

ĐIỀU CHẾ PHỐI TỬ BAZƠ DẠNG KÌM-NNO CÓ CHỨA VÒNG QUINOLINE VÀ NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC PHỨC CỦA CHÚNG VỚI Ni (II)

Từ Sỹ Chương

Trường Trung học phổ thông Chuyên Quảng Bình

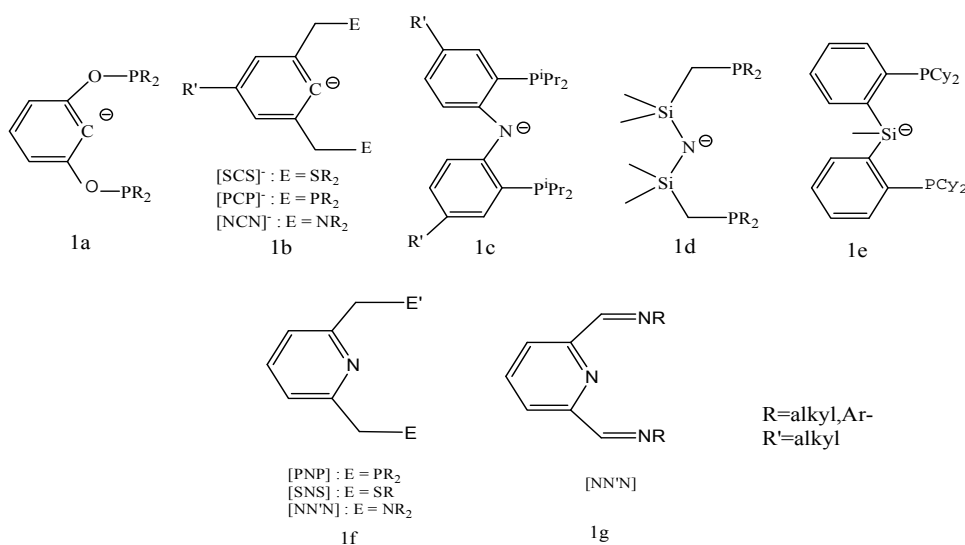
Tóm tắt. Hai phối tử bazơ dạng kim có chứa vòng quinoline là *N*-((5-bromo -8-methoxyquinolin-2-yl)methyl)-*N*-ethylethanamine (L1) và *N*-((5-bromo- 8-methoxyquinolin-2-yl)methyl)propan-2-amine (L2) được điều chế từ hợp chất đơn giản là 2-methoxyaniline thông qua vòng hóa, brom hóa và thay thế amine. Phức (L1)NiCl₂ có kí hiệu (P1), (L2)NiCl₂(CH₃OH) có kí hiệu (P2) đã được điều chế và xác định cấu trúc chi tiết thông qua phổ IR, NMR, nhiễu xạ tia X.

Từ khóa: quinoline, phối tử dạng kim NNO; phức niken (II)

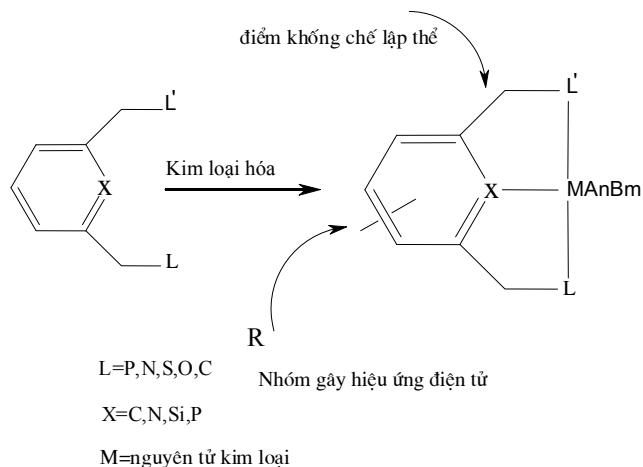
1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong những năm gần đây, các phối tử dạng kim và phức chất của nó với các kim loại khác nhau được nghiên cứu rất rộng rãi, quy mô ngày càng lớn. Mặt khác, các phức chất này có tính ổn định, có hoạt tính hóa học, có tính chọn lọc lập thể cao, do đó chúng được ứng dụng nhiều trong hóa học phối trí, tổng hợp hữu cơ, xúc tác, vật liệu công nghệ cao...[1, 2].

