

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM TP.HCM

KHOA HOÁ HỌC



KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

Tên đề tài:

**TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ
THỬ HOẠT TÍNH SINH HỌC CỦA PHỨC
Mn(II), Pb(II) VỚI 5-BSAT**

GVHD : ThS. Lê Ngọc Tứ

SVTH : Nguyễn Võ Ngọc Thanh

LỚP : Hóa K35B

TP.HỒ CHÍ MINH – NĂM 2013

LỜI CẢM ƠN

“ Để hoàn thành được khoá luận tốt nghiệp này, em đã nhận được rất nhiều sự giúp đỡ, động viên từ gia đình, thầy cô và bè bạn.

Qua đây, con xin gửi lời cảm ơn chân thành đến ba mẹ và anh chị em, cảm ơn gia đình đã luôn bên cạnh, ủng hộ và khích lệ con.

Em xin chân thành gửi lời cảm ơn sâu sắc nhất đến thầy Lê Ngọc Tứ đã tận tình hướng dẫn, quan tâm, khích lệ, động viên và giúp đỡ em vượt qua khó khăn trong suốt thời gian thực hiện khóa luận này.

Em xin cảm ơn toàn thể quý thầy cô trong khoa Hóa, khoa Sinh đã quan tâm, tạo mọi điều kiện thuận lợi nhất để em hoàn thành khóa luận, đặc biệt là các thầy cô trong tổ Phân Tích, tổ Hữu cơ, tổ Nông Nghiệp và phòng hoạt tính sinh học.

Em xin chân thành cảm ơn cô Oanh, Thầy Hưng đã quan tâm và giúp đỡ em trong việc mượn máy UV-VIS bên trường Đại Học Sài Gòn.

Em xin chân thành cảm ơn cô Nhung, cô Uyên đã giúp đỡ chúng em nhiệt tình về dụng cụ, trang thiết bị, hóa chất trong suốt thời gian làm khóa luận.

Em xin chân thành cảm ơn thầy Vũ, cô Thúy tổ Môi trường trường Đại Học Sài Gòn đã tận tình giúp đỡ, hướng dẫn và tạo điều kiện cho em mượn máy UV-VIS.

Cuối cùng xin gửi lời cảm ơn đến tất cả bạn bè, những người đã đồng hành và luôn bên cạnh em trong suốt thời gian qua đặc biệt là các bạn Nhân, Sương, Khoa, Lan, em Trúc và Đức,...”.

Do thời gian, điều kiện, cũng như kinh nghiệm của bản thân còn hạn chế nên khóa luận chắc chắn không tránh khỏi những thiếu sót. Vì vậy, em xin chân thành ghi nhận những ý kiến đóng góp quý báu của quý thầy cô và bạn bè để khóa luận được hoàn thiện hơn.

Trân trọng !

TP. HCM, ngày 20/05/2013

Nguyễn Võ Ngọc Thanh

Mục Lục

DANH MỤC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT	5
DANH MỤC BẢNG BIỂU	6
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ.....	7
LỜI MỞ ĐẦU	8
PHẦN TỔNG QUAN	10
CHƯƠNG 1. ĐẠI CƯƠNG VỀ MANGAN, CHÌ VÀ 5-BSAT	11
1.1. Đại cương về Mangan.....	11
1.1.1. Trạng thái tự nhiên	11
1.1.2. Một số tính chất của nguyên tố Mangan	11
1.1.3. Độc tính của Mangan.....	13
1.1.4. Ứng dụng	13
1.1.5. Hợp chất của Mangan	14
1.2. Đại cương về chì.....	18
1.2.1. Trạng thái tự nhiên	18
1.2.2. Tính chất	18
1.2.3. Độc tính của chì	21
1.2.4. Ứng dụng	23
1.3. Thuốc thử 5-bromosalicylaldehyde thiosemicarbazone	23
1.3.1. Danh pháp ($C_8H_8BrN_3OS$).....	23
1.3.2. Điều chế	23
1.3.3. Tính chất của thuốc thử và ứng dụng	24
CHƯƠNG 2. ĐẠI CƯƠNG VỀ QUANG PHỔ	26
2.1. Mở đầu	26
2.2. Phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR)	26
2.2.1. Ưu điểm, hạn chế.....	26
2.2.2. Các nguyên lý cơ bản của phổ hồng ngoại	27
2.2.3. Ứng dụng	28

2.2.4.	Sự liên quan giữa tần số hấp thụ và cấu tạo phân tử	28
2.3.	Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR)	33
2.3.1.	Nguyên tắc.	34
2.3.2.	Độ chuyển dịch hoá học	35
2.3.3.	Mối quan hệ giữa độ chuyển dịch hóa học và cấu tạo phân tử.....	37
2.3.4.	Các yếu tố ảnh hưởng đến độ dịch chuyển hóa học	40
2.3.5.	Cường độ vân phổ của phổ cộng hưởng từ hạt nhân.....	41
2.3.6.	Tương tác spin-spin	41
PHẦN THỰC NGHIỆM.....		43
CHƯƠNG 3. TỔNG HỢP THUỐC THỬ 5-BSAT VÀ PHỨC RẮN.....		43
3.1.	Tổng hợp thuốc thử 5-BSAT	43
3.1.1.	Hóa chất và dụng cụ	43
3.1.2.	Cách tiến hành	44
3.1.3.	Hiệu suất phản ứng	44
3.2.	Tổng hợp phức rắn Mn(II) và Pb(II) với 5-BSAT.....	44
3.2.1.	Hóa chất và dụng cụ	44
3.2.2.	Cách tiến hành	45
3.3.	Các điều kiện ghi phổ	46
3.4.	Kết quả và thảo luận	47
3.4.1.	Nghiên cứu cấu trúc phức chất bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại.....	47
3.4.2.	Nghiên cứu cấu trúc phức chất bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân.....	53
CHƯƠNG 4. THỬ HOẠT TÍNH SINH HỌC CỦA 5-BSAT VÀ CÁC PHỨC CHẤT CỦA NÓ.....		65
4.1.	Vật liệu và phương pháp nghiên cứu.....	65
4.1.1.	Vật liệu.....	65
4.1.2.	Phương pháp nghiên cứu	66
4.2.	Môi trường nghiên cứu	67
4.3.	Cách tiến hành	67

4.3.1.	Chuẩn bị dụng cụ:	67
4.3.2.	Chuẩn bị hóa chất	68
4.3.3.	Các bước thực hiện	68
4.4.	Kết quả.....	69
PHẦN KẾT LUẬN.....		71
TÀI LIỆU THAM KHẢO		73
PHỤ LỤC		76

DANH MỤC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

- ν : Tần số dao động (số sóng)
- λ : Bước sóng
- δ : Độ chuyển dịch hóa học
- B_0 : Từ trường ngoài
- B' : Từ trường cảm ứng
- B_e : Từ trường hiệu dụng
- σ : Hằng số chắn
- k : Hằng số lực hóa trị
- J : Hằng số tương tác spin-spin
- nm: nanomét
- ppm: picromét
- 5-BSAT: 5-bromosalicylaldehyde thiosemicarbazone
- DMSO: Dimethyl sulfoxide
- $DMSO_d_6$: Hexadeuterated dimethyl sulfoxide
- DMF: Dimethylformamide
- TMS: Tetramethylsilane
- M: Nguyên tử hoặc cation kim loại
- HL: Thuốc thử
- L: ligand (phối tử)
- FT-IR: Quang phổ hồng ngoại (Infrared spectroscopy)
- 1H -NMR: Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (Proton nuclear magnetic resonance)
- ^{13}C -NMR: Phổ cộng hưởng từ cacbon 13

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1. Một số tính chất của nguyên tố Mangan.....	11
Bảng 1.2. Một số tính chất của nguyên tố chì	19
Bảng 2.1. Tần số đặc trưng của ankan	29
Bảng 2.2. Các dải hấp thụ chính trong phổ IR của thiosemicarbazit	32
Bảng 2.3. Tần số hấp thụ đặc trưng của hợp chất chứa lưu huỳnh	32
Bảng 2.4. Tần số hấp thụ đặc trưng của một số hợp chất chứa halogen	33
Bảng 2.5. Hằng số nhóm thế áp dụng cho Csp^3	38
Bảng 2.6. Số gia s cho vòng benzen thế.....	39
Bảng 2.7. Độ chuyển dịch hóa học của proton liên kết với cacbon Csp^2 và Csp	40
Bảng 2.8. Ký hiệu và cường độ của pic xuất hiện do tương tác spin – spin	42
Bảng 3.1. So sánh một số tần số đặc trưng phổ FT – IR của 5-BSAT và Mn(II) – 5-BSAT	48
Bảng 3.2. So sánh một số tần số đặc trưng phổ FT – IR của 5-BSAT và Pb(II) – 5-BSAT	50
Bảng 3.3. Bảng các tín hiệu trong phổ 1H -NMR của thuốc tử 5-BSAT.	55
Bảng 3.4. Bảng các tín hiệu trong phổ 1H -NMR của phức rắn Mn(II) - (5-BSAT) ...	58
Bảng 3.5. Bảng các tín hiệu trong phổ 1H -NMR của phức rắn Pb(II) - (5-BSAT).....	62
Bảng 4.1. Đường kính vô khuẩn của các hợp chất.....	69
Bảng 4.2. Khả năng kháng khuẩn của các phức.....	70

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ

Hình 1.1. Cấu tạo phân tử 5-BSAT	23
Hình 3.1. Hình ảnh 5-BSAT thu được	44
Hình 3.2. Hình ảnh Mn(II) – 5-BSAT thu được	45
Hình 3.3. Hình ảnh Pb(II) – 5-BSAT thu được	46
Hình 3.4. Phổ hồng ngoại của thuốc thử 5-BSAT	47
Hình 3.5. Phổ hồng ngoại của phức rắn Mn(II) - (5-BSAT)	48
Hình 3.6. Phổ hồng ngoại của phức rắn Pb(II) - (5-BSAT)	50
Hình 3.7. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của thuốc thử 5-BSAT	54
Hình 3.8. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân phóng to của thuốc thử 5-BSAT	55
Hình 3.9. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của phức rắn Mn(II) - (5-BSAT)	57
Hình 3.10. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân phóng to của phức rắn Mn(II) - (5-BSAT)	58
Hình 3.11. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của phức rắn Pb(II) - (5-BSAT)	61
Hình 3.12. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân phóng to của phức rắn Pb(II) - (5-BSAT)	62
Hình 4.1. Hình ảnh về chủng vi khuẩn và đường kính kháng khuẩn	66
Hình 4.2. Một số hình ảnh đường kính kháng khuẩn của phức	69

LỜI MỞ ĐẦU

Với mọi sinh vật, không thể phủ nhận vai trò của các nguyên tố vi lượng nói chung và của nguyên tố Mangan nói riêng. Mangan là nguyên tố giữ vai trò thiết yếu trong tất cả các dạng sống, góp phần quan trọng vào sự vững chắc của xương. Phụ nữ lớn tuổi bị loãng xương có lượng Mangan trong máu thấp hơn so với phụ nữ cùng tuổi không bị loãng xương. Mangan còn có vai trò quan trọng trong việc kiểm soát lượng insulin trong cơ thể. Nghiên cứu trên súc vật cho thấy, nếu khi mang thai mà thiếu Mangan thì đẻ con ra sẽ ảnh hưởng đến sự phát triển không đều của bộ xương, thần kinh bị mắc chứng bệnh không phối hợp cử động điều hòa được, một bên màng nhĩ trong tai bị hóa xương, biến đổi di truyền về màu sắc, da lột màu, lá lách teo nhỏ. Thiếu Mn thường giảm thấp sự quang hợp rõ rệt.

Ngược lại với Mangan, chì không có bất cứ vai trò sinh lí gì với cơ thể và hoàn toàn gây hại với sức khỏe con người và sinh vật. Thế nhưng, chì lại là một nguyên tố có nhiều ứng dụng trong thực tế: Dùng làm ắc quy, đầu đạn, các ống dẫn trong công nghệ hóa học, đúc khuôn để in chữ, chế tạo thủy tinh pha lê. Do có tính ngăn cản mà người ta dùng chì làm áo giáp cho nhân viên: chụp X quang, lò phản ứng hạt nhân, đựng nguyên tố phóng xạ, cho vào màn hình vi tính, ti vi, v.v... Chì được sử dụng như chất nhuộm trắng trong sơn, thành phần màu trong tráng men đặc biệt là tạo màu đỏ và vàng, nhựa PVC.

Trong những năm gần đây hóa học phức chất có tốc độ phát triển như vũ bão. Việc ứng dụng phức chất trong lĩnh vực sinh hóa và y học cho thấy rằng chúng có vai trò rất quan trọng với sự sống. Phức chất của nhiều kim loại có tác dụng kháng nấm, kháng khuẩn, chống oxy hóa, hạn chế sự phát triển của các tế bào ung thư... Đặc biệt phức chất của một số kim loại chuyển tiếp với các phối tử tự nhiên thường có hoạt tính sinh học có lợi tăng lên rất nhiều và độc tố giảm.

Việc nghiên cứu phức chất của các kim loại chuyển tiếp phổ biến trong cơ thể sống với các phối tử tự nhiên đang là một hướng nghiên cứu mới mẻ và có nhiều

triển vọng, được các nhà nghiên cứu quan tâm. Đặc biệt, các phức chất của thiosemicacbazon và dẫn xuất của nó với các kim loại chuyển tiếp đang là lĩnh vực thu hút nhiều nhà hoá học, dược học, sinh – y học trong và ngoài nước. Các đề tài trong lĩnh vực này rất phong phú bởi sự đa dạng về thành phần, cấu tạo, kiểu phản ứng và khả năng ứng dụng.

Đã từ lâu hoạt tính diệt nấm, diệt khuẩn của thiosemicacbazit và các dẫn xuất thiosemicacbazon đã được biết đến và do vậy một số trong chúng đã được dùng làm thuốc chữa bệnh.[11]

Các nghiên cứu hiện nay tập trung chủ yếu vào việc tổng hợp mới các thiosemicacbazon và phức chất của chúng với các ion kim loại khác nhau, nghiên cứu cấu tạo của phức chất 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 hoá, hoạt tính xúc tác, khả năng ức chế ăn mòn kim loại...[12]

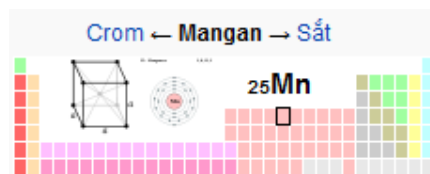
Để đóng góp một phần nhỏ vào lĩnh vực này, tôi đã chọn đề tài: ***“Tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc và thử hoạt tính sinh học của phức Mn(II), Pb(II) với thuốc thử 5-BSAT”***

Do nội dung nghiên cứu về sự tạo phức của ion Mn^{2+} , Pb^{2+} khá rộng nên tôi chỉ xoáy sâu nghiên cứu các vấn đề sau:

- Tổng hợp thuốc thử 5-BSAT (đo phổ IR và H-NMR)
- Tổng hợp phức rắn Mn(II) – 5 – BSAT, Pb(II) – 5 – BSAT
- Nghiên cứu cấu trúc phức Mn(II) – 5 – BSAT, Pb(II) – 5 – BSAT
- Thử hoạt tính sinh học Mn(II) – 5 – BSAT, Pb(II) – 5 – BSAT

Nếu đề tài thành công nó sẽ tổng hợp một phức mới giữa ion Mn^{2+} , Pb^{2+} với thuốc thử 5-BSAT, hứa hẹn có nhiều ứng dụng trong phân tích định lượng ion Mn^{2+} , Pb^{2+} trong vô cơ, trong y học, v.v...

PHẦN TỔNG QUAN



Tổng quát		Tính chất nguyên tử	
<u>Tên, Ký hiệu, Số</u>	Mangan, Mn, 25	<u>Khối lượng nguyên tử</u>	54,938 đ.v.C
<u>Phân loại</u>	kim loại chuyển tiếp	<u>Bán kính nguyên tử</u>	127 (145) pm
<u>Nhóm, Chu kỳ, Khối</u>	7, 4, d	<u>Bán kính cộng hoá trị</u>	127 pm
<u>Khối lượng riêng</u>	8920 kg/m ³	<u>Cấu hình electron</u>	[Ar]4s ² 3d ⁵
<u>Độ cứng</u>	6,0	<u>e⁻ trên mức năng lượng</u>	2, 8, 13, 2
<u>Bề ngoài</u>	Ánh kim bạc	<u>Trạng thái oxi hóa</u>	7,6,5,4,3,2,1,-1,-2,-3 (axit, bazơ hay lưỡng tính)
Tính chất vật lý		<u>Cấu trúc tinh thể</u>	lập phương tâm khối
<u>Trạng thái vật chất</u>	Rắn	Thông tin khác	
<u>Điểm nóng chảy</u>	1519 K (2275 °F)	<u>Độ âm điện</u>	1,55 (thang Pauling)
<u>Điểm sôi</u>	2334 K (3742 °F)	<u>Nhiệt dung</u>	26,32 J/(mol·K)
<u>Trạng thái trật tự từ</u>	thuận từ	<u>Độ dẫn điện</u>	1,44x10 ⁶ /Ω·m
<u>Nhiệt bay hơi</u>	221 kJ/mol	<u>Độ dẫn nhiệt</u>	7,81 W/(m·K)
<u>Nhiệt nóng chảy</u>	12,91 kJ/mol	<u>Năng lượng ion hóa</u>	717,3 kJ/mol 1509,0 kJ/mol 3248 kJ/mol
<u>Áp suất hơi</u>	10 Pa tại 1.347 K		
<u>Vận tốc âm thanh</u>	5150 m/s tại 293,15 K		

1.1.3. Độc tính của Mangan [2], [7]

- Mangan có hàm lượng nhỏ trong sinh vật và là nguyên tố vi lượng quan trọng đối với sự sống. Đất thiếu Mn làm cho thực vật thiếu Mn, điều này ảnh hưởng lớn đến sự phát triển của xương động vật. Ion Mn là chất hoạt hóa một số enzym xúc tiến một số quá trình tạo thành chất clorofin (chất diệp lục), tạo máu và sản xuất những kháng thể nâng cao sức đề kháng của cơ thể. Mangan cần cho quá trình đồng hóa nitơ của thực vật và quá trình tổng hợp protêin. Nhu cầu Mn của người lớn là 8mg mỗi ngày. Thực phẩm chứa nhiều Mn là củ cải đỏ, cà chua, đậu tương, khoai tây. Mn làm giảm lượng đường trong máu nên tránh được bệnh tiểu đường

- Mangan là một kim loại mà theo nhìn nhận thông thường và những nghiên cứu trước đây thì độc tính của nó ít được đề cập, đến khi phát hiện đến sự có mặt của nó trong nước uống và thực phẩm.

- Theo một nghiên cứu mới đây của giáo sư Maryse Bouchard và cộng sự tại trung tâm nghiên cứu sinh học sức khỏe, môi trường và xã hội CINBIOSE đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ Mn kim loại có mặt trong nước uống đến trí thông minh của trẻ nhỏ. Cụ thể là trí tuệ của trẻ nhỏ sẽ bị giảm sút nếu uống phải nước có hàm lượng Mn quá cao. Sự có mặt của Mn làm suy giảm hệ miễn dịch của các loài động vật sống, là một trong những nguyên nhân gây ra sự giảm oxi trong nước biển đe dọa đến hệ miễn dịch của một số loài sinh vật

1.1.4. Ứng dụng [2], [3]

- Gần 95% Mn được sản xuất là dùng để chế thép trong ngành luyện kim. Mn có khả năng loại oxi, loại lưu huỳnh trong thép, gang và có khả năng tạo hợp kim với sắt thành thép đặc biệt, truyền cho thép những phẩm chất tốt như khó rỉ, cứng và chịu mài mòn. Thép Mn chứa 1-2% Mn dùng làm đường ray, trụ mô tơ, bánh răng. Thép Mn chứa 1-2% Mn dùng làm đường ray, trụ mô tơ, bánh răng. Thép Mn chứa 10-15% dùng để làm những chi tiết cứng, chịu va đập như búa, má của máy đập đá, bi của máy nghiền quặng và gàu của tàu nạo vét sông. Thép không gỉ loại không có Ni chứa 14% Cr và 15% Mn chịu được axit HNO_3 và những khí chứa lưu huỳnh. Gang kính chứa 5-20% Mn.

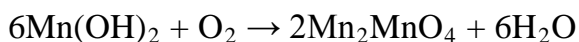
- Mangan đioxit được sử dụng trong pin khô, hoặc làm chất xúc tác. Mangan được dùng để tẩy màu thủy tinh (loại bỏ màu xanh lục do sắt tạo ra), hoặc tạo màu tím cho thủy tinh. Mangan ôxít là một chất nhuộm màu nâu, dùng để chế tạo sơn, và là thành phần của màu nâu đen tự nhiên. Kali pemanganat là chất ôxi hóa mạnh, dùng làm chất tẩy uế trong hóa học và y khoa.
- Mn thường hay được dùng để sản xuất tiền xu. Những loại tiền xu duy nhất có sử dụng mangan là đồng xu niken "thời chiến" ("Wartime" nickel) từ năm 1942 đến 1945 và đồng xu đôla Sacagawea (từ năm 2000 đến nay).
- Các hợp chất mangan được sử dụng để làm chất tạo màu và nhuộm màu cho gốm và thủy tinh. Màu nâu của gốm đôi khi dựa vào các hợp chất mangan. Trong ngành công nghiệp thủy tinh, các hợp chất mangan được dùng cho 2 hiệu ứng. Mangan(III) phản ứng với sắt(II) để tạo ra màu lục đậm trong thủy tinh bằng cách tạo ra sắt(III) ít màu hơn và màu hồng nhạt của mangan(II) kết hợp với màu còn lại của sắt (III).

1.1.5. Hợp chất của Mangan [2], [3], [7]

1.1.5.1. Hợp chất của Mn(II)

Đa số hợp chất của Mn(II) dễ tan trong nước, ít tan là MnO_2 , MnS , MnF_2 , Mn(OH)_2 , MnCO_3 và $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$. Khi tan trong nước các muối Mn(II) phân li tạo phức aquo kiểu $[\text{Mn(OH)}_6]^{2+}$ làm cho dung dịch có màu hồng.

Khi tác dụng với các chất oxi hóa, các hợp chất Mn(II) thể hiện tính khử. Trong môi trường kiềm Mn(OH)_2 bị O_2 của không khí oxi hóa.



(Đây là một phản ứng dùng để định lượng oxi hòa tan trong nước)

Trong môi trường kiềm mạnh, Mn^{2+} có thể bị oxi hóa thành MnO_4^{2-} thành MnO_4^- .



1.1.5.2. Hợp chất Mn(III)

Mn(III) oxit Mn_2O_3 tồn tại trong tự nhiên dưới dạng khoáng vật braunit.

Mn(III) hiđroxit được kết tủa từ dung dịch nước không có thành phần ứng đúng $\text{Mn}(\text{OH})_3$ mà là hiđrat $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Ở 100°C hiđrat này mất nước tạo thành mono hiđrat $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ thường được biểu diễn là MnOOH và tồn tại trong tự nhiên dưới dạng khoáng vật Manganit.

