

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Thiều Thị Thơm

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU CÁC PHỨC CHẤT
ĐA NHÂN Mn–Ln VỚI PHỐI TỬ
PYRIDIN-2,6-BIS(DIANKYLTHIOURE)

Chuyên ngành: Hóa học Vô cơ

Mã số: 60440113

TÓM TẮT LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC

Hà Nội – 2015

Luận văn được hoàn thành tại:

Khoa Hóa học – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

Đại học Quốc gia Hà Nội

Người hướng dẫn: PGS. TS. Nguyễn Hùng Huy

Phản biện 1: PGS. TS. Trịnh Ngọc Châu

Phản biện 2: PGS. TS. Đào Quốc Hương

Luận văn được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận văn Thạc sĩ họp tại:

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội

Vào hồi 10 giờ 00 ngày 07 tháng 01 năm 2016

Có thể tìm hiểu luận văn tại:

- Trung tâm Thông tin - Thư viện, Đại học Quốc gia Hà Nội

Tóm tắt: Giới thiệu về các phối tử N,N-diankyl-N'-aroylthioure, phối tử aroyl-bis(N,N-diankylthioure), phối tử pyridin-2,6-bis(diakylthioure). Nghiên cứu khả năng tạo phức của mangan và các nguyên tố đất hiếm. Giới thiệu qui trình tổng hợp phối tử pyridin-2,6-bis(diethylthioure) và phức chất đa nhân của phối tử này với các kim loại mangan và đất hiếm. Tiến hành thực nghiệm và đã tổng hợp được phối tử và mười ba phức chất gồm: sáu phức chất dạng LnMn_2L_2 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Dy}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{La}$); sáu phức chất dạng LnMn_2L_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Dy}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{La}$) và một phức chất dạng BaMn_2L_3 . Đã tiến hành nghiên cứu phối tử và các phức chất bằng các phương pháp vật lý như: phổ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton, và xác định được thành phần của phức chất gồm một ion kim loại đất hiếm Ln^{3+} , hai ion kim loại mangan Mn^{2+} và hai ion phối tử L^{2-} trong phức chất dạng LnMn_2L_2 hoặc ba ion L^{2-} trong phức chất dạng LnMn_2L_3 và BaMn_2L_3 . Đã xác định cấu trúc của 5 phức chất nhờ phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể. Trong đó, ion Pr^{3+} có số phối trí 10 trong phức $[\text{PrMn}_2\text{L}_2(\text{Ac})_3(\text{OEt})_2]$, ion Ce^{3+} có số phối trí 10 trong $[\text{CeMn}_2\text{L}_2(\text{Ac})_3(\text{OMe})_2]$, số phối trí 9 trong $[\text{CeMn}_2\text{L}_3]^+$, ion La^{3+} có số phối trí 11 trong phức $[\text{LaMn}_2\text{L}_3(\text{OMe})_2]^+$ còn ion Ba^{2+} có phối trí 10 trong phức $[\text{BaMn}_2\text{L}_3\text{OEt}]$. Đã giải thích sơ bộ sự phụ thuộc của thành phần hóa học và cấu trúc của phức chất vào cấu tạo của phối tử và đặc điểm electron của các ion kim loại.

Từ khóa: Phức chất đa nhân; Kim loại đất hiếm; Pyridin-2,6-bis(diakylthioure).

Nội dung:

I. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

1.1. Giới thiệu về phối tử N,N-diankyl-N'-aroylthioure

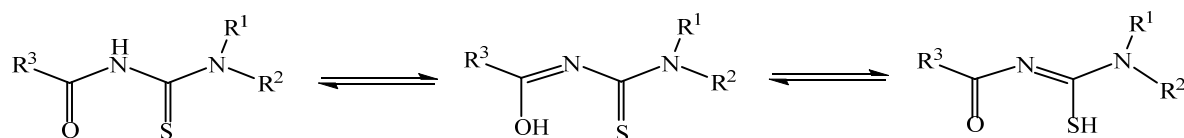
1.1.1. Đặc điểm cấu tạo của N,N-diankyl-N'-aroylthioure

N,N-diankyl-N'-aroylthioure (HL) là dẫn xuất của thioure $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]$ trong đó hai nguyên tử hydro của một nhóm amino $-\text{NH}_2$ bị thay thế bởi hai gốc ankyl R^1 , R^2 và một nguyên tử hydro của nhóm amino $-\text{NH}_2$ còn lại bị thay thế bởi một nhóm aroyl R^3 như benzoyl, picolinoyl, furol,... hình thành phối tử hai càng (HL^1).

1.1.2. Tính chất của N,N-điankyl-N'-aroylthioure

Trong phân tử N-aroylthioure, nhóm imin (–NH) nằm giữa hai nhóm hút điện tử là –CO và –CS nên liên kết N–H rất linh động. Vì vậy, dung dịch của các N-aroylthioure có tính axit yếu. Trong các tài liệu đã công bố, giá trị $pK_{(NH)}$ nằm trong khoảng $7,5 \div 10,9$ trong dung dịch dioxan [15].

Khi nghiên cứu cấu trúc phối tử HL bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể, người ta thấy rằng nguyên tử H thường liên kết với nguyên tử N của nhóm imin. Tuy nhiên, trong dung dịch người ta đã phát hiện ra trong phối tử HL^1 có tồn tại cân bằng tautomer hóa giữa ba dạng imin, ancol và thiol, tức là đã xảy ra sự chuyển vị proton trong cấu trúc phân tử, kèm theo đó là sự dịch chuyển vị trí của liên kết đơn và liên kết đôi liên kề với nhau.



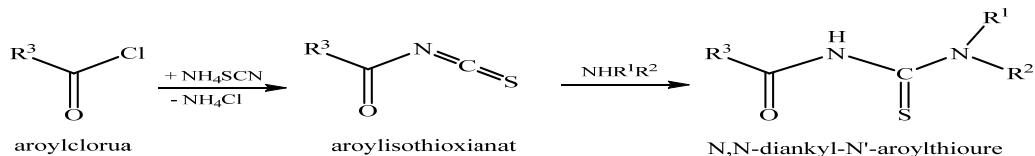
Hình 1.1: Sự tautomer hóa trong phối tử HL^1

Do đó, khi tác dụng với các bazơ mạnh, các N-aroylthioure tách loại một proton tạo anion N-aroylthioureat. Điện tích âm trong anion N-aroylthioureat không chỉ định cư trên nguyên tử N mà còn được giải tỏa một phần trên các nguyên tử S và O.