Phối tử dạng kim là hợp chất có kết cấu dạng LXL', trong đó L và L' thường chứa các nguyên tử có khả năng nhường electron như N, O, P, S; còn X thường là mang điện tích âm hoặc trung hòa, dưới đây là một số dạng thường gặp:

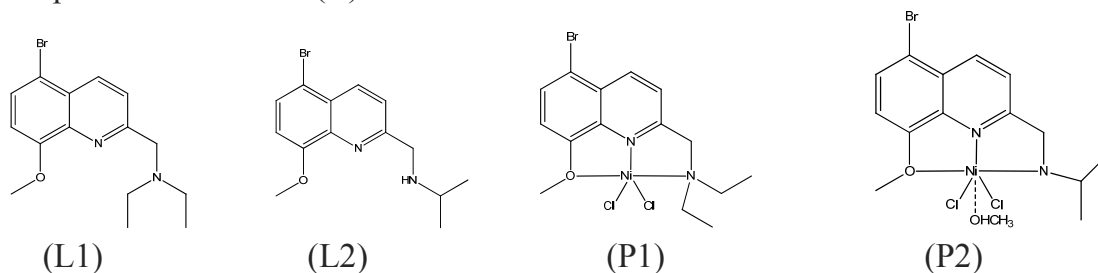


Các phối tử dạng này thông qua việc hình thành liên kết với nguyên tử kim loại trung tâm tạo thành phức chelate (trong đó nguyên tử kim loại thường có cấu hình $d^8(Rh^I, Ir^I, Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II})$ hoặc $d^6(Ru^{II}, Rh^{III}, Ir^{III})$) có dạng như sau [3, 4]:



Khi tạo thành các phức chất dạng chelate thì các phức này có hoạt tính cao (do cấu hình nguyên tử trung tâm chưa bão hòa so với quy tắc 18 electron) nên các phức này thông qua nguyên tử kim loại trung tâm có thể xúc tiến hoạt hóa một số phân tử khí trơ như CO_2 , N_2 ... hoặc hoạt hóa các liên kết C-H, C-C, Si-H, C-F... [5, 6].

Các tính năng quan trọng của phức chelate dạng trên và các phối tử dạng gọng kìm NNO chưa được nghiên cứu nhiều. Trong khuôn khổ bài báo này chúng tôi trình bày kết quả điều chế 2 phối tử dạng kìm có dạng NNO và nghiên cứu cấu trúc phức của nó với Ni(II) đó là:



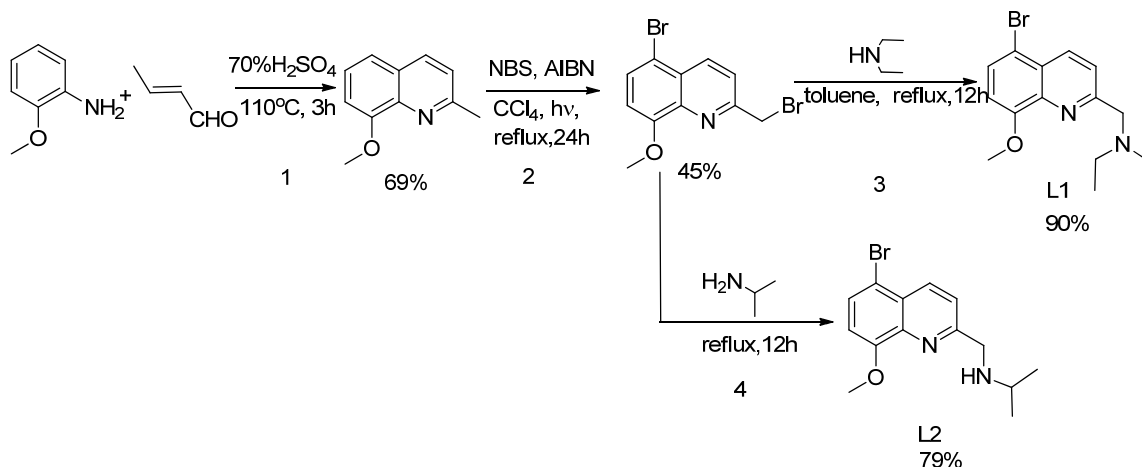
2. THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị và hóa chất

- O-aminoanisole, 2-butene aldehyde, NBS, diethylamine, isopropyl amine, NaI; $NiCl_2$ (PA);
- Các dung môi: THF, DMF, $(C_2H_5)_2O$, CCl_4 , CH_3OH ;
- Máy phổ cộng hưởng từ: Bruker AC 100 (75 MHz) hoặc WM 300 (300 MHz); máy đo phổ hồng ngoại: Nicolet Avatar-360; máy phân tích nguyên tố: Germany Element VarioEL; máy phân tích nhiễu xạ tia X: Bruker SMART-CCD; phổ khối

được dùng máy có nhãn hiệu Varian MAT 711.

