

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM  
VIETNAM ACADEMY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

# TẠP CHÍ HÓA HỌC

VIETNAM JOURNAL OF CHEMISTRY

ISSN 0866-7144

3e12 53  
2015

MỤC LỤC  
TABLE OF CONTENTS

	<i>Trang</i>
1 Nghiên cứu khả năng quang xúc tác của vật liệu BiFeO <sub>3</sub> phân hủy xanh metylen và metyl da cam dưới ánh sáng trong vùng khả kiến. Photocatalytic activity of BiFeO <sub>3</sub> for the degradation of methylene blue and methyl orange under visible-light irradiation. <i>Nguyễn Thị Hà Chi, Đoàn Trung Dũng, Nguyễn Đức Văn, Đào Ngọc Nhiệm</i>	1
2 Tổng hợp oxit hỗn hợp CeO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bằng phương pháp sol-gel xitrat. Synthesis of mixed oxides CeO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> by the citrate sol-gel method. <i>Đoàn Trung Dũng, Nguyễn Thị Hà Chi, Phạm Ngọc Chúc, Nguyễn Đức Văn, Đặng Thị Thanh Lê, Đào Ngọc Nhiệm</i>	5
3 Ảnh hưởng của tỉ lệ diện tích điện cực trên thể tích dung dịch điện phân đến đặc tính nano bạc điều chế bằng phương pháp điện hoá. Influences of ratio electrode area on electrolyte volume to features nano silver prepared by electrochemical method. <i>Trương Anh Khoa, Phạm Trung Sản, Nguyễn Hoàng, Nguyễn Thu Hiền, Lê Lan Anh</i>	8
4 Vai trò của chất phân tán trong tổng hợp tinh thể nano mangan dioxit theo phương pháp cơ hóa. Roles of dispersers on the synthesis of nanocrystalline manganese dioxide by a machenochemical method. <i>Dương Phước Đạt, Nguyễn Xuân Thơm, Trương Thị Beta, Bùi Trung</i>	13
5 Tổng hợp thủy tinh hoạt tính sinh học 45SiO <sub>2</sub> - 24,5Na <sub>2</sub> O - 24,5CaO - 6P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sử dụng một phần nguyên liệu cát trắng nghiên cứu thực nghiệm "in vitro". Synthesis of bioactive glass 45SiO <sub>2</sub> - 24.5Na <sub>2</sub> O - 24.5CaO - 6P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> using a white sand as a part of precursor material experimental study "in vitro". <i>Bùi Xuân Vương, Đỗ Quang Minh, Nguyễn Ngọc Thy, Nguyễn Đăng Quang, Nguyễn Hoài Phương, Võ Thúy Vi</i>	19
6 Tổng hợp vật liệu nano LiAVO <sub>4</sub> (A = Co, Ni, Zn) bằng phương pháp sol-gel xitrat. Synthesis nano-crystalline LiAVO <sub>4</sub> (A = Co, Ni, Zn) by sol-gel citrate process. <i>Nguyễn Văn Hải, Hoàng Văn Hùng</i>	25
7 Nghiên cứu ảnh hưởng của phức chất đất hiếm với axit lactic kích thích sinh trưởng trên cây cà chua ở Đơn Dương - Lâm Đồng. Study the effects of rare earth complexes with lactic acid stimulating growth of the potatoes in Dong Duong, Lam Dong. <i>Nguyễn Thành Anh, Lưu Minh Đại, Phạm S</i>	30
8 Tổng hợp phối tử N'-(2-hydroxybenzylidene)-2-(p-tolyloxy)acetohydrazide và phức chất của	34

