liên kết C=S ở 1225 cm^{-1} trong phổ IR của phối tử H₂L dịch chuyển về vùng $1429\text{-}1357\text{ cm}^{-1}$ và vùng $1147\text{-}1149\text{ cm}^{-1}$, tương ứng trong phổ IR của phức chất $[\text{GdCd}_2(\text{L})_3](\text{PF}_6)$. Những sự dịch chuyển này thường được qui gán cho sự tạo phức chất vòng càng của phối tử, làm giảm bậc liên kết của các liên kết C–N và C–S [3-5]. Sự xuất hiện thêm dải hấp thụ ở 842 cm^{-1} trên phổ IR của phức chất, được quy gán cho dao động hóa trị của liên kết P–F trong anion PF_6^- , phù hợp với công thức dự đoán của phức chất tạo thành. Các dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C–H ở nhóm metyl và metylen trong $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ và dao động biến dạng của nhóm C–H thom trên phổ hồng ngoại của phức chất $[\text{GdCd}_2(\text{L})_3](\text{PF}_6)$ thay đổi không đáng kể so với các dải hấp thụ tương ứng trên phổ hồng ngoại của phối tử tự do.

3.2. Phổ khối lượng



Hình 3. Phổ ESI⁺MS của phức chất $[\text{GdCd}_2(\text{L})_3](\text{PF}_6)$.

Trên phổ ESI⁺MS của phức chất $[\text{GdCd}_2(\text{L})_3](\text{PF}_6)$ (Hình 3) không xuất hiện pic ion phân tử mong đợi nhưng có pic với cường độ mạnh với giá trị $m/z = 1562,92$ được quy gán cho ion $[\text{GdCd}_2(\text{L})_3]^+$. Dữ kiện này chứng minh tính đúng đắn về thành phần dự đoán của cation phức.

3.3. Kết quả nhiễu xạ tia X đơn tinh thể

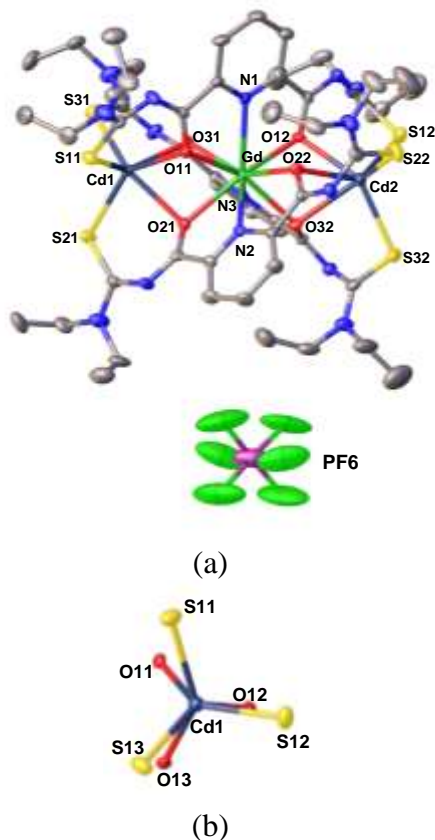
Đơn tinh thể $[\text{GdCd}_2(\text{L})_3](\text{PF}_6)$ thu được bằng cách cho bay hơi chậm dung dịch $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ của nó ở nhiệt độ phòng. Kết quả nghiên cứu cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể cho phép xác định chính xác cấu trúc phân tử. Thông tin về cấu trúc tinh thể cũng như quá trình tính toán và tối ưu cấu trúc được tóm tắt trong Bảng 1. Một số giá trị về độ dài liên kết quan trọng của hai phức chất được liệt kê và so sánh trong Bảng 2. Cấu trúc phân tử của $[\text{GdCd}_2(\text{L})_3](\text{PF}_6)$ được đưa ra ở Hình 4.

