

Tổng hợp, xác định cấu trúc phức chất của Ni(II), Pd(II) với 5-bromo-6,7-dihydroxyl-1-metyl-3-sunfoquinolin bằng các phương pháp phổ và tính toán hóa học lượng tử

Lê Thị Hồng Hải¹, Ngô Văn Anh¹, Nguyễn Thị Ngọc Vinh¹,
Ngô Tuấn Cường¹, Vũ Duy Thịnh²

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

²Bộ môn Hóa - Khoa khoa học Cơ bản, Trường Đại học Mỏ địa chất

Đền Tòa soạn 12-5-2016; Chấp nhận đăng 26-6-2017

Abstract

In this research, a new derivative of quinoline, namely 5-bromo-6,7-dihydroxyl-1-methyl-3-sulfoquinole (QOH) as well as two complexes of Ni(II) and Pd(II) with this ligand $[M(QOH-1H)_2]$ were synthesized. The molecular formulas and structures of the complexes were determined using a combination of IR, EDX, ESI MS and ¹H NMR spectra. Additionally, the structure of the palladium complex was assigned by a combination with quantum chemical calculations using the method of density functional theory which is implemented in Gaussian 09 program package. The results show that this is a square planar complex, in which the QOH ligand coordinates with the center ion Pd(II) via the O atom of its -OH phenol groups and the OH groups have *trans* configuration. Bond lengths and bond angles around the center metal were determined.

Keywords. Pd(II), Ni(II) complexes, derivative of quinoline, structure.

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, phức chất của kim loại chuyển tiếp với các hợp chất dị vòng thơm chứa nitơ như các dẫn xuất của pyridin, quinolin đã thu hút được sự chú ý đặc biệt của các nhà hóa học, hóa sinh, hóa dược và cả các nhà nghiên cứu trong lĩnh vực quang điện. Nhiều phức chất thuộc loại nói trên đã được ứng dụng làm sensor huỳnh quang trong nghiên cứu hóa sinh, làm chất hấp thụ ánh sáng trong pin mặt trời [1, 2] hoặc là những chất có hoạt tính kháng tế bào ung thư [3, 4].

Mới đây, nhóm chúng tôi, khi khử dẫn xuất đinitro của axit eugenoxylactic bằng Na₂S₂O₄ đã khép vòng nhánh allyl tạo ra dẫn xuất mới của quinolin là axit 6-hydroxi-3-sunfoquinol-

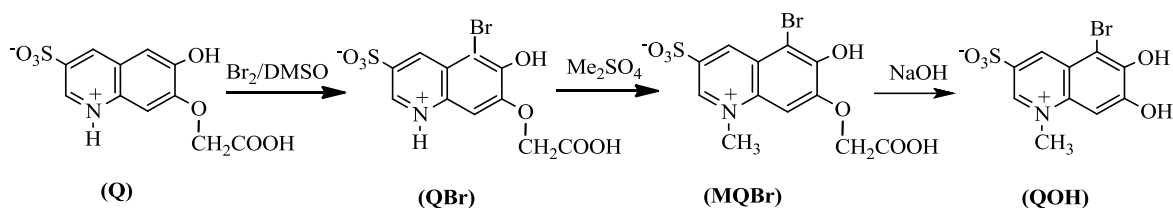
7-yloxiacetic (kí hiệu là Q) [5]. Từ hợp chất Q

có thể tạo ra những hợp chứa vòng quinolin nhiều nhóm thế, một số phức chất của kim loại chuyển tiếp với phối tử loại này bước đầu đã được nghiên cứu [6,7]. Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp, cấu trúc phức chất của Ni(II), Pd(II) với phối tử 5-bromo-6,7-dihydroxyl-1-metyl-3-sunfoquinolin.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp phối tử

Từ eugenol trong tinh dầu hương nhu chúng tôi đã tổng hợp được phối tử Q[5]. Từ chất chìa khoá Q, chúng tôi đã tổng hợp được phối tử mới có chứa vòng quinolin QOH theo sơ đồ sau:



Cách thức tổng hợp QBr, MQBr đã được trình bày trong tài liệu [6].