1.1.3. Nguyên tắc tổng hợp phối tử N,N-điankyl-N'-aroylthioure

Các N,N-điankyl-N'-aroylthioure lần đầu tiên được tổng hợp bởi Douglass và Dains [9], dựa trên phản ứng một bước giữa aroylclorua, amonithioxianat (NH_4SCN) và các amin bậc hai. Giai đoạn đầu, aroylclorua phản ứng với NH_4SCN trong môi trường axeton khan tạo aroylisothioxianat. Hợp chất này rất hoạt động, nó dễ dàng phản ứng với các amin bậc một (NH_2R) tạo phối tử một càng (H_2L) hoặc amin bậc hai (HNR^1R^2) tạo phối tử hai càng (HL) [11].

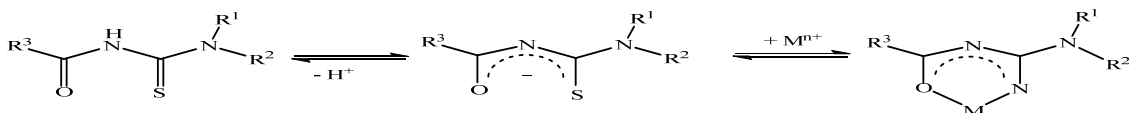
Một phương pháp điều chế N,N-điankyl-N'-aroylthioure thông dụng khác được giới thiệu bởi Dixon và Taylo [7,8] là phản ứng ngưng tụ giữa aroylclorua với các dẫn xuất thế ankyl của thioure [(NH₂)–S–NR¹R²] khi có mặt một amin bậc ba.



Hình 1.2: Sơ đồ tổng hợp phối tử hai càng N,N-điankyl-N'-aroylthioure

1.1.4. Khả năng tạo phức của phối tử N,N-điankyl-N'-aroylthioure với kim loại

Trong cấu trúc phân tử, phối tử N,N-điankyl-N'-aroylthioure có hai nguyên tử có khả năng cho electron là nguyên tử O và nguyên tử S. Oxi là nguyên tử ưa tạo phức chất với những kim loại chuyển tiếp đầu dãy d, còn lưu huỳnh lại là nguyên tử ưa tạo phức chất với những kim loại chuyển tiếp cuối dãy d. Sự kết hợp của hai nguyên tử cho này cho phép phối tử tạo phức chất với nhiều kim loại chuyển tiếp khác nhau.



Hình 1.3: Cơ chế tạo phức tổng quát của N,N-điankyl-N'-aroylthioure đơn giản

1.1.5. Tổng hợp phức chất của phối tử N,N-điankyl-N'-aroylthioure

Nguyên tắc chung để điều chế phức chất của phối tử N,N-điankyl-N'-aroylthioure là cho dung dịch muối của kim loại (thường dùng là muối axetat hoặc muối clorua) phản ứng với dung dịch phối tử tương ứng với tỉ lệ mol thích hợp. Phản ứng được thực hiện trong dung môi metanol hoặc etanol.

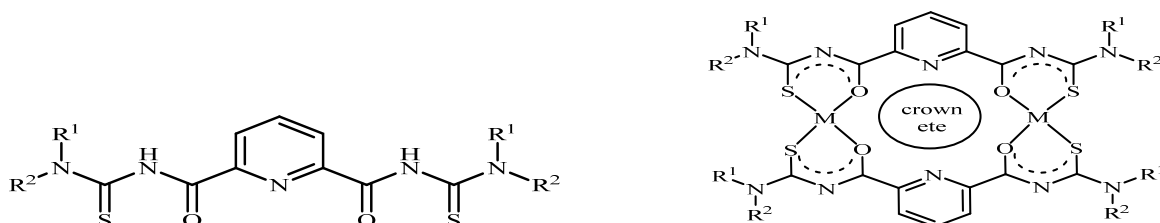
1.1.6. Ứng dụng của N,N-điankyl-N'-aroylthioure và phức chất của nó

N,N-điankyl-N'-aroylthioure được ứng dụng nhiều trong việc tách và tinh chế kim loại quý [27]. Một ứng dụng quan trọng khác của N-aroylthioure và phức chất N'-aroylthioureto kim loại là hoạt tính sinh học của chúng. Thioure nói chung

và N'-aroylthioure nói riêng cùng với phức chất kim loại của chúng là những tác nhân kháng khuẩn và chống trị nấm rất tốt. Hai phối tử N-benzoyl-N',N'-butylmethyl thioure (1) và N-benzoyl-N',N'-etylisopropylthioure (2) cùng một số hợp chất với Ni(II), Co(III), Pt(II) có khả năng ức chế sự phát triển *Penicillium digitatum* và men *Saccharomyces cerevisiae* rất cao. Hợp chất của Co(III) với phối tử (2) có khả năng ngăn chặn khuẩn đạt 88,1%, cao hơn hoạt tính của phối tử và phức chất với Ni(II), Pt(II). Tuy nhiên phức chất của Co(III) với phối tử (1) chỉ tiêu diệt 63,6% khuẩn, thấp hơn phức chất cùng phối tử của Ni(II) (80,3%), Pt(II) (96,1%) hay phối tử (1) (93,5%) [27].

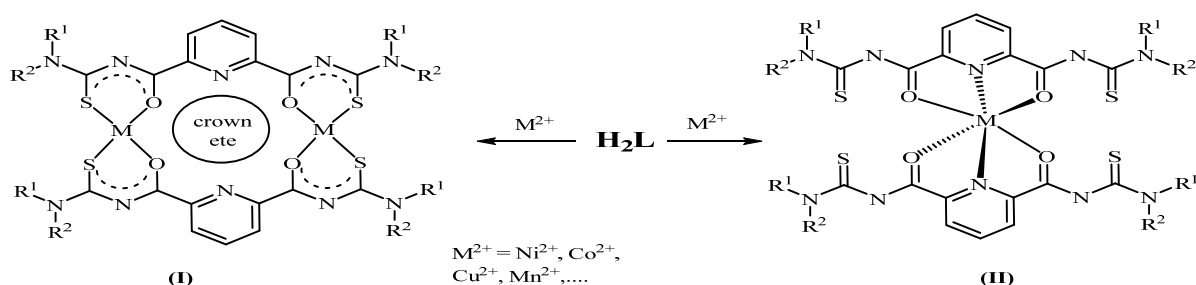
1.2. Giới thiệu về phối tử pyridin-2,6-bis(diarylylthioure)

Phối tử pyridin-2,6-bis(diarylylthioure) (H₂L) được tổng hợp lần đầu tiên bởi L. Beyer và các cộng sự vào năm 2000 [26]. Hệ phối tử này hứa hẹn nhiều tính chất lí thú bởi nó có cấu tạo khá giống 1,3-phthaloyl bis(N,N-diarylylthioure) nhưng có thêm một nguyên tử cho N dị vòng. Điều này dẫn đến các hệ vòng lớn được tạo thành có khả năng phối trí giống như các hệ crown ete.