- nó với Ni(II) và Cu(II).  
Synthesis n'-(2-hydroxybenzylidene)-2-(p-tolyloxy)acetohydrazide ligand and it's complexes with Ni(II) and Cu(II).  
*Nguyễn Hoa Du, Nguyễn Tiến Công*
- 9 Nghiên cứu tổng hợp canxi hydroxyapatit từ vỏ sò bằng phương pháp phản ứng pha rắn. 39  
Synthesis of calcium hydroxyapatite from cockle shells using solid- state reaction.  
*Nguyễn Bình Dương, Nguyễn Đình Vinh, Đỗ Thị Hồng Nhung, Đào Quốc Hương, Nguyễn Thị Hạnh*
- 10 Điều chế TiO<sub>2</sub> từ dịch chiết phân giải quặng ilmetit bằng tác nhân axit flohydric. 43  
Preparation TiO<sub>2</sub> from extract of the ilmenite ore after decomposition in hydrofluoric acid solution.  
*Nguyễn Tấn Lâm, Trần Duy Dãm, Hồ Thị Nhật Linh, Nguyễn Thị Diệu Cẩm, Nguyễn Văn Nội*
- 11 Tổng hợp và nghiên cứu khả năng phát quang phức chất 2-hydroxynicotinat của một số nguyên tố đất hiếm. 47  
Syntheses and luminescence investigation of 2-hydroxynicotinate complexes of some rare earth elements.  
*Nguyễn Thị Hiền Lan, Phạm Thị Quỳnh Nga*
- 12 Tổng hợp và nghiên cứu tính chất phức chất 2-thiophenaxetat của một số nguyên tố đất hiếm nhẹ. 51  
Syntheses and study on characterization of thiopheneacetate complexes of some light rare-earth elements.  
*Nguyễn Thị Hiền Lan, Đào Thị Thu Hương*
- 13 Nghiên cứu khả năng xử lý khí H<sub>2</sub>S của vật liệu nanocomposite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO trên chất mang bentonite. 56  
Removal of H<sub>2</sub>S in solid-gas process using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO/bentonite nanocomposite.  
*Quản Thị Thu Trang, Phạm Văn Lâm, Phan Thị Ngọc Bích*
- 14 Ảnh hưởng của hàm lượng chất cơ silic đến tính chất của vật liệu compozit zeolit. 61  
Effects of the content of the organic silicon compounds on the property of zeolite composite materials.  
*Nguyễn Thị Hương, Võ Hoàng Phương, Lê Thanh Sơn, Trần Hồng Côn*
- 15 Tổng hợp compozit SnO<sub>2</sub>/oxit graphit có khả năng lưu trữ Li cao. 66  
Synthesis of SnO<sub>2</sub>/graphite oxide composite with high lithium storage.  
*Nguyễn Thị Tường Vy, Nguyễn Thị Kim Chung, Nguyễn Thị Hồng Hà, Trần Thị Minh Hiền, Nguyễn Thị Vương Hoàn, Võ Viễn*
- 16 Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng dung dịch rắn GaN-ZnO. 70  
Study on preparation characterization of solid solution.  
*Nguyễn Văn Kim, Nguyễn Thanh Liêm, Nguyễn Thị Việt Nga, Lê Trường Giang, Võ Viễn*
- 17 Quá trình khử gypsum bằng cacbon hoạt tính kết hợp với silic dioxit ở nhiệt độ cao. 75  
Reduction of gypsum by active carbon and silica dioxide at high temperature.  
*Nguyễn Văn Quang, La Văn Bình, La Thế Vinh*

- 66 Synthesis, structural characterization of complexes of Zn(II), Cd(II) with quinoline's derivatives by a combination of spectroscopy and density functional theory calculation. 315  
*Le Thi Hong Hai, Ngo Tuan Cuong, Nguyen Thi Hai*
- 67 Tổng hợp, xác định cấu trúc và nghiên cứu tính chất huỳnh quang phức chất 1,10-phenantroline erbi(III) nitrat. 321  
 Synthesis and study on fluorescence of 1,10-phenantroline erbium (III) nitrate complex.  
*Nguyễn Đức Vương, Nguyễn Mậu Thành, Nguyễn Đình Luyện, Nguyễn Thị Hải Yến*
- 68 Đánh giá hàm lượng đất hiếm trong đất trồng và trong quả bưởi năm roi huyện Bình Minh - Vĩnh Long. 326  
 Evaluation of rare earth element content in soil and in Namroi grapefruit of Binh Minh - Vinh Long.  
*Nguyễn Hoa Du, La Thị Hằng*
- 69 Nghiên cứu chiết một số nguyên tố đất hiếm bằng hỗn hợp triphenylphosphin oxit, axit di-(2-etylhexyl)phosphoric từ môi trường axit axetic và các dẫn xuất clo của nó. 330  
 Study of the extraction of rare earth elements by mixture of triphenylphosphine oxid and di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid from acetic acid and its chloride derivatives solution.  
*Nguyễn Đình Luyện, Ngô Văn Tú, Phạm Yên Khang, Trần Đức Trí*
- 70 Nghiên cứu khả năng hấp phụ ion flo trong dung dịch nước của oxit CeO<sub>2</sub> cấu trúc nano tổng hợp bằng phương pháp đốt cháy gel polyvinyl ancol. 335  
 Study of removing fluoide ion from aqueous solution by the CeO<sub>2</sub> nano structure prepared by combustion method using polyvinyl alcohol.  
*Dương Thị Lịm, Đào Ngọc Nhiệm, Lưu Minh Đại*
- 71 Separation of zirconium from impurities in HNO<sub>3</sub> by solvent extraction with TBP, D2EHPA, PC88A for determination of them by ICP-MS. 340  
*Chu Mạnh Nhung, Lê Ba Thuan, Nguyen Xuan Chien*
- 72 Nghiên cứu khả năng xúc tác của vật liệu MnO<sub>2</sub> trên pyroluzit cho phản ứng oxi hóa xanh metylen. 346  
 The catalytic ability oxidation reaction for methylene blue dye by nano-sized MnO<sub>2</sub> on pyroluzite.  
*Lê Mạnh Cường, Nguyễn Trọng Uyển, Nghiêm Xuân Thung*
- 73 Hoạt tính xúc tác của phức Fe<sup>III</sup>NTA trong quá trình oxi hóa các hợp chất hữu cơ ở pH trung tính. 350  
 The catalytic activity of Fe<sup>III</sup>NTA complexes for oxidation process of organic compounds at neutral pH.  
*Nguyễn Ngọc Tùng, Lê Trường Giang, Đào Hải Yến*
- 74 Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình trao đổi ion để tổng hợp vật liệu Ag/NM-ZSM-5 và đánh giá khả năng khử khuẩn của vật liệu. 355  
 Study on the condition of Ag/NM-ZSM-5 and its antibacterial performance.  
*Nguyễn Sáng, Chu Xuân Quang, Trần Hùng Thuận, Nguyễn Thị Thu Trang, Phạm Tuấn Linh, Nguyễn Thị Nhiệm, Bùi Quang Hiếu, Phạm Minh Đức, Nguyễn Thị Bích Hồng, Lê Kim Lan, Trần Quang Vinh, Lê Thị Hoài Nam*
- 75 Cải thiện khả năng phân tán sắt trên vật liệu graphen oxit. 360

