

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

LÊ QUANG HUY

**NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT
CỦA MỘT SỐ KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP
VỚI THIOSEMICACBAZON AXETOPHENON**

**CHUYÊN NGÀNH: HÓA VÔ CƠ
MÃ SỐ: 60.44.0113**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC HÓA HỌC

HƯỚNG DẪN KHOA HỌC: PGS.TS TRỊNH NGỌC CHÂU

THÁI NGUYÊN - 2013

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 học tập và nghiên cứu đề tài.

Xin chân thành cảm ơn các thầy, cô giáo, NCS. Nguyễn Thị Bích Hương và các cán bộ phòng thí nghiệm phức chất và Hóa Sinh vô cơ – Khoa Hóa học 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 số 1 – Bắc Hà – Lào Cai, 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 4 năm 2013

TÁC GIẢ

Lê Quang Huy

LỜI CAM ĐOAN

Luận văn “**Nghiên cứu phức chất của một số kim loại chuyển tiếp với thiosemicacbazon axetophenon**” được thực hiện từ tháng 5/2012. 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 4 năm 2013

TÁC GIẢ

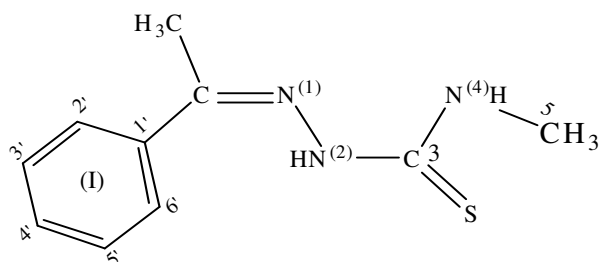
Lê Quang Huy

MỤC LỤC

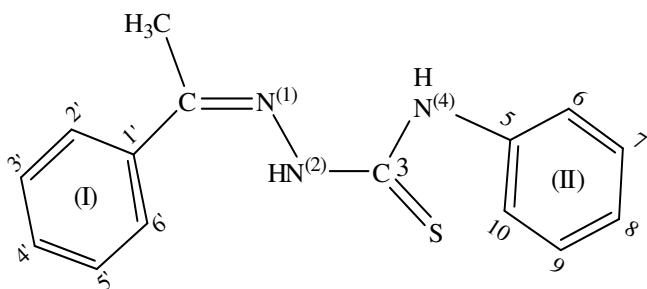
Lời cảm ơn	i
Lời cam đoan.....	ii
Mục lục	iii
Danh mục kí hiệu, các chữ viết tắt.....	iv
Danh mục các bảng	v
Danh mục các hình	vi
MỞ ĐẦU	1
Chương 1: TỔNG QUAN	3
1.1. THIOSEMICACBAZIT VÀ DẪN XUẤT CỦA NÓ	3
1.1.1. Thiosemicacbazit và thiosemicacbazon.....	3
1.1.2. Phức chất của kim loại chuyển tiếp với thiosemicacbazit và thiosemicacbazon	4
1.2. GIỚI THIỆU VỀ CÁC NGUYÊN TỐ ĐỒNG VÀ KẼM.....	7
1.2.1. Giới thiệu về đồng	7
1.2.2. Giới thiệu về kẽm	9
1.3. MỘT SỐ ỨNG DỤNG CỦA THIOSEMICACBAZON VÀ PHỨC CHẤT CỦA CHÚNG	10
1.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT.....	13
1.4.1. Phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại	13
1.4.2. Phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H và ^{13}C	15
1.4.3. Phương pháp phổ khối lượng	16
1.5. THĂM DÒ HOẠT TÍNH SINH HỌC CỦA CÁC PHỐI TỬ VÀ CÁC PHỨC CHẤT	18
1.5.1. Hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định	18
1.5.2. Các chủng vi sinh vật kiểm định	18
1.5.3. Môi trường nuôi cấy	19
1.5.4. Cách tiến hành	19
Chương 2: THỰC NGHIỆM	20
2.1. HÓA CHẤT, DỤNG CỤ	20