Những muối Mn(III) đơn giản và tương đối thông dụng là: MnF_3 , $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. Trong dung dịch Mn^{3+} dễ bị phân hủy theo phản ứng:



Tuy nhiên Mn^{3+} tồn tại bền hơn khi ở các trạng thái phức chất. Ví dụ $\text{Mn}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ trong đó M là Na^+ , K^+ , NH_4^+

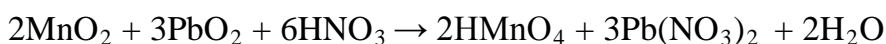
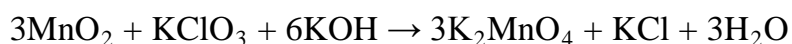
1.1.5.3. Hợp chất của Mn(IV)

Đối với Mn(IV), hợp chất bền là MnO_2 và $\text{Mn}(\text{OH})_4$, các muối Mn(IV) không có nhiều và cation Mn^{4+} bị thủy phân mạnh trong dung dịch nước tạo thành MnO_2 .

MnO_2 và $\text{Mn}(\text{OH})_4$ là những hợp chất vừa có tính oxi hóa, vừa có tính khử, không tan trong nước. Khi tác dụng với chất khử chúng đóng vai trò chất oxi hóa, ví dụ:



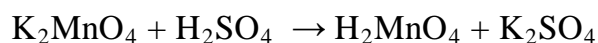
Khi tác dụng với chất oxi hóa chúng đóng vai trò chất khử, sản phẩm là những hợp chất Mn(VI), Mn(II)



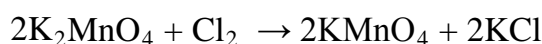
1.1.5.4. Hợp chất của Mn(VI)

Mn(VI) chỉ được biết trong ion manganat (MnO_4^{2-}) có màu lục thẫm. Người ta đã tách được tinh thể muối manganat của kim loại kiềm, amôni, kim loại kiềm thổ, chì, cacđimi.

MnO_4^{2-} chỉ tồn tại trong dung dịch có dư kiềm, trong trường hợp ngược lại chúng thủy phân theo phương trình:

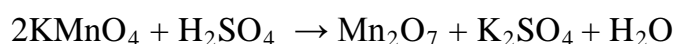


Các hợp chất Mn(VI) là những chất oxi hóa mạnh, tuy nhiên khi tác dụng với các chất oxi hóa mạnh hơn thì sẽ thể hiện tính khử:

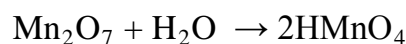


1.1.5.5. Hợp chất Mn(VII)

Anhidric pemanganic Mn_2O_7 là chất lỏng nhờn, màu xanh đen, không bền. Người ta điều chế nó bằng cách tác dụng H_2SO_4 đặc lên KMnO_4

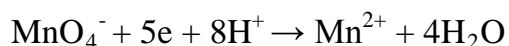


Mn_2O_7 là hợp chất oxit axit điển hình, tác dụng mạnh với nước theo phản ứng:



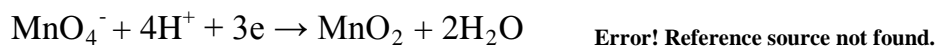
Ion MnO_4^- có màu đỏ tím tồn tại nhiều dưới dạng muối. KMnO_4 là chất oxi hóa mạnh và được dùng rộng rãi trong phòng thí nghiệm. Sản phẩm khử pemanganat được tạo thành tương ứng với tính chất của môi trường.

Trong môi trường axit mạnh:



Error! Reference source not found.

Trong môi trường axit yếu, trung tính:

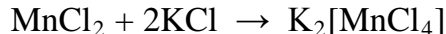
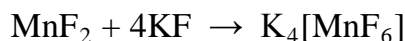


Môi trường kiềm:



1.1.5.6. Tính chất tạo phức

- Mn^{2+} có khả năng tạo phức với nhiều thuốc thử hữu cơ tạo nên nhiều phức chất. Nhưng hằng số bền của những phức chất đó không lớn hơn so với hằng số bền của phức chất các kim loại hóa trị 2 khác (Fe, Ni, Co, Cu) vì rằng ion Mn^{2+} có bán kính lớn nhất trong các kim loại hóa trị 2 và năng lượng làm bền bởi trường tinh thể của các phức chất của Mn^{2+} đều bằng không. Ví dụ, những phức chất được tạo nên theo các phản ứng sau đây:



- Ngoài ra Mn^{2+} còn tạo hợp chất nội phức có màu với nhiều thuốc thử hữu cơ được dùng trong phân tích định lượng trắc quang [7]:
 - Thuốc thử Foocmandoxim: CH_2NO tạo với Mn(II) phức chất không màu rất nhanh chóng chuyển thành màu đỏ nâu do bị oxi hóa trong không khí để tạo thành phức chất $\text{Mn}(\text{CH}_2\text{NO})_6^{2-}$. Màu tạo thành trong vài phút và bền trong 16h. $\lambda_{\text{max}} = 455\text{nm}$. Việc xác định Mn không bị cản trở bởi Ag(I), Pb(II), Cd(II), As(III), Sn(IV), Pt(V), Mo(VI), Al(III) vì chúng không tạo được sản phẩm có màu với thuốc thử. Độ nhạy của phương pháp 0,0078mg/L. Người ta dùng phương pháp này để xác định Mn trong HNO_3 , HCl đặc biệt tinh khiết, trong các dung dịch chiết ra của đất, trong các thảo mộc, trong các hợp kim của Ni-thép và các phụ gia đối với công nghiệp cao su.
 - Thuốc thử 4-(2-piridylazo)-rezoxinol (PAR): tạo được phức màu đỏ da cam có $\lambda_{\text{max}} = 500\text{nm}$. Tiến hành xác định trắc quang trong môi trường nước, màu

tăng nhanh khi thêm clohidroxylamin. Mật độ quang cực đại và hằng định ở $\text{pH} = 10,3-11,2$

- Thuốc thử 1-(2-pyridylazo)-2 naphthol (PAN): thuốc thử PAN tạo với Mn(II) ở môi trường kiềm yếu ($\text{pH} = 8-10$) hợp chất nội phức Mn(PAN)_2 khó tan trong nước. Lắc huyền phù với dung môi hữu cơ, phức tan và chuyển tương hữu cơ thành dung dịch phức màu đỏ tím còn thuốc thử dư có màu da cam. Lọc chiết được dùng để đo màu xác định Mn

1.2. Đại cương về chì

1.2.1. Trạng thái tự nhiên [1], [3]

Chì tên latin là plumbum, là nguyên tố nhóm IVA trong bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học, số thứ tự là 82, khối lượng nguyên tử là 207,19. Chì kim loại có tồn tại trong tự nhiên nhưng ít gặp trữ lượng khoảng $1.10^{-4}\%$ tổng số nguyên tử của vỏ trái đất.

Chì tồn tại ở các trạng thái oxy hoá 0, +2 và +4, trong đó muối chõ cú hoả trị 2 là hay gặp nhất và có độ bền cao nhất. Khoáng chì chủ yếu là galena (PbS), cesurite (PbCO_3) và anglesite (PbSO_4)

Chì có các đồng vị sau: ^{202}Pb , $^{204}\text{Pb}(1,4\%)$, ^{205}Pb , $^{206}\text{Pb}(24,1\%)$, $^{207}\text{Pb}(22,1\%)$, $^{208}\text{Pb}(52,4\%)$, ^{210}Pb , Trong các đồng vị trên, đồng vị ^{204}Pb là bền nhất với chu kỳ bán hủy khoảng $1,4.10^{17}$ năm. Một đồng vị phân rã từ phóng xạ phổ biến là ^{202}Pb , có chu kỳ bán rã là 53.000 năm. Tất cả các đồng vị của chì, trừ chì 204, có thể được tìm thấy ở dạng các sản phẩm cuối của quá trình phân rã phóng xạ của các nguyên tố nặng hơn như urani và thori.

1.2.2. Tính chất [1], [10], [21]

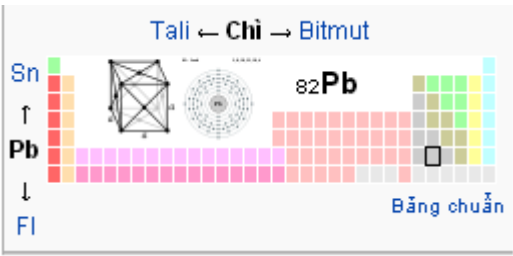
1.2.2.1. Tính chất vật lý

Chì có màu xám thẫm và sáng, bề mặt cắt còn tươi của nó xỉ nhanh trong không khí tạo ra màu tối. Nó là kim loại rất mềm, dễ uốn và nặng, và có tính dẫn điện kém so với các kim loại khác. Chì có tính chống ăn mòn cao, và do thuộc tính này, nó được sử dụng để chứa các chất ăn mòn (như axit sulfuric). Do tính dễ dát mỏng và chống

ăn mòn, nó được sử dụng trong các công trình xây dựng như trong các tấm phủ bên ngoài các khối lợp. Chì kim loại có thể làm cứng bằng cách thêm vào một lượng nhỏ antimony, hoặc một lượng nhỏ các kim loại khác như canxi.

Chì dạng bột cháy cho ngọn lửa màu trắng xanh. Giống như nhiều kim loại, bột chì rất mịn có khả năng tự cháy trong không khí. Khói độc phát ra khi chì cháy.

Bảng 1.2. Một số tính chất của nguyên tố chì



Tổng quát
<u>Tên, Ký hiệu, Số</u> : chì, Pb, 82
<u>Phân loại</u> : kim loại
<u>Nhóm, Chu kỳ, Khối</u> : 14, 6, p
<u>Khối lượng riêng, Độ cứng</u> : 11300 kg/m ³ , 1,5
<u>Bề ngoài</u> : ánh kim xám

Tính chất nguyên tử	Tính chất vật lý
<u>Khối lượng nguyên tử</u> : 207,19 đ.v.C	<u>Trạng thái vật chất</u> : Rắn
<u>Bán kính cộng hoá trị</u> : 175 pm	<u>Điểm nóng chảy</u> : 600,61 K (621,43 °F)
<u>Bán kính van der Waals</u> : 202 pm	<u>Điểm sôi</u> : 2022 K (3180 °F)
<u>Cấu hình electron [Xe]</u> : 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	<u>Trạng thái trật tự từ</u> : nghịch từ
<u>e⁻ trên mức năng lượng</u> : 2, 8, 18, 32, 18, 4	<u>Nhiệt bay hơi</u> : 179,5 kJ/mol
<u>Trạng thái ôxi hóa</u> : 4, 2 (lưỡng tính)	<u>Nhiệt nóng chảy</u> : 4,77 kJ/mol
<u>Cấu trúc tinh thể</u> : lập phương tâm mặt	<u>Áp suất hơi</u> : 1 Pa tại 978 K

Thông tin khác

Độ âm điện: 2,33 (thang Pauling)

Nhiệt dung riêng: 26,650 J/(mol·K)

Độ dẫn điện: 208×10^9 /Ω·m

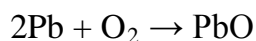
Độ dẫn nhiệt: 35,3 W/m.K

Năng lượng ion hóa

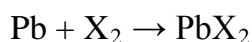
1. 715,6 kJ/mol
2. 1450,5 kJ/mol
3. 3081,5 kJ/mol

1.2.2.2. Tính chất hóa học

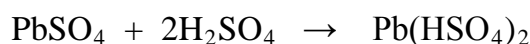
Ở điều kiện thường, chì bị oxi hóa tạo thành lớp oxit màu xám xanh bao bọc trên mặt bảo vệ cho chì không tiếp tục bị oxi hóa nữa:



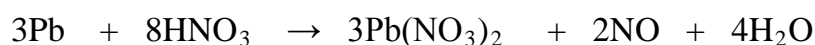
Chì tác dụng với halogen và nhiều nguyên tố không kim loại khác:



Chì chỉ tương tác trên bề mặt với axit HCl loãng và dung dịch axit sunfuric < 80% vì bị bao bọc bởi lớp muối khó tan nhưng đối với dung dịch đậm đặc hơn của các axit đó chì có thể tan vì lớp muối khó tan ở lớp bảo vệ chuyển thành hợp chất tan:



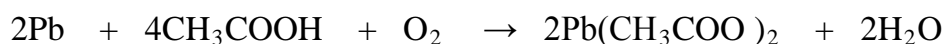
Với axit nitric ở bất kì nồng độ nào, chì cũng tương tác



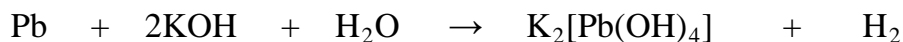
Chì khi có mặt oxi có thể tương tác với nước:



Chì có thể tan trong axit axetic và các axit hữu cơ khác:

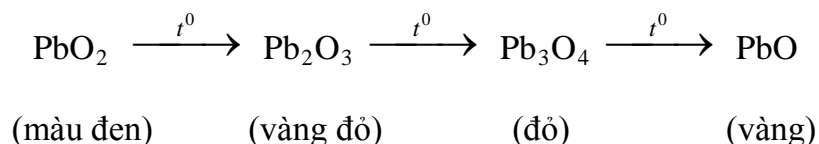


Khi đun nóng chì tác dụng với dung dịch kiềm:



Một số hợp chất của chì

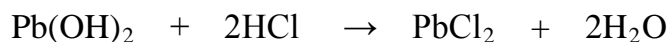
Các oxit của chì: monoxit là chất rắn có 2 dạng: màu đỏ và màu vàng. Chì đioxit màu nâu đen, kiến trúc kiểu platin. Khi đun nóng có quá trình sau:



PbO₂ lưỡng tính nhưng tan trong kiềm dễ dàng hơn trong axit:



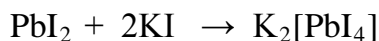
PbO₂ là một chất oxi hóa mạnh có thể bị khử dễ dàng bởi C, CO, H₂, Mg, Al,... Chì hidroxit Pb(OH)₂ là hợp chất lưỡng tính:



1.2.2.3. Khả năng tạo phức [2], [10]

Chì là nguyên tố có khả năng tạo phức với nhiều phối tử, đặc biệt là phối tử hữu cơ.

Ion Pb(II) có thể tạo nhiều phức với hợp chất hữu cơ, điển hình là với dithizon ở pH = 5-6 tạo phức màu đỏ gạch. Phản ứng này được dùng để chuẩn độ xác định Chì với giới hạn xác định đến 0,05 ppm hoặc dùng để chiết Chì trong nhiều phương pháp phân tích định lượng khác nhau. Ngoài ra, các halogenua Chì có thể kết hợp với các ion halogenua tạo nên phức chất kiểu Me[PbX₃] hay Me₂[PbX₄].



1.2.3. Độc tính của chì [1], [10]

Chì là một kim loại độc có thể gây tổn hại cho hệ thần kinh, đặc biệt là ở trẻ em và có thể gây ra các chứng rối loạn não và máu. Ngộ độc chì chủ yếu từ đường thức ăn

hoặc nước uống có nhiễm chì; nhưng cũng có thể xảy ra sau khi vô tình nuốt phải các loại đất hoặc bụi nhiễm chì hoặc sơn gốc chì. Tiếp xúc lâu ngày với chì hoặc các muối của nó hoặc các chất ôxy hóa mạnh như PbO_2 có thể gây bệnh thận, và các cơn đau bất thường giống như đau bụng. Đối với phụ nữ mang thai, khi tiếp xúc với chì ở mức cao có thể bị sảy thai. Tiếp xúc lâu dài và liên tục với chì làm giảm khả năng sinh sản ở nam giới. Chì cũng làm giảm vĩnh viễn khả năng nhận thức của trẻ em khi tiếp xúc ở mức cực kỳ thấp. Thuốc giải hoặc điều trị nhiễm độc chì là dimercaprol và succimer.

Trong suốt thế kỷ 20, việc sử dụng chì làm chất tạo màu trong sơn đã giảm mạnh do những mối nguy hiểm từ ngộ độc chì, đặc biệt là ở trẻ em. Vào giữa thập niên 1980, có sự thay đổi đáng kể trong cách thức chấm dứt sử dụng chì. Hầu hết sự thay đổi này là kết quả của sự tuân thủ của người tiêu dùng Mỹ với các quy tắc môi trường đã làm giảm đáng kể hoặc loại hẳn việc sử dụng chì trong các sản phẩm khác pin như gasoline, sơn, chì hàn, và hệ thống nước. Chì vẫn có thể được tìm thấy với lượng có thể gây hại trong gốm làm từ cát, vinyl (sử dụng làm ống và phân cách điện của dây điện), và đồng được sản xuất tại Trung Quốc. Giữa năm 2006 và 2007, các đồ chơi trẻ em sản xuất tại Trung Quốc đã bị thu hồi, nguyên nhân cơ bản là sơn chứa chì được sử dụng để tạo màu cho sản phẩm.

Các muối chì được sử dụng trong men gốm đôi khi gây ngộ độc, khi các nước uống có tính axit như nước ép trái cây, đã làm rò rỉ các ion chì ra khỏi men. Chì(II) acetat đã từng được đế quốc La Mã sử dụng để làm cho rượu ngọt hơn, và một số người xem đây là nguyên nhân của chứng mất trí của một số hoàng đế La Mã.

Chì làm ô nhiễm đất cũng là một vấn đề cần quan tâm, vì chì có mặt trong các mỏ tự nhiên và cũng có thể đi vào đất thông qua sự rò rỉ từ gasoline của các bồn chứa dưới mặt đất hoặc các dòng chảy của sơn chứa chì hoặc từ các nguồn của các ngành công nghiệp sử dụng chì.

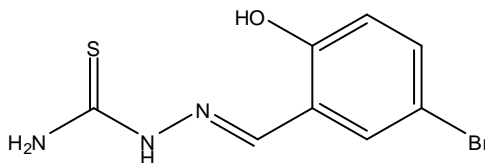
Chì trong không khí có thể bị hít vào hoặc ăn sau khi nó lỏng. Nó bị hấp thụ nhanh chóng vào máu và được tin là có ảnh hưởng đến hệ thần kinh trung ương, tim mạch, thận, và hệ miễn dịch.

1.2.4. Ứng dụng [10]

Chì là một nguyên tố có nhiều ứng dụng trong thực tế: Dùng để làm ắc quy, đầu đạn, các ống dẫn trong công nghệ hoá học, đúc khuôn để in chữ, chế tạo thủy tinh pha lê. Do có tính ngăn cản mà người ta dùng chì làm áo giáp cho nhân viên: chụp X quang, lò phản ứng hạt nhân, dụng cụ nguyên tử phóng xạ, cho vào màn hình vi tính, ti vi.v.v... Chì được sử dụng như chất nhuộm trắng trong sơn, thành phần màu trong tráng men đặc biệt là tạo màu đỏ và vàng, thường được sử dụng trong nhựa PVC

1.3. Thuốc thử 5-bromosalicylaldehyde thiosemicarbazone

1.3.1. Danh pháp ($C_8H_7BrN_3OS$) [9], [17], [20]

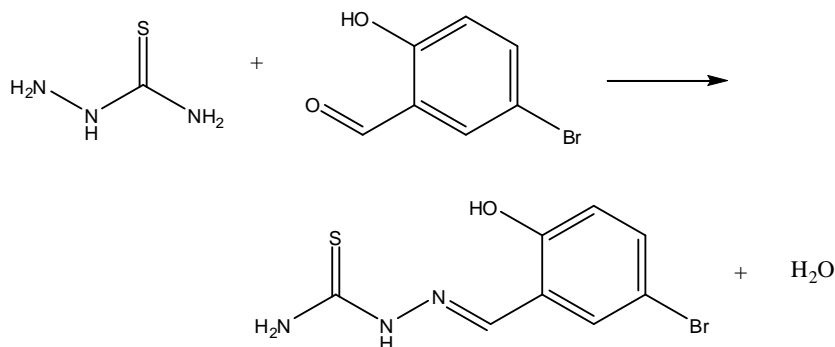


Hình 1.1. Cấu tạo phân tử 5-BSAT

- ✚ (E)-2-(5-bromo-2-hydroxybenzylidene)hydrazinecarbothioamide
- ✚ 5-bromosalicylaldehyde thiosemicarbazone (5-BSAT) là tên gọi gộp từ hai chất tạo nên nó là 5-Bromosalicylaldehyde (5-Bromo-2 hydroxybenzaldehyde) và thiosemicarbazide.

1.3.2. Điều chế [24]

Thuốc thử 5-BSAT được tổng hợp khi tiến hành đun hồi lưu hỗn hợp 5-bromosalicylaldehyde và thiosemicarbazide trong ethanol theo phản ứng:



1.3.3. Tính chất của thuốc thử và ứng dụng [12], [17], [22]

- ❖ 5-bromosalicylaldehyde thiosemicarbazone là chất rắn màu vàng nhạt, tan ít trong nước và ethanol, dễ hòa tan trong DMF, dioxan tạo ra một dung dịch màu vàng chanh(xanh lục nhạt), và nó không hòa tan trong các chất hữu cơ thông thường và nhanh chóng phân hủy trong dung dịch acid.
- ❖ 5 – BSAT tạo được phức chất với các ion kim loại như Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , ... Tỷ lệ phức là 1:1 hoặc 1:2 tùy thuộc vào ion kim loại.
- ❖ 5-BSAT tạo được phức chất với nhiều ion kim loại nặng như Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} [22], [23], tan ít trong nước và là một thuốc thử được sử dụng nhiều trong phân tích trắc quang.
- ❖ Vào năm 2002, nhóm các nhà nghiên cứu G. Ramanjaneyulu, P. Raveendra Reddy, V. Krishna Reddy and T. Sreenivasulu Reddy, khoa hóa trường đại học Sri Krishnadevaraya, Ấn độ đã sử dụng phản ứng tạo phức của Fe^{2+} với 5-BSAT kết hợp phương pháp quang phổ và phổ đạo hàm để xác định lượng vết Fe^{2+} trong lá nho, máu người và viên nén vitamin tổng hợp [23].
- ❖ Tiếp đó năm 2003, nhóm các nhà nghiên cứu này tiếp tục sử dụng phản ứng tạo phức của Co^{2+} với 5-BSAT kết hợp phương pháp quang phổ và phổ đạo hàm để xác định lượng vết Co^{2+} trong hợp kim thép siêu bền [27].
- ❖ Đến năm 2008, nhóm các nhà nghiên cứu trên mở rộng nghiên cứu sử dụng phản ứng tạo phức của Cu^{2+} với 5-BSAT kết hợp phương pháp quang phổ và phổ đạo hàm để xác định lượng vết Cu^{2+} trong lá nho và hợp kim nhôm [24]. Trong đó 5-BSAT phản ứng tạo phức màu xanh lục nhạt với ion Cu^{2+} trong dung môi DMF. Hệ số hấp thụ mol của các chelate Cu tương ứng là (Cu(II)-5-BSAT, pH = 5,0 –

6,0, $\lambda_{\max} = 390\text{nm}$, $\varepsilon = 1,08 \cdot 10^4 \text{ l.cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, chính vì vậy mà 5-BSAT được xem như một thuốc thử đo quang cho ion kim loại đồng.