# TỔNG HỢP PHỐI TỬ *N'*-(2-HYDROXYBENZYLIDENE)-2-(*p*-TOLYLOXY)ACETOHYDRAZIDE VÀ PHỨC CHẤT CỦA NÓ VỚI Ni(II) VÀ Cu(II)

Nguyễn Hoa Du<sup>1\*</sup>, Nguyễn Tiến Công<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Vinh

<sup>2</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh

Đến Toà soạn 28-4-2015; Chấp nhận đăng 10-6-2015

## Abstract

Hydrazide derivatives and their metal complexes have attracted much attention of researchers in many different areas because of their diversity in chemical and biological properties. In this paper a new hydrazide derivative, *N'*-(2-hydroxybenzylidene)-2-(*p*-tolylloxy)acetohydrazide (H<sub>2</sub>L) and its complexes with Ni(II) and Cu(II) were synthesized. The hydrazide ligand and its metal complexes have been studied by means of IR, NMR and LC-HR-MS methods. The results showed that two complexes were M(HL)<sub>2</sub> in which the ligand hydrazide was tridentate. The set of ONO donors was O of phenol, O of carbonyl C=O and N of C=N groups in the ligand. Both complexes exhibited antibacterial activity against gram(+) *E. coli*.

**Keywords.** Metal complex; *p*-tolylloxyacetohydrazide.

## 1. MỞ ĐẦU

Các hợp chất hydrazid ngày càng thu hút sự quan tâm của các nhà nghiên cứu vì tính đa dạng về cấu trúc và tính chất của chúng. Ứng dụng của các dẫn xuất hydrazid không chỉ trong hóa học [1], mà cả trong lĩnh vực y sinh học vì chúng thường có hoạt tính kháng khuẩn, kháng viêm và kháng u [2], không ít các phức chất cũng có hoạt tính sinh học tương tự [3][4]. Các hợp chất dẫn xuất từ aroylhydrazid đã được công bố có hoạt tính ức chế enzym và có nhiều ứng dụng được lý hữu ích [5][6]. Một số hợp chất hydrazid và phức kim loại của chúng là các hợp chất có hoạt tính sinh học cao như hoạt tính chống co giật của hydrazon của acid 4-aminobutyric [7], hoạt tính kháng virus của các hydrazon *N*-arylaminoacetyl thể hiện với Herper simplex virus-1 và viêm gan siêu vi A (HAV) [8], khả năng chống sốt rét của hydrazon 2-hydroxy-1-naphthaldehydeisonicotinoyl. Hoạt tính kháng u của các dẫn xuất  $\alpha$ -(*N*) hydrazon của 5-methyl-2-thiophencarboxaldehyd cũng đã được thông báo [9]. Một số hydrazid thể có tính chất ức chế tyrosinase ở tâm chứa hai nguyên tử đồng [10].

Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu tổng hợp hợp chất *N'*-(2-hydroxybenzyliden)-2-(*p*-

tolylloxy)acetohydrazid và thử khả năng tạo phức của nó với các ion Ni(II) và Cu(II); đồng thời thăm dò hoạt tính sinh học của chúng.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

Các chất được dùng để tổng hợp phối tử và phức chất đều thuộc loại tinh khiết phân tích (PA) của Merck, sử dụng trực tiếp không cần tinh chế. Phổ IR được đo trên thiết bị Equinox 55-Bruker vùng 4000-400 cm<sup>-1</sup>, dùng phương pháp ép viên với KBr tại Viện Hóa học thành phố Hồ Chí Minh. Phổ UV-Vis được ghi bằng thiết bị quang phổ UV-Vis Agilent 8453 tại phòng phân tích 1 – Trung tâm Phân tích và Chuyển giao công nghệ Thực phẩm – Môi trường thuộc Trường Đại học Vinh, và thiết bị Shimadzu UV 1800 tại trường Đại học Khoa học Tự nhiên thành phố Hồ Chí Minh. Phổ <sup>1</sup>H-NMR được đo trên thiết bị NMR-Brucker 500 MHz tại Phòng Cấu trúc – Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phổ HR-MS được đo trên hệ thống LC Agilent 1200 và MS micro-QTOF-QII tại trường Đại học Khoa học tự nhiên TP HCM.