Bảng 1. Các thông số tinh thể và tối ưu hóa cấu trúc của $[\text{GdCd}_2(\text{L})_3](\text{PF}_6)$

| | $[\text{GdCd}_2(\text{L})_3](\text{PF}_6)$ |
|-----------------------|---|
| Công thức phân tử | $\text{C}_{51}\text{H}_{69}\text{Cd}_2\text{GdN}_{15}\text{O}_6\text{S}_6$ |
| Hệ tinh thể | Tam tà |
| Nhóm không gian | P-1 |
| Thông số mạng | $a = 16.553(1)\text{ \AA}$ $b = 18.212(1)\text{ \AA}$ $c = 27.941(1)\text{ \AA}$ $\alpha = 93.044(1)^\circ$ $\beta = 107.040(1)^\circ$ $\gamma = 116.955(1)^\circ$ |
| Thể tích | $7005.6(6)\text{ \AA}^3$ |
| Tỉ khối (tính toán) | 1.602 g/cm^3 |
| Hệ số hấp thụ | 1.994 mm^{-1} |
| Kích thước tinh thể | $0,20 \times 0,18 \times 0,14\text{ mm}^3$ |
| Số phản xạ đo được | 203455 |
| Số phản xạ độc lập | 35344 |
| Phương pháp tối ưu | Bình phương tối thiểu |
| Số tham số | 1574 |
| Độ sai lệch R1/wR2(*) | 0,0411/0,0661 |

Kết quả tính toán và tối ưu hóa cấu trúc cho thấy, hợp phần $[\text{GdCd}_2(\text{L})_3]$ là phức chất ba nhân có điện tích +1, được trung hòa bởi ion PF_6^- . Trong thành phần phức chất có chứa một ion Gd(III), hai ion Cd(II) và ba ion $\{\text{L}^{2-}\}$. Từ Hình 4 có thể thấy ion Gd(III) tạo liên kết phối

trí với ba nguyên tử nitơ của ba vòng pyridin và sáu nguyên tử oxi của nhóm cacbonyl.



Hình 4. Cấu trúc phân tử của ion phức $[\text{GdCd}_2(\text{L})_3](\text{PF}_6)$ (a) và cầu phối trí của Cd(II) (b).

Như vậy trong phức chất, ion Gd(III) có số phối trí 9. Trong khi đó, cả hai ion Cd(II) đều có số phối trí 6 với ba hợp phần thioure thông qua các nguyên tử cho (O,S). Truy nhiên, cầu phối trí xung quanh ion Cd(II) gần với cấu trúc lăng trụ tam giác hơn là bát diện và rất hiếm gặp ở các phức chất có số phối trí 6 (Hình 4b). Sự có mặt của ion PF_6^- giúp trung hòa điện tích của cation phức $[\text{GdCd}_2(\text{L})_3]^+$. Kết quả xác định cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên đơn tinh thể khẳng định kết luận về thành phần và đặc điểm cấu tạo của phức chất từ phổ khối lượng và phổ hồng ngoại.

Độ dài một số liên kết Gd–O, Gd–N, Gd–S, Cd–S, Cd–O (Bảng 2) khá tương đồng với giá trị độ dài liên kết trong các phức chất tương tự đã công bố [9,10]. Độ dài trung bình của các

liên kết giữa nguyên tử cacbon và nitơ trong phức chất là 1,36 Å, ngắn hơn độ dài của liên kết đơn C–N (1,45 Å) và dài hơn độ dài của liên kết đôi C=N (1,30 Å). Điều này chứng tỏ đã có sự giải tỏa đều electron π trong vòng sau khi tạo phức.

Bảng 2. Một số độ dài liên kết đặc trưng trong phức chất $[\text{GdCd}_2(\text{L})_3]\text{PF}_6$

| Liên kết | Độ dài (Å) | Liên kết | Độ dài (Å) |
|----------|------------|----------|------------|
| Gd–N1 | 2.529(6) | Cd1–O12 | 2.493(5) |
| Gd–N2 | 2.522(5) | Cd1–S12 | 2.591(2) |
| Gd–N3 | 2.527(5) | Cd1–O13 | 2.478(5) |
| Gd–O11 | 2.469(4) | Cd1–S13 | 2.560(2) |
| Gd–O12 | 2.385(4) | Cd2–O21 | 2.520(5) |
| Gd–O13 | 2.421(5) | Cd2–S21 | 2.567(2) |
| Gd–O21 | 2.423(5) | Cd2–O22 | 2.375(5) |
| Gd–O22 | 2.438(5) | Cd2–S22 | 2.641(2) |
| Gd–O23 | 2.417(4) | Cd2–O23 | 2.517(5) |
| Cd1–O11 | 2.419(5) | Cd2–S23 | 2.586(2) |
| Cd1–S11 | 2.607(2) | | |

4. Kết luận

Đã tổng hợp thành công phức chất hỗn hợp kim loại $[\text{GdCd}_2(\text{L})_3](\text{PF}_6)$. Cấu trúc của phức chất tạo thành đã được chứng minh bằng phương pháp phổ hồng ngoại, phương pháp phổ khối lượng và phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể. Các kết quả thu được có tính thống nhất cao, bổ trợ cho nhau.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.03-2020.25.