- ❖ Ở Việt Nam phó giáo sư, tiến sĩ Dương Tuấn Quang, khoa hóa trường Đại học sư phạm Huế đã có nhiều nghiên cứu về cấu trúc hợp chất của họ thiosemicarbazone và ứng dụng của nó như:
 - + Dương Tuấn Quang, Vũ Đăng Độ, Chu Đình Kính (2005), “Phổ hấp thụ electron của một số phức chất thiosemicacbazonat của platin(II)”, *Tạp chí Hoá học*, T.43, Số 3, Tr. 322-325.
 - + Nguyễn Thị Phương Chi, Dương Tuấn Quang, Nguyễn Hoài Nam (2004), “Nghiên cứu tổng hợp, hoạt tính sinh học của một số phức chất các kim loại chuyển tiếp với thiosemicarbazone”, *TC Y học thực hành*, Số 10, Tr. 11-13.
 - + Duong Tuan Quang, Chu Dinh Kinh, Vu Dang Do, Bui Thu Hoai (2001), “Structural investigation of Pt(II) complex of Salicylaldehyde thiosemicarbazones and its biological activity”, *Journal of Chemistry*, Vol. 39, No. 4, P. 118-121, 2001.

CHƯƠNG 2. ĐẠI CƯƠNG VỀ QUANG PHỔ

2.1. Mở đầu:

Ngày nay các phương pháp vật lý, đặc biệt là các phương pháp phổ được sử dụng rộng rãi để nghiên cứu các hợp chất hóa học cũng như các quá trình phản ứng hóa học. Những phương pháp này đặc biệt có ý nghĩa đối với việc xác định các hợp chất hữu cơ. Cơ sở của phương pháp phổ là quá trình tương tác của các bức xạ điện từ đối với các phân tử vật chất. Khi tương tác với các bức xạ điện từ, các phân tử có cấu trúc khác nhau sẽ hấp thụ và phát xạ năng lượng khác nhau. Kết quả của sự hấp thụ và phát xạ năng lượng này chính là phổ, từ phổ chúng ta có thể xác định ngược lại cấu trúc phân tử. Có 5 phương pháp phổ:

- Phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử:
 - + Phương pháp phổ quay và dao động: phương pháp quang phổ hồng ngoại
 - + Phương pháp phổ Raman
 - + Phương pháp electron UV-VIS.
- Phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR
- Phương pháp phổ khối lượng

Mỗi phương pháp phổ có một ứng dụng riêng. Thông thường, chúng ta kết hợp các phương pháp với nhau để giải thích cấu tạo của một hợp chất hữu cơ. Trong đề tài này, em chỉ giới thiệu về phổ FT-IR và H-NMR để sử dụng qui kết phổ.

2.2. Phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR) [4], [5]

2.2.1. Ưu điểm, hạn chế:

- ❖ *Ưu điểm:* Phương pháp phân tích theo phổ hồng ngoại là một trong những kỹ thuật phân tích rất hiệu quả. Một trong những ưu điểm quan trọng nhất của phương pháp phổ hồng ngoại vượt hơn những phương pháp phân tích cấu trúc khác (nhiều xạ tia X, cộng hưởng từ...) là phương pháp này cung cấp thông

tin về cấu trúc phân tử nhanh, không đòi hỏi các phương pháp tính toán phức tạp.

- ❖ **Hạn chế:** Mặc dù phương pháp phổ dao động là một trong những phương pháp hữu hiệu nhất để xác định các chất về định tính cũng như định lượng, được ứng dụng rộng rãi trong nghiên cứu khoa học cũng như trong kiểm tra công nghiệp, phương pháp này cũng có những hạn chế nhất định:
 - Bằng phương pháp phổ hồng ngoại không cho biết phân tử lượng (trừ trường hợp đặc biệt).
 - Nói chung phổ hồng ngoại không cung cấp thông tin về các vị trí tương đối của các nhóm chức khác nhau trên một phân tử.
 - Chỉ riêng phổ hồng ngoại thì đôi khi chưa thể biết đó là chất nguyên chất hay chất hỗn hợp vì có trường hợp 2 chất có phổ hồng ngoại giống nhau.

2.2.2. Các nguyên lý cơ bản của phổ hồng ngoại

- Khi các phân tử hấp thụ năng lượng từ bên ngoài có thể dẫn đến quá trình quay, dao động xung quanh vị trí cân bằng của nó. Tùy theo năng lượng kích thích lớn hay nhỏ có thể xảy ra quá trình quay, dao động hay cả quay và dao động đồng thời. Để kích thích các quá trình trên có thể sử dụng tia sáng vùng hồng ngoại (phổ hồng ngoại) hoặc tia khuếch tán Raman (phổ Raman). Bức xạ hồng ngoại liên quan đến phần phổ điện từ nằm giữa vùng khả kiến và vùng vi sóng có bước sóng nằm trong vùng: vùng hồng ngoại gần: $14290 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ và hồng ngoại xa: $700 - 200 \text{ cm}^{-1}$. Vùng phổ có ý nghĩa quan trọng nhất là vùng giữa 4000 và 400 cm^{-1} .
- Kỹ thuật này dựa trên hiệu ứng đơn giản là các hợp chất hoá học có khả năng hấp thụ chọn lọc bức xạ hồng ngoại. Sau khi hấp thụ bức xạ hồng ngoại, các phân tử của các hợp chất hoá học dao động với nhiều vận tốc dao động khác nhau và xuất hiện chùm phổ hấp thụ gọi là phổ hấp thụ bức xạ hồng ngoại. Các đám phổ khác nhau có mặt trong phổ hồng ngoại tương ứng với các nhóm chức đặc trưng và các liên kết có trong phân tử hợp chất hoá học. Bởi vậy phổ hồng

ngoại của một hợp chất hoá học được coi như "dấu vân tay", có thể căn cứ vào đó để nhận dạng chúng.

- Như vậy, phương pháp phân tích phổ hồng ngoại cung cấp những thông tin quan trọng về các dao động của các phân tử, do đó là thông tin về cấu trúc của các phân tử.

2.2.3. Ứng dụng:

- Trước khi ghi phổ hồng ngoại, nói chung ta đã có thể có nhiều thông tin về hợp chất hoặc hỗn hợp cần nghiên cứu, như: trạng thái vật lý, dạng bên ngoài, độ tan, điểm nóng chảy, điểm cháy.
- Nếu có thể thì cần biết chắc mẫu là nguyên chất hay hỗn hợp. Sau khi ghi phổ hồng ngoại, nếu chất nghiên cứu là hợp chất hữu cơ thì trước tiên nghiên cứu vùng dao động co giãn của H để xác định xem mẫu thuộc loại hợp chất vòng thơm hay mạch thẳng hoặc cả hai.
- Sau đó nghiên cứu các vùng tần số nhóm để xác định có hay không có các nhóm chức.
- Trong nhiều trường hợp việc đọc phổ (giải phổ) và tìm các tần số đặc trưng không đủ để nhận biết một cách toàn diện về chất nghiên cứu, nhưng có lẽ là có thể suy đoán được kiểu hoặc loại hợp chất.

2.2.4. Sự liên quan giữa tần số hấp thụ và cấu tạo phân tử

2.2.4.1. Các ảnh hưởng làm dịch chuyển tần số đặc trưng

- Các nhóm chức khác nhau có tần số hấp thụ khác nhau và nằm trong vùng từ $5000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ vì tần số dao động của các nguyên tử phụ thuộc vào hằng số lực của liên kết và khối lượng của chúng:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

- Dung môi: có ảnh hưởng đến sự thay đổi vị trí của các cực đại hấp thụ tùy theo độ phân cực của chúng.

- Nồng độ dung dịch cũng gây ảnh hưởng đến sự thay đổi vị trí của đỉnh hấp thụ, đặc biệt đối với các chất có khả năng tạo cầu liên kết hiđro như ancol, phenol, amin...
- Ảnh hưởng của nhóm thế. Các nhóm thế trong phân tử cũng gây ảnh hưởng đến sự thay đổi vị trí đỉnh hấp thụ tùy theo nhóm thế gây hiệu ứng cảm ứng hay liên hợp.
- Phức chất: Khi tạo phức, tần số hấp thụ đặc trưng của nhóm chức thay đổi theo kim loại trung tâm và số phối trí.

2.2.4.2. Tần số đặc trưng của các nhóm chức hữu cơ

- Ankan : Các ankan chứa nhóm CH_2 và CH_3 trong phân tử có các dao động đặc trưng C-H hóa trị và biến dạng. Các liên kết C - C cho hấp thụ ở vùng $700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ nên ít được quan tâm.

Bảng 2.1. Tần số đặc trưng của ankan

	CH_3		CH_2	
Dao động hóa trị 2850 – 2960 cm^{-1}	$\nu(\text{CH})$ bất đối xứng 2960 cm^{-1}	$\nu(\text{CH})$ đối xứng 2870 cm^{-1}	$\nu(\text{CH})$ bất đối xứng 2925 cm^{-1}	$\nu(\text{CH})$ đối xứng 2850 cm^{-1}
Dao động biến dạng 720, 1000 – 1465 cm^{-1}	$\delta(\text{CH})$ bất đối xứng 1460, 1045 cm^{-1}	$\delta(\text{CH})$ đối xứng 1375 cm^{-1}	$\delta(\text{CH})$ bất đối xứng 1465, 720 cm^{-1}	$\delta(\text{CH})$ đối xứng 1250 cm^{-1}

- Anken

Dao động hóa trị: $\nu_{\text{C-H}} 3000\text{ cm}^{-1}$

$\nu_{\text{C=C}} 1600 - 1650\text{ cm}^{-1}$

- Ankin

Dao động hóa trị: ν_{C-H} 3300 cm^{-1}

$\nu_{C\equiv C}$ 3150 cm^{-1}

- Hidrocacbon thơm

Dao động hóa trị: ν_{C-H} 3010-3180 cm^{-1}

(Thường bị che phủ, có thể có đến 5 mũi, số mũi giảm khi số nhóm thế tăng)

$\nu_{C=C}$ 1600, 1500, 1470 cm^{-1}

Dao động biến dạng: δ_{C-H} 700 - 900 cm^{-1}

Dao động tổ hợp (cường độ rất yếu): 1900 – 1750 cm^{-1}

- Ancol, phenol

Dao động hóa trị:

ν_{O-H} tự do (dung dịch loãng) nồng độ < 0,01M: 3300-3500 cm^{-1}

ν_{O-H} tự do (dung dịch đặc) nồng độ > 1M: 2500-3200 cm^{-1}

ν_{C-O} : 1100-1300 cm^{-1}

- Andehit, xeton

Dao động hóa trị: $\nu_{C=O}$ 1650-1800 cm^{-1}

- Anhidrit

Dao động hóa trị: $\nu_{C=O}$ 1800-1870 cm^{-1}

1750-1790 cm^{-1}

- Axit cacboxylic

Dao động hóa trị: $\nu_{C=O}$ (dimer) nồng độ bình thường 1680-1720 cm^{-1}

$\nu_{C=O}$ (monome) nồng độ rất loãng 1740-1800 cm^{-1}

Nhóm –OH của axit : ν_{OH} 2500-3500 cm^{-1} (Pic này có chân rộng)

- Muối của axit cacboxylic:

Dao động hóa trị: $\nu_{C=O}$ 1600-1650 cm^{-1}

- Clorua axit

Dao động hóa trị: $\nu_{C=O}$ (thẳng) 1795-1810 cm^{-1}

Dao động hóa trị: $\nu_{C=O}$ (thơm) 1765-1785 cm^{-1}

- Este

Dao động hóa trị: $\nu_{C=O}$ 1720-1750 cm^{-1}

Dao động hóa trị: ν_{C-O-C} 1150-1250 cm^{-1}

- Amin

✓ Bậc 1: ν_{NH_2} hai đỉnh 3500-3600 cm^{-1}

δ_{NH_2} 1650 cm^{-1}

ν_{C-N} vòng thơm 1150-1200 cm^{-1}

1030-1120 cm^{-1}

✓ Bậc 2: ν_{NH} 1 đỉnh 3500 cm^{-1}

δ_{NH} 1650 cm^{-1}

ν_{C-N} 1150-1200 cm^{-1}

1080-1150 cm^{-1}

✓ Bậc 3: ν_{C-N} 1130-1230 cm^{-1}

1030-1120 cm^{-1}

- Amit

$\nu_{C=O}$ amit I 1600-1690 cm^{-1}

δ_{N-H} amit II 1500-1600 cm^{-1}

ν_{N-H} 3500 và 3600 cm^{-1} (-NH₂)

3500 cm^{-1} (-NH)

• Nitro

Dao động hóa trị : ν_{NO_2} 1530 cm^{-1}

Bảng 2.2. Các dải hấp thụ chính trong phổ IR của thiosemicarbazit

ν_i	cm^{-1}	Quy kết	ν_i	cm^{-1}	Quy kết
ν_1	3380	$\nu_{as}(N^4H_2)$	ν_8	1545	$\nu(CN^4)$
ν_2	3350	$\nu_{as}(N^1H_2)$	ν_9	1490	$\delta(HNC, HNN)$
ν_3	3290	$\nu_s(N^4H_2)$	ν_{10}	1420	$\nu_{as}(CNN)$
ν_4	3210	$\nu_s(N^1H_2)$	ν_{11}	1320	$\nu_s(CNN)$
ν_5	1600	$\nu(NH)$	ν_{12}	1295	$\delta_{as}(NNH)$
ν_6	1650	$\delta(HN^4H)$	ν_{13}	1018	$\delta_{as}(HN^4C)$
ν_7	1628	$\delta(HN^1H)$	ν_{14}	810	$\nu(CS)$

2.2.4.3. Tần số đặc trưng của các nhóm chức vô cơ

Bảng 2.3. Tần số hấp thụ đặc trưng của hợp chất chứa lưu huỳnh

Dao động	Tần số (cm^{-1})	Ghi chú
ν_{S-H}	2600-2550	Yếu hơn ν_{O-H} và ít bị ảnh hưởng bởi liên kết hiđro
$\nu_{C=S}$	1200-1050	
ν_{C-S}	1300-1100	

$\nu_{S=O}$	1040-1420	
-------------	-----------	--

Bảng 2.4. Tần số hấp thụ đặc trưng của một số hợp chất chứa halogen

Dao động	Tần số (cm ⁻¹)	Ghi chú
ν_{C-F}	1400-730	
ν_{C-Cl}	830-560	Thay đổi theo vị trí không gian của halogen trong phân tử
ν_{C-Br}	650-485	
ν_{C-I}	600-200	Mạch thẳng
Aryl-halogen		
ν_{C-F}	1270-1100	
ν_{C-Cl} (ortho) ν_{C-Cl} (meta) ν_{C-Cl} (para)	1096-1089 1078-1074 1057-1034	
ν_{C-Br} (ortho) ν_{C-Br} (meta) ν_{C-Br} (para)	1073-1068 1073-1065 1042-1028	
ν_{C-I}	1061-1057	

2.3. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) [4], [5], [12]

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR nuclear Magnetic Resonance) là một phương pháp vật lý hiện đại nghiên cứu cấu tạo của các hợp chất hữu cơ. Cùng với phương

pháp phân tích sắc ký, NMR là một trong những phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất trong việc nghiên cứu cấu trúc, nó có ý nghĩa quan trọng để xác định cấu tạo các phân tử phức tạp như các hợp chất thiên nhiên. Phương pháp phổ biến được sử dụng là ^1H -NMR và ^{13}C -NMR.

2.3.1. Nguyên tắc.

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR được xây dựng trên nguyên tắc spin hạt nhân (trong nguyên tử, hạt nhân tự quay quanh trục có moment động lượng riêng là spin hạt nhân) dưới tác dụng của từ trường ngoài thì có thể chia thành hai mức năng lượng NMR hoạt hóa spin hạt nhân khi nguyên tử có số proton hoặc neutron lẻ.

Như thế ^1H cho ta tín hiệu cộng hưởng từ hạt nhân, đây là proton được sử dụng nhiều nhất vì ^1H chiếm tỉ lệ gần 100% trong tự nhiên và phổ ^1H nhạy hơn. Các hạt nhân của ^{13}C , ^2H , ^{19}F cũng cho tín hiệu NMR tuy nhiên các phân tử này ít tồn tại trong tự nhiên nên ít nhạy và ít được sử dụng hơn. Quang phổ NMR có thể được thực hiện trên nguyên tắc tìm điều kiện cộng hưởng (hoặc trong một từ trường ngoài cố định hoặc tại một tần số cố định).

Trong một phân tử, một hạt nhân được bao bọc bởi các điện tử và các hạt nhân có từ tính khác ở lân cận. Do đó tác dụng thực của từ trường ngoài vào hạt nhân nghiên cứu không hoàn toàn giống với từng hạt nhân độc lập. Khi đó có hai yếu tố ảnh hưởng đến tác dụng của từ trường ngoài lên hạt nhân nghiên cứu là sự che chắn của đám mây điện tử xung quanh hạt nhân và ảnh hưởng của các hạt nhân bên cạnh có trong phân tử. Trong một phân tử, tùy theo cấu trúc mà tần số cộng hưởng của proton (hay ^{13}C) khác nhau. Tổng số các mũi cộng hưởng đó tạo thành phổ NMR của phân tử. Mỗi phân tử có cấu trúc khác nhau sẽ có phổ NMR đặc trưng khác nhau. Hai yếu tố quan trọng trong phổ cộng hưởng từ hạt nhân là vị trí mũi (cho biết độ dịch chuyển hóa học) và hình dạng mũi (cho biết tương tác của hạt nhân đang xét với các hạt nhân kế cận). Vị trí mũi và hình dạng mũi trong phổ NMR cho biết cấu trúc của phân tử đang xét.

Phổ ^1H -NMR là một kỹ thuật sử dụng để xác định cấu trúc hóa học của hợp chất hữu cơ. Phổ proton cho ta biết được số loại proton có trong phân tử. Mỗi loại

proton đó sẽ có tính chất khác nhau vì thế sẽ có độ dịch chuyển khác nhau trên phổ proton. Như vậy, những thông tin quan trọng nhất trong phổ NMR là:

- Độ chuyển dịch hóa học
- Hằng số tương tác spin-spin giữa các hạt nhân (hằng số tách)
- Độ lớn hay cường độ tích phân của các tín hiệu.

2.3.2. Độ chuyển dịch hoá học

2.3.2.1. Hằng số chắn và từ trường hiệu dụng

- Hằng số chắn xuất hiện do hai nguyên nhân:
 - Hiệu ứng nghịch từ: các điện tử bao quanh nguyên tử sinh ra một từ trường riêng, ngược chiều với từ trường ngoài nên làm giảm tác dụng của nó lên hạt nhân nguyên tử. Lớp vỏ điện tử càng dày đặc thì từ trường riêng ngược chiều với từ trường ngoài càng lớn tức hằng số chắn càng lớn.
 - Hiệu ứng thuận từ: bao quanh phân tử là lớp vỏ điện tử, các điện tử này chuyển động sinh ra một dòng điện vòng, do đó xuất hiện một từ trường riêng có hướng thay đổi ngược hướng hoặc cùng hướng với từ trường ngoài. Tập hợp tất cả các điểm trên các đường sức mà tại đó tiếp tuyến vuông góc với từ trường ngoài sẽ tạo nên một mặt parabol. Phía trong mặt parabol, từ trường tổng hợp nhỏ hơn B_0 vì từ trường riêng ngược hướng với từ trường ngoài, còn phía ngoài parabol thì từ trường tổng hợp lớn hơn B_0 vì từ trường riêng cùng hướng với từ trường ngoài. Do đó hằng số chắn phía ngoài parabol nhỏ còn phía trong thì có hằng số chắn lớn nghĩa là độ chuyển dịch hóa học cùng các proton nằm phía ngoài parabol sẽ lớn còn phía trong sẽ nhỏ.
- Khi đặt một hạt nhân nguyên tử vào một từ trường ngoài B_0 thì các e quay quanh hạt nhân cũng sinh ra một từ trường riêng B' có cường độ ngược hướng và tỷ lệ với từ trường ngoài:
$$B' = -\sigma B_0$$
- Từ trường thực tác dụng lên hạt nhân là:

$$B_e = B_0 - B' = B_0 - \sigma B_0$$

$$B_e = B_0 (1 - \sigma)$$

B_e là từ trường hiệu dụng

σ : là hằng số chắn có giá trị khác nhau đối với mỗi hạt nhân nguyên tử trong phân tử. Phụ thuộc vào số e, nếu số e càng nhiều thì σ càng lớn.

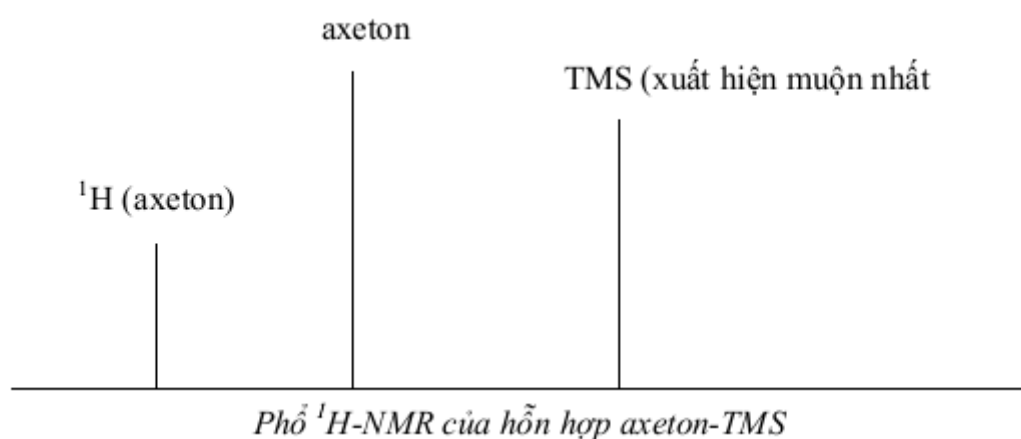
- Hằng số chắn tỷ lệ thuận với điện tích e, mật độ e bao quanh hạt nhân và tỷ lệ nghịch với khối lượng e. Hằng số chắn σ càng lớn thì từ trường hiệu dụng B_e càng nhỏ.
- Ta không thể xác định được giá trị tuyệt đối của σ nhưng có thể đo theo một thang tương đối, bằng cách chọn một chất chuẩn có hằng số chắn σ_c . Khi đó cường độ từ trường ngoài cần sử dụng để xảy ra cộng hưởng của hạt nhân trong chất chuẩn là $B_c = B_0(1 + \sigma_c)$. Với chất nghiên cứu thì: $B_{nc} = B_0(1 + \sigma_{nc})$.
Từ đó: $\delta = \sigma_c - \sigma_{nc} = (B_c - B_{nc})/B_0$.
- Đại lượng δ được gọi là độ chuyển dịch hóa học. Đây là đại lượng không có thứ nguyên.

2.3.2.2. Độ chuyển dịch hóa học

- Trong phân tử mỗi proton đều được bao quanh bởi các electron. Sự chắn trực tiếp phụ thuộc vào mật độ electron xung quanh hạt nhân đang xét. Mật độ electron càng lớn, B' càng lớn và ta phải dùng từ trường càng mạnh để đưa giá trị của từ trường hiệu dụng trở lại giá trị 14092 gauss và tín hiệu ghi nhận được sẽ càng dịch chuyển về phía trường mạnh (δ càng nhỏ). Mật độ electron xung quanh hạt nhân đang xét lại phụ thuộc vào độ âm điện của nguyên tử hay nhóm nguyên tử bên cạnh. Nguyên tử hay nhóm nguyên tử có độ âm điện càng lớn sẽ làm giảm mật độ electron xung quanh hạt nhân đang xét và do đó làm cho tín hiệu hạt nhân này chuyển về trường yếu (δ lớn).
- Do hiệu ứng chắn từ khác nhau nên các hạt nhân ^1H và ^{13}C trong phân tử có tần số cộng hưởng khác nhau. Đặc trưng cho các hạt nhân ^1H và ^{13}C trong phân tử là giá trị độ chuyển dịch hoá học δ .
- Người ta sử dụng TMS (tetra metyl silan) làm chất chuẩn trong phổ proton và độ dịch chuyển hóa học của proton trong TMS được chọn là 0 ppm.