## 2.2 Tổng hợp *N'*-(2-hydroxybenzyliden)-2-(*p*-tolylloxy)acetohydrazid

Cho 0,2 mol *p*-crezol và 0,2 mol  $K_2CO_3$  vào bình cầu chứa 80 ml acetone. Thêm vào bình dung dịch của 0,2 mol ethyl monochloacetat trong 20 ml acetone rồi khuấy hỗn hợp phản ứng bằng máy khuấy từ trong 8 giờ ở nhiệt độ 80 °C. Lọc nóng dung dịch thu được, cất loại dung môi acetone thu được este ethyl *p*-tolylloxyacetat ở dạng lỏng.

Hòa tan lượng ester thu được ở trên vào 40 ml ethanol, thêm 0,4 mol hydrazin hydrat 80 % rồi đun hồi lưu hỗn hợp phản ứng 8 giờ. Sau khi để nguội, lọc lấy chất rắn, kết tinh lại trong ethanol thu được hydrazide.  $IR_{\max}^{KBr}$  ( $cm^{-1}$ ): 3311,89, 3203,32 (NH), 1666,55 (C=O), 1618,32 (C=N, C=C<sub>thom</sub>), 1074,33 (N-N).

Hòa tan 0,1 mol hydrazid vào 20 ml etanol, thêm 0,1 mol 2-hydroxybenzaldehyd rồi đun hồi lưu cách thủy hỗn hợp phản ứng trong 4 giờ. Sau khi để nguội, lọc lấy chất rắn, kết tinh lại trong ethanol thu được phối tử hydrazon là chất rắn màu trắng, ký hiệu  $H_2L$ .

$IR_{\max}^{KBr}$  ( $cm^{-1}$ ): 3441,37 (NH), 1678,13 (C=O), 1614,47 (C=N, C=C<sub>thom</sub>); 1153,47 (C-O-C); 1084,03 (N-N). HR-ESI-MS ( $m/z$ ): 307,1073 ( $C_{16}H_{16}N_2O_3+Na^+$ , tính: 284,1161).  $^1H-NMR$  ( $\delta$ , ppm,  $CDCl_3$ , MeOD): 8,41 (1H, s, NH); 2,30 (3H, s,  $CH_3$ ); 6,87-7,33 (9H, Ar-H, =CH), 4,63 (2H, d,  $CH_2$ ).

## 2.3 Tổng hợp phức Ni(II) với *N'*-(2-hydroxybenzyliden)-2-(*p*-tolylloxy)acetohydrazid

Hòa tan riêng biệt 0,02 mol phối tử  $H_2L$  trong 20 ml MeOH và 0,02 mol  $NiCl_2 \cdot 7H_2O$  trong 20ml MeOH, nhỏ thêm 3-4 giọt axit HCl đặc rồi khuấy đến khi tinh thể tan hoàn toàn. Trộn lẫn dung dịch trong 2 bình trên trong bình cầu rồi tiến hành đun hồi lưu hỗn hợp trong 2 giờ. Kết tủa màu trắng xanh tách ra được lọc, rửa bằng methanol và sấy khô trong chân không. Phức Ni(II) là chất tinh thể màu xanh,  $IR_{\max}^{KBr}$  ( $cm^{-1}$ ): 3430 (NH); 3001 (=CH), 1618 (C=O), 1023 (C-N), 1501 (C=C)  $cm^{-1}$  và 810 (N-N); HR-ESI-MS (positive)  $m/z$ : 625,1622 ( $[Ni(HL)_2+H]^+$ , tính 625,1597); 359,0565 ( $[NiLOH+H]^+$ ; tính: 359,0542);  $^1H-NMR$  ( $\delta$ , ppm, DMSO- $d_6$ ): 8,63 (1H, s, NH).

## 2.4 Tổng hợp phức Cu(II) với *N'*-(2-hydroxybenzyliden)-2-(*p*-tolylloxy)acetohydrazid

Tiến hành tương tự như tổng hợp phức của Ni(II) ở trên nhưng thay 0,02 mol  $NiCl_2 \cdot 2H_2O$  bằng

## Tổng hợp phối tử *N'*-(2-hydroxybenzyliden)...

0,02 mol  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ . Lọc lấy kết tủa vàng sẫm, rửa bằng methanol và làm khô trong chân không.

Phức thu được là chất tinh thể màu vàng nâu,  $IR_{\max}^{KBr}$  ( $cm^{-1}$ ): 3423 (NH); 1604 (C=O); 1541 (C=N)  $cm^{-1}$ ; HR-ESI-MS ( $m/z$ ): 364,0462 ( $CuLOH+H^+$ , tính: 364,0484); 346,0350 ( $CuL+H^+$ , tính: 346,0379).  $^1H-NMR$ : 8,61 (1H, s, NH).

## 2.4 Hoạt tính sinh học của phức chất

Hoạt tính sinh học của mẫu nghiên cứu được đánh giá qua việc thử nghiệm hoạt tính kháng khuẩn trên 2 chủng vi sinh vật kiểm định tại Phòng thí nghiệm Công nghệ sinh học phân tử trường Đại học Khoa học Tự nhiên thành phố Hồ Chí Minh.

