

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



HOÀNG DUY CƯỜNG

**TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU MỘT SỐ PHỨC CHẤT
CỦA PALADI(II) VỚI CÁC DẪN XUẤT
CỦA N(4)-PHENYL 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 - 2011

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	11
Chương II			
2	Bảng 2.1	Các hợp chất cacbonyl và thiosemicacbazon tương ứng	20
3	Bảng 2.2	Ký hiệu các phức chất, màu sắc và dung môi hòa tan chúng	21
Chương III			
4	Bảng 3.1	Kết quả phân tích hàm lượng kim loại trong các phức chất	23
5	Bảng 3.2	Cường độ tương đối của các pic đồng vị thuộc cụm pic ion phân tử trong phổ khối lượng của Pd(pth) ₂	24
6	Bảng 3.3	Cường độ tương đối của các pic đồng vị thuộc cụm pic ion phân tử trong phổ khối lượng của Pd(pthac) ₂	25
7	Bảng 3.4	Phổ hấp thụ hồng ngoại của các phối tử và phức chất tương ứng	25
8	Bảng 3.5	Các tín hiệu cộng hưởng trong phổ ¹ H-NMR chuẩn của N(4)-phenyl thiosemicacbazit	31
9	Bảng 3.6	Các tín hiệu cộng hưởng trong phổ ¹ H-NMR chuẩn của axetonphenon	32
10	Bảng 3.7	Các tín hiệu cộng hưởng trong phổ ¹ H-NMR chuẩn của 2-metyl-pyridin xeton	32
11	Bảng 3.8	Các tín hiệu cộng hưởng trong phổ ¹ H-NMR của các phối tử tự do	35
12	Bảng 3.9	Các tín hiệu cộng hưởng trong phổ ¹ H-NMR lý thuyết của Hpthac	36
13	Bảng 3.10	Các tín hiệu cộng hưởng trong phổ ¹ H-NMR thực nghiệm của Hpthac	36
14	Bảng 3.11	Các tín hiệu cộng hưởng trong phổ ¹ H-NMR lý thuyết của Hpthpri	37

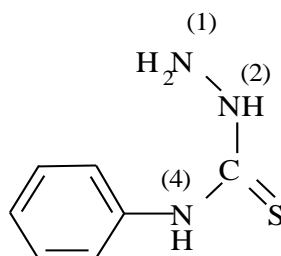
15	Bảng 3.12	Các tín hiệu cộng hưởng trong phổ $^1\text{H-NMR}$ thực nghiệm của Hpthpri	37
16	Bảng 3.13	Các tín hiệu cộng hưởng trong phổ $^1\text{H-NMR}$ của phức chất $\text{Pd}(\text{pth})_2$ và $\text{Pd}(\text{pthac})_2$	39
17	Bảng 3.14	Các tín hiệu trong phổ cộng hưởng từ proton của phức chất $\text{Pd}(\text{pthac})_2$ (đồng phân thứ hai)	41
18	Bảng 3.15	Các tín hiệu cộng hưởng trong phổ $^{13}\text{C-NMR}$ chuẩn của Hpth	42
19	Bảng 3.16	Các tín hiệu cộng hưởng trong phổ $^{13}\text{C-NMR}$ chuẩn của axetophenon	43
20	Bảng 3.17	Các tín hiệu cộng hưởng trong phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của 2-metyl pyridin xeton	43
21	Bảng 3.18	Các tín hiệu cộng hưởng trong phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của các phối tử	45
21	Bảng 3.19	Các tín hiệu cộng hưởng trong phổ $^{13}\text{C-NMR}$ lý thuyết của phối tử Hpthac	46
22	Bảng 3.20	Các tín hiệu cộng hưởng trong phổ $^{13}\text{C-NMR}$ thực nghiệm của phối tử Hpthac	46
23	Bảng 3.21	Các tín hiệu cộng hưởng trong phổ $^{13}\text{C-NMR}$ lý thuyết của phối tử Hpthpri	47
24	Bảng 3.22	Các tín hiệu cộng hưởng trong phổ $^{13}\text{C-NMR}$ thực nghiệm của phối tử Hpthpri	47
25	Bảng 3.23	Các tín hiệu cộng hưởng trong phổ $^{13}\text{C-NMR}$ của phức chất $\text{Pd}(\text{pth})_2$ và $\text{Pd}(\text{pthac})_2$	49
26	Bảng 3.24	Kết quả thử hoạt tính kháng VSVKD của các phối tử và phức chất tương ứng	52
27	Bảng 3.25	Kết quả thử nồng độ tối thiểu gây chết hoàn toàn vi sinh vật (MBC) của $\text{Pd}(\text{pthac})_2$	53
28	Bảng 3.26	Kết quả thử hoạt tính gây độc tế bào của phức chất $\text{Pd}(\text{pthac})_2$	54