Ví dụ: Đặt TMS và axeton vào từ trường B_0 và sử dụng một từ trường bổ sung, tăng dần cường độ của từ trường bổ sung để đến một lúc nào đó cường độ từ trường hiệu

dụng tác động lên xuất hiện tín hiệu cộng hưởng. Vì $B_e(\text{TMS}) < B_e(\text{acetone})$ nên chỉ cần bổ sung một giá trị từ trường $B_0 - B_e$ nhỏ hơn thì ở acetone đã xuất hiện cộng hưởng trong khi đó thì từ trường tác dụng lên vị trí hạt nhân ^1H (TMS) chưa đủ mạnh chưa có tín hiệu cộng hưởng. Tiếp tục tăng từ trường bổ sung đến một giá trị nào đó để từ trường tác dụng lên ^1H (TMS) đạt bằng B_0 thì xuất hiện cộng hưởng của ^1H (TMS).



Khoảng cách giữa hai tín hiệu của TMS và acetone là:

$$\Delta B = (B_0 + \sigma_{\text{TMS}} B_0) - (B_0 + \sigma_{\text{acetone}} B_0) = (\sigma_{\text{TMS}} - \sigma_{\text{acetone}}) B_0$$

Khoảng cách này vừa phụ thuộc vào hằng số chắn σ vừa phụ thuộc vào cường độ từ trường ngoài B_0 và $\delta = \frac{\Delta B}{B_0} = \sigma_{\text{TMS}} - \sigma_{\text{acetone}}$

$$\delta = \frac{\Delta B}{B_0} = \sigma_{\text{TMS}} - \sigma_{\text{acetone}}$$

Như vậy δ chỉ phụ thuộc vào hằng số chắn, không phụ thuộc vào từ trường của thiết bị đo.

2.3.3. Mối quan hệ giữa độ chuyển dịch hóa học và cấu tạo phân tử

Độ chuyển dịch hóa học của phần lớn proton nằm trong vùng $\delta = 0 - 13\text{ppm}$. Độ chuyển dịch hóa học của các loại proton khác nhau thường được cung cấp dưới dạng bảng để tiện cho việc tra cứu. Ngoài ra ta còn có thể tính toán một cách kinh nghiệm độ chuyển dịch hóa học của proton cho từng loại cấu trúc riêng biệt bằng cách cộng các đơn vị cấu trúc với nhau.

2.3.3.1. Độ chuyển dịch hóa học của proton liên kết với Csp^3

Độ chuyển dịch hóa học của proton liên kết với nguyên tử cacbon ở trạng thái lai hóa sp^3 trước hết phụ thuộc vào nguyên tử cacbon đó ở cấu trúc metyl, metylen và metin. Vì thế, proton ở mỗi cấu trúc này có một độ chuyển dịch gốc δ_o nào đó. Mỗi nhóm thế ở một vị trí xác định đều có ảnh hưởng đến độ chuyển dịch hóa học của proton đang xét. Sự ảnh hưởng này được biểu diễn thông qua việc cộng một giá trị kinh nghiệm δ_i vào giá trị gốc tương ứng. Do đó, độ chuyển dịch hóa học của proton sẽ là:

$$\delta = \delta_o + \sum \delta_j$$

Dưới đây là một số giá trị kinh nghiệm:

Bảng 2.5. Hằng số nhóm thế áp dụng cho Csp^3

	-CH₃ $\delta_o = 0,86$		-CH₂- $\delta_o = 1,37$		-CH< $\delta_o = 1,5$	
<div>Vị trí Nhóm thế</div>	α	β	α	β	α	β
-CH	0	0,05	0	-0,04	0,17	-0,01
-C – R		0,1				
-C = C	0,85	0,2	0,63	0,00	0,68	0,03
-C \equiv C	0,94	0,32	0,70	0,13		
- C ₆ H ₅	1,49	0,38	1,22	0,29	1,28	0,38
-F	3,41	0,41	2,76	0,16	1,83	0,27
-Cl	2,20	0,63	2,05	0,24	1,98	0,31
-Br	1,83	0,83	1,97	0,46	1,94	0,41
-I	1,30	1,02	1,80	0,53	2,02	0,15
-OH	2,53	0,25	2,20	0,15	1,73	0,08

- O-C	2,38	0,25	2,04	0,13	1,35	0,32
-O-C ₆ H ₅	2,87	0,47	2,61	0,38	2,20	0,50
-CHO	1,34	0,21	1,07	0,29	0,86	0,22
-C(O)R	1,23	0,20	1,12	0,24	0,86	0,22
-C(O)C ₆ H ₅	1,69	0,32	1,22	0,15	1,50	0,53
-COOH	1,22	0,23	0,90	0,23	0,87	0,32
-COOR	1,15	0,28	0,92	0,35	0,83	0,63
-COOC ₆ H ₅	1,22	0,23	0,90	0,23	0,83	0,63
-C(O)-N<	1,16	0,28	0,85	0,24	0,94	0,22
-OC(O)R	2,81	0,44	2,75	0,24	2,47	0,59
-NH-C(O)R	1,85	0,34	1,87	0,22	2,10	0,62
-NH ₂	1,61	0,14	1,32	0,22	1,13	0,23
-NHR	1,61	0,14	1,22	0,08		0,23
-NO ₂	3,43	0,65	3,08	0,58	2,31	
-C≡N	1,12	0,45	1,08	0,33	1,00	
-SH	1,14	0,45	1,23	0,26		0,31
-S-R	1,23	0,34	1,11	0,33		0,27

2.3.3.2. Độ chuyển dịch hóa học của proton ở vòng thơm

Các nhóm thế trên vòng thơm cũng gây ảnh hưởng đến độ chuyển dịch hóa học của các proton trong vòng thơm theo qui tắc cộng. Độ chuyển dịch hóa học của proton trên vòng benzen cũng được tính bằng giá trị của độ chuyển dịch gốc (7,27 ppm) cộng với một số giá trị của mỗi nhóm thế. Tuy nhiên khi có nhiều nhóm thế ở cạnh nhau thì quy tắc cộng bị sai lệch. Nguyên nhân sai lệch là do tính toán đã bỏ qua ảnh hưởng của các nhóm thế với nhau.

Bảng 2.6. Số giá trị s cho vòng benzen thế

Nhóm thế	s (ppm)			Nhóm thế	s (ppm)		
	Ortho	Meta	Para		Ortho	Meta	Para

-NO ₂	0,95	0,17	0,33	-CN	0,27	0,11	0,30
-CHO	0,58	0,21	0,27	-C ₆ H ₅	0,18	0,00	0,08
-COCl	0,83	0,16	0,30	-C ₂ H ₅	-0,15	-0,06	-0,18
-COOH	0,80	0,14	0,20	-O-SO ₂	-0,26	-0,05	---
-COOCH ₃	0,74	0,07	0,20	-OH	-0,5	-0,14	-0,40
-CH ₃	-0,17	-0,09	-0,18	-NH ₂	-0,75	-0,24	-0,63

2.3.3.3. Độ chuyển dịch hóa học của proton liên kết với cacbon Csp² và Csp

Bảng 2.7. Độ chuyển dịch hóa học của proton liên kết với cacbon Csp² và Csp

Proton	δ	Proton	δ	Proton	δ
R-CHO	9,4 - 10,0	>C=C=CH-	4,0 – 5,0	-CH=C-O	4,0 – 5,0
Ar-CHO	9,7 – 10,5	Ar-H	6,0 – 9,0	-C=CH-O	6,0 – 8,1
H-COOR	8,0 – 8,2	-C=CH-	4,5 – 6,0	-CH=C-N	3,7 – 5,0
H-C(O)N<	8,0 – 8,2	-C=CH-CO	5,8 – 6,7	-C=CH-N	5,7 – 8,0
R-C \equiv C-H	1,8 – 3,1	-CH=C-CO	6,5 – 8,0		

2.3.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ dịch chuyển hóa học

2.3.4.1. Liên kết hidro

Khi có sự tạo thành liên kết X-H (X=O,S,N,...) sự chắn gián tiếp của các electron p tự do trong X đối với hạt nhân H bị giảm đi (do H ở cách xa X hơn), vì thế tín hiệu của proton này sẽ chuyển về phía trường yếu.

2.3.4.2. Sự trao đổi proton

Không chỉ có khả năng tạo thành liên kết hidro, các nguyên tử hidro linh động còn có khả năng trao đổi qua lại giữa các phân tử với nhau. Sự trao đổi này cũng được thể hiện trên phổ đồ. Proton tham gia trao đổi thường cho tín hiệu ở dạng vân rộng và tù, đồng thời làm mất khả năng tách tín hiệu do tương tác spin-spin.

2.3.4.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Tín hiệu của các proton gắn với nguyên tử cacbon có sự chuyển dịch rất ít khi thay đổi nhiệt độ, trong khi tín hiệu của các proton gắn với các dị tố như O, S, N,... lại phụ thuộc vào nhiệt độ. Nguyên nhân: nhiệt độ tăng làm giảm khả năng hình thành liên kết hidro và làm cho tín hiệu chuyển về phía trường mạnh.

2.3.5. Cường độ vân phổ của phổ cộng hưởng từ hạt nhân.

Trong phân tử có bao nhiêu hạt nhân tương đương về cấu dạng hóa học thì trên phổ có bấy nhiêu tín hiệu, tức là có bấy nhiêu vân phổ. Các vân phổ có thể cao thấp, rộng hẹp khác nhau, tức là có cường độ khác nhau. Cường độ vân phổ xác định qua diện tích của vân phổ và gọi là cường độ tích phân. Khi vân phổ bị tách thành nhiều hợp phần thì cường độ được tính bằng tổng diện tích các hợp phần đó.

2.3.6. Tương tác spin-spin

- Là hiện tượng phân tách tín hiệu trên phổ cộng hưởng từ hạt nhân. Khoảng cách giữa 2 đỉnh (pic) liên nhau trên một tín hiệu đặc trưng cho độ mạnh của tương tác spin – spin và được biểu diễn qua hằng số tương tác spin – spin kí hiệu là J, đơn vị Hec. Khi 2 loại hạt nhân A và B tương tác với nhau và gây ra sự tách spin – spin, cả 2 tín hiệu của A và B đều được tách với cùng một độ mạnh như nhau có nghĩa là chúng sẽ có cùng J.
- Hằng số tương tác spin – spin J phụ thuộc vào số liên kết và bản chất liên kết ngăn cách giữa 2 hạt nhân tương tác. Khi số liên kết ngăn cách tăng thì J giảm. Thường thì tương tác spin – spin đáng kể khi nó truyền qua không quá 3 liên kết σ . Tuy nhiên khi trong mạch có cả liên kết π thì tương tác spin – spin có thể phát huy tác dụng qua 4 hoặc 5 liên kết.
- Người ta chỉ quan sát thấy tương tác khi các hạt nhân hoặc nhóm hạt nhân là không tương đương, điều đó có nghĩa là các hạt nhân tương đương về tính chất hóa học sẽ cho một đỉnh đơn độc nếu như chúng không tương tác với các hạt nhân không tương đương khác trong phần nào đó của phân tử. Khi có tương tác, n proton tương đương sẽ tách vân cộng hưởng của proton tương tác với chúng thành

(n+1) vạch riêng biệt và cường độ tương đối giữa các vạch được biểu diễn bằng các hệ số của phép khai triển nhị thức bậc n.

Bảng 2.8. Ký hiệu và cường độ của pic xuất hiện do tương tác spin – spin

Số proton tương tác	Dạng vân phổ	Cường độ tương đối
0	Singlet (vân đơn)	1
1	Doublet (vân đôi)	1:1
2	Triplet (vân ba)	1:2:1
3	Quartet (vân bốn)	1:3:3:1
4	Pentet (vân năm)	1:4:6:4:1
5	Sextet (vân sáu)	1:5:10:10:5:1
6	Septet (vân bảy)	1:6:15:20:15:6:1

PHẦN THỰC NGHIỆM

CHƯƠNG 3. TỔNG HỢP THUỐC THỬ 5-BSAT VÀ PHỨC RẰN

3.1. Tổng hợp thuốc thử 5-BSAT

3.1.1. Hóa chất và dụng cụ

❖ Dụng cụ:

- Cân phân tích (4 số)
- Sinh hàn

- Bình cầu 100 ml
- Bộ lọc chân không
- Cốc thủy tinh 100 ml
- Phễu, giấy lọc

❖ Hóa chất

- 5 – bromosalicylaldehyde
- Thiosemicarbazide
- Rượu etylic
- 1,4 – dioxan

3.1.2. Cách tiến hành

Cho 2.0000g 5 – bromosalicylaldehyde vào bình cầu 100ml, thêm 75ml rượu etanol và vài viên đá bọt. Lấp sinh hàn đun đến khi tan hoàn toàn. Sau đó, thêm vào 0.9068g thiosemicarbazide. Tiếp tục đun sinh hàn trong vòng 6 tiếng. Dung dịch thu được để nguội sau đó đem đi lọc thu sản phẩm. Để khô sản phẩm (2 ngày) rồi tiến hành lọc nóng bằng dung dịch 1,4-dioxan và etanol (tỉ lệ mol 1:1). Dung dịch thu được để kết tinh trong 2 ngày. Lọc sau đó kết tinh lại lần 2 để thu sản phẩm.



Hình 3.1. Hình ảnh 5-BSAT thu được

3.1.3. Hiệu suất phản ứng

Khối lượng sản phẩm lý thuyết = 2,7275g

Khối lượng sản phẩm thực tế = 1,4540g

Hiệu suất H = 53,31%

3.2. Tổng hợp phức rắn Mn(II) và Pb(II) với 5-BSAT. [19], [24], [25]

3.2.1. Hóa chất và dụng cụ

❖ Dụng cụ

- Cân phân tích (4 số)
- Bình cầu 100 ml
- Cốc thủy tinh 100 ml
- Sinh hàn
- Máy khuấy từ gia nhiệt
- Bộ lọc chân không
- Phễu, giấy lọc

❖ Hóa chất

- Muối $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck)
- Muối $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Merck)
- 5 – BSAT (tổng hợp)
- Rượu metylic
- Dimetyl ete
- Rượu etylic

3.2.2. Cách tiến hành

3.2.2.1. Tổng hợp phức rắn Mn(II) với 5-BSAT

Dung dịch $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (cân 0,169 g = 1 mmol hòa tan trong nước cất) được cho vào dung dịch chứa 5-BSAT (cân 0,2741 g = 1 mmol hòa tan trong 30 ml metanol), khuấy liên tục bằng máy khuấy từ và đun nóng ($50-55^\circ\text{C}$) trong 50-60 phút. Để nguội, sẽ có tinh thể màu vàng nâu tách ra. Lọc lấy kết tủa, rửa kết tủa bằng lượng nhỏ etanol và ete và để khô trong không khí.



Hình 3.2. Hình ảnh Mn(II) – 5-BSAT thu được

3.2.2.2. Tổng hợp phức rắn Pb(II) với 5-BSAT

Dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (cân 0,3312 g = 1 mmol hòa tan trong nước cất) được cho vào dung dịch chứa 5-BSAT (cân 0,2741 g = 1 mmol hòa tan trong 30 ml metanol),

khuấy liên tục bằng máy khuấy từ và đun nóng ($50-55^{\circ}\text{C}$) trong 50-60 phút. Để nguội, sẽ có tinh thể màu xám nhạt tách ra. Lọc lấy kết tủa, rửa kết tủa bằng lượng nhỏ etanol và ete và để khô trong không khí.



Hình 3.3. Hình ảnh Pb(II) – 5-BSAT thu được

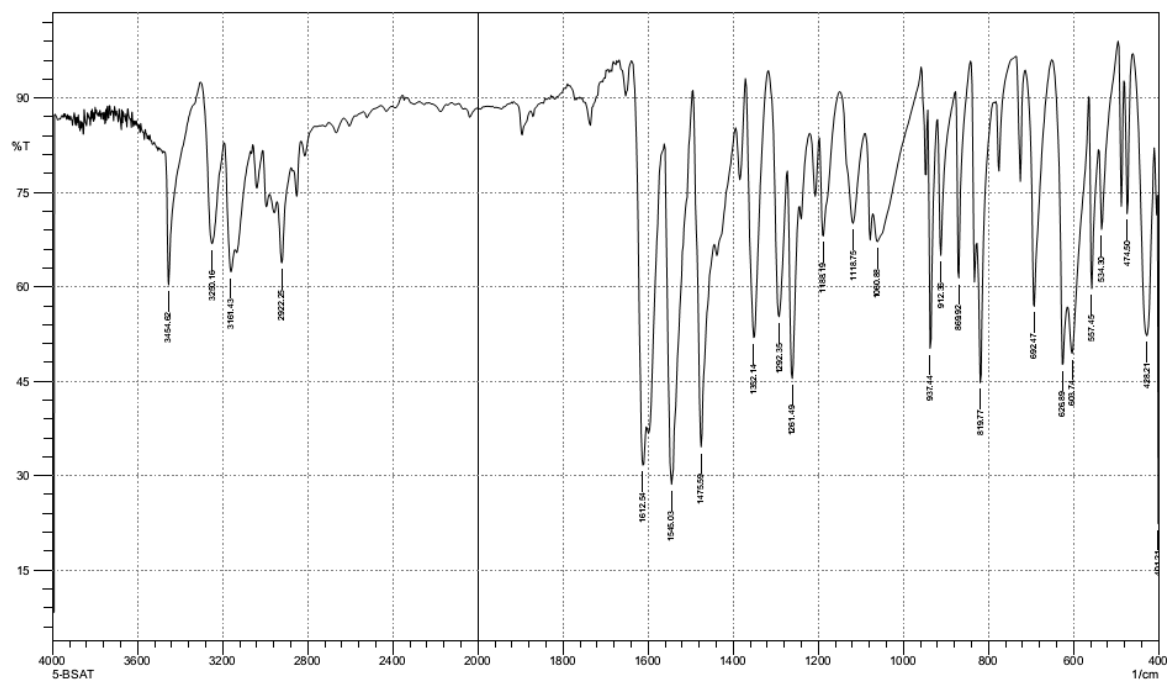
3.3. Các điều kiện ghi phổ:

- Phổ hấp thụ hồng ngoại IR của chất được ghi trên máy quang phổ FT-IR-8400-SHIMADZU trong vùng $4000-400\text{ cm}^{-1}$ của hãng Shimadzu tại trường Đại Học Sư Phạm TP.HCM
- Phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$ của phức chất được ghi trên máy Bruker-500MHz trong dung dịch DMSO tại Viện Khoa Học và Công Nghệ Việt Nam

3.4. Kết quả và thảo luận

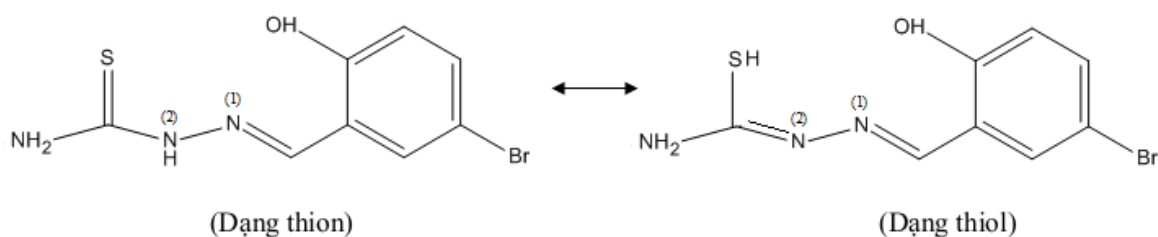
3.4.1. Nghiên cứu cấu trúc phức chất bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại

3.4.1.1. Phổ hồng ngoại của thuốc thử



Hình 3.4. Phổ hồng ngoại của thuốc thử 5-BSAT

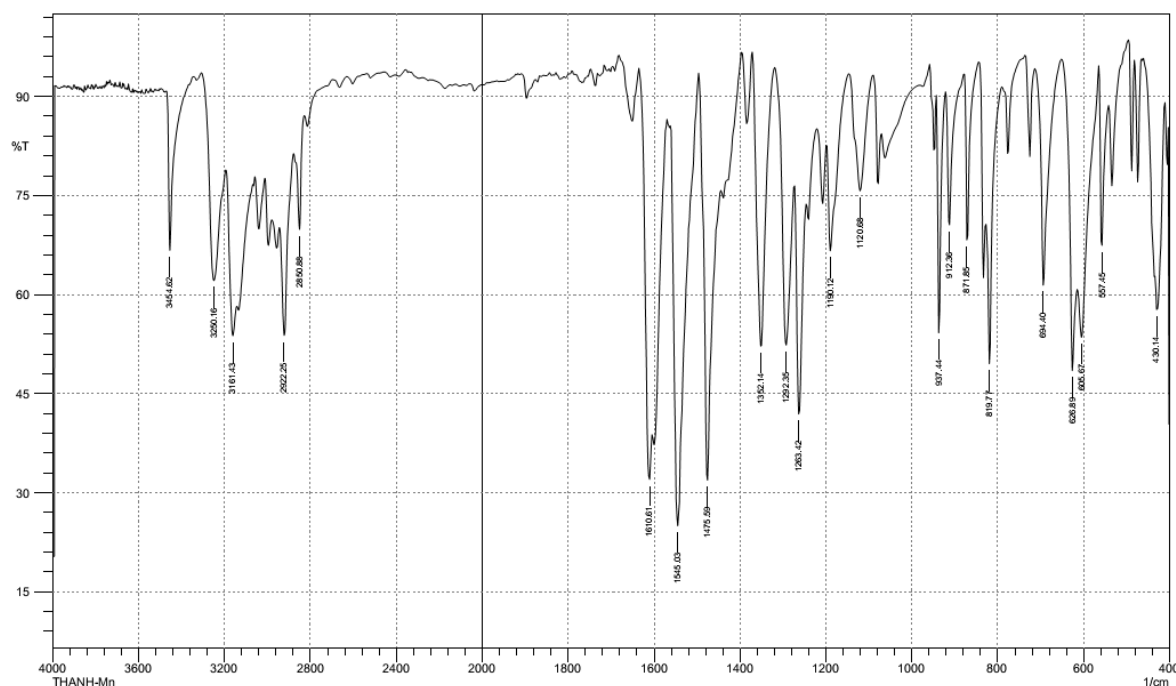
Cấu tạo của 5-BSAT với 2 dạng tồn tại được trình bày dưới đây:



- **Kết quả đo phổ FT – IR của 5-BSAT:**

IR (ν , cm^{-1}): 3455 ν_{OH} , 3250 và 2922 ν_{NH} (NH_2), 3161 ν_{NH} , 1613 $\nu_{\text{C=N}}$, 1545 δ_{NH} (nhóm $-\text{NH}_2$), 1475 δ_{NH} (nhóm $-\text{NH}-$), 1352 ν_{CNN} , 1292 δ_{NNH} , 1261 $\nu_{\text{C-O}}$, 1188 và 1119 $\delta_{\text{C-N}}$, 1061 $\nu_{\text{C=S}}$, 870 $\nu_{\text{C-S}}$. Kết quả này phù hợp với tài liệu [17-19].