Hoạt tính kháng vi sinh vật được thử nghiệm theo phương pháp khuếch tán đĩa. Tính kháng khuẩn được đánh giá qua đường kính vòng vô khuẩn. Các chủng vi sinh vật kiểm định sử dụng cho phép thử gồm: vi khuẩn Gr(-) *E. coli*; vi khuẩn Gr(+) *Bacillus subtilis*.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

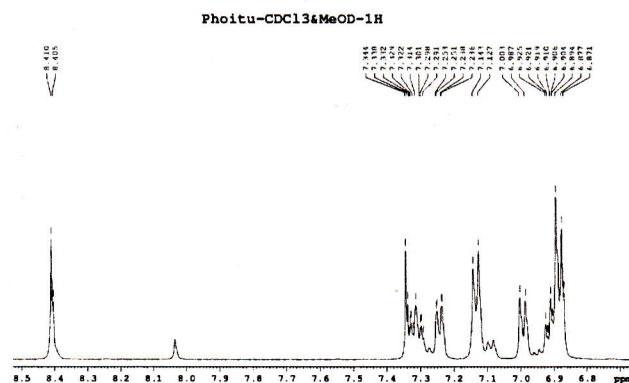
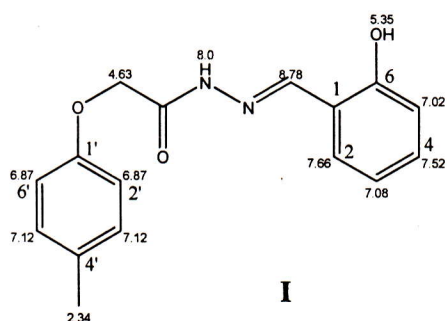
### 3.1. Cấu tạo của phối tử

Trên phổ ESI-MS của phối tử xuất hiện peak có khối lượng  $m/z = 307,1073$  ứng với ion  $[M+Na]^+$ , phù hợp với giá trị  $m/z$  tính toán 284,1161 cho công thức của phối tử là  $C_{16}H_{16}N_2O_3$ .

Trên phổ IR của *N'*-(2-hydroxybenzyliden)-2-(*p*-tolylloxy)acetohydrazid có dải hấp thụ rộng và mạnh ở 1678,13  $cm^{-1}$  ứng với dao động hóa trị nhóm cacbonyl (C=O), còn dải hẹp hơn ở 1614,47  $cm^{-1}$  ứng với dao động hóa trị của nhóm C=N [10]. Dải hấp thụ 1153,47  $cm^{-1}$  tương đối rộng và mạnh ứng với dao động hóa trị của C-O-C ở nhóm ete. Sự xuất hiện của dải hấp thụ trung bình ở 1512  $cm^{-1}$  tương ứng với dao động hóa trị của liên kết C=C. Dải hấp thụ ở 3441,37  $cm^{-1}$  ứng với dao động của nhóm -NH và dải hấp thụ ở 3190,37  $cm^{-1}$  ứng với dao động hóa trị O-H phenol của phối tử. Dải hấp thụ trung bình ở 1084,03  $cm^{-1}$  được gán cho dao động hóa trị N-N của gốc hydrazin [10].

Kết quả phổ  $^1H-NMR$  của phối tử cho thấy tín hiệu cộng hưởng từ proton của nhóm methyl tại 2,30 (3H, s), tín hiệu của 8 proton thơm và một proton nhóm =CH trong vùng 6,87-7,33 ppm, một proton của N-H tại 8,41 (1H, s), tín hiệu proton của nhóm metylen O- $CH_2$  tại 4,63 (2H, s).

Từ phổ  $^1H-NMR$  thực nghiệm và phổ  $^1H-NMR$  trên mô hình mô phỏng, kết hợp các dữ kiện phổ IR đã phân tích ở trên, chúng tôi đưa ra công thức cấu tạo của phối tử như sau (I):

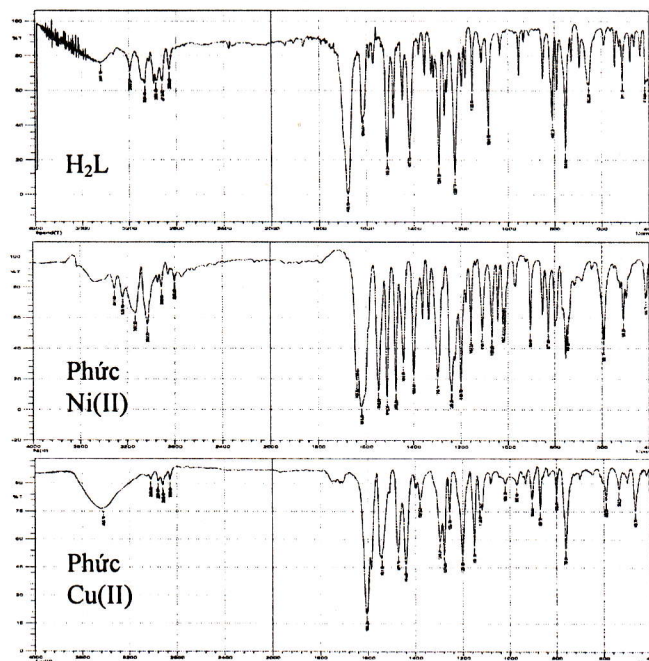
Hình 1: Phổ  $^1\text{H-NMR}$  của phối tử