DANH MỤC CÁC HÌNH

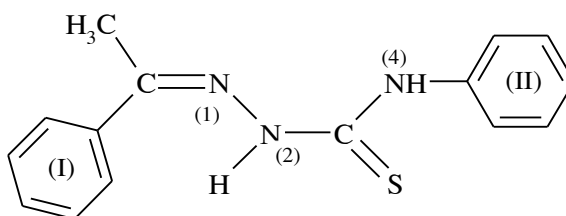
		Trang
Hình 3.1	Phổ khối lượng của phức chất Pd(pth) ₂	23
Hình 3.2	Phổ khối lượng của phức chất Pd(pthac) ₂	24
Hình 3.3	Phổ hấp thụ hồng ngoại của phối tử Hp _{th}	26
Hình 3.4	Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất Pd(pth) ₂	26
Hình 3.5	Phổ hấp thụ hồng ngoại của phối tử Hp _{thac}	27
Hình 3.6	Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất Pd(pthac) ₂	27
Hình 3.7	Phổ hấp thụ hồng ngoại của phối tử Hp _{thpri}	28
Hình 3.8	Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất Pd(pthpri) ₂	28
Hình 3.9	Phổ ¹ H-NMR chuẩn của N(4)-phenyl thiosemicacbazit (Hp _{th})	31
Hình 3.10	Phổ ¹ H-NMR chuẩn của axetophenon	32
Hình 3.11	Phổ ¹ H-NMR chuẩn của 2-metyl pyridin xeton	32
Hình 3.12	Phổ ¹ H-NMR của phối tử Hp _{th}	33
Hình 3.13	Phổ ¹ H-NMR của phối tử Hp _{thac}	33
Hình 3.14	Phổ ¹ H-NMR của phối tử Hp _{thpri}	34
Hình 3.15	Phổ ¹ H-NMR lý thuyết của Hp _{thac} theo phương pháp ChemBioDraw Ultra 11.0	36
Hình 3.16	Phổ ¹ H-NMR thực nghiệm của phối tử Hp _{thac}	36
Hình 3.17	Phổ ¹ H-NMR lý thuyết của Hp _{thpri} theo phương pháp ChemBioDraw Ultrab 11.0	37
Hình 3.18	Phổ ¹ H-NMR thực nghiệm của phối tử Hp _{thpri}	37
Hình 3.19	Phổ ¹ H-NMR của phức chất Pd(pth) ₂	38
Hình 3.20	Phổ ¹ H-NMR của phức chất Pd(pthac) ₂	38

Hình 3.21	Dạng phóng to của phổ cộng hưởng từ proton của phức chất Pd(pthac) ₂	40
Hình 3.22	Phổ ¹³ C-NMR chuẩn của N(4)-phenyl thiosemicacbazit (Hpth)	42
Hình 3.23	Phổ ¹³ C-NMR chuẩn của axetophenon	43
Hình 3.24	Phổ ¹³ C-NMR chuẩn của 2-metyl pyridin xeton	43
Hình 3.25	Phổ ¹³ C-NMR của phối tử Hpth	44
Hình 3.26	Phổ ¹³ C-NMR của phối tử Hpthac	44
Hình 3.27	Phổ ¹³ C-NMR của phối tử Hpthpri	45
Hình 3.28	Phổ ¹³ C - NMR lý thuyết của phối tử Hpthac theo phương pháp ChemBioDraw Ultra 11.0	46
Hình 3.29	Phổ ¹³ C - NMR thực nghiệm của phối tử Hpthac	46
Hình 3.30	Phổ ¹³ C - NMR lý thuyết của phối tử Hpthpri theo phương pháp ChemBioDraw Ultra 11.0	47
Hình 3.31	Phổ ¹³ C - NMR thực nghiệm của phối tử Hpthpri	47
Hình 3.32	Phổ ¹³ C-NMR của phức chất Pd(pth) ₂	48
Hình 3.33	Phổ ¹³ C-NMR của phức chất Pd(pthac) ₂	49