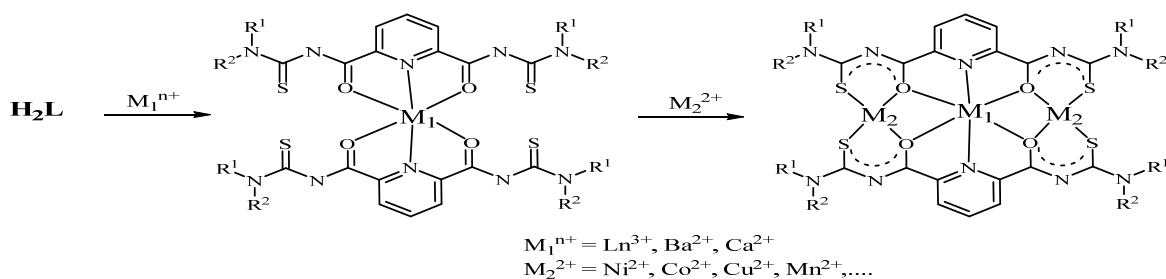
Tuy nhiên, các tác giả này đã phát hiện khả năng tạo phức chất của phối tử này lại rất khác so với 1,3-phthaloyl bis(N,N-diarylylthioure). Họ đã không thể phân lập được hợp chất vòng lớn giữa pyridin-2,6-bis(diarylylthioure) và các cation hóa trị (II). Cho đến nay, chỉ duy nhất một phức chất polime của pyridin-2,6-bis(diarylylthioure) với Ag(I) được công bố [26]. Điều này có thể giải thích bởi sự cạnh tranh tạo phức chất với các ion kim loại của hợp phần thioure ở hai bên và phần khung pyridin ở trung tâm. Đối với các cation hóa trị hai như Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺,... là các axit có độ cứng trung bình nên có thể tạo phức chất tốt với hợp phần trung tâm và tạo nên các phức chất bất diện. Trong trường hợp này, hợp phần

thioure trở nên không đồng phẳng và chúng không thể tạo tiếp phức chất giống như hợp phần thioure trong 1,3-phtaloyl bis(N,N-diankylthioure). Điều này cũng hoàn toàn phù hợp với việc tạo thành phức chất dạng polime giữa pyridin-2,6-bis(diankylthioure) với Ag(I), bởi Ag(I) chỉ ưa tạo phức chất đường thẳng với bazơ mềm (S trong nhóm thioure) nên không tham gia tạo phức chất ở phần trung tâm.



Hình 1.7: Phức chất vòng lớn crown ete và phức bát diện của phối tử

Như vậy, nếu muốn định hướng các cation hóa trị (II) như Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , ... tạo phức chất với hợp phần thioure thì phải “khóa” phần trung tâm bằng một cation kim loại có khả năng tạo phức chất tốt hơn với nguyên tử N và O. Bên cạnh đó, cation này phải có kích thước đủ lớn để có thể giữ cho các phân tử phối tử đồng phẳng. Các cation kim loại kiềm thổ và đất hiếm là những cation phù hợp với các yêu cầu này. Vì vậy, quá trình tổng hợp phức chất đa kim loại kiểu này được tóm tắt trong sơ đồ sau:



Hình 1.8: Định hướng tổng hợp các phức chất đa kim loại

II. THỰC NGHIỆM

2.1. Dụng cụ và hóa chất

2.1.1. Dụng cụ

Máy khuấy từ, bếp điện, cân phân tích. Bình cầu hai cổ (500ml), phễu nhỏ giọt (100ml), sinh hàn, phễu lọc thủy tinh đáy xốp, cốc thủy tinh (1000ml), cốc chịu

nhệt (500ml), nút nhám, nhiệt kế (150°C), công tơ hút nhựa – thủy tinh, đĩa thủy tinh. Máy lọc hút chân không, bình hút ẩm, hệ thống cất quay, hệ thống làm khô dung môi, tủ hút, tủ sấy.

2.1.2. Hóa chất

Axit pyridine-2,6-dicacboxylic, SOCl_2 , Dietylamin, trietylamin.

Muối của kim loại chuyển tiếp: $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Muối của đất hiếm và kiềm thổ: $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Dung môi: axeton, metanol, etanol, diclometan, clorofom, dietylete, nước cất.

2.2. Thực nghiệm

2.2.1. Tổng hợp pyridin-2,6-đicacboxyl clorua

Pyridin-2,6-đicacboxyl clorua được tổng hợp bằng cách đun nóng axit pyridin-2,6-đicacboxylic (3,34g – 20 mmol) với SOCl_2 (20 ml) trong 4h với nhiệt độ $50^\circ\text{--}60^\circ\text{C}$. Sau khi chưng cất với áp suất thấp, loại bỏ SOCl_2 dư thu được chất rắn màu trắng của pyridin-2,6-đicacboxyl clorua.

2.2.2. Tổng hợp phối tử pyridin-2,6-bis(dietylthioure) – H_2L

Hòa tan N,N-dietylthioure (1,32g – 11 mmol) với dung môi THF khan (20 ml) trong bình cầu có nút nhám ở nhiệt độ phòng. Sau đó, cho thêm 2ml trietylamin $(\text{Et})_3\text{N}$ vào bình cầu, khuấy đều. Cho từ từ pyridin-2,6-đicacboxylclorua (1,02g – 5mmol) vào bình phản ứng. Tiến hành khuấy từ cho hỗn hợp ở nhiệt độ phòng trong 4h, sau đó tăng nhiệt độ đến $40^\circ\text{C--}50^\circ\text{C}$ và tiếp tục khuấy trong khoảng 1h. Để nguội hỗn hợp phản ứng về nhiệt độ phòng. Lọc lấy kết tủa và rửa bằng THF. Dịch lọc và dịch rửa được cô quay chân không để loại bỏ THF và $(\text{Et})_3\text{N}$ dư. Sản phẩm thu được là chất rắn có màu vàng nhạt có thể kết tinh lại trong dung môi metanol hoặc hỗn hợp dung môi $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ hay $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$.