### 3.2. Thành phần và cấu tạo phức chất

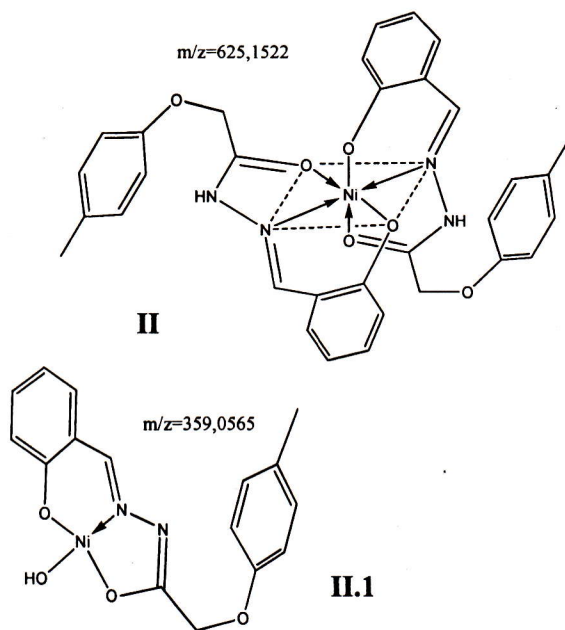
Sắc đồ LC của sản phẩm phản ứng giữa phối tử và Ni(II) cho thấy có 2 pic, pic thứ hai ứng với số khối của phối tử tự do. Pic thứ nhất có phổ HR-ESI-MS với cụm pic phân tử có số khối  $m/z$  625,1522 là ion phân tử dạng  $[\text{M}+\text{H}]^+$  tương ứng với công thức của phức chất  $\text{Ni}(\text{HL})_2$ , giá trị tính toán lý thuyết là  $m/z$  624,1519. Như vậy có thể kết luận rằng phối tử tạo phức với Ni(II) theo tỷ lệ 2:1.

Trên phổ IR của sản phẩm phản ứng tạo phức giữa  $\text{H}_2\text{L}$  với Ni(II) có dải hấp thụ rộng và mạnh ở  $3430\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động hóa trị của nhóm N-H, đồng thời dải hấp thụ mạnh ở  $1618,33\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với tần số dao động hóa trị của liên kết C=O, dải C=N dịch chuyển xuống  $1546,96\text{ cm}^{-1}$ , đều giảm mạnh so với trong  $\text{H}_2\text{L}$ . Sự dịch chuyển này chứng tỏ có sự tạo phức của các nhóm chức này với Ni(II) qua nguyên tử O và N. Dải hấp thụ khá mạnh ở  $1022,31\text{ cm}^{-1}$  do dao động hóa trị của nhóm N-N cũng có sự giảm tần số rõ rệt so với trong phối tử tự do. Những sự dịch chuyển này chứng tỏ có sự tạo phức giữa kim loại Ni (II) với phối tử qua nguyên tử N trong nhóm hydrazino và O trong nhóm carbonyl, cũng như nhóm OH phenol với sự tách loại proton từ nhóm này.

Ngoài ra, trên phổ HR-MS còn thấy sự xuất hiện của 2 cụm pic phân tử khác. Sự tồn tại của chúng có liên quan đến thành phần pha động của hệ đo LC chứa natri formiat pha trong dung môi MeOH.



Hình 2: Phổ IR của phối tử và phức chất



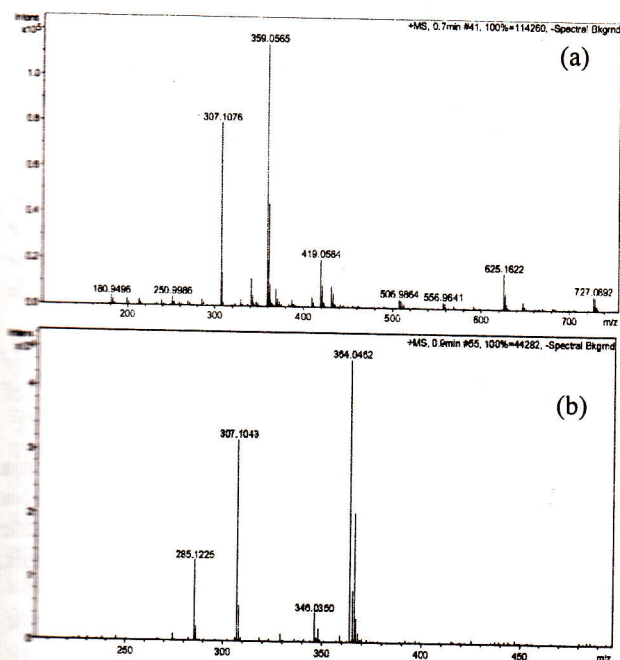
Các tính toán chi tiết dựa trên khối lượng nguyên tử chính xác của các nguyên tố cho phép chúng tôi xác định được có sự thể một phối tử L bởi anion  $\text{OH}^-$  xảy ra trong quá trình sắc ký LC-HR-MS, bởi vì sự có mặt của chúng trong phức ban đầu không được xác nhận trên dữ liệu NMR và IR. Điều này cũng phù hợp với sự tồn tại một pic sắc ký của phối tử tự do trong sắc ký đồ ngay sau pic của phức chất với số khối 307,1083. Phổ  $^1\text{H-NMR}$  của phức chất Ni(II) với các tín hiệu rất yếu, có lẽ do ảnh hưởng của tính chất thuận từ của Ni(II) cấu hình  $d^8$ , nhưng cũng có thể thấy sự tồn tại tín hiệu ở 8,62 ppm chứng tỏ không có sự tách proton từ nhóm NH. Sự dịch

chuyển về phía trường yếu của tín hiệu cộng hưởng proton nhóm NH trong phức chất này cũng như phức chất với Cu(II) chứng tỏ có sự tạo phức giữa phối tử với ion kim loại.