3.4.1.2. Phổ hồng ngoại của phức Mn(II) với 5-BSAT



Hình 3.5. Phổ hồng ngoại của phức rắn Mn(II) - (5-BSAT)

- Kết quả đo phổ FT – IR của phức Mn(II) - (5-BSAT):**

IR (ν , cm^{-1}): 3455 ν_{OH} , 3250 và 2922 ν_{NH} (NH_2), 3161 ν_{NH} , 1610 $\nu_{\text{C=N}}$, 1545 δ_{NH} (nhóm $-\text{NH}_2$), 1475 δ_{NH} (nhóm $-\text{NH}-$), 1352 ν_{CNN} , 1292 δ_{NNH} , 1261 $\nu_{\text{C-O}}$, 1190 và 1121 $\delta_{\text{C-N}}$, 872 $\nu_{\text{C-S}}$.

Bảng 3.1. So sánh một số tần số đặc trưng phổ FT – IR của 5-BSAT và Mn(II) – 5-BSAT

Tên hợp chất	ν_{OH} (cm^{-1})	$\nu_{\text{C=N}}$ (cm^{-1})	$\delta_{\text{C-N}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{C=S}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{C-S}}$ (cm^{-1})
5-BSAT	3455	1613	1188, 1119	1061	870
Mn(II) – 5-BSAT	3455	1610	1190, 1121	-	872

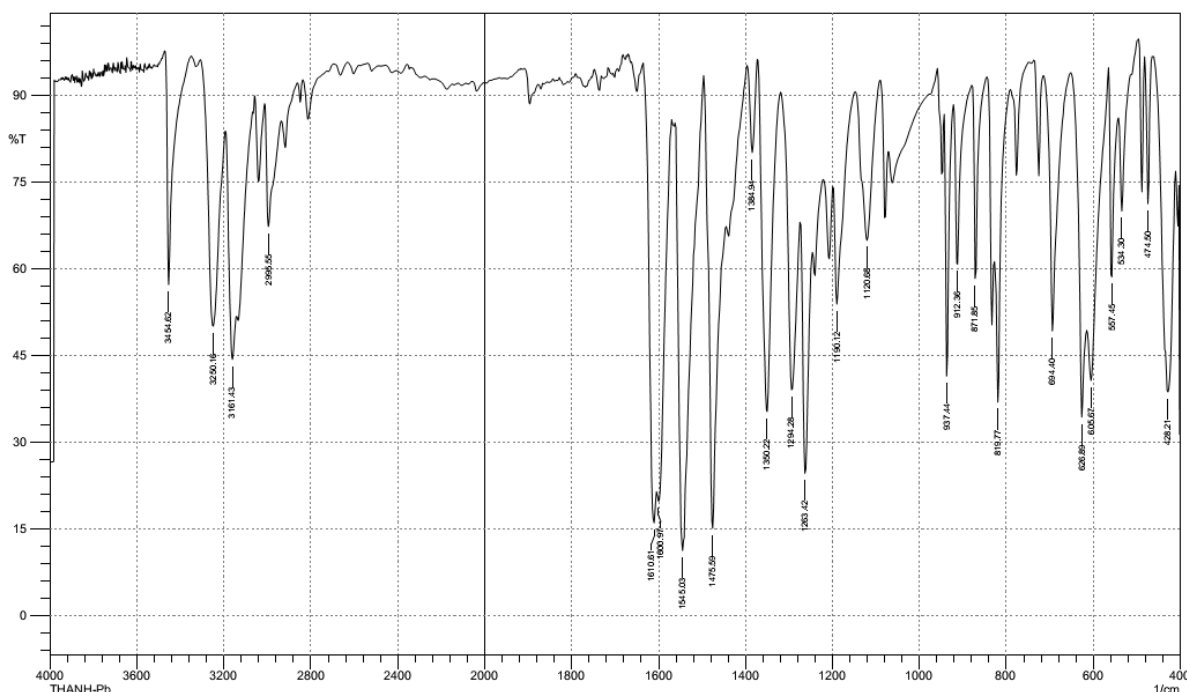
Nhận xét:

- Ta nhận thấy là hai dãy hấp thụ của nhóm OH và NH₂ ở 3455 và 3250 cm⁻¹ không bị thay đổi về tần số, điều này chứng tỏ rằng OH và NH₂ không tham gia vào quá trình tạo phức.
- Nhóm hydroxyl tự do trong phức có cường độ bị suy yếu, dải bị thu hẹp hơn cho thấy sự vắng mặt của liên kết hydro.
- Trên phổ hấp thụ hồng ngoại của 5-BSAT thấy xuất hiện dải hấp thụ ở vùng 3200-3400 cm⁻¹ (dải hấp thụ đặc trưng của nhóm NH), không thấy xuất hiện dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết SH trong vùng 2570 cm⁻¹ mà lại thấy xuất hiện dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=S ở 1061 cm⁻¹. Điều này cho thấy thuốc thử tồn tại ở trạng thái thion trong điều kiện ghi phổ.
- Trên phổ hồng ngoại của phức chất, tần số dao động $\nu_{C=S}$ đã bị suy giảm về cường độ đồng thời tần số hấp thụ đặc trưng cho liên kết ν_{C-S} lại tăng từ 870 cm⁻¹ trong thuốc thử thành 872 cm⁻¹ trong phức. Có hai khả năng sau đây:
 - + Xảy ra sự thiol hóa khi tạo phức: nguyên tử H của nhóm N-H đã bị chuyển sang nguyên tử S và sau đó nguyên tử H này bị thay thế bởi nguyên tử kim loại
 - + Thuốc thử vẫn ở trạng thái thion khi tạo phức, nhưng S đã dùng cặp electron của mình để liên kết với kim loại.
- Mặt khác, khi tham gia tạo phức, có lẽ nguyên tử N⁽¹⁾ đã sử dụng cặp electron tự do của mình để liên kết với ion kim loại. Khi đó mật độ điện tích trên nguyên tử N giảm làm độ bền của liên kết C=N⁽¹⁾ tức là chuyển dịch dải hấp thụ đặc trưng của nó về phía số sóng thấp hơn (từ 1613 cm⁻¹ trong thuốc thử về 1610 cm⁻¹ trong phức)
- Trong phức, dải hấp thụ đặc trưng của nhóm C-N chuyển dịch về vị trí có số sóng cao hơn (từ 1188 và 1119 cm⁻¹ trong 5-BSAT thành 1190 và 1121 cm⁻¹ trong phức). Điều này cũng chứng tỏ nguyên tử N có tham gia tạo liên kết phối trí với ion kim loại trung tâm và làm bền hóa liên kết C-N
- Trên vùng hấp thụ của liên kết kim loại (400-700cm⁻¹) trong phức có sự thay đổi rõ rệt. Cụ thể là, tần số 474 và 534 cm⁻¹ đã mất đi, kèm theo sự xuất hiện một số

tần số mới như 606 cm^{-1} , 430 cm^{-1} cho thấy kim loại đã tham gia vào quá trình hình thành phức.

- Ở những tần số thay đổi không nhiều khi tham gia tạo liên kết trong phức, cho thấy điều kiện khảo sát sự tạo phức Mn(II) với 5-BSAT chưa thật tối ưu.
- Với sự thay đổi các tần số như vậy, ta có thể khẳng định rằng có sự tạo thành phức mới với sự tham gia của 2 phối tử N ($\text{HC}=\text{N}$) và S ($\text{C}=\text{S}$).

3.4.1.3. Phổ hồng ngoại của phức Pb(II) với 5-BSAT



Hình 3.6. Phổ hồng ngoại của phức rắn Pb(II) - (5-BSAT)

• Kết quả đo phổ FT – IR của phức Pb(II) - (5-BSAT):

IR (ν , cm^{-1}): $3455\ \nu_{\text{OH}}$, $3250\ \nu_{\text{NH}}$ (NH_2), $3161\ \nu_{\text{NH}}$, $2996\ \nu_{\text{C-H}}$ thơm, 1610 và $1601\ \nu_{\text{C}=\text{N}}$, $1545\ \delta_{\text{NH}}$ (nhóm $-\text{NH}_2$), $1475\ \delta_{\text{NH}}$ (nhóm $-\text{NH}-$), $1384\ \nu_{\text{CNN}}$, $1294\ \delta_{\text{NNH}}$, $1263\ \nu_{\text{C-O}}$, 1190 và $1121\ \delta_{\text{C-N}}$, $872\ \nu_{\text{C-S}}$.

Bảng 3.2. So sánh một số tần số đặc trưng phổ FT – IR của 5-BSAT và Pb(II) – 5-BSAT

Tên hợp chất	ν_{OH} (cm^{-1})	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (cm^{-1})	ν_{CNN} (cm^{-1})	$\delta_{\text{C-N}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{C}=\text{S}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{C-S}}$ (cm^{-1})
--------------	---	---	--	---	---	--

5-BSAT	3455	1613	1352	1188, 1119	1061	870
Pb(II) – 5-BSAT	3455	1610, 1601	1384	1190, 1121	-	872

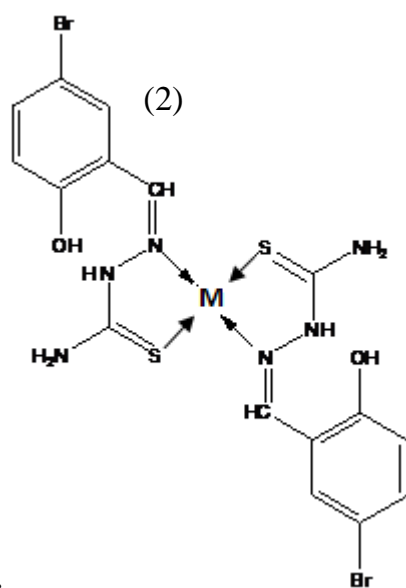
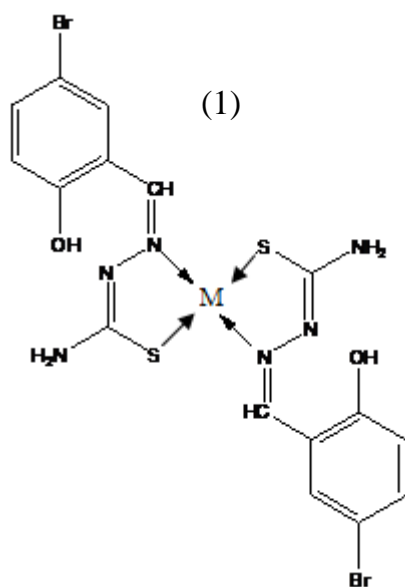
Nhận xét:

- Ta nhận thấy phổ của phức Mn(II) – 5-BSAT và Pb(II) – 5-BSAT có sự thay đổi tương đồng:
 - + Hai dãy hấp thụ của nhóm OH và NH₂ ở 3455 và 3250 cm⁻¹ không bị thay đổi về tần số, điều này chứng tỏ rằng OH và NH₂ không tham gia vào quá trình tạo phức.
 - + Nhóm hydroxyl tự do trong phức có cường độ bị suy yếu, dải bị thu hẹp hơn cho thấy sự vắng mặt của liên kết hydro.
 - + Trên phổ hấp thụ hồng ngoại của 5-BSAT cũng không thấy xuất hiện dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết SH trong vùng 2570 cm⁻¹ mà lại thấy xuất hiện dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C=S ở 1061 cm⁻¹. Điều này cũng cho thấy thuốc thử tồn tại ở trạng thái thion trong điều kiện ghi phổ.
 - + Tần số dao động $\nu_{C=S}$ đã biến mất đồng thời tần số hấp thụ đặc trưng cho liên kết ν_{C-S} lại tăng từ 870 cm⁻¹ trong thuốc thử thành 872 cm⁻¹ trong phức. Điều này cũng được lí giải tương tự như đối với phức Mn(II) – 5-BSAT.
 - + Dải hấp thụ đặc trưng của nhóm C-N chuyển dịch về vị trí có số sóng cao hơn trong phức (từ 1188 và 1119 cm⁻¹ trong thuốc thử thành 1190 và 1121 cm⁻¹ trong phức). Điều này cũng chứng tỏ nguyên tử N có tham gia tạo liên kết phối trí với ion kim loại trung tâm.
- Tần số hấp thụ của liên kết C=N bị tách ra thành 2 pic ở 1601cm⁻¹ và 1613 cm⁻¹. Điều này có thể lí giải như sau:
 - + Một là, xảy ra sự thiol hóa: nguyên tử H của nhóm N⁽²⁾H-(C=S)-NH₂ bị tách ra để hình thành liên kết –N⁽²⁾ = (C-S) - NH₂ làm xuất hiện tín hiệu N⁽²⁾=C ở 1601cm⁻¹, N⁽¹⁾ đã dùng cặp electron của mình để liên kết với kim loại, nên tín hiệu N⁽¹⁾=C giảm (từ 1613cm⁻¹ trong thuốc thử thành 1610cm⁻¹ trong phức)

- + Hai là, nguyên tử $N^{(1)}$ đã sử dụng cặp electron tự do của mình để liên kết với ion kim loại. Khi đó mật độ điện tích trên nguyên tử N giảm làm độ bền của liên kết $C=N^{(1)}$ tức là chuyển dịch dải hấp thụ đặc trưng của nó về phía số sóng thấp hơn (từ 1613 cm^{-1} trong thuốc thử về 1601 cm^{-1} trong phức)
- Ngoài ra, trên phổ của $Pb(II) - 5\text{-BSAT}$ ta còn thấy có sự thay đổi ở vùng 1350 và $1292\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ tương ứng với các dao động ν_{CNN} , δ_{NNH} . Điều này cũng chứng tỏ nguyên tử N có tham gia tạo liên kết với ion kim loại. Trong phức, dải hấp thụ đặc trưng của nhóm CNN chuyển dịch về vị trí có số sóng cao hơn trong thuốc thử (từ 1350 cm^{-1} trong 5-BSAT thành 1384 cm^{-1} trong phức Pb-5-BSAT). Điều này có thể được giải thích là do việc tạo vòng trong phức đã làm bền hóa liên kết NNC.
- Trên vùng hấp thụ của liên kết kim loại ($400\text{-}700\text{cm}^{-1}$) trong phức cũng có sự thay đổi với sự xuất hiện một số tần số mới ở 606 cm^{-1} và 694 cm^{-1} cho thấy kim loại đã tham gia vào quá trình tạo phức.
- Sự thay đổi các tần số trong phức $Mn(II) - 5\text{-BSAT}$ thì không mạnh bằng phức $Pb(II) - 5\text{-BSAT}$, có thể cho thấy khả năng tạo phức của $Pb(II)$ ở điều kiện khảo sát thì mạnh hơn $Mn(II)$.
- Với sự thay đổi các tần số như vậy, ta có thể khẳng định rằng có sự tạo thành phức mới với sự tham gia của 2 phối tử N ($HC=N$) và S ($C=S$).

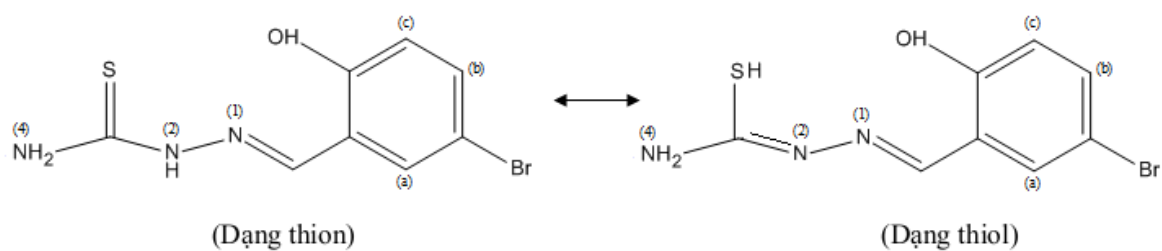
Kết luận:

- Dựa vào kết quả qui kết phổ như trên và một số công trình nghiên cứu, ta có thể dự đoán cấu trúc phức $Mn(II) - 5\text{-BSAT}$ và $Pb(II) - 5\text{-BSAT}$ như sau:

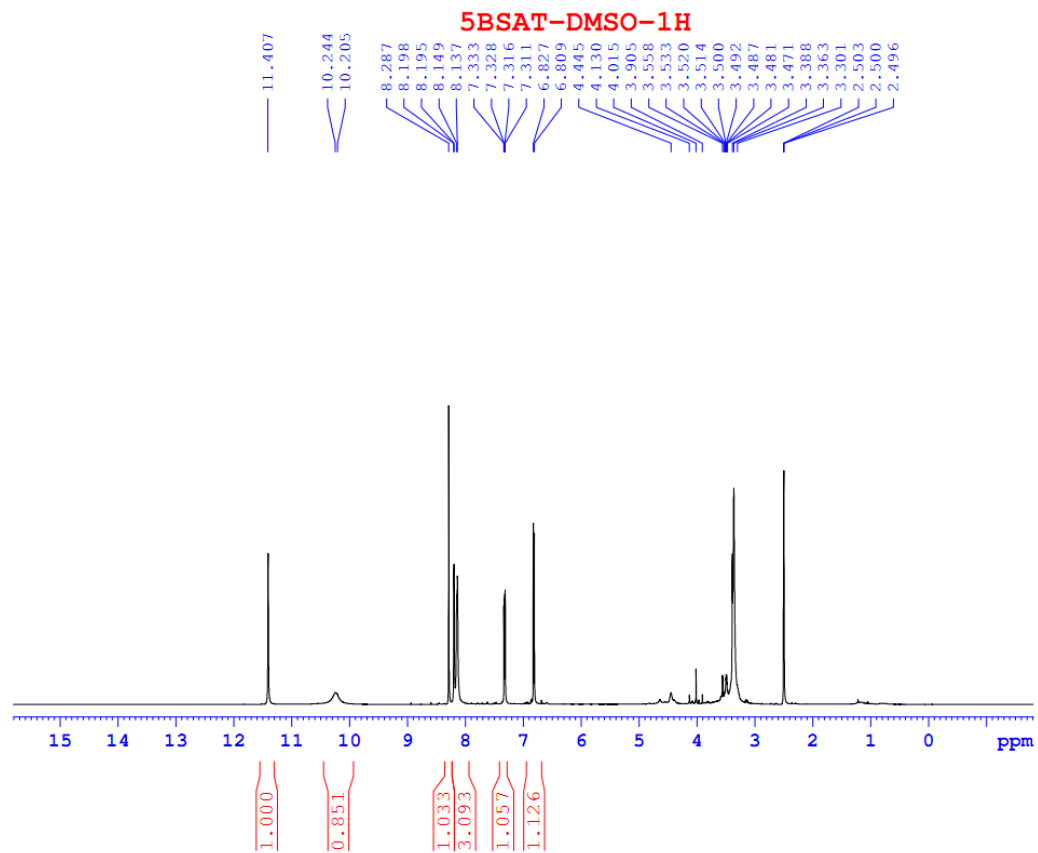


hoặc

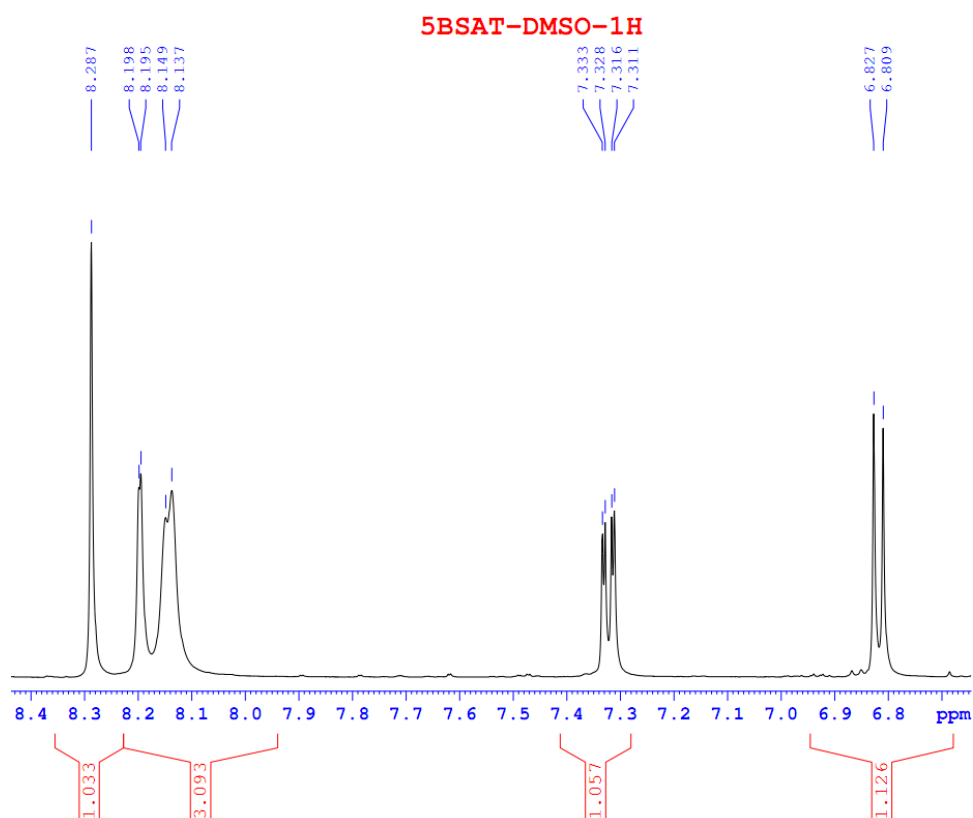
3.4.2. Nghiên cứu cấu trúc phức chất bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân



3.4.2.1. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của thuốc thử 5-BSAT



Hình 3.7. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của thuốc thử 5-BSAT



Hình 3.8. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân phóng to của thuốc thử 5-BSAT

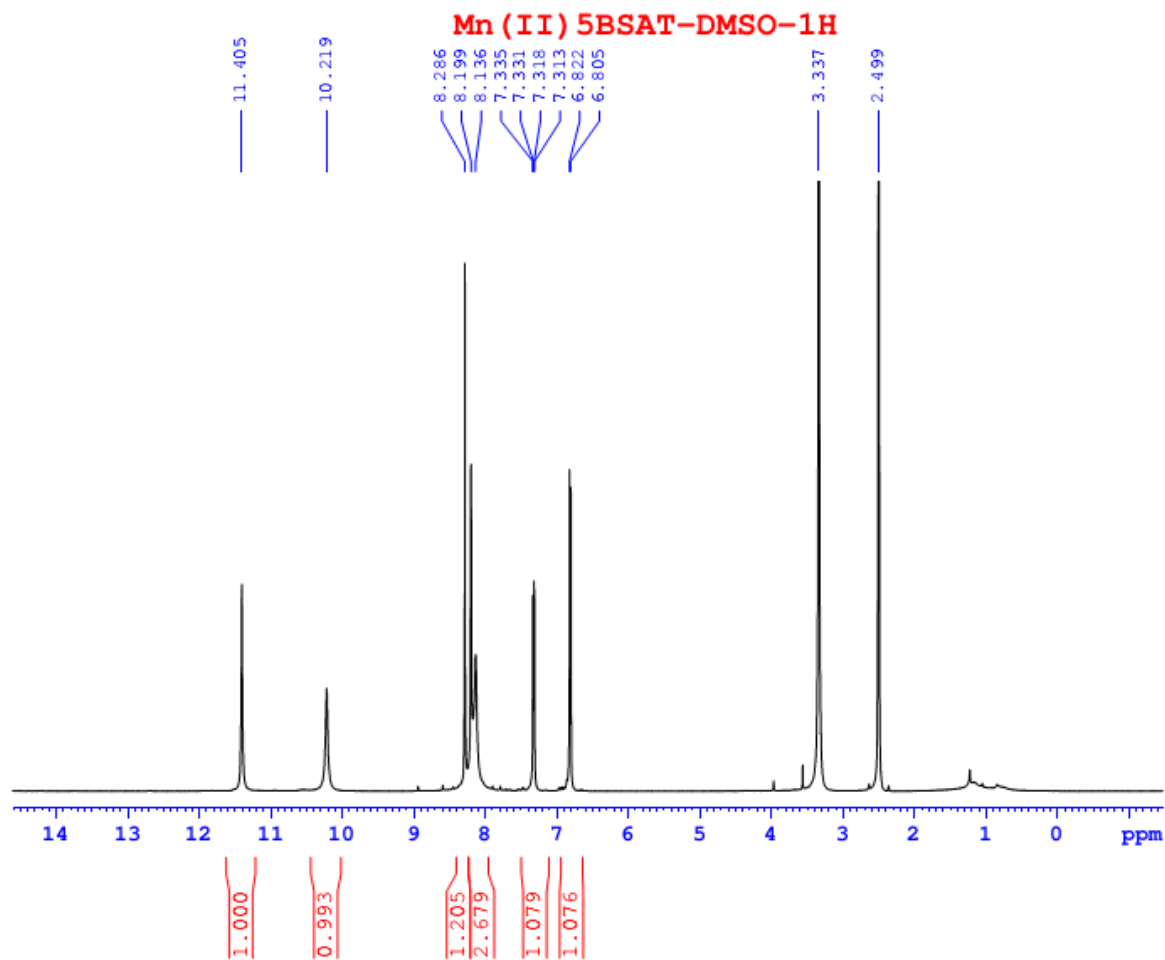
Bảng 3.3. Bảng các tín hiệu trong phổ ^1H -NMR của thuốc thử 5-BSAT.

