

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM**



TRÂN QUỐC DŨNG

**TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU MỘT SỐ PHỨC CHẤT
CỦA PALADI(II), NIKEN(II), ĐỒNG(II) VÀ KẼM(II) VỚI
CÁC DẪN XUẤT
CỦA N(4)-METYL THIOSEMICACBAZIT**

CHUYÊN NGÀNH : HOÁ VÔ CƠ

MÃ SỐ: 60.44.25

LUẬN VĂN THẠC SĨ HOÁ HỌC

HƯỚNG DẪN KHOA HỌC: PGS. TS. TRỊNH NGỌC CHÂU

THÁI NGUYÊN - 2012

LỜI CẢM ƠN

Em xin được bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc của mình tới PGS.TS Trịnh Ngọc Châu Người thầy đã giao đề tài, chỉ đạo, hướng dẫn tận tình, động viên, giúp đỡ em trong suốt quá trình thực hiện nghiên cứu và hoàn thành luận văn.

Xin chân thành cảm ơn Ban Giám Hiệu, Khoa sau Đại Học, Khoa Hóa Học Trường ĐHSP Thái Nguyên đã tạo điều kiện thuận lợi cho em trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu đề tài.

Xin chân thành cảm ơn các thầy giáo, cô giáo, NCS. Nguyễn Thị Bích Hường và các cán bộ phòng thí nghiệm phức chất và Hóa Sinh vô cơ – Khoa Hóa Trường ĐHKH Tự Nhiên, ĐH Quốc Gia Hà Nội đã giúp đỡ, tạo điều kiện cho em trong suốt quá trình thực nghiệm.

Cùng với sự biết ơn sâu sắc tôi xin chân thành cảm ơn Ban Giám Hiệu, Tổ Hóa trường THPT Lê Hồng Phong – Hà Giang, Gia đình cùng bạn bè đồng nghiệp đã giúp đỡ và động viên tôi trong quá trình học tập và hoàn thành luận văn này.

Thái Nguyên, tháng 05 Năm 2012

Tác giả

Trần Quốc Dũng

LỜI CAM ĐOAN

Luận văn “*Tổng hợp và nghiên cứu một số phức chất của paladi(II), niken(II), đồng(II) và kẽm(II) với dẫn xuất của N(4)-metyl thiosemicacbazit*” Được thực hiện từ tháng 5/2011. Luận văn sử dụng những thông tin từ nhiều nguồn khác nhau, các thông tin đã được ghi rõ nguồn gốc, các số liệu đã được tổng hợp và sử lí.

Tôi xin cam đoan số liệu và kết quả nghiên cứu trong Luận văn này hoàn toàn trung thực và chưa được sử dụng để bảo vệ một học vị nào.

Thái Nguyên, tháng 5 năm 2012

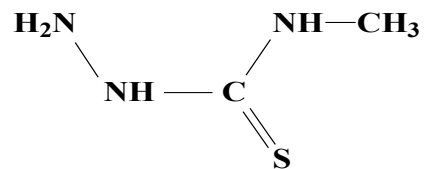
Tác giả

Trần Quốc Dũng

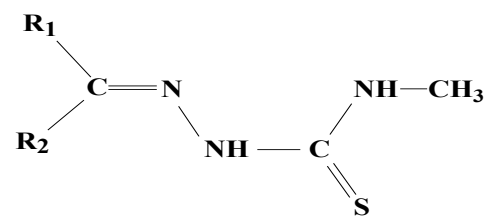
MỤC LỤC

Lời cảm ơn	i
Lời cam đoan.....	ii
Mục lục.....	iii
Danh mục các kí hiệu, các chữ viết tắt.....	v
Danh mục các bảng	vi
Danh mục các hình.....	viii
MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN.....	3
1.1. Thiosemicacbazit và dẫn xuất của nó	3
1.1.1. Thiosemicacbazit và thiosemicacbazon	3
1.1.2. Phức chất của kim loại chuyển tiếp với Thiosemicacbazit và Thiosemicacbazon.....	4
1.2. Giới thiệu về các nguyên tố	8
1.2.1. Giới thiệu về paladi	8
1.2.2. Giới thiệu về niken.....	9
1.2.3. Giới thiệu về đồng.....	11
1.2.4. Giới thiệu kẽm.....	12
1.3. Một số ứng dụng của thiosemicacbazon và phức chất của chúng	14
1.4. Các phương pháp nghiên cứu phức chất.....	18
1.4.1. Phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại.....	18
1.4.2. Phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H và ^{13}C	20
1.4.3. Phương pháp phổ khối lượng.....	21
1.5. Thăm dò hoạt tính sinh học của các phối tử và các phức chất.....	23
1.5.1. Phương pháp thử hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định	23
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM	25
2.1. Hóa chất, dụng cụ.....	25