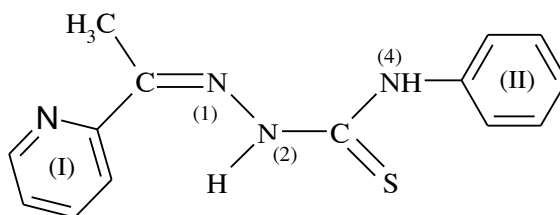
DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT



N(4)- phenyl thiosemicabazit (Hpth)



N(4)-phenyl thiosemicabazon acetophenon (Hpthac)



N(4)-phenyl thiosemicabazon 2- methyl pyridin xeton (Hpthpri)

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN	3
1.1. Thiosemicabazit và dẫn xuất của nó.....	3
1.1.1. Thiosemicabazit và thiosemicabazon.....	3
1.1.2. Phức chất của kim loại chuyển tiếp với thiosemicabazit và thiosemicabazon.....	4
1.2. Giới thiệu về paladi.....	6
1.3. Một số ứng dụng của thiosemicabazon và phức chất của chúng.....	7
1.4. Các phương pháp nghiên cứu phức chất.....	10
1.4.1. Phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại.....	10
1.4.2. Phương pháp phổ cộng hưởng từ proton.....	11
1.4.3. Phương pháp phổ khối lượng.....	13
1.5. Thăm dò hoạt tính sinh học của các phối tử và các phức chất.....	14
1.5.1. Phương pháp thử hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định.....	14
1.5.1.1. Hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định.....	14
1.5.1.2. Các chủng vi sinh vật kiểm định.....	14
1.5.1.3. Môi trường nuôi cấy.....	15
1.5.1.4. Cách tiến hành.....	15
1.5.2. Phương pháp thử hoạt tính gây độc tế bào.....	16
1.5.2.1. Thiết bị nghiên cứu.....	16
1.5.2.2. Các dòng tế bào.....	16
1.5.2.3. Phương pháp thử.....	16
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM	18
2.1. Hóa chất, dụng cụ.....	18
2.2. Phương pháp nghiên cứu và kỹ thuật thực nghiệm.....	19
2.2.1. Tổng hợp phối tử.....	19
2.2.2. Tổng hợp phức chất.....	20

2.3. Các điều kiện ghi phổ.....	21
2.4. Phân tích hàm lượng paladi.....	22
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	23
3.1. Kết quả phân tích hàm lượng kim loại trong các phức chất.....	23
3.2. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ khối lượng.....	23
3.2.1. Phổ khối lượng của phức Pd(pth) ₂	23
3.2.2. Phổ khối lượng của phức Pd(pthac) ₂	24
3.3. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại.....	25
3.4. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ proton.....	31
3.4.1. Phổ cộng hưởng từ proton của Hpth, Hpthac và Hpthpri.....	31
3.4.2. Phổ cộng hưởng từ proton của các phức chất Pd(pth) ₂ và Pd(pthac) ₂	37
3.5. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ ¹³ C.....	42
3.5.1. Phổ cộng hưởng từ ¹³ C của các phối tử Hpth, Hpthac và Hpthpri.....	42
3.5.2. Phổ cộng hưởng từ ¹³ C của các phức chất Pd(pth) ₂ và Pd(pthac) ₂	48
3.6. Kết quả thăm dò hoạt tính sinh học của phối tử và phức chất.....	52
3.6.1. Kết quả thử hoạt tính kháng VSVKĐ của các phối tử và phức chất.....	52
3.6.2. Kết quả thử nồng độ gây chết hoàn toàn VSVKĐ của phức chất.....	53
3.6.3. Kết quả thử khả năng gây độc tế bào của phức chất.....	53
KẾT LUẬN.....	55
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	56

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 tính chất 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 không độc, không gây hiệu ứng phụ, không gây hại cho tế bào lành để dùng làm thuốc chữa bệnh cho người và vật nuôi v.v...

Xuất phát từ những lí do trên, chúng tôi chọn đề tài:

***“Tổng hợp và nghiên cứu một số phức chất paladi(II) với các dẫn xuất của
N(4)-phenyl thiosemicacbazit”***

Với hy vọng rằng những kết quả thu được sẽ đóng góp một phần nhỏ dữ liệu cho lĩnh vực nghiên cứu phức chất của thiosemicacbazon nói chung và hoạt tính sinh học chúng nói riêng.