STT	Vị trí (ppm)	Đặc điểm tín hiệu	Qui kết
1	11,407	Singlet, 1H	OH
2	10,205	Singlet, 1H	NH
3	8,287	Singlet, 1H	HC=N
4	8,198 và 8,195	Doublet, 1H $J=0,003$	$\text{H}_{(a)}$
5	8,149 8,137	Singlet, 2H	NH_2
6	7,333 và 7,328 7,316 và 7,311	Doublet – doublet, 1H $J_1=0,005$; $J_2=0,012$	$\text{H}_{(b)}$
7	6,827 và 6,809	Doublet, 1H, $J=0,018$	$\text{H}_{(c)}$

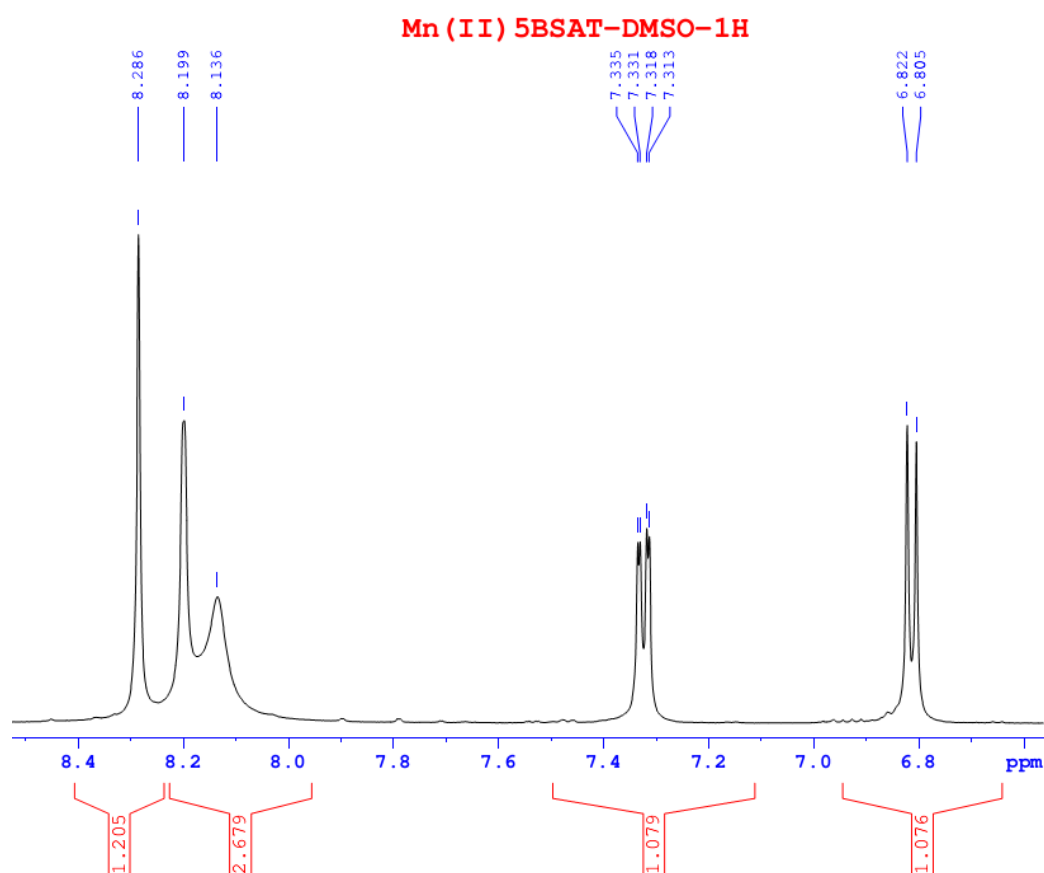
Nhận xét:

- Do phản ứng ngưng tụ đã xảy ra ở vị trí $N^{(1)}$, liên kết đơn giữa 2 nguyên tử H và $N^{(1)}$ đã bị thay thế bằng liên kết đôi giữa C (trong nhóm CHO) và $N^{(1)}$. Khi đó sẽ xảy ra sự liên hợp giữa cặp electron tự do của $N^{(2)}$ với nối đôi $C=N^{(1)}$, điều này ảnh hưởng đến độ dịch chuyển của proton nhóm $N^{(2)}H$ và nó sẽ có độ chuyển dịch hóa học cao hơn nhóm $N^{(4)}H$. Nên tín hiệu singlet với tích phân là 1 xuất hiện ở 10,205 ppm là tín hiệu cộng hưởng của proton trong nhóm $N^{(2)}H$ (sở dĩ tín hiệu xuất hiện dưới dạng tù rộng là do đã có sự trao đổi proton giữa S và $N^{(2)}H$). Hai tín hiệu 8,149 ppm (s, rộng, 1H) và 8,137 ppm (s, rộng 1H) được gán cho 2 proton của nhóm NH_2
- Tín hiệu 11,407 ppm (s, rộng, 1H) tương ứng với proton của nhóm OH.
- Tín hiệu ở 8,287 ppm (s, 1H) tương ứng với proton của nhóm $HC=N$, tín hiệu ở đây là singlet có nghĩa là $H_{(a)}$ hầu như không tương tác với H trong $HC=N$.
- Ở trong vùng 6,8-8,1 ppm xuất hiện 3 tín hiệu chính là tín hiệu của vùng thơm (chính là các proton a, b, c). Ta có thể thấy rằng a và b tương tác yếu hơn b và c, giữa a và c xem như không tương tác. Do đó a và c sẽ cho tín hiệu double nhưng tín hiệu của a sẽ có hệ số tách nhỏ hơn. Như vậy tín hiệu ở 8,198-8,195 ppm là H_a , tín hiệu ở 6,827-6,809 ppm là H_c . Tín hiệu double-double ở 7,333-7,311 ppm là H_b .
- Các đặc điểm tín hiệu trên phổ 1H -NMR của 5-BSAT mà tôi tổng hợp phù hợp với tài liệu [18], [19].
- Như vậy, phản ứng ngưng tụ đã xảy ra và 5-BSAT đã được hình thành

3.4.2.2. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của phức $Mn(II)$ với 5-BSAT



Hình 3.9. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của phức rắn $Mn(II)$ - (5-BSAT)



Hình 3.10. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân phóng to của phức rắn Mn(II) - (5-BSAT)

Bảng 3.4. Bảng các tín hiệu trong phổ ^1H -NMR của phức rắn Mn(II) - (5-BSAT)

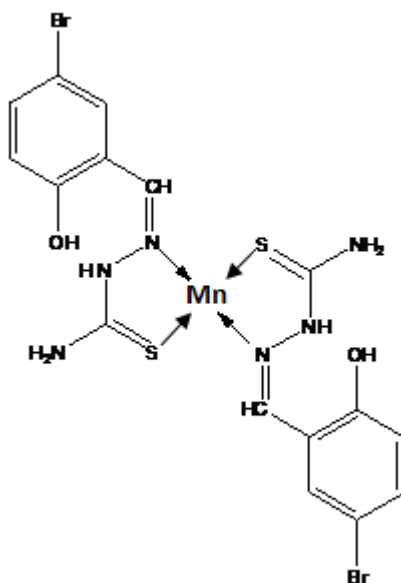
STT	Vị trí (ppm)	Đặc điểm tín hiệu	Qui kết
1	11,405	Singlet, 1H	OH
2	10,219	Singlet, 1H	NH
3	8,286	Singlet, 1H	HC=N
4	8,199	Singlet, 1H	H _(a)
5	8,136	Singlet, 2H	NH ₂
6	7,335 và 7,331 7,318 và 7,313	Doublet – doublet, 1H $J_1=0,005$ $J_2=0,013$	H _(b)
7	6,822 và 6,805	Doublet, 1H, $J=0,017$	H _(c)

Nhận xét:

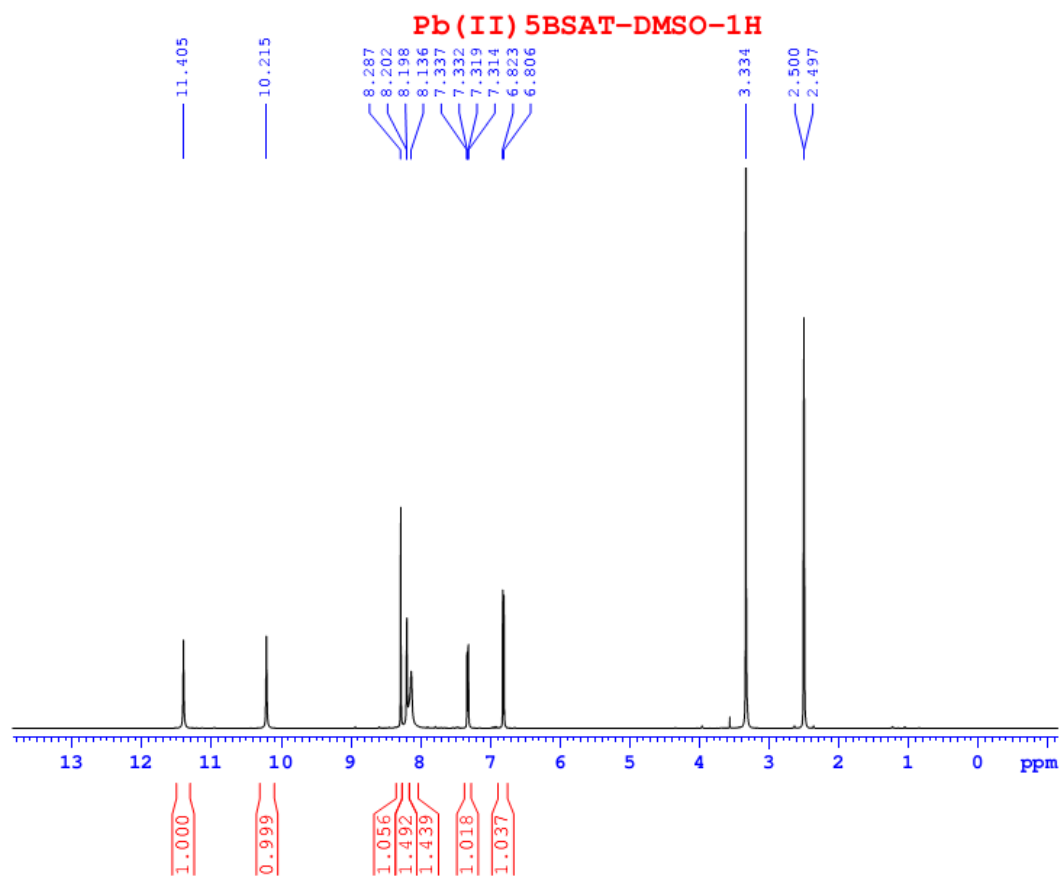
- Trên phổ của phức vẫn xuất hiện 8 tín hiệu tương ứng với 8 proton. Như vậy công thức (2) là phù hợp.
- Tín hiệu ở 11,405ppm (s, 1H) tương ứng với proton của nhóm OH, độ dịch chuyển dịch hóa học thay đổi không đáng kể so với 5-BSAT, cho thấy O không tham gia tạo phức với ion kim loại.
- Trên phổ của phức chất tín hiệu cộng hưởng của proton nhóm $N^{(2)}H$ và SH không còn tù rộng nữa. Điều này cho phép ta khẳng định khi tạo phức không còn xảy ra sự trao đổi proton nữa.
- Trên phổ Mn(II)-5-BSAT proton NH xuất hiện với độ dịch chuyển lớn hơn một chút so với trong thuốc thử. Điều này phù hợp với công thức (2), khi Mn tham gia tạo phức S đã dùng cặp electron tự do của mình để tham gia liên kết phối trí với kim loại nên mật độ electron xung quanh nguyên tử này giảm kéo theo mật độ electron xung quanh NH giảm, làm cho tín hiệu chuyển dịch về phía trường yếu và độ dịch chuyển dịch hóa học tăng nhẹ.
- Tín hiệu 8,136 ppm (s, 2H) tương ứng với proton của nhóm NH_2 . Trong thuốc thử, nhóm NH_2 tồn tại 2 tín hiệu singlet ở cạnh nhau. Nhưng trong phức lại còn 1 tín hiệu singlet, với tổng cường độ là 4 trong phức Mn(II)-5-BSAT. Điều này chứng tỏ độ bội liên kết C- NH_2 đã giảm đi khi chuyển từ thuốc thử sang phức chất, nên khoảng cách giữa 2 tín hiệu đã bị thu hẹp và xen lẫn với tín hiệu HC=N, $H_{(a)}$ đối với phức Mn(II)-5-BSAT.
- Khi $N^{(1)}$ tham gia liên kết sẽ làm cho mật độ electron giảm và làm cho tín hiệu H trong HC=N chuyển dịch về phía trường yếu, thế nhưng trên phổ của phức tín hiệu này hầu như không thay đổi về độ dịch chuyển hóa học. Đó là do sự chuyển dịch e trên mạch liên hợp khi $N^{(1)}$ tạo liên kết, lượng electron mất đi đã được electron trong vòng benzen bù lại. Dẫn đến tín hiệu $H_{(a)}$ chuyển dịch về phía trường yếu.

Kết luận:

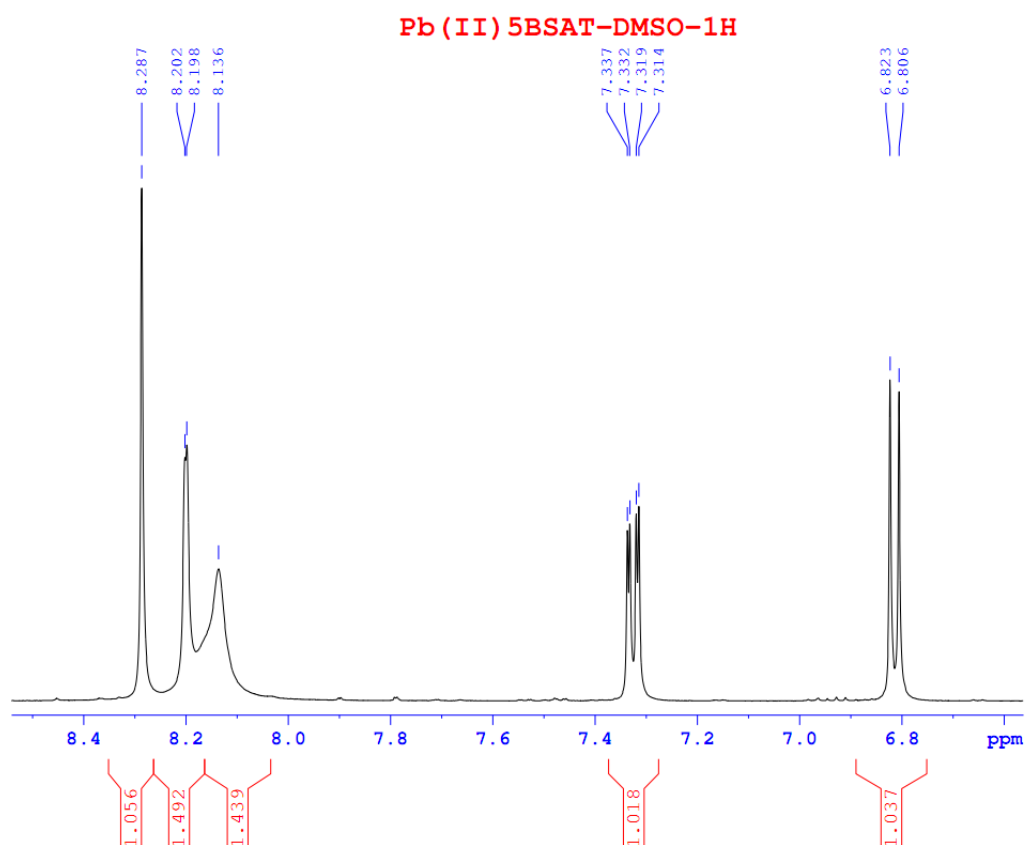
- Từ sự phân tích trên có thể rút ra một số nhận xét như sau: phức chất đã được tạo thành, khi tạo phức phần khung thiosemicacbazon đã bị thion hóa, liên kết được tạo thành giữa thuốc thử và ion kim loại Mn qua bộ nguyên tử cho là N⁽¹⁾, S. Thuốc thử 5-BSAT trong trường hợp này là thuốc thử 2 cãng.
- Công thức phức dự đoán của phức Mn(II) – 5-BSAT là: C₁₆H₁₄Br₂MnN₆O₂S₂.
- Tỷ lệ phức giữa Mn²⁺ và 5-BSAT là 1:2.
- Cấu trúc dự đoán phức Mn(II) – 5-BSAT:



3.4.2.3. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của phức Pb(II) với 5-BSAT



Hình 3.11. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của phức rắn Pb(II) - (5-BSAT)



Hình 3.12. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân phóng to của phức rắn Pb(II) - (5-BSAT)

Bảng 3.5. Bảng các tín hiệu trong phổ ^1H -NMR của phức rắn Pb(II) - (5-BSAT)

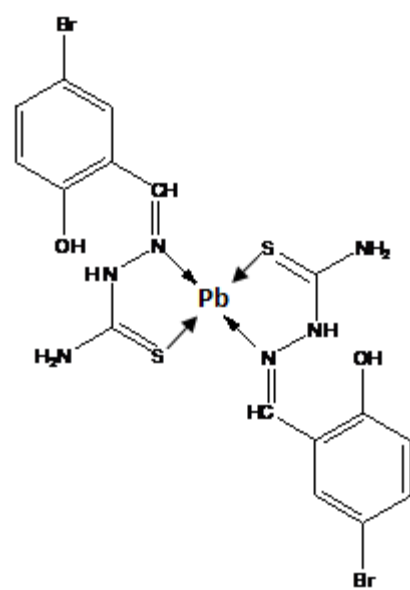
STT	Vị trí (ppm)	Đặc điểm tín hiệu	Qui kết
1	11,405	Singlet, 1H	OH
2	8,287	Singlet, 1H	HC=N
3	8,198	Doublet, $J=0,004$, 1H	$\text{H}_{(a)}$
4	8,136	Singlet, 2H	NH_2
5	7,337 và 7,332 7,319 và 7,314	Doublet – doublet, 1H $J_1=0,005$ $J_2=0,013$	$\text{H}_{(b)}$
6	6,823 và 6,806	Doublet, 1H, $J=0,017$	$\text{H}_{(c)}$

Nhận xét:

- Trên phổ của Pb(II)-5-BSAT cũng xuất hiện tín hiệu của 8 proton.
- Tín hiệu ở 11,405ppm(s, 1H) tương ứng với proton của nhóm OH, độ chuyển dịch hóa học thay đổi không đáng kể so với 5-BSAT, cho thấy O không tham gia tạo phức với ion kim loại.
- Tín hiệu 8,136 ppm(s, 2H) tương ứng với proton của nhóm NH₂. Trong phối tử, nhóm NH₂ tồn tại 2 tín hiệu singlet ở cạnh nhau. Nhưng trong phức lại còn 1 tín hiệu singlet với tổng cường độ là 3 trong phức Pb(II)-5-BSAT. Điều này chứng tỏ độ bội liên kết C-NH₂ đã giảm đi khi chuyển từ phối tử sang phức chất, nên khoảng cách giữa 2 tín hiệu đã bị thu hẹp và xen lẫn với tín hiệu H_(a) trong vòng benzen đối với phức Pb(II)-5-BSAT.
- Giống như trong thuốc thử thì trong phức cũng xuất hiện tín hiệu cộng hưởng của các proton trong vòng benzen trong vùng từ 6-8ppm và gần như là độ chuyển dịch thay đổi không nhiều lắm, điều đó chứng tỏ phản ứng tạo phức xảy ra gần như không ảnh hưởng đến các H trên vòng benzen.
- Sự thay đổi một số tín hiệu trên phổ của Pb(II)-5-BSAT cũng được lí giải tương tự như phức Mn(II)-5-BSAT.

Kết luận:

- Từ sự phân tích trên có thể rút ra một số nhận xét như sau: phức chất đã được tạo thành, khi tạo phức phần khung thiosemicabazon đã bị thion hóa, liên kết được tạo thành giữa thuốc thử và ion kim loại Pb qua bộ nguyên tử cho là N⁽¹⁾, S. Thuốc thử 5-BSAT trong trường hợp này là thuốc thử 2 cang.
- Công thức phức dự đoán của phức Pb(II) – 5-BSAT là C₁₆H₁₄Br₂PbN₆O₂S₂.
- Tỷ lệ phức giữa Pb²⁺ và 5-BSAT là 1:2.
- Cấu trúc dự đoán phức Pb(II) – 5-BSAT:



CHƯƠNG 4. THỬ HOẠT TÍNH SINH HỌC CỦA 5-BSAT VÀ CÁC PHỨC CHẤT CỦA NÓ.

4.1. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

4.1.1. Vật liệu

4.1.1.1. Các chủng vi sinh vật

Bao gồm những vi khuẩn:

- *Bacillus subtilis*: là trực khuẩn gram(+), sinh bào tử, thường không gây bệnh.
- *Escherichia coli*: vi khuẩn gram(-), gây một số bệnh về đường tiêu hóa như viêm dạ dày, viêm đại tràng, viêm ruột, viêm lý trực tuyến.