Tổng hợp phối tử 5-bromo-6,7-dihydroxyl-1-metyl-3-sunfoquinolin (QOH)

Cho 0,392 g MQBr (1mmol) vào bình cầu 25 mL có chứa 0,24 g NaOH (6mmol) và 5mL nước. Khuấy đều hỗn hợp phản ứng, đun hồi lưu ở nhiệt độ 80÷90 °C trong 5 giờ. Để yên hỗn hợp phản ứng qua đêm. Axit hóa hỗn hợp thu được bằng axit HCl 1 M đến pH = 4÷5 thu được chất rắn màu vàng. Kết tinh lại bằng đioxan:nước = 1:1 thu được tinh thể hình kim màu vàng nhạt, kí hiệu là QOH. Hiệu suất phản ứng 65 %.

2.2. Tổng hợp phức chất

2.2.1. Tổng hợp phức chất NiX

Cho 66,8 mg QOH (0,2 mmol) vào 5 ml H₂O, thêm từ từ K₂CO₃ 1M, khuấy đều cho phối tử tan hoàn toàn, thu được dung dịch đồng nhất màu da cam, pH = 7 (dung dịch 1). Cho từ từ 5 mL dung dịch có chứa 35,5 mg NiCl₂.6H₂O (0,15 mmol) vào dung dịch 1. Khuấy đều dung dịch phản ứng, sau 1 giờ xuất hiện kết tủa màu vàng xanh. Lọc kết tủa, rửa nhiều lần bằng nước nóng, etanol. Sản phẩm được làm khô ở 50 °C, kí hiệu NiX. Hiệu suất phản ứng 75 %.

2.2.2. Tổng hợp phức chất PdX

Cho 66,8 mg QOH (0,2 mmol) vào 5 ml H₂O, thêm từ từ K₂CO₃ 1 M, khuấy đều cho phối tử tan

hoàn toàn, thu được dung dịch đồng nhất màu da cam, pH = 7 (dung dịch 1).

Cho từ từ 5 mL dung dịch có chứa 39,2 mg K₂[PdCl₄] (0,12 mmol) vào dung dịch 1. Khuấy đều dung dịch phản ứng, sau 1 giờ xuất hiện kết tủa màu nâu đỏ. Lọc kết tủa, rửa nhiều lần bằng nước nóng, axeton và etylaxetat. Sản phẩm được làm khô ở 50 °C, kí hiệu PdX. Hiệu suất phản ứng 60 %.

2.3. Nghiên cứu thành phần, cấu trúc phức chất

Phổ EDX của các phức chất được đo trên máy JED-2300-JEOL-Japan, tại Viện khoa học Vật liệu. Phổ ESI MS được đo trên máy LC-MSD-Trap-SL, phổ hấp thụ hồng ngoại được ghi trên máy IMPAC 410 NICOLET trong vùng 4000÷400 cm⁻¹, mẫu đo ở dạng viên nén với KBr, phổ ¹H NMR của các chất được đo trên máy Bruker AVANCE (500 MHz), trong dung môi DMSO, tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả đo EDX cho thấy trong phức chất NiX và PdX, tỉ lệ nguyên tử M:Br (S) ≈ 1:2, do đó chúng tôi cho rằng các ion Ni(II), Pd(II) đều tạo phức với phối tử QOH theo tỉ lệ là 1:2. Dựa vào kết quả phân tích EDX, kết hợp với các dữ kiện thực nghiệm chúng tôi đề nghị công thức phân tử của 2 phức chất như trong bảng 1.

Trên phổ MS của các phức chất PdX (hình 1) và phức chất NiX đều xuất hiện cụm pic ion chứa pic ứng với anion [M-1H]⁻ (bảng 1). Kết quả ESI MS cho thấy công thức phân tử của các phức chất mà chúng tôi đề nghị là phù hợp.

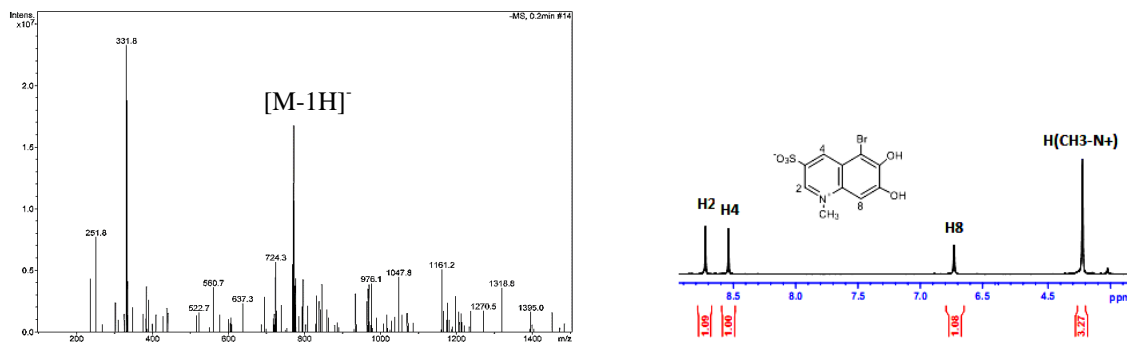
Bảng 1: Kết quả phân tích hàm lượng nguyên tố (EDX), phổ khối ESI MS