Cấu tạo của phức chất này được mô tả ở công thức (II).

Bảng 1: Phổ khối lượng của các phức chất Ni(II) và Cu(II)

Công thức ion phân tử	Khối lượng chính xác	
	Lý thuyết	Thực nghiệm
NiL <sub>2</sub> +Na <sup>+</sup>	625,1597	625,1622
NiLOH+H <sup>+</sup>	359,0542	359,0565
H <sub>2</sub> L+Na <sup>+</sup>	307,1059	307,1076
CuLOH+H <sup>+</sup>	364,0484	364,0462
CuL+H <sup>+</sup>	346,0379	346,0350
H <sub>2</sub> L+Na <sup>+</sup>	307,1059	307,1043



Hình 3: Phổ HR-ESI-MS của phức chất (a) Ni(II); (b) Cu(II)

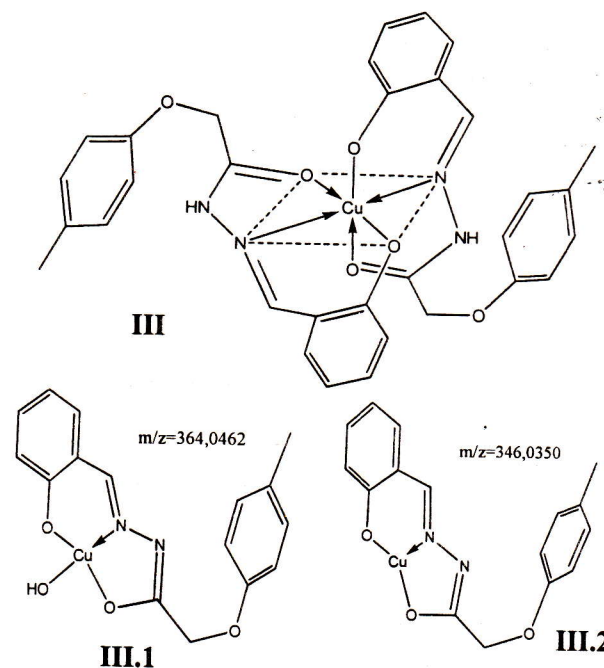
Phổ IR của phức chất Cu(II) có dải hấp thụ rộng ở 3423,76 cm<sup>-1</sup> ứng với sự tồn tại nhóm NH ở phần gốc hydrazide. Dao động hóa trị C=O dịch chuyển xuống tần số 1604,83 cm<sup>-1</sup>, đồng thời dao động hóa trị của C=N cũng dịch chuyển xuống đến 1541 cm<sup>-1</sup> cho thấy sự phối trí qua O của nhóm carbonyl và N trong nhóm C=N. Dải ở 3020,63 cm<sup>-1</sup> ứng với dao động hóa trị =C-H.

Phổ cộng hưởng từ proton của phức Cu(II) với phối tử thấy rõ tín hiệu proton của nhóm NH vẫn tồn

Tổng hợp phối tử từ N'-(2-hydroxybenzylidene)...

tại trong phức chất tại 8,61 (1H, s), chứng tỏ phối tử không phân ly H từ nhóm NH.

Phổ HR-ESI-MS của phức chất Cu (II) có các cụm pic ion phân tử [M+H]<sup>+</sup> với số khối m/z 364,0462 tương ứng với công thức của phức chất CuL(H<sub>2</sub>O), với giá trị m/z tính toán là 364,0484. Ngoài ra, cụm pic với số khối 346,0350 (tính lý thuyết 346,0379) tương ứng với công thức của phức chất CuL. Trong phổ HR-ESI-MS còn xuất hiện hai cụm pic phân tử ứng với phối tử tự do ở dạng H<sub>2</sub>L+Na<sup>+</sup> (m/z 307,1043; tính: 307,1059) và H<sub>2</sub>L+H<sup>+</sup> (m/z 285,1225; tính: 285,1239). Điều đó chứng tỏ trong quá trình ion hóa đã có sự tách phối tử khỏi cầu nội phức. Phổ MS không phát hiện được pic ion phân tử của phức Cu(HL)<sub>2</sub> có thể giải thích là do ion Cu<sup>2+</sup> cấu hình d<sup>9</sup> nên sự đẩy mạnh của electron trên nhóm d<sub>γ</sub> tạo thuận lợi cho sự tách một phối tử khỏi cầu nội, dẫn đến sự thể bởi một nhóm OH<sup>-</sup> khi hòa tan trong dung môi sắc ký lỏng Từ sự tồn tại của các cấu tử trên trong phổ HR-ESI-MS có thể cho rằng phối tử tạo phức với Cu(II) theo tỷ lệ 2:1, có cấu tạo được mô tả ở công thức (III).