Chủng vi khuẩn: được bảo quản và giữ giống trong môi trường MPA

4.1.1.2. Hóa chất

- Phức rắn Mn(II) – 5-BSAT
- Phức rắn Pb(II) – 5-BSAT
- Dung dịch DMF
- Cao thịt
- Peptone
- NaCl khan
- Agar
- Cồn 96⁰ và 70⁰
- Nước cất

4.1.1.3. Dụng cụ

- Đĩa petri.
- Cốc thủy tinh 100 ml, 200 ml.
- Cây đục lỗ thạch, cây lấy thạch, que cấy vi khuẩn đầu tròn, que trong tam giác.
- Pipetment, đầu tiếp vàng.
- Bình tam giác, ống nghiệm

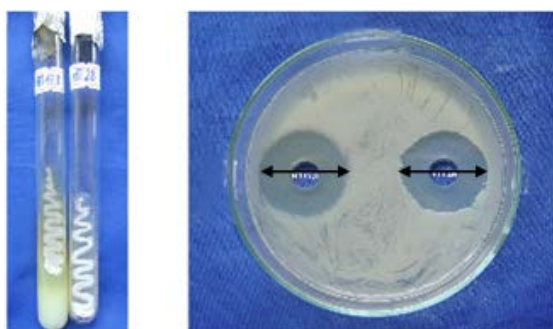
- Nồi nhôm
- Đèn cồn
- Giấy báo, bông gòn

4.1.1.4. Thiết bị thí nghiệm:

- Tủ sấy
- Nồi áp suất
- Tủ cấy
- Tủ lạnh
- Cân phân tích (4 số)

4.1.2. Phương pháp nghiên cứu [12-15]

- Tiến hành khảo sát hoạt tính của các hợp chất tổng hợp được bằng phương pháp “khoan lỗ thạch”
- Phương pháp khoan lỗ thạch (đục lỗ thạch): đây là phương pháp thử hoạt tính kháng sinh của xạ khuẩn trong dung dịch. Vi sinh vật chỉ thị được trải một lớp mỏng trên bề mặt môi trường MPA agar, dùng khoan nút chai khoan lỗ trên bề mặt thạch đã cấy vi khuẩn trong đĩa petri. Nhỏ vào mỗi lỗ thạch phức chất cần thử hoạt tính, đem ủ trong tủ lạnh từ 4-8h, sau khi lấy ra khỏi tủ lạnh 12h, xem kết quả. Nếu chất có khả năng kháng khuẩn thì nó sẽ ngăn cản sự phát triển của vi khuẩn và hình thành 1 vòng gọi là vòng kháng khuẩn(hay vòng vô khuẩn), đo đường kính của vòng kháng khuẩn ta có thể định tính được khả năng kháng khuẩn của chất cần nghiên cứu với vi khuẩn mà ta cấy vào môi trường



Hình 4.1. Hình ảnh về chủng vi khuẩn và đường kính kháng khuẩn

✓ **Lưu ý:**

- Để đo được vòng kháng khuẩn thực sự từ phương pháp này, bề dày môi trường petri cần phải được chuẩn hóa. Môi trường quá dày sẽ ngăn cản khả năng khuếch tán của các chất kháng khuẩn trong thạch. Nồng độ vi khuẩn chỉ thị cũng ảnh hưởng lên độ trong suốt của vòng kháng khuẩn. Có nghĩa là có sự tương ứng giữa chất kháng khuẩn với mật độ tế bào vi khuẩn chỉ thị, sau khi thử nghiệm phương pháp với độ dày khác nhau thì độ dày 3mm tương ứng với 15 ml môi trường thạch là thích hợp. Nồng độ vi khuẩn chỉ thị khoảng 10^5 tế bào/ml là phù hợp.

- Đường kính vòng kháng khuẩn được đo bao gồm cả đường kính giếng thạch. Vì vậy, ta có công thức tính đường kính vành kháng khuẩn:

Đường kính vành kháng khuẩn = [d vòng kháng – d giếng thạch]/ (mm).

- Nếu dung môi pha phức chất cũng có tính kháng khuẩn thì đường kính thật vành kháng khuẩn được tính: [d vòng kháng của phức rắn – d vòng kháng của dung môi] (mm)
- Một số tiêu chuẩn về đường kính của vòng vô khuẩn
 - $D-d \geq 25$ mm: chất kháng khuẩn rất mạnh (++++)
 - $D-d \geq 20$ mm: chất kháng khuẩn mạnh (++++)
 - $D-d \geq 15$ mm: chất kháng khuẩn trung bình (++)
 - $D-d \leq 15$ mm: chất kháng khuẩn yếu (+)
 - $D-d = 0$: chất không kháng khuẩn.

4.2. Môi trường nghiên cứu

- MPA Agar, thành phần: 5 g cao thịt, 5 g Peptone, 5 g NaCl khan, 20 g Agar, 1000 ml nước cất.
- Môi trường MPA có pH=7

4.3. Cách tiến hành

4.3.1. Chuẩn bị dụng cụ:

- Rửa 30 đĩa, để ráo, sấy khô ở 100°C trong vòng 1 giờ.

- Lấy ra, để nguội, gói bằng giấy báo để sấy vô trùng (gói kín, 6 cái một chồng, đĩa cuối cùng phải lật ngược lại), sấy vô trùng ở 180⁰C trong vòng 30 phút
- Hấp vô trùng: đầu tiếp vàng, 2 ống nghiệm chứa 9 ml nước cất, 2 cốc không để đựng cồn
- Sấy vô trùng: cây đục lỗ thạch, cây lấy thạch, que trong tam giác.

4.3.2. Chuẩn bị hóa chất

- Chuẩn bị môi trường MPA, cân chính xác: 5g NaCl + 5g Pepton + 5g Cao thịt + 20g Agar + 1000 ml nước cất.
- Dung dịch phức Mn – 5-BSAT 1%: 0,0116g Mn – 5-BSAT + 1,16g dd DMF
- Dung dịch phức Mn – 5-BSAT 2%: 0,0232g Mn – 5-BSAT + 1,16g dd DMF
- Dung dịch phức Pb – 5-BSAT 1%: 0,0108g Pb – 5-BSAT + 1,08g dd DMF
- Dung dịch phức Pb – 5-BSAT 2%: 0,0215g Pb – 5-BSAT + 1,08g dd DMF
- 2 ống nghiệm: 9ml nước cất đã hấp vô trùng

4.3.3. Các bước thực hiện

- ❖ Các thí nghiệm khảo sát tính kháng khuẩn với 2 loại khuẩn *Escherichia coli* và *Bacillus subtilis* được tiến hành như sau:

o Nấu môi trường MPA, khuấy đều hỗn hợp đến khi hoà tan hoàn toàn(không nấu sôi). Đổ hỗn hợp trên vào bình tam giác (1 bình khoảng 150 ml), đậy kín bằng nút bông, quấn giấy báo kín bình tam giác để cho vào hấp vô trùng. Hấp vô trùng hỗn hợp trong nồi hấp áp suất 1 giờ ở 121 ⁰C. Đổ hỗn hợp lần lượt lên các đĩa petri trong tủ cấy vô trùng, để yên trong 24 giờ.

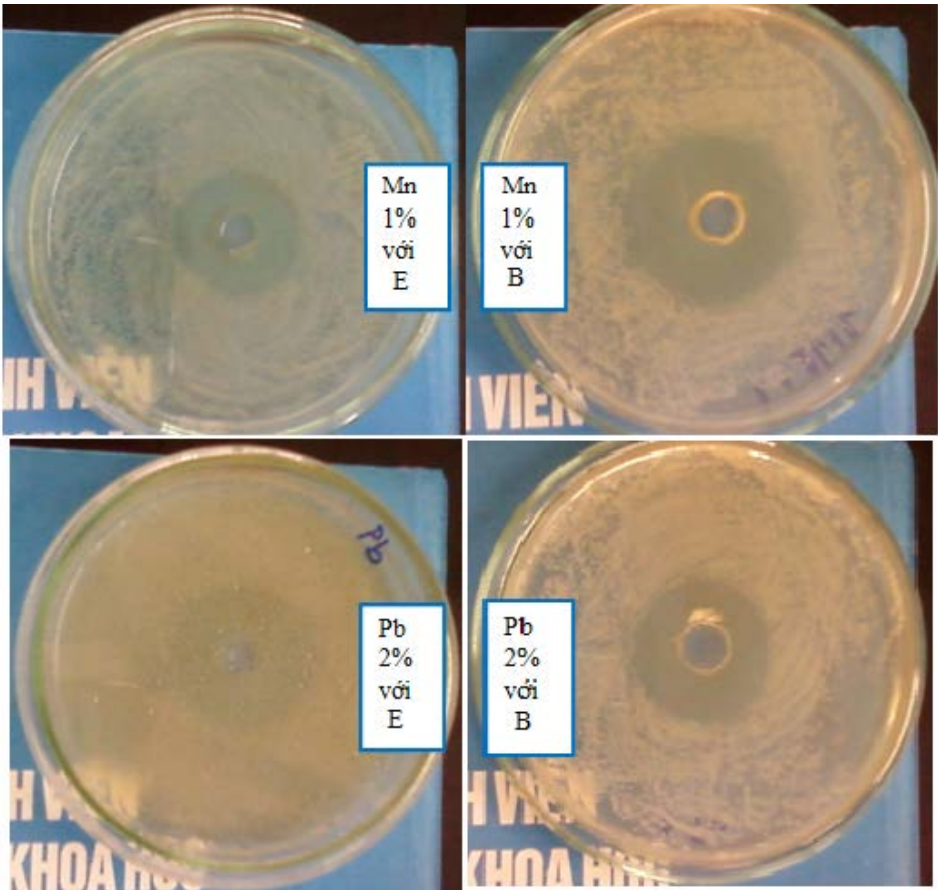
Tất cả các bước về sau đều được tiến hành trong tủ cấy, trước khi sử dụng phải sát trùng tay bằng cồn 70⁰ C, phải lau sát trùng tủ sấy, tất cả các dụng cụ phải được hơ trên ngọn lửa đèn cồn.

o Cấy trải vi khuẩn *Bacillus subtilis* và *Escherichia coli* lên môi trường MPA trong đĩa petri. Dùng khoan nút chai khoan một lỗ giữa đĩa.

o Hút 0,1ml chất ở các nồng độ với nồng độ 1%, 2% cho vào lỗ khoan.

o Đặt mẫu trong tủ lạnh từ 3 – 4 giờ, ủ ở nhiệt độ phòng 12 giờ, sau đó đo đường kính vòng vô khuẩn D-d (mm). Trong đó: D là đường kính vòng vô khuẩn (mm), d là đường kính khối thạch (mm).

4.4. Kết quả



Hình 4.2. Một số hình ảnh đường kính kháng khuẩn của phức

- Qua khảo sát, cũng cho thấy dung môi DMF cũng có khả năng kháng khuẩn: đường kính kháng khuẩn của DMF với *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* lần lượt là 1,2 và 1,1 cm.
- Kết quả đường kính vô khuẩn của phức chất được ghi trong bảng sau:

Bảng 4.1. Đường kính vô khuẩn của các hợp chất

Vi khuẩn Chất	<i>Escherichia coli</i>		<i>Bacillus subtilis</i>	
	1%	2%	1%	2%
Mn – 5-BSAT	1,4 cm	2,1 cm	2 cm	2,8 cm

Pb – 5-BSAT	0,8 cm	1,5 cm	1,4 cm	2,3 cm
-------------	--------	--------	--------	--------

Bảng 4.2. Khả năng kháng khuẩn của các phức

Vi khuẩn Chất	<i>Escherichia coli</i>		<i>Bacillus subtilis</i>	
	1%	2%	1%	2%
Mn – 5-BSAT	+	+++	+++	++++
Pb – 5-BSAT	+	++	+	+++

Nhận xét:

- Phức của Mn và Pb với 5-BSAT đều có khả năng kháng khuẩn đối với cả hai chủng vi khuẩn đem thử *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*.
- Tuy nhiên khả năng kháng khuẩn của phức Mn – 5-BSAT thì mạnh hơn Pb – 5-BSAT và khả năng kháng khuẩn của cả hai phức đối với *Bacillus subtilis* là mạnh hơn cả.

PHẦN KẾT LUẬN

1. Kết luận

Qua quá trình nghiên cứu chúng tôi rút ra một số kết luận sau:

- Đã tổng hợp được thuốc thử 5-BSAT với hiệu suất là 53,31%.
- Đã tổng hợp được phức rắn Mn(II) – 5-BSAT, Pb(II) – 5-BSAT. Dựa vào phổ FT-IR và H-NMR chúng tôi khẳng định có phức trên tạo thành.
- Đã dự đoán được cấu trúc của phức giữa Mn(II) với Pb(II) với 5-BSAT.
- Bước đầu đã thử hoạt tính kháng vi sinh vật của phức Mn(II) – 5-BSAT, Pb(II) – 5-BSAT trên 2 loại vi khuẩn E.Coli và Bacillus. Kết quả cho thấy các phức chất trên đều có khả năng kháng khuẩn với 2 vi khuẩn trên, tuy nhiên khả năng kháng khuẩn của phức đối với Bacillus là mạnh hơn cả.

2. Đề xuất

Do thời gian hạn hẹp nên đề tài không tránh khỏi những sai sót, có nhiều hạn chế như : số mẫu khảo sát còn ít, số lần lặp lại chưa nhiều. Song với nền tảng lý thuyết đã đặt ra, tôi hi vọng sẽ mở ra những hướng nghiên cứu sâu hơn như:

- Tiếp tục đo phổ C-NMR, MS, tia X để xác định cấu trúc của phức.
- Tiếp tục khảo sát các điều kiện tối ưu để từ đó ứng dụng phức chất tạo thành trong phân tích ion Mn^{2+} , Pb^{2+} .
- Tiếp tục thử hoạt tính sinh học của các phức trên với các vi khuẩn và nấm khác (*Staphylococcus aureus*, *Lactobacillus fermentum*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella enterica*, *Candida albicans*,...) từ đó có ứng dụng trong y học.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hoàng Nhâm (2003), *Hóa học vô cơ*, Tập II, NXBGD.
2. Hoàng Nhâm (2003), *Hóa học vô cơ*, Tập III, NXBGD.
3. Nguyễn Đức Vận (2000), *Hóa học vô cơ*, Tập II, *Các kim loại điển hình*, NXB khoa học và kỹ thuật.
4. Lê Chí Kiên (2006), *Các phương pháp nghiên cứu phức chất*, NXB ĐHQG Hà Nội
5. Nguyễn Tiến Công (2009), *Một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử*, ĐHSP Tp.HCM
6. F.Cotton, G. Wilkinson (1984), *Cơ sở hóa học vô cơ*, Phần III, NXB Đại Học và Trung Học Chuyên nghiệp.
7. Trần Thị Thùy Dương (2009), *Nghiên cứu sự tạo phức màu của một số kim loại nặng với thuốc thử hữu cơ bằng phương pháp trắc quang và ứng dụng phân tích đánh giá môi trường*, Luận văn thạc sĩ, Đại học Thái Nguyên
8. Nguyễn Đức Vượng, Nguyễn Đình Luyện (2012), *Tổng hợp, xác định cấu trúc và tính chất huỳnh quang một số phức chất 1,10 phenantrolin tecbi(III)*, Tạp chí khoa học, Đại học Huế, tập 74B, số 5, 201-207
9. Nguyễn Trọng Biểu-Từ Văn Mặc (2002), *Thuốc thử hữu cơ*, NXB KHKT, Hà Nội.
10. Nguyễn Thị Hoa (K55), *Nghiên cứu sự tạo phức giữa Pb(II) với 1-(2-pyridilazo)-2-naphthol trong hỗn hợp nước và axeton(11,2%) bằng phương pháp trắc quang*, Khóa luận tốt nghiệp, ĐHSP Hà Nội
11. Trần Thu Hương, *Nghiên cứu tổng hợp, cấu tạo của một số phức chất Pd(II) với dẫn xuất của thiosemicacbazon*, Luận văn thạc sĩ, ĐHKHTN-ĐHQG Hà Nội.
12. Nguyễn Thị Phương Chi, Dương Tuấn Quang, Nguyễn Hoài Nam (2004), *Nghiên cứu tổng hợp, hoạt tính sinh học của một số phức chất các kim loại chuyển tiếp với thiosemicarbazon*, TC Y học thực hành, (Số 10), Tr. 11-13.

13. Nguyễn Văn Dũng, Phạm Văn Ty, Dương Đức Tiến(1977), *Vi sinh vật học*, tập 1, NXB Đại học và Trung học Hà Nội
14. Bùi Thị Việt Hà(2006), *Nghiên cứu xạ khuẩn, sinh chất kháng sinh chống nấm gây bệnh thực vật ở Việt Nam*, Luận án tiến sĩ Sinh học, Hà Nội
15. Nguyễn Văn Cách (2004), *Công nghệ lên men chất kháng sinh*, Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật Hà Nội
16. Chu Dinh Kinh, Ha Phuong Thu, Duong Tuan Quang (2003), "Synthesis and structural investigations of some Platinum(II) complexes of mixed ligands including 3, 5 dimethylpyrazol and some thiosemicarbazones", *Advances in Natural Sciences*, Vol. 4, (No.1), P.55-62.
17. Jisha Joseph, N. L. Mary; Raja Sidambaram (2010), "Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of the Schiff Bases Derived from Thiosemicarbazide, Salicylaldehyde, 5-bromosalicylaldehyde and their Copper (II) and Nickel (II) Complexes", *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry Book*, 930- 933
18. Sukriye Guveli, Tulay Bal-Demirci, Namık Ozdemir, Bahri Ulkuseven(2009) "Nickel(II) complexes of ONS and ONN chelating thiosemicarbazones with triphenylphosphine co-ligands", *Transition Met Chem*, vol 34, pages 383-388
19. Sébastien Floquet, Marie-Laure Boillot, Eric Rivière, Francois Varret, Kamel Boukheddaden, Denis Morineau and Philippe Négrier(2003), "Spin transition with a large thermal hysteresis near room temperature in a water solvate of an iron(III) thiosemicarbazone complex", *New J. Chem.*, vol 27, pages 341-348
20. Keihei Ueno, Dr.Eng; Tohiaki Imamura; K.L.Cheng, Ph.D.(2002), *Handbook of Organic Analytical Reagents*, CRC Press.
21. Ju. Lurie (1975), *Handbook of analytical chemistry*, Mir, Moscow, English translation.
22. Mishra, B., Ali.,R. (1989), "General Produce A, Semicarbazone/ Thiosemicarbazone Formation", *J.Indian Chem Soc.*, Vol 66, 813-814.
23. G. Ramanjaneyulu, P. Raveendra Reddy*, V. Krishna Reddy and T. Sreenivasulu Reddy (2002), "Spectrophotometric determination of iron in trace

amount using 5-bromosalicylaldehyde thiosemicarbazone”, *Journal of the Indian Chemical Society*, vol. 41 (No. 7), page 1436-1437.

24. G. Ramanjaneyulu, P. Raveendra Reddy*, V. Krishna Reddy and T. Sreenivasulu Reddy (2008), “Direct and Derivative Spectrophotometric Determination of Copper(II) with 5-Bromosalicylaldehyde Thiosemicarbazone”, *Anantapur-500013, A.P., India*.
25. Yu. M. Chumakova, E. Janneau, N. P. Bejenari, V. I. Tsapkov, and A. P. Gulea(2008), “Crystal Structure of Copper Sulfate and Thiocyanate Complexes with 5-Bromo- and 5-Nitrosalicylaldehyde Thiosemicarbazones”, *Original Russian Text* , Vol. 34, No. 1, pp. 46–54
26. R. B. Singh, B. S. Garg, and R. P. Singh (1978), “Analytical applications of thiosemicarbazones and semicarbazones: a review”, *Talanta*, vol. 25 (no. 11-12), pages 619–632.
27. G. Ramanjaneyulu, P. Raveendra Reddy*, V. Krishna Reddy and T. Sreenivasulu Reddy (2003), “Direct and derivative spectrophotometric determination of cobalt with 5-bromosalicylaldehydethiosemicarbazone”, *Journal of the Indian Chemical Society* , vol. 80 (No. 8), pages 773-776
28. S.H.Abo El Fetoh, A.E.Eid, M.A.Wassel (1998) “Physico-analytical Studies on Salicylaldehyde Thiosemicarbazone Complexes”, *J. Mater. Sci. Technol*, Vol.14.
29. Guadie Abate(2007), “Studies On Copper(II) Complex Derived From Thiosemicarbazide And Ninhydrin”, *Addis Ababa University School Of Graduate Studies*.