2.2.3. Tổng hợp phức chất

2.2.3.1. Tổng hợp phức chất ba nhân LnMn_2L_2

Hòa tan muối của kim loại đất hiếm Ln^{3+} ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{GdCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (0,05 mmol) và muối $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (24,5mg – 0,1 mmol) trong 2ml dung môi metanol, khuấy đều. Sau đó, cho tiếp phối tử H_2L (39,6 mg – 0,1 mmol) vào hỗn hợp phản ứng. Phối tử tan nhanh, tạo dung dịch có màu vàng. Tiến hành đun và khuấy hỗn hợp ở 40°C . Sau 10 phút, cho thêm 3 giọt dung dịch triethylamin, xuất hiện kết tủa nhanh, dung dịch chuyển sang màu vàng đậm hơn. Tiếp tục đun và khuấy hỗn hợp ở 40°C trong 2h. Để nguội và lọc lấy kết tủa. Sản phẩm thô được kết tinh lại trong hỗn hợp dung môi $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ hay $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

2.2.3.2. Tổng hợp phức chất ba nhân LnMn_2L_3

Hòa tan muối của kim loại đất hiếm Ln^{3+} ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{GdCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (0,05 mmol) và muối $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (19,8mg – 0,1 mmol) trong 2ml dung môi metanol, khuấy đều. Sau đó, cho tiếp phối tử H_2L (59,3 mg – 0,15 mmol) vào hỗn hợp phản ứng. Phối tử tan nhanh, tạo dung dịch có màu vàng nhạt. Tiến hành đun và khuấy hỗn hợp ở 40°C . Sau 10 phút, cho thêm 3 giọt dung dịch triethylamin, dung dịch chuyển sang màu vàng cam. Sau 30 phút cho tiếp KPF_6 (18,4mg – 0,1 mmol), thấy kết tủa màu vàng xuất hiện. Tiếp tục đun và khuấy hỗn hợp ở 40°C trong 2h. Để nguội và lọc lấy kết tủa. Sản phẩm thô được kết tinh lại trong hỗn hợp dung môi $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ hay $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu phối tử pyridin-2,6-bis(diethylthioure) (H_2L)

Bảng 3.1: Một số dải hấp thụ trong phổ hồng ngoại của phối tử

Dao động	$\nu_{\text{N-H}}$ amit	$\nu_{\text{C-H}}$ pyridine	$\nu_{\text{C-Hno}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{N-H}}$ amit $\nu_{\text{C=C}}$ thơm	$\nu_{\text{C-N}}$ $\nu_{\text{C=S}}$	$\delta_{\text{C-H}}$ thơm
Vị trí (cm^{-1})	3273	3070 (y)	2974 (y); 2933 (y)	1687 (rm); 1674 (rm)	1523 (m); 1417 (m)	1276 (tb) 1224 (m)	752 (tb)

Trên phổ hồng ngoại của phối tử H_2L xuất hiện dải hấp thụ với pic chân rộng ở 3273 cm^{-1} được qui kết cho dao động hóa trị của liên kết N–H của nhóm amit, còn

dải hấp thụ có cường độ yếu ở 3070 cm^{-1} được qui kết cho dao động hóa trị của liên kết C–H thơm dị vòng. Dao động ở khoảng 2974 cm^{-1} ; 2933 cm^{-1} được qui gán cho dao động hóa trị C–H của nhóm anky. Phổ hấp thụ IR của phối tử được đặc trưng bởi hấp thụ mạnh ở 1687 cm^{-1} , dải này tương ứng với dao động hóa trị của liên kết C=O. Dải hấp thụ trung bình ở 1276 cm^{-1} được qui gán cho dao động hóa trị của liên kết C–N, còn dải hấp thụ mạnh ở 1224 cm^{-1} được qui gán cho dao động hóa trị của liên kết C=S.

Như vậy, dữ kiện thu được trên phổ hấp thụ hồng ngoại của phối tử pyridin-2,6-bis(diethylthioure) phù hợp với kết quả phổ hấp thụ hồng ngoại của các phối tử đã công bố trong các tài liệu trước. Trên phổ hồng ngoại của phối tử không xuất hiện dải hấp thụ chân rộng trong vùng $3600\div 3400\text{ cm}^{-1}$ của nước ẩm, cho thấy phối tử tổng hợp được là khan và khá tinh khiết.

Bảng 3.2: Các pic trên phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton của phối tử

Vị trí (ppm)	9,86 (s, r)	8,42 (d)	8,11 (t)	4,06(r) ;3,69(r)	1,38 (r, t)
Qui gán	(2H); NH	(2H); CH vị trí 3,5-pyridin	(1H); CH vị trí 4-pyridin	(8H); NCH ₂	(12H); CH ₃

Trên phổ $^1\text{H-NMR}$ của phối tử, tín hiệu cộng hưởng ở vùng 9,86 ppm được qui kết cho tín hiệu cộng hưởng của proton trong N–H. Hai pic xuất hiện ở vùng $8\div 10$ ppm tương ứng với tín hiệu của các proton thơm của dẫn xuất thế ở vị trí 2 và 6 của vòng pyridin gồm: một doublet ở vùng 8,42 ppm được qui gán cho tín hiệu của 2 proton vị trí meta và một triplet ở vùng 8,11 ppm được qui gán cho tín hiệu của proton vị trí para. Hai tín hiệu cộng hưởng ở vùng $3,5\div 4,1$ ppm ứng với hai nhóm metylen trong hợp phần C(S)–NEt₂. Sự liên hợp giữa nguyên tử N (NEt₂) với nguyên tử C (C=S) đã làm cho liên kết (S)C–N(Et₂) bị quay hạn chế và phân tách tín hiệu của các nhóm metylen. Tuy nhiên, hai nhóm CH₃ không phân tách rõ mà bị trộn lẫn vào nhau tạo thành một pic singlet từ ở vùng 1,38 ppm.

3.2. Nghiên cứu phức chất đa kim loại

3.2.1. Phức chất LnMn₂L₂

Bảng 3.3: Các dải hấp thụ đặc trưng trong phổ IR của phối tử và các phức chất $LnMn_2L_2$ ($Ln = Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, La$)

Hợp chất	Dải hấp thụ (cm^{-1})			
	ν_{N-H}	ν_{C-H} no	$\nu_{C=O}$	ν_{C-H} thom
H_2L	3273	2974 (y), 2933 (y)	1687 (m)	752 (m)
$CeMn_2L_2$	-	2974 (y), 2934 (y)	1560 (m)	760 (m)
$PrMn_2L_2$	-	2974 (y), 2934 (y)	1560 (m)	758 (m)
$NdMn_2L_2$	-	2974 (y), 2933 (y)	1585 (m)	758 (m)
$GdMn_2L_2$	-	2974 (y), 2933 (y)	1568 (m)	760 (m)
$DyMn_2L_2$	-	2976 (y), 2852 (y)	1564 (m)	766 (m)
$LaMn_2L_2$	-	2974 (y), 2933 (y)	1585 (m)	760 (m)

So sánh phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất với phổ hấp thụ hồng ngoại của phối tử ta thấy dải hấp thụ với cường độ trung bình đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm $-NH$ trong vùng 3273 cm^{-1} không xuất hiện trong phổ hồng ngoại của phức chất. Chứng tỏ đã xảy ra quá trình tách loại proton trong nhóm $-NH$ khi hình thành phức chất.