2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM.....	21
2.2.1. Tổng hợp phối tử	21
2.2.2. Tổng hợp các phức chất	22
2.3. CÁC ĐIỀU KIỆN GHI PHỔ	23
2.4. PHÂN TÍCH HÀM LƯỢNG CÁC NGUYÊN TỐ TRONG PHỨC CHẤT. ..	24
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	25
3.1 KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CẤU TẠO CỦA PHỐI TỬ BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN ^1H VÀ ^{13}C CỦA CÁC PHỐI TỬ	25
3.1.1. Phổ cộng hưởng từ proton của các phối tử Hmthacp, Hpthacp	25
3.1.2. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C của các phối tử Hmthacp, Hpthacp.....	32
3.2. KẾT QUẢ PHÂN TÍCH HÀM LƯỢNG KIM LOẠI TRONG PHỨC CHẤT	38
3.3. KẾT QUẢ PHÂN TÍCH PHỔ KHỐI LƯỢNG CỦA CÁC PHỨC CHẤT.....	39
3.3.1. Phổ khối lượng của $\text{Cu}(\text{mthacp})_2$ và $\text{Zn}(\text{mthacp})_2$	39
3.3.2. Phổ khối lượng của $\text{Cu}(\text{pthacp})_2$ và $\text{Zn}(\text{pthacp})_2$	41
3.4. KẾT QUẢ PHÂN TÍCH PHỔ HẤP THỤ HỒNG NGOẠI CỦA CÁC PHỐI TỬ VÀ PHỨC CHẤT TƯƠNG ỨNG.....	44
3.5. KẾT QUẢ PHÂN TÍCH PHỔ UV – Vis CỦA CÁC PHỐI TỬ VÀ PHỨC CHẤT..	49
3.6. KẾT QUẢ THỬ HOẠT TÍNH KHÁNG SINH CỦA CÁC PHỐI TỬ VÀ PHỨC CHẤT	52
KẾT LUẬN	53
TÀI LIỆU THAM KHẢO	54

DANH MỤC KÍ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT



N(4)- methyl thiosemicabazon axetophenon (Hmthacp)



N(4)- phenyl thiosemicabazon axetophenon (Hpthacp)

DANH MỤC CÁC BẢNG

STT	Số bảng	Chương I	Trang
1	<i>Bảng 1.1</i>	Các dải hấp thụ chính trong phổ hấp thụ hồng ngoại của thiosemicacbazit	14
Chương II			
2	<i>Bảng 2.1</i>	Một số đặc trưng của các phối tử và dung môi hòa tan	22
3	<i>Bảng 2.2</i>	Ký hiệu các phức chất, màu sắc và dung môi hòa tan chúng	23
Chương III			
4	<i>Bảng 3.1</i>	Các tín hiệu cộng hưởng trong phổ cộng hưởng từ proton của phối tử Hmthacp và Hpthacp	31
5	<i>Bảng 3.2</i>	Các tín hiệu cộng hưởng trong phổ ^{13}C - NMR của các phối tử Hmthacp và Hpthacp	37
6	<i>Bảng 3.3</i>	Kết quả phân tích hàm lượng kim loại trong các phức chất. Cường độ tương đối của pic đồng vị trong phổ khối lượng của $\text{Zn}(\text{mthacp})_2$	38
7	<i>Bảng 3.4</i>	Cường độ tương đối của pic đồng vị trong phổ khối lượng của $\text{Cu}(\text{mthacp})_2$	40
8	<i>Bảng 3.5</i>	Cường độ tương đối của pic đồng vị trong phổ khối lượng của $\text{Zn}(\text{mthacp})_2$	41
9	<i>Bảng 3.6</i>	Cường độ tương đối của pic đồng vị trong phổ khối lượng của $\text{Cu}(\text{pthacp})_2$	43
10	<i>Bảng 3.7</i>	Cường độ tương đối của pic đồng vị trong phổ khối lượng của $\text{Zn}(\text{pthacp})_2$	43
11	<i>Bảng 3.8</i>	Một số dải hấp thụ đặc trưng trong phổ IR của Hmethacp, Hpthacp và phức chất tương ứng của chúng với $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$	48
12	<i>Bảng 3.9</i>	Các cực đại hấp thụ trên phổ UV – Vis của các phối tử và các phức chất	50
13	<i>Bảng 3.10</i>	Kết quả thử hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định	52