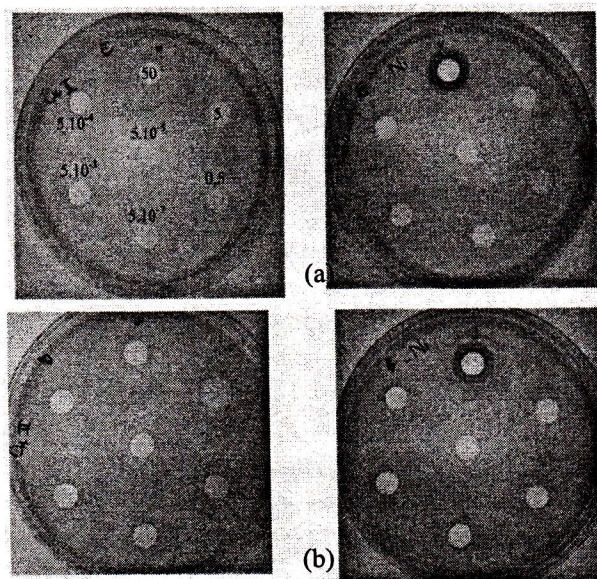


### 3.2. Hoạt tính sinh học của phức chất

Thử hoạt tính kháng khuẩn của phối tử cho thấy phối tử không có khả năng kháng khuẩn.

Kết quả trên cũng cho thấy khả năng kháng khuẩn có ở cả hai phức Cu(II) và Ni(II), tuy nhiên khả năng kháng khuẩn chỉ ở nồng độ cao (50 đến 5 μg/ml), cho thấy hoạt tính kháng khuẩn của các phức chất là không cao.





Hình 4: Hình ảnh vòng kháng khuẩn đối với vi khuẩn: (a) gram (-) (*E. coli*) và (b) gram (+) (*Bacillus subtilis*)

#### 4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được phối tử *N*-(2-hydroxybenzyliden)-2-(*p*-tolylloxy)acetohydrazid và phức chất của nó tạo với Cu(II) và Ni(II). Phối tử tạo với Ni(II) và Cu(II) các phức chất có thành phần  $[M(HL)_2]$ . Các phức chất có hoạt tính kháng khuẩn yếu với vi khuẩn gram (+), không có hoạt tính đối với vi khuẩn gram (-).

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Katyal M and Dutt Y. *Analytical applications of hydrazones*, Talanta, **22**, 151-166 (1975).
2. Jeewoth T, Li Kam Wah H, Bhowon M G, Ghoorohoo D and Babooram K. *Synthesis and anti bacterial/catalytical properties of Schiff bases and Schiff base metal complexes derived form 2,3-diaminopyridine*, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal Organic Chemistry, **30**, 1023-1038 (2000).
3. Rishu Katwal, Harpreet Kaur and Brij Kishore Kapur. *Application of copper –Schiff base complexes: a review*, Sci. Revs. Chem. Commun., **3(1)**, 1-15 (2013).
4. Jayabalakrishnan C. and Natarajan K. *Synthesis, characterization and biological activities of Ruthenium(II) carbonyl complexes containing bifunctional tridentate Schiff bases*, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal Organic Chemistry, **31**, 983-995 (2001).
5. Dharamaraj N., Viswanathamurthi P. and Natarajan K. *Ruthenium (II) complexes containing bidentate Schiff bases and their antifungal activity*, Transition Metal Chemistry, **26**, 105-109 (2001).
6. Savini L., Chiasserini L., Gaeta A. and Pellerano C. *Synthesis and anti-tubercular evaluation of 4-Quinolylylhydrazones*, Bioorganic and Medicinal Chemistry, **10**, 2193-2198 (2002).
7. Agarwal R. K., Singh L., Sharma D. K. and Sing R. *Synthesis, spectral and thermal investigations of some oxovanadium(IV) complexes of hydrazones of Isonicotinic acid hydrazide*, Turkish Journal of Chemistry, **29**, 309-316 (2005).
8. Abdel-Aal T. M., El-Sayed W. A. and El-Ashry E. S. H. *Synthesis and antiviral evaluation of some sugar Arylglycinoylhydrazones and their oxadiazoline derivatives*, Archivder Pharmazie Chemistry in Life Sciences, **339**, 656-663 (2006).
9. Singh M. Raghav N. *Biological activities of hydrazones: a review*, International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, **3(4)** (2011).
10. David G. Calatayud, Elena López-Torres, M. Antonia Mendiola. *Synthesis of hybrid ligands derived from benzil, thiosemicarbazide and heteroaromatic hydrazides and their reactivity with group 12 metals*, Polyhedron, **54**, 39-46 (2013).

Liên hệ: Nguyễn Hoa Du

Trường Đại học Vinh

Số 182, Lê Duẩn, Vinh, Nghệ An.

E-mail: hoadu.nguyen@gmail.com; Điện thoại: 0912574484.