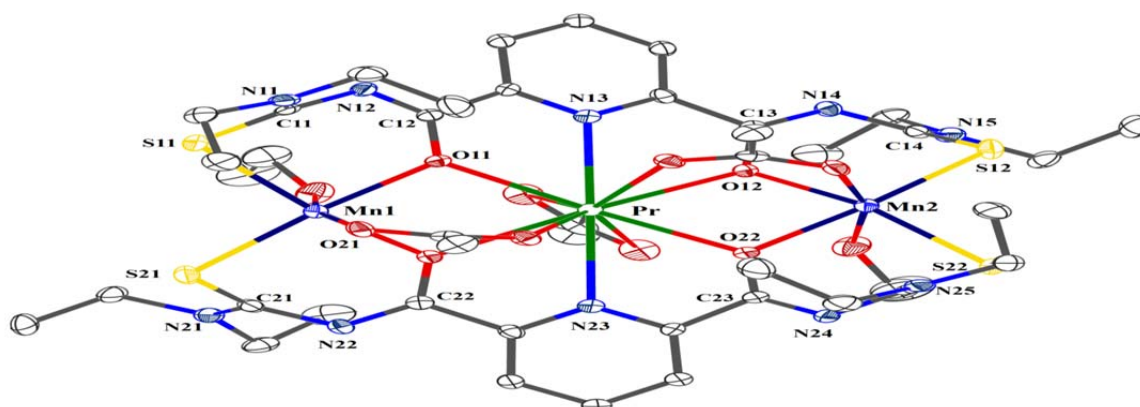
Trong phức chất, dải hấp thụ đặc trưng cho dao động của nhóm cacbonyl có sự dịch chuyển mạnh ($>100\text{ cm}^{-1}$) về số sóng thấp hơn so với dải hấp thụ đặc trưng của nhóm này trong phối tử tự do. Điều này có thể giải thích do nguyên tử O của nhóm cacbonyl trong phức chất đã tham gia tạo liên kết phối trí với ion kim loại nên độ bội liên kết giảm, dải hấp thụ của chúng đã bị dịch chuyển sang vùng sóng dài hơn khoảng $100\div 130\text{ cm}^{-1}$. Ngoài ra, còn có sự dịch chuyển không đáng kể của dải hấp thụ đặc trưng cho nhóm $C=S$ về phía số sóng nhỏ hơn. Do trong phức chất, nguyên tử lưu huỳnh cũng tham gia tạo liên kết với nguyên tử kim loại, làm giảm độ bền liên kết $C=S$. Như vậy, có thể dự đoán có sự hình thành phức chất vòng càng cacbonylthioure và các electron π được giải tỏa đều trên vòng này.

Việc nghiên cứu phức chất bằng phương pháp phổ hồng ngoại ở trên có thể kết luận rằng khi tạo phức, phối tử đã tách loại proton và liên kết phối trí với ion

kim loại trung tâm thông qua nguyên tử O và S. Việc đo phổ hồng ngoại của các phức chất LnMn_2L_2 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{La}$) cho thấy chúng có kết quả khá giống nhau. Tuy nhiên, vẫn chưa thể kết luận được cấu trúc phức tạp của các phức chất. Vì vậy, để xác định chính xác hơn cấu trúc của mỗi phức chất cần phải sử dụng những phương pháp hiệu quả hơn nữa.

Phức chất PrMn_2L_2 làm đại diện để nghiên cứu tiếp về cấu trúc bằng phương pháp phổ khối lượng.

Với giả thiết phức chất được tổng với tỉ lệ mol $\text{Ln}^{3+} : \text{Mn}^{2+} : \text{L}^{2-} = 1:2:2$ là phức chất ba nhân dạng LnMn_2L_2 thì phân tử phức chất này mang điện tích +3. Để trung hòa điện tích cho phức chất cần có thêm các anion mang tổng điện tích -3. Trong điều kiện thực nghiệm, tham gia phối trí có thể là các anion axetat hoặc dung môi. Thật vậy, trên phổ khối lượng của PrMn_2L_2 cho thấy pic có cường độ lớn nhất tương ứng với giá trị $m/z = 1156$ (100%) ứng với thành phần $[\text{PrMn}_2\text{L}_2(\text{Ac})_2]^+$. Sự có mặt của một ion Pr^{3+} , 2 ion Mn^{2+} , hai ion L^{2-} và 2 ion axetat phù hợp với điện tích +1 của mảnh này. Như vậy, dựa vào việc phân tích phổ hồng ngoại và phổ khối lượng, có thể dự đoán cấu tạo của phức chất LnMn_2L_2 có dạng chung là $[\text{LnMn}_2\text{L}_2(\text{Ac})_3]$. Trong dữ kiện đo phổ, tùy từng trường hợp mà phân tử phức chất có thể mất bớt một ion axetat để tạo thành dạng cation bền nhất.



Hình 3.7: Cấu trúc đơn tinh thể của phức chất PrMn_2L_2

Từ kết quả tính toán và tối ưu hóa cấu trúc cho thấy phức LnMn_2L_2 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}$) có cấu trúc đối xứng và là phức chất ba nhân trung hòa. Trong phức chất có

chứa một ion Ln^{3+} (Ce^{3+} , Pr^{3+}); hai ion Mn^{2+} ; hai ion phối tử L^{2-} và ba ion axetat. Trong phân tử phức chất, ion Ln^{3+} (Ce^{3+} , Pr^{3+}) tham gia phối trí 10 với hai nguyên tử N của vòng pyridin, bốn nguyên tử O của nhóm cacbonyl và bốn nguyên tử O của axetat.

Với Mn^{2+} , các ion này tham gia tạo phối trí bát diện với hai nguyên tử lưu huỳnh của hợp phần thioure, hai nguyên tử oxi của nhóm cacbonyl, một nguyên tử oxi của ion axetat và một nguyên tử oxi của phân tử metanol phức của Ceri hoặc etanol trong phức của pracedym.