STT	KH	Công thức phân tử	Tỉ lệ nguyên tử M:S (TN/LT)	Các pic trên phổ ESI MS (m/z), quy kết
1	PdX	[Pd(C ₁₀ H ₇ O ₅ SNBr) ₂]	1,01:2,08 / 1:2	772 = [M-1H] ⁻ = {[Pd(C ₁₀ H ₇ O ₅ SNBr) ₂]-1H} ⁻
2	NiX	[Ni(C ₁₀ H ₇ O ₅ SNBr) ₂]	1,79:3,55 / 1:2	724 = [M-1H] ⁻ = {[Ni(C ₁₀ H ₇ O ₅ SNBr) ₂]-1H} ⁻

Trên phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất đã xuất hiện đầy đủ các vân hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của các nhóm nguyên tử trong phân tử, một số vân hấp thụ chính đã được quy kết và trình bày ở bảng 2. Bảng 2 cũng cho thấy các tín hiệu cộng hưởng của các proton trên phổ ¹H NMR của các phức chất PdX, NiX đều tăng so với phối tử tự do. Riêng tín hiệu của proton CH₃-N⁺ thay đổi ít nhất do ở xa trung tâm tạo phức. Vì vậy, chúng tôi cho rằng các nguyên tử kim loại trung tâm đã phối trí ở nhóm -OH phenol mà không phối trí với nhóm

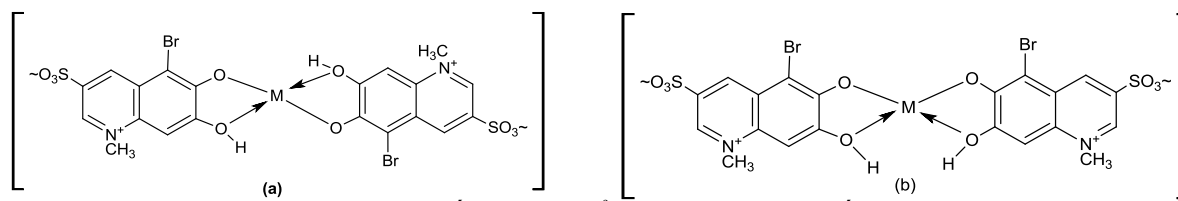
SO₃⁻.

Từ các dữ kiện đo phổ EDX, phổ khối lượng ESI MS, phổ hấp thụ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H NMR cho thấy đã có sự tạo phức giữa Ni(II), Pd(II) với phối tử QOH theo tỉ lệ kim loại trung tâm và phối tử là 1:2, công thức phân tử của cả hai phức chất là [M(QOH-1H)₂]. Trong các phức chất, nguyên tử kim loại trung tâm liên kết với phối tử QOH qua nguyên tử oxi của nhóm OH phenol. Chúng tôi đề nghị cấu trúc có thể có của các phức chất như sau (hình 2).

Hình 1: Phổ ESI MS và một phần phổ ^1H NMR của phức chất PdX

Bảng 2: Kết quả phổ hấp thụ hồng ngoại và phổ cộng hưởng từ hạt nhân

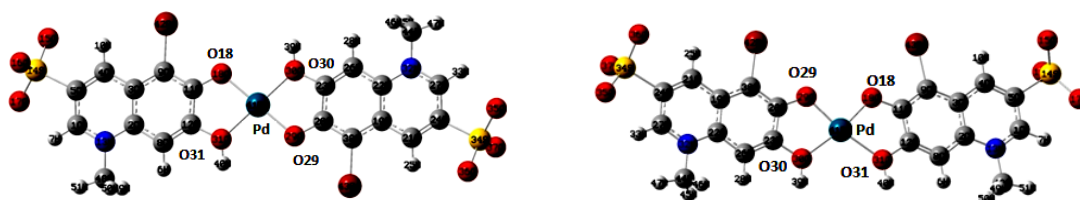
STT	KH	Phổ hấp thụ hồng ngoại (ν , cm^{-1})				Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H NMR, δ (ppm), J (Hz)			
		ν_{OH}	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ thơm, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$	ν_{SO_3}	$\nu_{\text{M}-\text{O}}$	H2	H4	H8	$\text{CH}_3\text{-N}$
1	QOH	3510, 3416	1610, 1555	1355		7,90(s)	7,85(s)	6,11(s)	3,86(s)
2	PdX	3550, 3450	1612, 1550	1306	435	8,72(s)	8,54(s)	6,73 (d) $J = 1,5$	4,22(s)
3	NiX	3530, 3444	1640, 1503	1226	486	9,09(s)	9,05(s)	7,37(s)	4,47(s)