Tài liệu tham khảo

- [1] U. Schroder, L. Beyer, J. Sieler, Synthesis and X-Ray Structure of a New Silver(I) Coordination

- Polymer Assembled as One-dimensional Chains, *Inorg, Chem, Commun*, Vol. 3, No. 11, 2000, pp. 630-633,
[http://doi:10.1016/s1387-7003\(00\)00163-5](http://doi:10.1016/s1387-7003(00)00163-5).
- [2] L. C. Dinh, V. T. K. Thoa, T. T. Nguyet, N. H. Huy, Synthesis and Study on the Mixed-metal Complexes of Ni²⁺ and Rare-earth Metal Ln³⁺ with *N,N*-pyridine-2,6-dicarbonyl bis(diethylthiourea) Ligand, *Vietnam J.chem*, Vol. 51(2AB), 2013, pp. 198-202 (in Vietnamese).
- [3] L. C. Dinh, V. T. K. Thoa, T. T. Nguyet, N. M. Hai, N. H. Huy, Synthesis and Study of the Structure of the Mixed-metal Complexes of Zn²⁺ and Ln³⁺ with 2,6-pyridine Dicarboxyl-bis(*N,N*-diethylthiourea) Ligand, *Vietnam J.chem*, Vol. 51(3AB), 2013, 373-377 (in Vietnamese).
- [4] H. H. Nguyen, J. J. Jegathesh, A. Takiden, D. Hauenstein, C. T. Pham, C. D. Le, U. Abram, 2, 6-Dipicolinoylbis (N, N-dialkylthioureas) as Versatile Building Blocks for Oligo-and Polynuclear Architectures, *Dalton Trans*. Vol. 45, No. 26, 2016, pp. 10771-10779,
<https://doi.org/10.1039/C6DT01389A>.
- [5] C. T. Pham, T. H. Nguyen, K. Matsumoto, H. H. Nguyen, Cu^I/Cu^{II} Complexes with Dipicolinoylbis(*N,N*-diethylthiourea): Structures, Magnetism, and Guest Ion Exchange, *European Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 38, 2019, pp. 4142-4146,
<https://doi.org/10.1002/ejic.201900865>
- [6] C. T. Pham, H. H. Nguyen, A. Hagenbach, U. Abram, Iron(III) Metallacryptand and Metallacryptate Assemblies Derived from Aroylbis(*N,N*-diethylthioureas), *Inorg, Chem*, Vol. 56, No. 18, 2017, pp. 11406-11416,
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01909>.
- [7] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program, *J. Appl. Crystallogr*, Vol. 42, 2009, pp. 339-341,
<http://dx.doi.org/10.1107/S0021889808042726>.
- [8] G. Sheldrick, Crystal Structure Refinement with SHELXL, *Acta Crystallogr, Section. C*, Vol. 71, 2015, pp. 3-8,
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- [9] A. Rodenstein, J. Griebel, R. Richter, R. Kirmse, Synthese, Struktur und EPR-Untersuchungen von binuklearen Bis(*N,N,N''',N''''*-tetraisobutyl-*N',N''*-isophthaloylbis(thioureato))-Komplexen des Cu^{II}, Ni^{II}, Zn^{II}, Cd^{II} und Pd^{II}. *Z. Anorg. Allg. Chem.* Vol. 634, 2008. pp. 867-874, <https://doi.org/10.1002/zaac.200700513>.
- [10] M. Andruh, I. Ramade, E. Codjovi, O. Guillou, O. Kahn, J. C. Trombe, Crystal Structure and Magnetic Properties of [Ln₂Cu₄] Hexanuclear Clusters (where Ln = Trivalent Lanthanide), Mechanism of the Gadolinium(III)-copper(II) Magnetic Interaction, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 115, 1993, pp. 1822-1829,
<https://doi.org/10.1021/ja00058a029>.