Nhờ phương pháp nhiễu xạ tia X, ta có thể khẳng định trong phức chất có chứa ba ion axetat, phù hợp với kết quả phân tích phổ khối lượng. Cả ba ion axetat này đều tham gia tạo liên kết phối trí với ion kim loại qua hai nguyên tử oxi, do đó không còn liên kết $\text{C}=\text{O}$ tự do. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích phổ IR.

3.2.2. Phức chất chứa ion đất hiếm LnMn_2L_3

Bảng 3.6: Các dải hấp thụ đặc trưng trong phổ IR của phối tử và phức LnMn_2L_3
($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Nd}, \text{La}$)

Hợp chất	Dải hấp thụ (cm^{-1})					
	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C-H no}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu(\text{PF}_6^-)$	$\nu_{\text{C-H thom}}$
H_2L	-	3273 (m)	2974(y), 2933(y)	1687 (m); 1674 (m)	-	752 (tb)
CeMn_2L_3	3649	-	2974(y), 2937(y)	1558 (m)	843 (m)	763 (tb)
PrMn_2L_3	3464	-	2974(y), 2935(y)	1558 (m)	843 (m)	841 (m)
GdMn_2L_3	3591	-	2976(y), 2935(y)	1591 (m)	841 (m)	769 (y)
DyMn_2L_3	-	-	2976(y), 2935(y)	1591 (m)	841 (m)	769 (y)
NdMn_2L_3	3449	-	2976(y), 2937(y)	1560 (m)	841 (m)	762 (y)
LaMn_2L_3	3417	-	2974(y), 2935(y)	1558 (m)	843 (m)	761 (tb)

Trên phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất LnMn_2L_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Nd}, \text{La}$) thấy xuất hiện dải hấp thụ chân rộng với cường độ yếu ở 3415÷3700

cm^{-1} . Dải hấp thụ này được qui gán cho dao động hóa trị của nhóm $-\text{OH}$ có trong nước ẩm hoặc trong dung môi metanol dùng để tổng hợp phức chất.

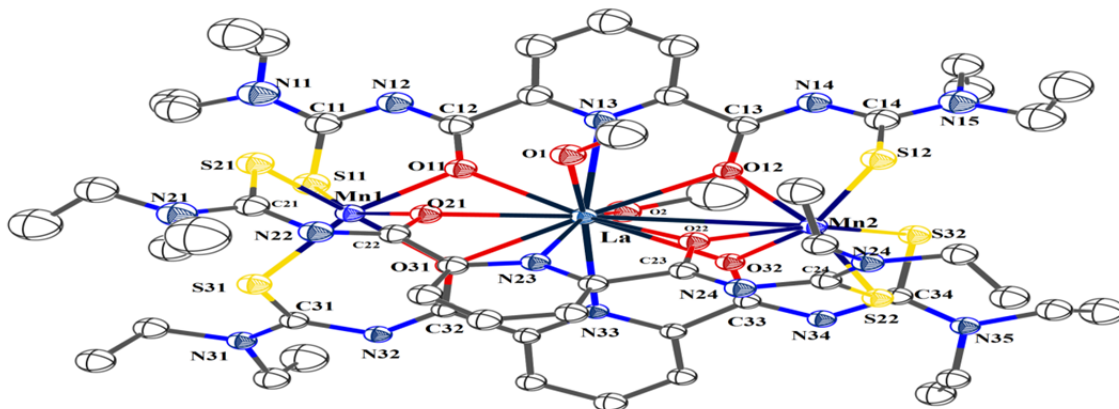
Giống như các phức chất đa nhân LnMn_2L_2 , các phức chất dạng LnMn_2L_3 cũng cho thấy sự vắng mặt của dải hấp thụ với cường độ mạnh đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết $\text{N}-\text{H}$, chứng tỏ đã xảy ra quá trình tách loại proton của phối tử để tạo thành phức chất. Bên cạnh đó, phổ hồng ngoại của các phức chất LnMn_2L_3 cũng cho thấy sự dịch chuyển mạnh của dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm cacbonyl, chứng tỏ nguyên tử O đã tham gia tạo liên kết với ion kim loại trong quá trình tạo phức chất.

Ngoài ra, trên phổ hồng ngoại của các phức chất LnMn_2L_3 còn thấy xuất hiện dải hấp thụ mạnh ở vùng $843\div 841\text{ cm}^{-1}$. Dải hấp thụ này đặc trưng cho dao động hóa trị kiểu F_{1u} của anion PF_6^- [13]. Như vậy, trong phức chất tổng hợp được có

Khi nghiên cứu, tổng hợp phức chất của Ln^{3+} với Mn^{2+} và phối tử H_2L theo tỉ lệ mol 1:2:3, chúng tôi mong muốn có thể tổng hợp được phức chất có dạng LnMn_2L_3 . Giả thiết phân tử phức chất tổng hợp được có thành phần như trên thì điện tích của phức chất dạng LnMn_2L_3 thu được là +1. Với sự công kênh của cation phức chất thu được có kích thước công kênh nên có thể sử dụng anion có kích thước lớn là PF_6^- để kết tủa nó. Thật vậy, phổ khối lượng của phức chất CeMn_2L_3 cho thấy pic có cường độ mạnh nhất ứng với $m/z = 1429$ (100%) tương ứng với thành phần $[\text{CeMn}_2\text{L}_3]^+$.

Như vậy, từ dữ kiện mà phổ khối lượng của phức chất đem lại, có thể dự đoán thành phần của phức chất chứa ion Mn^{2+} và Ln^{3+} là $[\text{LnMn}_2\text{L}_3]^+$.

Kết quả tính toán và tối ưu hóa cấu trúc cũng cho thấy LaMn_2L_3 là phức chất ba nhân có điện tích +1, được trung hòa bởi anion PF_6^- . Trong thành phần phức chất có chứa một ion La^{3+} ; hai ion Mn^{2+} ; ba ion phối tử L^{2-} và hai phân tử metanol. Từ Hình 3.16 có thể thấy ion La^{3+} có số phối trí 11, nó tạo liên kết với ba nguyên tử nitơ của vòng pyridin, sáu nguyên tử oxi của nhóm cacbonyl và hai nguyên tử oxi của phân tử metanol.



Hình 3.15: Cấu trúc đơn tinh thể của phức chất $LaMn_2L_3$

Nhờ phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể, cho thấy phức chất $CeMn_2L_3$ có cấu trúc đối xứng. Trong phân tử phức chất, ion Ce^{3+} tạo liên kết phối trí 9 với sáu nguyên tử oxi của nhóm cacbonyl, 3 nguyên tử nitơ của vòng pyridin. Ion Ce^{3+} không tạo liên kết phối trí với phân tử metanol.