2.2. Phương pháp nghiên cứu và kỹ thuật thực nghiệm.....	26
2.2.1. Tổng hợp phối tử.....	26
2.2.2. Tổng hợp các phức chất	27
2.3. Các điều kiện ghi phổ.....	28
2.4. Phân tích hàm lượng các nguyên tố trong phức chất.....	28
2.4.1. Phân tích hàm lượng Paladi trong phức chất.	29
2.4.2. Phân tích hàm lượng Niken trong phức chất	30
2.4.3. Phân tích hàm lượng đồng trong phức chất	30
2.4.4. Phân tích hàm lượng kẽm trong phức chất	31
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	32
3.1. Kết quả phân tích hàm lượng ion kim loại trong các phức chất	32
3.2. Kết quả phân tích phổ khối lượng của các phức chất	32
3.2.1. Kết quả phân tích phổ khối lượng của phức chất Pd (mthisa) ₂	32
3.2.2. Kết quả phân tích phổ khối lượng của phức chất Ni (mthisa) ₂	34
3.2.3. Kết quả phân tích phổ khối lượng của phức chất Cu (mthisa) ₂	36
3.2.4. Kết quả phân tích phổ khối lượng của phức chất Zn (mthisa) ₂	37
3.3. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại của phối tử và các phức chất.....	39
3.4. Kết quả phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹ H và ¹³ C của phối tử và phức chất	44
3.4.1. Kết quả phân tích phổ cộng hưởng từ proton của phối tử Hmthisa.....	44
3.4.2. Kết quả phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹³ C của phối tử Hmthisa....	49
3.4.3. Kết quả phân tích phổ cộng hưởng từ proton của phức chất Pd(mthisa) ₂ ...	54
3.4.4. Kết quả phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹³ C của phức chất Pd (mthisa) ₂	56
3.5. Kết quả thử hoạt tính sinh học của phối tử và các phức chất	58
KẾT LUẬN	59
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	60

DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

N(4)-metyl thiosemicabazon (mthisa)



N(4) - metyl thiosemicabazon Isatin (Hmthisa)

DANH MỤC CÁC BẢNG

STT	Số bảng	Chương I	Trang
1	Bảng 1.1	Các dải hấp thụ chính trong phổ hấp thụ hồng ngoại của thiosemicacbazit	19
		Chương II	
3	Bảng 2.1	Ký hiệu các phức chất, màu sắc và dung môi hòa tan chúng	28
		Chương III	
4	Bảng 3.1	Kết quả phân tích hàm lượng ion kim loại trong các phức chất	32
5	Bảng 3.2	Cường độ tương đối của các pic đồng vị trong cụm pic ion phân tử của phức chất Pd(mthisa) ₂	34
6	Bảng 3.3	Cường độ tương đối của các pic đồng vị trong cụm pic ion phân tử của phức chất Ni(mthisa) ₂	35
7	Bảng 3.4	Cường độ tương đối của các pic đồng vị trong cụm pic ion phân tử của phức chất Cu(mthisa) ₂	37
8	Bảng 3.5	Cường độ tương đối của các pic đồng vị trong cụm pic ion phân tử của phức chất Zn(mthisa) ₂	38
9	Bảng 3.6	Một số dải hấp thụ trong phổ hồng ngoại của phối tử và các phức chất	42
10	Bảng 3.7	So sánh các tín hiệu cộng hưởng trong phổ cộng hưởng từ proton của các chất đầu và phổ mô phỏng, phổ thực nghiệm của phối tử Hmthisa	46
11	Bảng 3.8	Qui gán các tín hiệu cộng hưởng trong phổ cộng hưởng từ proton của các chất đầu và phổ mô phỏng, phổ thực nghiệm của phối tử Hmthisa	48
12	Bảng 3.9	So sánh các tín hiệu cộng hưởng trong phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹³ C của các chất đầu và phổ mô phỏng, phổ thực nghiệm của phối tử Hmthisa	51

13	Bảng 3.10	Qui gán các tín hiệu cộng hưởng trong phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C của các chất đầu và phổ mô phỏng, phổ thực nghiệm của phối tử Hmthisa	53
14	Bảng 3.11	Qui gán các tín hiệu cộng hưởng trong phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C của phối tử Hmthisa và $\text{Pd}(\text{mthisa})_2$	55
15	Bảng 3.12	Qui gán các tín hiệu cộng hưởng trong phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C của của phối tử Hmthisa và phức chất $\text{Pd}(\text{mthisa})_2$	57
16	Bảng 3.13	Kết quả thử hoạt tính kháng khuẩn, kháng nấm của phối tử và các phức chất	58