PHỤ LỤC

Phụ lục 1: Bảng giá trị đường kính kháng khuẩn của phức Mn(II) – 5-BSAT 1%

	<i>Escherichia coli</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
Dĩa 1	1,3 cm	1,9 cm
Dĩa 2	1,4 cm	1,9 cm
Dĩa 3	1,4 cm	2,1 cm
Trung bình	1,4 cm	2 cm

Phụ lục 2: Bảng giá trị đường kính kháng khuẩn của phức Mn(II) – 5-BSAT 2%

	<i>Escherichia coli</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
Dĩa 1	2 cm	2,8 cm
Dĩa 2	2,2 cm	2,7 cm
Dĩa 3	2 cm	2,8 cm
Trung bình	2,1 cm	2,8 cm

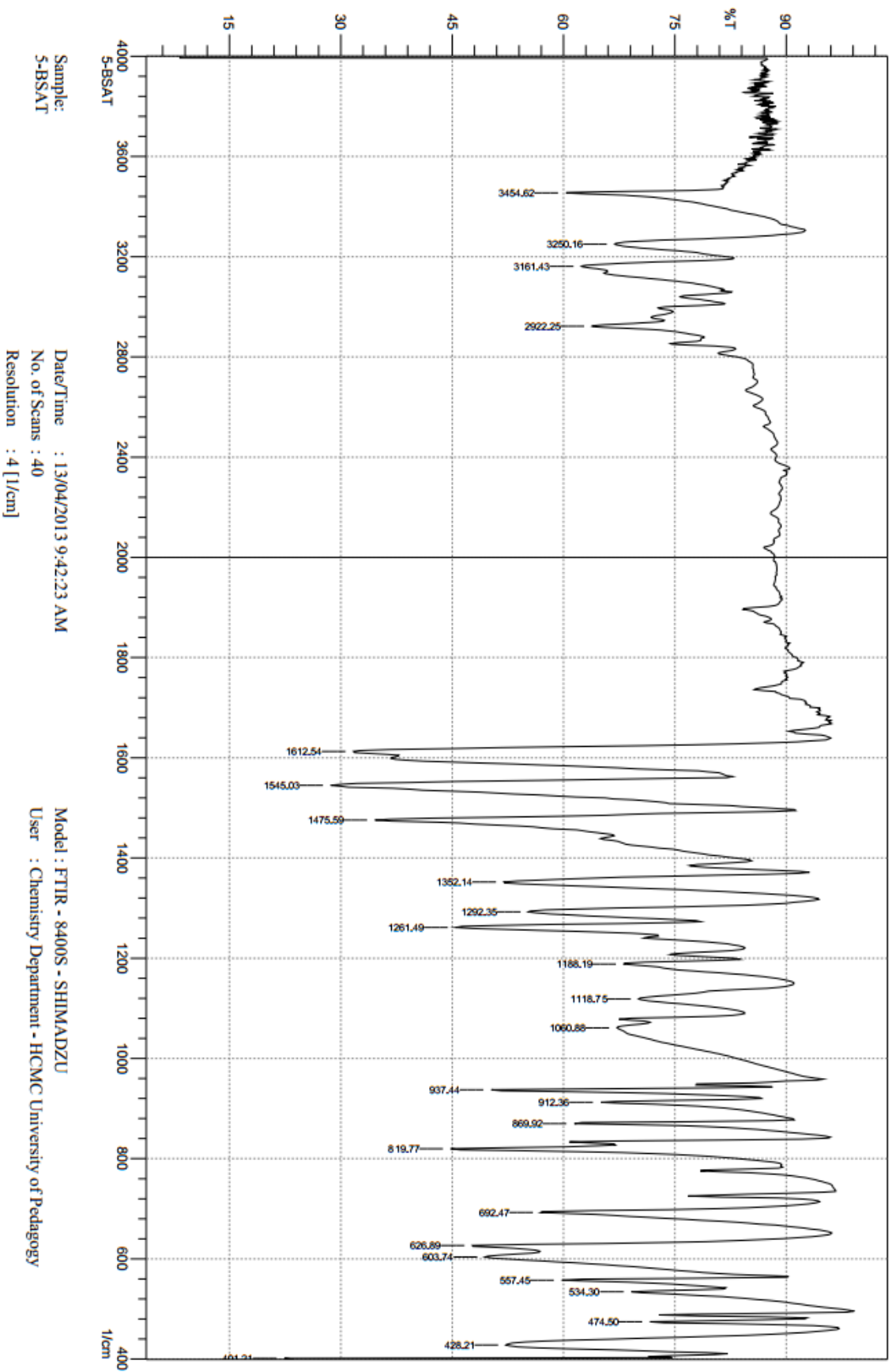
Phụ lục 3: Bảng giá trị đường kính kháng khuẩn của phức Pb(II) – 5-BSAT 1%

	<i>Escherichia coli</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
Dĩa 1	0,7 cm	1,5 cm
Dĩa 2	0,7 cm	1,3 cm
Dĩa 3	0,9 cm	1,4 cm
Trung bình	0,8 cm	1,4 cm

Phụ lục 4: Bảng giá trị đường kính kháng khuẩn của phức Pb(II) – 5-BSAT 2%

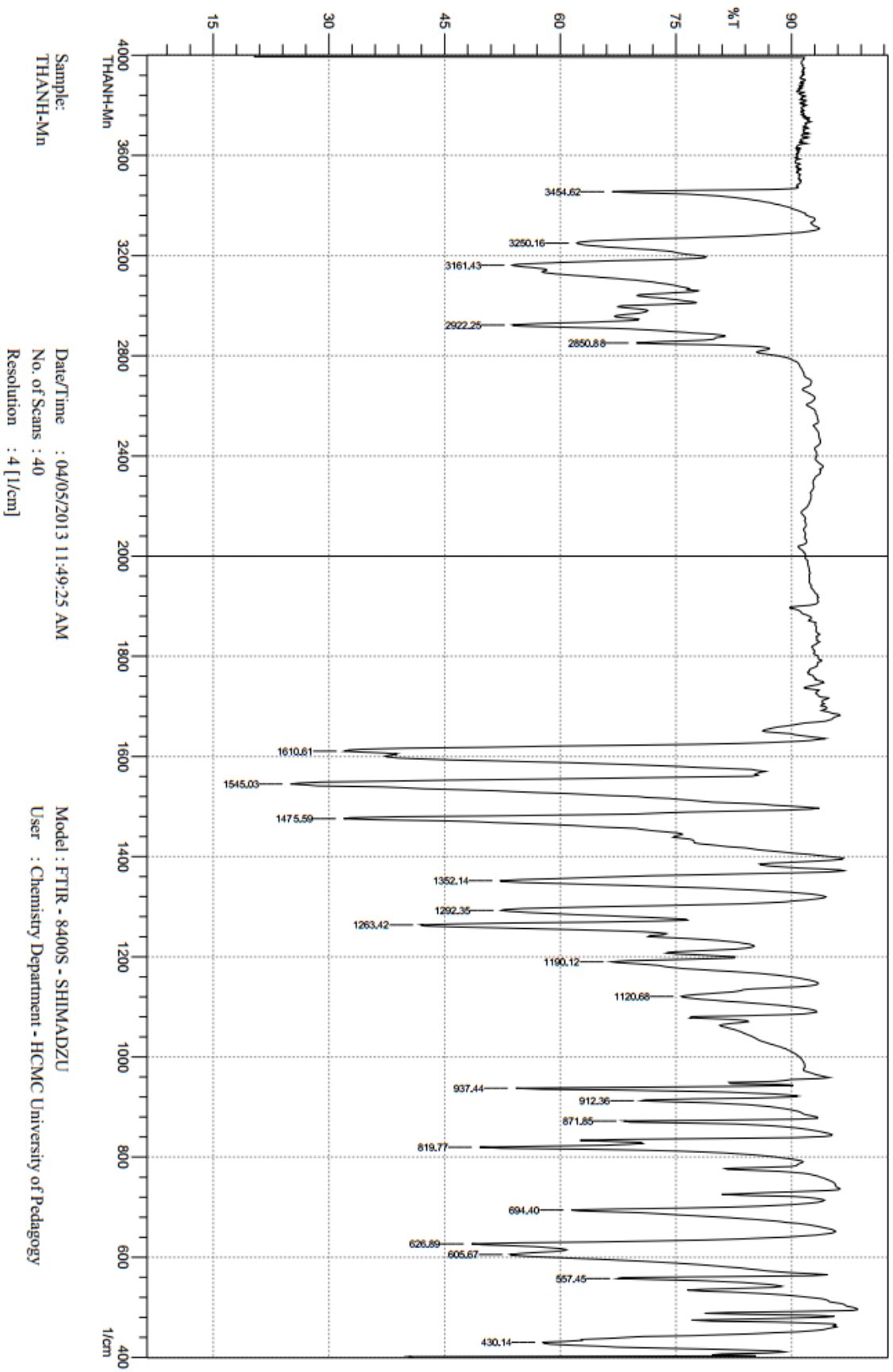
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
Dĩa 1	1,5 cm	2,3 cm
Dĩa 2	1,5 cm	2,3 cm
Dĩa 3	1,5 cm	2,4 cm
Trung bình	1,5 cm	2,3 cm

Phụ lục 5: Phổ FT-IR của 5-BSAT

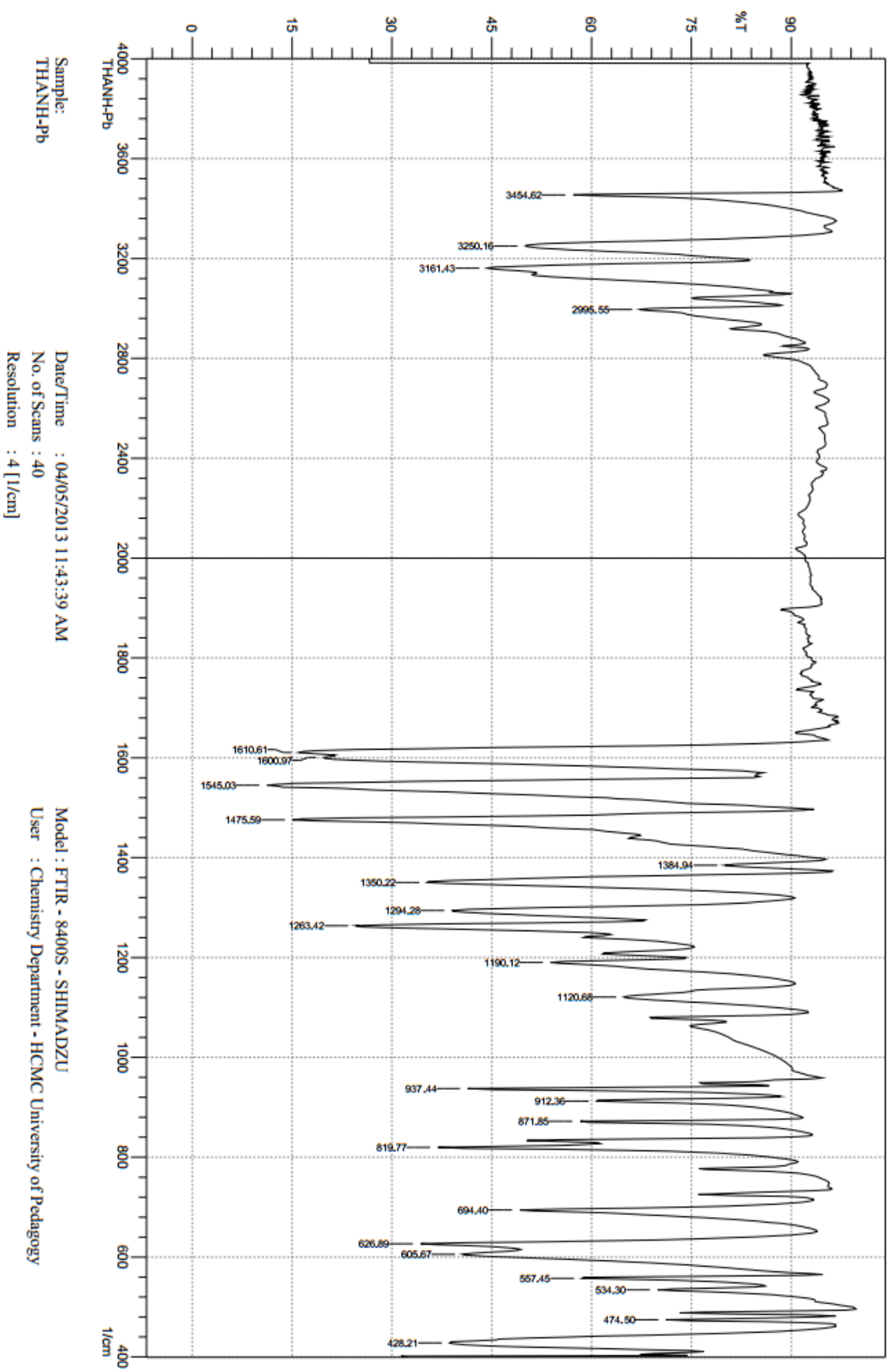


Phụ lục 6: Phổ FT-IR của Mn(II) - 5-BSAT

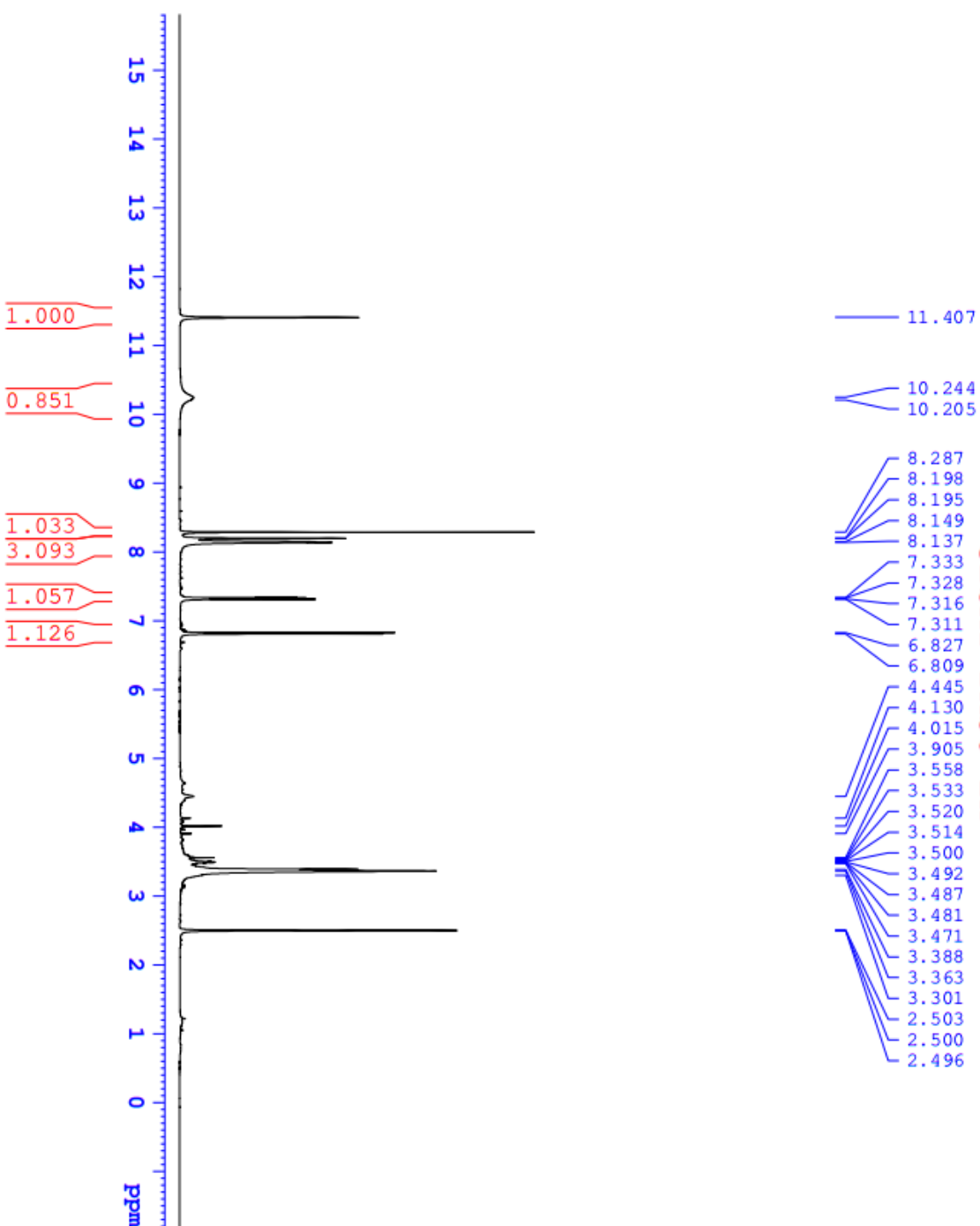
 SHIMADZU



Phụ lục 7: Phổ FT-IR của Pb(II) - 5-BSAT



5BSAT-DMSO-1H



```

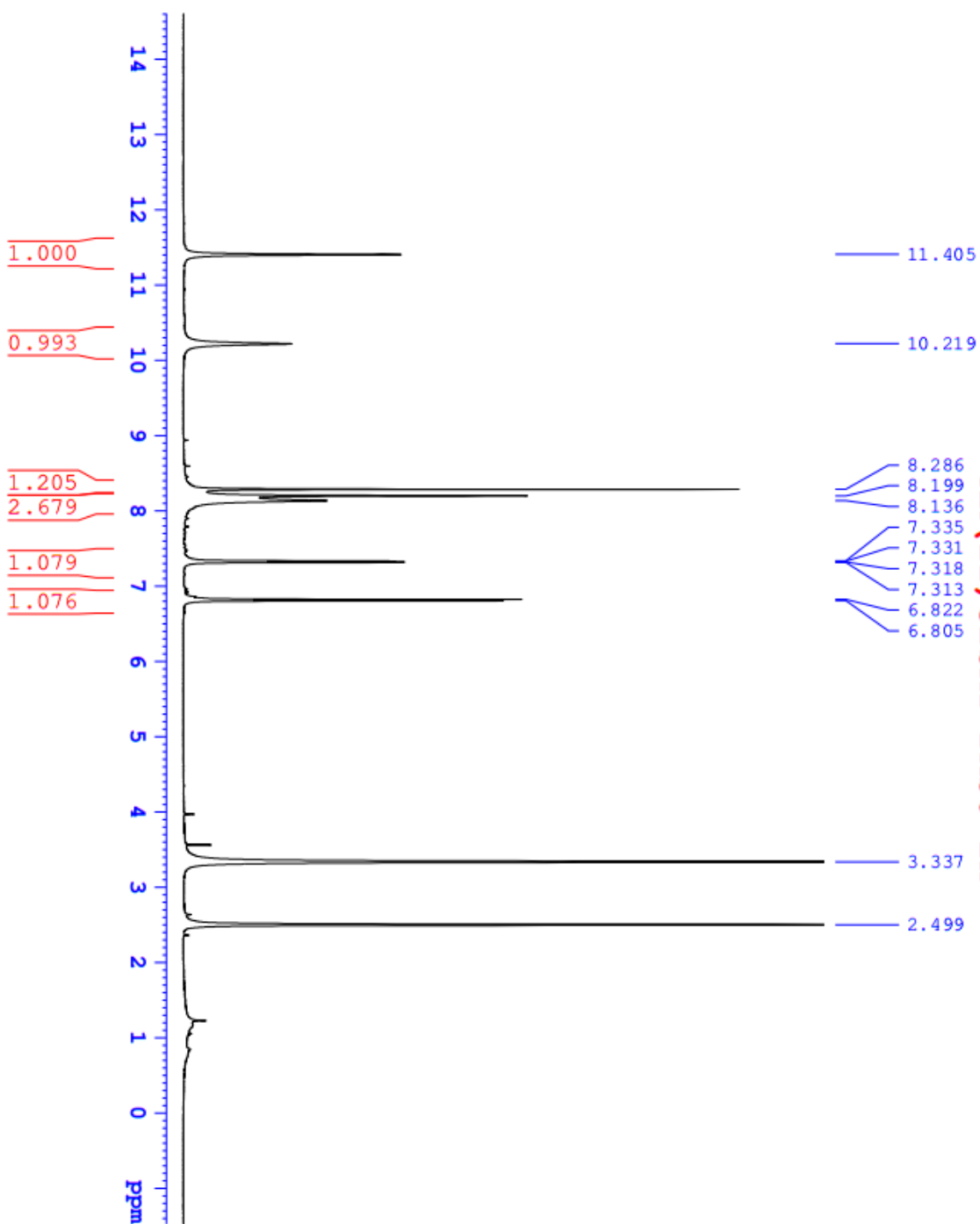
Current Data Parameters
NAME      1105UONGC4 (11) 5B3
EXPNO     1
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20190506
Time      11.49
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm Multinuc1
PULPROG   zg30
TD        65536
SOLVENT   DMSO
NS         16
DS         0
SWH        10000.000 Hz
FIDRES     0.15258 Hz
AQ         3.2769001 se
RG         71.8
DW         50.000 usec
DE         6.00 usec
TE         0.0 K
D1         1.00000000 sec
MCREST     0.00000000 sec
MCWRRK     0.01500000 sec

----- CHANNEL f1 -----
NUC1       1H
P1         8.50 usec
PL1        3.00 dB
SFO1       500.1335009 MHz

F2 - Processing parameters
SI         32768
SF         500.130051 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00
  
```

Mn (II) SBSAT-DMSO-1H



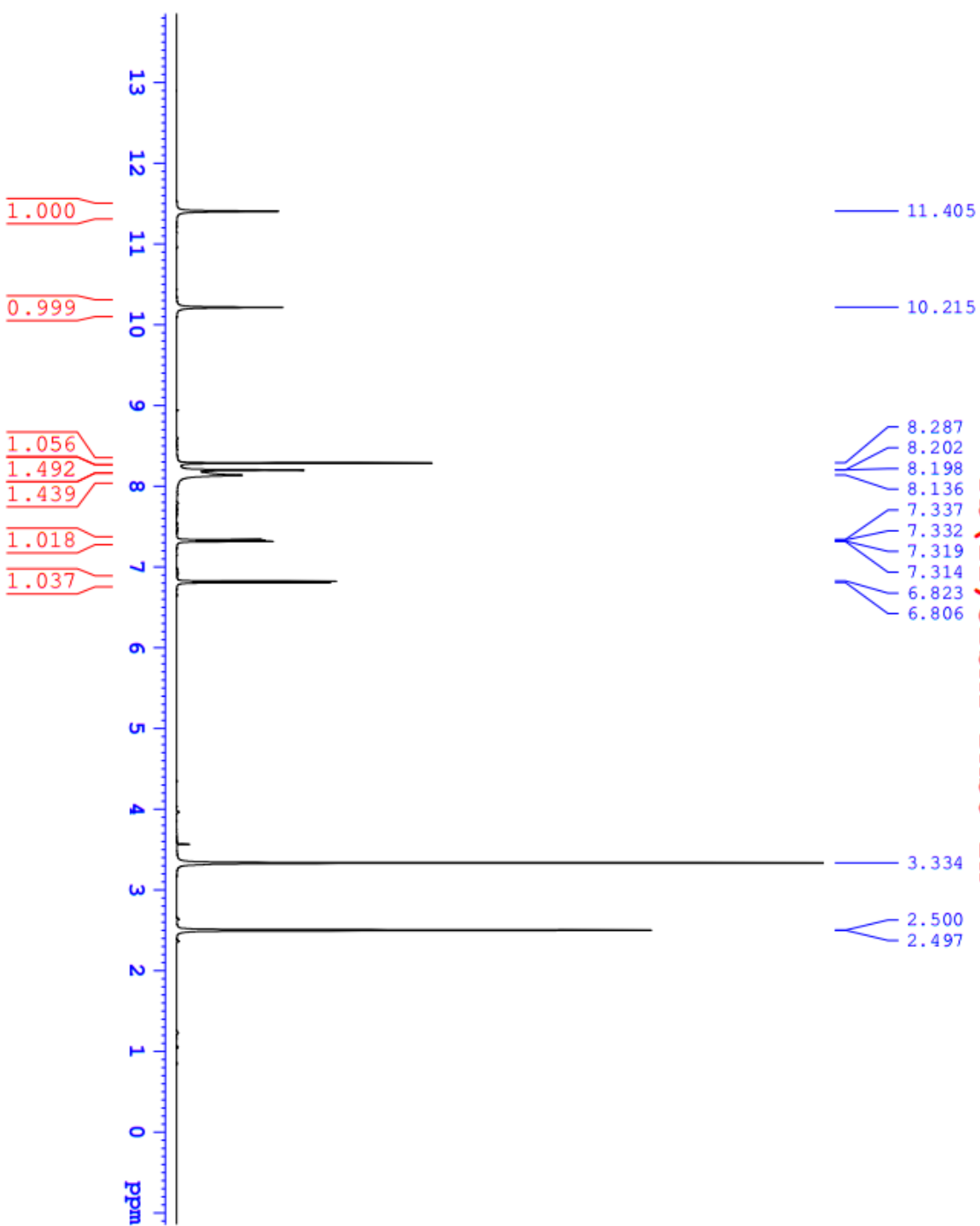
Current Data Parameters
NAME 110THANH.Mn (II) 5B
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20130506
Time 11.19
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinuc1
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 16
DS 0
SWH 10000.000 Hz
FIDRES 0.152588 Hz
AQ 3.2769001 se
RG 128
DW 50.000 usec
DE 6.00 usec
TE 0.0 K
D1 1.00000000 sec
DCREST 0.00000000 sec
MCWRRK 0.01500000 sec

----- CHANNEL f1 -----
NUC1 1H
P1 8.50 usec
PL1 3.00 dB
SFO1 500.135009 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 500.130048 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

Pb (II) 5BSAT-DMSO-1H



Current Data Parameters
NAME 110THAN.Pb(II) 5B
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20130506
Time 11.09
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinucl
PULPROG zg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 16
DS 0
SWH 10000.000 Hz
FIDRES 0.152588 Hz
AQ 3.2769001 se
RG 143.7
DE 50.000 us
TE 0.0 K
D1 1.00000000 se
MCREST 0.00000000 se
MCWRR 0.01500000 se

----- CHANNEL f1 -----
NUC1 1H
P1 8.50 us
PL1 3.00 dB
SFO1 500.1335009 MHz

F2 - Processing Parameters
SI 32768
SF 500.1300048 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00