Trong cả hai phức chất trên, ion Mn^{2+} phối trí bát diện với ba nguyên tử lưu huỳnh của nhóm thioure và ba nguyên tử oxi của nhóm cacbonyl. Như vậy từ phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể, có thể xác định được cấu trúc của phức chất dạng $LnMn_2L_3$ của ion La^{3+} là $[LaMn_2L_3(OMe)_2]^+$, của ion Ce^{3+} là $[CeMn_2L_3]^+$. Sự có mặt của ion PF_6^- và phân tử metanol hoàn toàn phù hợp với các dữ kiện đã phân tích trong phổ hồng ngoại của các phức chất này.

3.2.3. Phức chất chứa ion kiềm thổ bari ($BaMn_2L_3$)

Những nghiên cứu tiếp theo được thực hiện với phức chất của ion Mn^{2+} với ion kim loại kiềm thổ bari. Bán kính ion của nguyên tố này so với các ion đất hiếm là tương đối giống nhau, cho phép nghiên cứu ảnh hưởng của kích thước ion trung tâm tới thành phần và cấu trúc của phức chất đa kim loại.

Bảng 3.9: Các dải hấp thụ đặc trưng trong phổ IR của phối tử và phức $BaMn_2L_3$

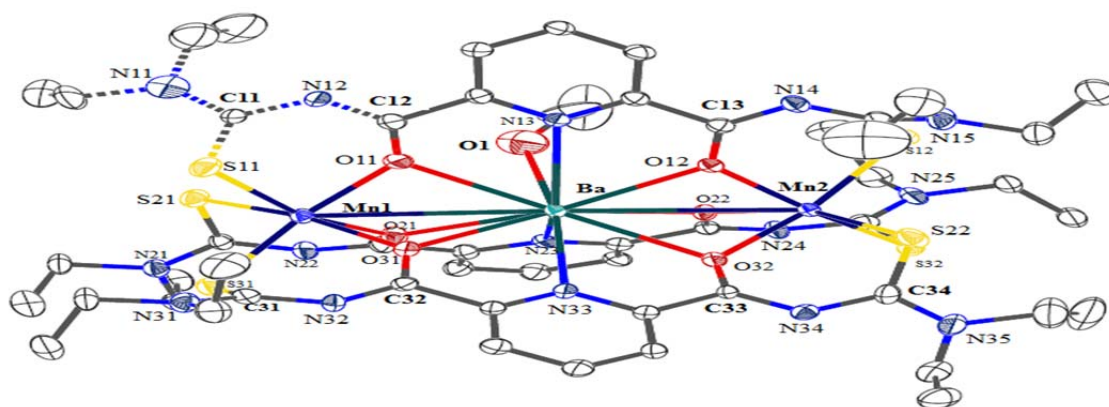
Hợp chất	Dải hấp thụ (cm^{-1})			
	ν_{N-H}	ν_{C-H} no	$\nu_{C=O}$	ν_{C-H} thơm
H_2L	3273(m)	2974(y), 2933(y)	1687(m); 1674(m)	752(tb)

BaMn ₂ L ₃	-	2972(y), 2931(y)	1589 (m)	750 (tb)
----------------------------------	---	------------------	----------	----------

Trên phổ IR của phức chất BaMn₂L₃ không xuất hiện dải hấp thụ mạnh đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết N–H trong vùng 3400 cm⁻¹, cùng với đó là sự dịch chuyển mạnh về phía số sóng thấp hơn (>100 cm⁻¹) của dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm cacbonyl. Điều đó chứng tỏ trong quá trình tạo phức chất đã xảy ra sự tách loại proton trong liên kết N–H và sự tham gia tạo liên kết phối trí với ion kim loại của nguyên tử oxi trong nhóm cacbonyl.

Trên phổ khối lượng của phức chất của Ba²⁺, thấy xuất hiện pic có cường độ mạnh nhất với giá trị m/z = 1427 (100%) ứng với thành phần [BaMn₂L₃ + H]. Như vậy, từ phổ khối lượng của phức chất BaMn₂L₃ có thể dự đoán phức chất tạo bởi Ba²⁺, Mn²⁺ và L²⁻ là [BaMn₂L₃ + H]. Để có thể kết luận chính xác dạng phân tử của phức chất BaMn₂L₃, chúng tôi sử dụng thêm phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể trong việc nghiên cứu phức chất này.

Bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể, đã xác định được thành phần của phức chất BaMn₂L₃ gồm một ion Ba²⁺, hai ion Mn²⁺ và ba ion L²⁻. Ion Ba²⁺ phối trí 10 với sáu nguyên tử oxi của nhóm cacbonyl, ba nguyên tử nitơ của vòng pyridin và một nguyên tử oxi của etanol. Trong khi đó, mỗi ion Mn²⁺ phối trí bát diện với ba nguyên tử oxi của nhóm cacbonyl, ba nguyên tử lưu huỳnh của nhóm thioure. Như vậy, nhờ phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể đã xác định được cấu trúc của phân tử phức chất là [BaMn₂L₃OEt].



Hình 3.21: Cấu trúc đơn tinh thể của phức chất [BaMn₂L₃OEt]

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng Việt

1. Vũ Đăng Độ, Triệu Thị Nguyệt (2009), *Hóa học vô cơ*, Tập 2, NXB Giáo dục, Hà Nội.
2. Hoàng Nhâm (2004), *Hóa học vô cơ*, Tập 3, NXB Giáo dục, Hà Nội.
3. Nguyễn Đình Thành (2009), *Cơ sở các phương pháp phổ ứng dụng trong hóa học*, NXB Giáo dục, Hà Nội.
4. Nguyễn Đình Thành (2010), *Cơ sở hóa học hữu cơ*, NXB Giáo dục, Hà Nội.
5. Nguyễn Đình Triệu (2002), *Các phương pháp vật lý ứng dụng trong hóa học*, NXB Đại học quốc gia Hà Nội, Hà Nội.