Hình 2: Cấu trúc có thể có của các phức chất

Để xác định cấu trúc nào bền hơn chúng tôi đã sử dụng phương pháp tính toán hóa học lượng tử với gói phần mềm Gaussian 09 [9], để tối ưu hóa cấu trúc với 2 cấu trúc đầu vào như trên và tính với phức chất PdX. Phép tính toán tối ưu cấu trúc có kèm theo các phép tính tần số dao động được thực hiện bằng phương pháp phiếm hàm mật độ sử dụng phiếm

hàm/bộ hàm cơ sở CAM-B3LYP/LANL2DZ[10,11], trên hệ thống máy tính của Trung tâm Khoa học Tính toán, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Kết quả sau khi tối ưu cho thấy trong cả hai cấu trúc thu được nguyên tử trung tâm Pd có số phối trí 4, phức chất có cấu trúc vuông phẳng (hình 3).



Hình 3: Cấu trúc phức chất PdX1 và PdX2

Các giá trị góc liên kết và độ dài liên kết xung quanh nguyên tử trung tâm của phức chất PdX được trình bày ở bảng 3. Các giá trị này khá phù hợp với độ dài liên kết tương tự trong các phức chất khác [8].

Kết quả sau khi tối ưu cũng cho thấy trong phức chất PdX, các góc liên kết OPdO hơi khác 90° , cấu

trúc thu được không vuông phẳng một cách tuyệt đối. Các nguyên tử không hoàn toàn đối xứng nhau qua nguyên tử trung tâm Pd. Điều này góp phần giải thích trên phổ ^1H NMR của phức chất PdX, tín hiệu của proton H8 bị tách thành hai hoặc có thể coi là hai vân đơn có độ chuyển dịch gần bằng nhau.

Để xác định cấu trúc PdX1 hay PdX2 bền hơn chúng tôi tính năng lượng tương đối giữa hai cấu trúc đồng phân của nhau. Các kết quả được liệt kê ở bảng 4.

Bảng 3: Giá trị độ dài liên kết trong cấu trúc PdX1, PdX2

Cấu trúc PdX1		Cấu trúc PdX2		Cấu trúc PdX1		Cấu trúc PdX2	
Liên kết	Độ dài (Å)	Liên kết	Độ dài (Å)	Góc	Độ lớn (°)	Góc	Độ lớn (°)
Pd – O ₁₈	1,987	Pd – O ₁₈	1,970	O ₃₁ PdO ₂₉	98,97	O ₁₈ PdO ₂₉	90,23
Pd – O ₂₉	1,987	Pd – O ₂₉	1,970	O ₁₈ PdO ₃₁	81,03	O ₂₉ PdO ₃₀	80,45
Pd – O ₃₀	2,061	Pd – O ₃₀	2,121	O ₁₈ PdO ₃₀	98,97	O ₃₀ PdO ₃₁	108,87
Pd – O ₃₁	2,061	Pd – O ₃₁	2,121	O ₃₀ PdO ₂₉	81,03	O ₃₁ PdO ₁₈	80,45

Bảng 4: Năng lượng electron, năng lượng dao động điểm không và năng lượng tương đối của hai đồng phân cấu trúc PdX1 và PdX2

Cấu trúc	Năng lượng electron (HF, a.u)	Năng lượng dao động điểm không (ZPE, a.u)	Tổng năng lượng HF và ZPE (a.u)	Trạng thái electron của phân tử	Năng lượng tương đối (kJ/mol)
PdX1	-1803,9456315	0,3346888	-1803,610943	¹ A	0,0
PdX2	-1803,9294748	0,3337928	-1803,595682	¹ A	40,07

Kết quả tính giá trị năng lượng electron có kể đến năng lượng dao động điểm không đã cho thấy cấu trúc PdX1 (hai nhóm OH ở vị trí *trans*) bền hơn cấu trúc thứ PdX2 (hai nhóm OH ở vị trí *cis*). Chênh lệch năng lượng giữa hai cấu trúc là 0,42 eV hay 40,07 kJ/mol.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được phối tử hữu cơ mới là dẫn xuất của quinolin, 5-bromo-6,7-dihydroxyl-1-metyl-3-sunfoquinolin (**QOH**) và hai phức chất của Ni(II), Pd(II) với phối tử này.