DANH MỤC CÁC HÌNH

STT	Số hình	Chương III	Trang
1	Hình 3.1	Phổ khối lượng của phức chất $\text{pd}(\text{mthisa})_2$	33
2	Hình 3.2	Phổ khối lượng của phức chất $\text{Ni}(\text{mthisa})_2$	35
3	Hình 3.3	Phổ khối lượng của phức chất $\text{Cu}(\text{mthisa})_2$	36
4	Hình 3.4	Phổ khối lượng của phức chất $\text{Zn}(\text{mthisa})_2$	37
5	Hình 3.5	Phổ hấp thụ hồng ngoại của phối tử Hmthisa	39
6	Hình 3.6	Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $\text{pd}(\text{mthisa})_2$	39
7	Hình 3.7	Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $\text{Ni}(\text{mthisa})_2$	40
8	Hình 3.8	Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $\text{Cu}(\text{mthisa})_2$	40
9	Hình 3.9	Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $\text{Zn}(\text{mthisa})_2$	41
10	Hình 3.10	Phổ cộng hưởng từ proton của phối tử Hmthisa	44
11	Hình 3.11	Phổ cộng hưởng từ proton (chuẩn) của N(4)-metyl thiosemicacbazit (Hmth)	45
12	Hình 3.12	Phổ cộng hưởng từ proton chuẩn của chất đầu Isatin	45
13	Hình 3.13	Phổ cộng hưởng từ ^1H của N(4)-metyl thiosemicacbazon isatin (mô phỏng)	46
14	Hình 3.14	Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C của phối tử Hmthisa	49
15	Hình 3.15	Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C (chuẩn) của N(4)-metyl thiosemicacbazit	50
16	Hình 3.16	Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C (Chuẩn) của isatin	50
17	Hình 3.17	Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C (mô phỏng) của N(4)-metyl thiosemicacbazon isatin	51
18	Hình 3.18	Phổ cộng hưởng từ proton của phức chất $\text{pd}(\text{mthisa})_2$	54
19	Hình 3.19	Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C của phức chất $\text{pd}(\text{mthisa})_2$	56

MỞ ĐẦU

Việc nghiên cứu các phức chất của thiosemicabazon với các kim loại chuyển tiếp đang thu hút nhiều nhà hóa học, dược học, sinh - y học trên thế giới. Các đề tài nghiên cứu trong lĩnh vực này rất phong phú vì các thiosemicabazon rất đa dạng về thành phần, cấu tạo và kiểu phản ứng.

Từ rất sớm, người ta đã phát hiện hoạt tính diệt nấm, diệt khuẩn của thiosemicabazit và các dẫn xuất thiosemicabazon của nó [1,3]. Đặc biệt là từ sau khi phát hiện ra phức chất của kim loại chuyển tiếp cis-platin $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ có hoạt tính ức chế sự phát triển ung thư vào năm 1969 thì nhiều nhà hóa học và dược học chuyển sang nghiên cứu hoạt tính sinh học của các phức chất của kim loại với các phối tử hữu cơ có hoạt tính sinh học. Trong số các phức chất được nghiên cứu, phức chất của các thiosemicabazon đóng vai trò rất quan trọng [3,10,16,27].

Ngày nay, hàng năm có hàng trăm công trình nghiên cứu hoạt tính sinh học, đặc biệt là hoạt tính chống ung thư của các phức chất thiosemicabazon và dẫn xuất của chúng đăng trên các tạp chí Hóa học, Dược học, Y- sinh học v.v... như Polyhedron, Inorganica Chimica Acta, Inorganic Biochemistry, European Journal of Medicinal Chemistry, Toxicology and Applied Pharmacology, Bioinorganic & Medicinal Chemistry, Journal of Inorganic Biochemistry v.v...

Các nghiên cứu hiện nay tập trung chủ yếu vào việc tổng hợp mới các thiosemicabazon, dẫn xuất của thiosemicabazon và phức chất của chúng với các ion kim loại, nghiên cứu cấu tạo của các phức chất sản phẩm bằng các phương pháp khác nhau và khảo sát hoạt tính sinh học của chúng. Trong một số công trình gần đây, ngoài hoạt tính sinh học người ta còn khảo sát một số tính chất khác của thiosemicabazon như tính chất điện hóa, hoạt tính xúc tác, khả năng ức chế ăn mòn kim loại v.v...