Tiếng Anh

6. Ana M. Plutin, Heidy Márquez, Estael Ocjoa, Margarita Morales, Mairim Sóa, Lourdes Moran, Yolanda Rodriguez, Margarita Suarez, Nazario Martin and Carlos Seoane (2000), “Alkylation of Benzoyl and Furoylthioureas á Polydentate Systems”, *Tetrahedron*, 56, 1533–1539.
7. Augustus Edward Dixon, John Taylor (1908), “III. Acylogens and thiocarbamides”, *J. Chem. Soc. Trans.*, 93, 18–30.
8. Augustus Edward Dixon, John Taylor (1912), “LXIV. Substituted isothiohydantoins”, *J. Chem. Soc. Trans.*, 101, 558–570.
9. Douglass, F. Dains (1934), “Some Derivatives of Benzoyl and Furoyl Isothiocyanates and their Use in Synthesizing Heterocyclic Compounds”, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 719–721.
10. E. Rodriguez-Fernandez, Juan L. Manzano, Juan J. Benito, Rosa Hermosa, Enrique Monte, Julio J. Criado (2005), “Thiourea, triazole and thiadiazine compounds and their metalcomplexes as antifungal agents”, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 1558–1572.

11. Greci, Laboratoire de Chimie Minerale, Universite de Reims Champagne Ardenne (1993), "Copper, Nickel and cobalt complexes with N,N-disubstituted, N'-benzoyl thioureas", *Polyhedro*, 13(9), 1363–1370.
12. Ioana Bally, Corina Simion, Marc Davidovici Mazus, Calin Deleau, Nicolae Popa, Dorel Bally (1998), "The molecular structure of some urea and thiourea derivatives", *Molecular structure*, 446, 63–68.
13. Kazuo Nakamoto (2009), *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons. Ltd, United Kingdom.
14. Korany a. Ali, Mohamed A. Elsayed, Eman Ali Ragab (2015), "Catalyst free synthesis of pyridine-2,6-bis(2-bromo-propane-1,3-dione) and pyridine-2,6-bis(N-arylthiazoline-2-thiones)", *Green and Sustainable Chemistry*, 5, 39–45.
15. Klaus R. Roch (2001), "Nem chemistry with old ligands: N-alkyl- and N,N-dianlkyl-N'-acyl(atoyl)thioureas in co-ordination, analytical and process chemistry of the platinum group metals", *Coordination Chemistry review*, 216 473–488.
16. K.R. Koch, Susan Bourne (1997), "Protonation mediated interchange between mono- and bi-dentate coordination of N-benzoyl-N', N'-dialkylthioureas: crystal structure of trans- bis(N-benzoyl-N',N'-di(n-butyl)thiourea-S)-diodoplatinum(II)", *Journal of Molecular Structure*, 441, 11–16.
17. K.R. Koch, O. Hallale, S.A. Bourne, J. Miller, J. Bacsa (2001), "Self-assembly of 2:2 metallomacrocyclic complexes of Ni(II) and Pd(II) with 3,3,3,3-tetraalkyl-1,1-isophthaloylbis(thioureas). Crystal and molecular structures of cis-[Pd(L²-S,O)]₂ and the adducts of the corresponding Ni(II) complexes: [Ni(L¹-S,O)(pyridine)₂]₂ and [Ni(L¹-S,O)(4-dimethylaminopyridine)₂]₂", *Journal of Molecular Structure*, 561, 185–196.
18. L. Beyer, E. Hoyer, H. Hennig, R. Kirmse, R. Hartmann, H. Liebscher (1975), "Synthese und Charakterisierung neuartiger Übergangsmetallchaelate von 1,1-

- Dialkyl-3-benzoyl- thioharnstoff", *Journal fur Prakt. Chemie*, 317(5), 829 – 839.
19. L. Beyer, T.T. Criado, E. Garcia, F. Lebmann, M. Medarde, R. Richter and E. Rodriguez (1996), "Synthesis and characterization of thiourea derivatives of α -aminoacids. Crystal structure of methyl L-valinate and L-leucinate derivatives", *Tetrahedron*, 52(17), 6233–6240.
 20. N. Selvakumaran, Seik Weng Ng, Edward R.T. Tiekink, R. Karvembu (2011), "Versatile coordination behavior of N,N-di(alkyl/aryl)-N'-benzoylthiourea ligands: Synthesis, crystal structure and cytotoxicity of palladium(II) complexes", *Inorganica Chimica Acta*, 376, 278–284.
 21. Oren Hallale, Susan A. Bourne, Klaus R. Koch (2005), "Metallamacrocyclic complexes of Ni(II) with 3,3,3,3-tetraalkyl-1,1-arylbis(thioureas): crystal and molecular structures of a 2 : 2 metallamacrocycle and a pyridine adduct of the analogous 3 : 3 complex", *Cryst Eng Comm*, 7(25), 161–166.
 22. Pekka Knuutila, Hilikka Knuutila, Horst Hennig, Lothar Beyer (1982), "The crystal and molecular structure of bis(1,1-diethyl-3-benzoyl-thioureato) nickel(II)", *Acta Chemica Scandinavica A*, 36, 541–545.
 23. Prof. W. Saalfrank, Andreas Dresel, Verena Seitz, Stefan Trummer, Frank Hampel, Markus Teichert, Dietmar Stalke, Christian Stadler, Jörg Daub, Volker Schünemann, Alfred X. Trautwein (1997), "Topologic Equivalents of Coronands, Cryptands and Their Inclusion Complexes: Synthesis, Structure and Properties of {2}-Metallacryptands and {2}-Metallacryptates", *Chem. Eur. Jour*, 12, 2058–2062.
 24. Rafael del Campo, Julio J. Criado, Ruxandra Gheorghe, Francisco J. Gonzalez, M.R. Hermosa, Francisca Sanz, Juan L. Manzano Enrique Monte, E. Rodriguez-Fernandez (2004), "N-benzoyl-N'-alkylthioureas and their complexes with Ni(II), Co(II) and Pt(II) – crystal structure of 3-benzoyl-1-butyl-1-methyl-thioureas: activity against fungi and yeast", *Inorganic Biochemistry*, 98, 1307–1314.

25. Schröder, U.; Beyer, L.; Sieler, J (2000), "Synthesis and X-ray structure of a new silver(I) coordination polymer assembled as one-dimensional chains", *Inorg. Chem. Commun.*, 3, 630–633.
26. Uwe Schroder, Lothar Beyer, Joachim Sieler (2000), "Synthesis and X-ray structure of a new silver(I) coordination polymer assembled as one-dimensional chains", *Inorganic Chemistry Communications*, 3, 630–633.
27. Zhou Weiqun, Li Baolong, Zhu liming, Ding Jiangang, Zhang Yong, Lu Lude, Yang Xujie (2004), "Structural and spectral studies of N-(4-chloro)benzoyl-N'-2-tolylthiourea", *Molecular structure*, 690, 145–150.
28. Zhou Weiqun, Yang Wen, Xie Liqun, Cheng Xianchen (2005), "N-Benzoyl-N'-dialkylthiourea derivatives and their Co(III) complexes: Structure, and antifungal", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 1314 - 1319.