Bằng các phương pháp EDX, ESI MS, phổ hấp thụ hồng ngoại, phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H NMR đã xác định được công thức phân tử, công thức cấu tạo của hai phức chất tổng hợp được. Trong cả hai phức chất, nguyên tử kim loại trung tâm Ni(II), Pd(II) đều tạo phức với phối tử **QOH** theo tỉ lệ 1:2, liên kết giữa kim loại và phối tử được thực hiện qua nguyên tử oxi của nhóm OH phenol.

Bằng phương pháp tính toán hóa học lượng tử đã xác định được cấu trúc bền của phức chất PdX. Trong cấu trúc bền, phức chất PdX có cấu trúc vuông phẳng, nguyên tử kim loại trung tâm liên kết với phối tử **QOH** qua hai nguyên tử O của hai nhóm -OH phenol, hai nhóm -OH tạo liên kết cho nhận ở vị trí *trans*. Các giá trị độ dài liên kết, góc liên kết xung quanh nguyên tử trung tâm cũng đã được xác định.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- H. W. Heuer, R. Wehrmann, A. Elschne, *Electroluminescent assemblies containing N-alkyl-2,2'-imino-bis-(8-hydroxy-quinoline)-metal complexes*, Patent US 6294273 B1 (2001).
- Nobuko Onozawa-Komatsuzaki et al. *Synthesis and Electrochemical Properties of 2,6-Bis(quinoline-2-yl)pyridyl Ruthenium Complexes as Near-Infrared Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells*, Jpn. J. Appl. Phys, **51(10S)**, 11 (2012).
- B. S. Creaven et al. *Anticancer and antifungal activity of copper(II) complexes of quinolin-2(1H)-one-derived Schiff bases*, Inorganica Chimica Acta, **363(14)**, 4048-4058 (2010).
- Tran Thi Da, Le Thi Hong Hai, Luc Van Meervelt, Nguyen Huu Dinh. *Synthesis, structure and in vitro cytotoxicity of organoplatinum(II) complexes containing aryl olefins and quinoline*, Journal of Coordination Chemistry, **68(19)**, 3525-3536 (2015).
- Nguyen Huu Dinh, L. V. Co, N. M. Tuan, L. T. H. Hai, L. V. Meervelt. *New route to novel polysubstituted quinolines starting with eugenol, the main constituent of Ocimum sanctum L. oil*, Heterocycles, **85(3)**, 627-637 (2012).
- Le Thi Hong Hai, Ngo Tuan Cuong, Nguyen Thi Hai. *Synthesis, structural characterization of complexes of Zn(II), Cd(II) with quinoline's derivatives by a combination of spectroscopy and density functional theory calculation*, Viet Nam Journal of Chemistry, **53(3E12)**, 315-320 (2015).

7. Lê Thị Hồng Hải, Lê Văn Cơ, Trần Thị Đà. *Tổng hợp, cấu trúc, tính chất một số phức chất của Zn(II), Cd(II) với axit 6 hydroxy-3-sunfoquinolin-7-yloxyaxetic*, Tạp chí Hóa học, **51(3AB)**, 92-96 (2013).
8. William M. Motswainyana et al. *Imino-quinolyl palladium(II) and platinum(II) complexes: Synthesis, characterization, molecular structures and cytotoxic effect*, Inorganica Chimica Acta, **400**, 197-202 (2013).
9. M. J. Frisch et al. *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc, Wallingford CT (2009).
10. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, Phys. Rev. Lett., **77**, 3865-68 (1996).
11. P. J. Hay and W. R. Wadt. *Ab initio effective core potentials for molecular calculations-potentials for the transition-metal atoms Sc to Hg*, J. Chem. Phys., **82**, 270-83 (1985).

Liên hệ: Lê Thị Hồng Hải

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội
Số 136, Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội
E-mail: Hailth@hnue.edu.vn; Điện thoại: 0985815677.