DANH MỤC CÁC HÌNH

STT	Số hình	Chương III	Trang
1	Hình 3.1	Phổ ^1H -NMR của N(4)-metyl thiosemicacbazit	25
2	Hình 3.2	Phổ ^1H -NMR của N(4)-phenyl thiosemicacbazit	25
3	Hình 3.3	Phổ ^1H NMR của axetophenon	26
4	Hình 3.4	Phổ cộng hưởng từ proton của phối tử Hmthacp	27
5	Hình 3.5	Phổ cộng hưởng từ proton của phối tử Hpthacp	27
6	Hình 3.6	Phổ cộng hưởng từ proton thực nghiệm (a), mô phỏng (b) của phối tử Hmthacp	28
7	Hình 3.7	Phổ cộng hưởng từ proton thực nghiệm (a), mô phỏng (b) của phối tử Hpthacp	29
8	Hình 3.8	Phổ ^{13}C – NMR N(4)-metyl thiosemicacbazit	32
9	Hình 3.9	Phổ ^{13}C – NMR N(4)-phenyl thiosemicacbazit	32
10	Hình 3.10	Phổ ^{13}C - NMR của axetophenon	32
11	Hình 3.11	Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C của phối tử Hmthacp	33
12	Hình 3.12	Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C của phối tử Hpthacp	34
13	Hình 3.13	Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C thực nghiệm (a) và mô phỏng (b) của phối tử Hmthacp	35
14	Hình 3.14	Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C thực nghiệm (a) và mô phỏng (b) của phối tử Hpthacp	36
15	Hình 3.15	Phổ khối lượng của phức chất $\text{Cu}(\text{mthacp})_2$	39

16	Hình 3.16	Phổ khối lượng của phức chất $Zn(mthacp)_2$	39
17	Hình 3.17	Phổ khối lượng của phức chất $Cu(pthacp)_2$	41
18	Hình 3.18	Phổ khối lượng của phức chất $Zn(pthacp)_2$	42
19	Hình 3.19	Phổ hấp thụ hồng ngoại của phối tử $Hmthacp$	45
20	Hình 3.20	Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $Cu(mthacp)_2$	45
21	Hình 3.21	Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $Zn(mthacp)_2$	46
22	Hình 3.22	Phổ hấp thụ hồng ngoại của phối tử $Hpthacp$	46
23	Hình 3.23	Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $Cu(pthacp)_2$	47
24	Hình 3.24	Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $Cu(pthacp)_2$	47
25	Hình 3.25	Phổ UV- Vis của phối tử $Hmthacp$ và các phức chất tương ứng của nó với $Cu(II)$ và $Zn(II)$	49
26	Hình 3.26	Phổ UV- Vis của phối tử $Hpthacp$ và các phức chất tương ứng của nó với $Cu(II)$ và $Zn(II)$	50

MỞ ĐẦU

Việc nghiên cứu các phức chất của thiosemicacbazon 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 thiosemicacbazon 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 thiosemicacbazit và các dẫn xuất thiosemicacbazon 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 thiosemicacbazon 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 thiosemicacbazon 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 thiosemicacbazon, dẫn xuất của thiosemicacbazon 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 ứng dụng khác của thiosemicacbazon như tính chất điện hóa, hoạt tính xúc tác, khả năng ức chế ăn mòn kim loại v.v...

Mục tiêu của việc khảo sát hoạt tính sinh học là tìm kiếm được các hợp chất có hoạt tính cao đồng thời đáp ứng tốt nhất các yêu cầu sinh - y học khác như ít độc,