2.2. Điều chế (L1) và (L2)



Sơ đồ 1. Sơ đồ điều chế (L1) và (L2)

Điều chế 8-methoxyquinoline:

Cho 2,960g (24mmol) o-aminoanisole vào bình phản ứng, cho tiếp 0,035g NaI và 8,7ml (10mmol) H₂SO₄ đặc 70%. Đun nóng bình phản ứng đến 110°C rồi cho từ từ 2,800g (40mmol) 2-butene aldehyde đồng thời khuấy đều và duy trì phản ứng 3h. Sau khi phản ứng kết thúc, làm lạnh hỗn hợp cho tiếp 100ml H₂O rồi dùng NaHCO₃ trung hòa hỗn hợp cho đến khi pH = 8~10. Dùng 300 ml CHCl₃ làm dung môi chiết sau đó dùng Na₂SO₄ làm khô và chưng cất đuổi dung môi CHCl₃. Hỗn hợp thu được dùng petroleum ether và CH₃COOC₂H₅ tỉ lệ 1:1 chạy cột được 2,870g chất rắn màu vàng (H% = 69%). ¹H NMR (300MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8,04 (d, 1H, quinoline-H4), 7,43~7,31 (m, 3H, quinoline-H), 7,05 (d, 1H, quinoline-H7), 4,08 (s, 3H, OCH₃), 2,80 (s, 3H, CH₃). Số liệu thu được phù hợp với số liệu đã công bố ở [7].

Điều chế 5-bromo-2-(bromomethyl)-8-methoxyquinoline

Cho 1,73g (10mmol) 8-methoxyquinoline và 3,56g (20mmol) NBS vào bình 250ml sau đó cho vào 80ml CCl₄ rồi đun hồi lưu, trong quá trình phản ứng cho từ từ 0,033g (0.2mmol) AIBN. Sau 24h phản ứng làm lạnh đến nhiệt độ phòng, chưng cất quay đuổi dung môi, sau đó dùng petroleum ether và CH₃COOC₂H₅ tỉ lệ 10:1 chạy cột được 1,5g chất rắn màu vàng nhạt (H = 45%). ¹H NMR (300MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8,53 (d, 1H, quinoline-H4), 7,76 (d, 2H, quinoline-H), 6,98 (d, 1H, quinoline-H7), 4,80 (s, 2H, CH₂Br), 4,09 (s, 3H, OCH₃). Số liệu thu được phù hợp với số liệu đã công bố ở [8].

Điều chế (L1) N-((5-bromo-8-methoxyquinolin-2-yl)methyl)-N-ethylethanamine

Cho 0,33g (1 mmol) 5-bromo-2-(bromomethyl)-8-methoxyquinoline vào bình phản ứng có dung tích 50ml có chứa 10ml toluene, sau đó cho 3ml (30mmol) diethylamine rồi đun hồi lưu 12h. Sau phản ứng làm lạnh rồi chưng cất đuổi dung môi và lượng dư diethylamine được hỗn hợp rồi dùng petroleum ether và $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ tỉ lệ 10:1 chạy cột được 0,28g chất lỏng màu hồng đậm (H = 90%). ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) , δ (ppm): 8,46 (d, 1H, quinoline-H4), 7,91 (d, 1H, quinoline-H6), 7,68 (d, 1H, quinoline-H3), 6,93 (d, 1H, quinoline -H7), 4,06 (s, 3H, OCH_3), 4,00 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2,65~2,58 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1,09 (t, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3), δ (ppm): 161,9 (quinoline-C2), 154,7 (quinoline-C8), 140,0 (quinoline-C9), 135,6 (quinoline-C4), 129,1 (quinoline-C6), 127,1 (quinoline-C10), 122,2 (quinoline-C3), 111,8 (quinoline-C5), 108,0 (quinoline-C7), 60,3 ($-\text{N}-\text{CH}_2$ -quinoline), 56,1 (OCH_3), 47,5($-\text{CH}_2$ -N), 12,12 (CH_3). Tính toán: ($\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ON}_2\text{Br}$): %C: 55,74; %H: 5,92; %Br: 24,72; %N: 8,67; %O: 4,95. Tìm được: %C: 55,84; %H: 6,02; %Br: 23,72; %N: 8,77; %O: 4,98.

Điều chế (L2) N-((5-bromo-8-methoxyquinolin-2-yl)methyl)propan-2-amineA

Cho 0,17g (0,5 mmol) 5-bromo-2-(bromomethyl)-8-methoxyquinoline vào bình phản ứng có dung tích 50ml sau đó cho 20ml isopropylamine rồi đun hồi lưu 12h. Sau phản ứng làm lạnh hỗn hợp rồi dùng hỗn hợp $\text{CH}_3\text{OH}:\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ tỉ lệ 10:100:3 chạy cột được 0.28g chất rắn màu hồng đậm (H = 79%). ^1H NMR (300MHz, CDCl_3), δ (ppm): 8,46 (d, 1H, quinoline-H4), 7,70 (d, 2H, quinoline), 6,94 (d, 1H, quinoline-H7), 4,19 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 4,07 (s, 3H, CH_3), 2,98 (m, 1H, $-\text{CH}-$), 2,17 (s, NH), 1,09 (d, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3), δ (ppm): 160,3 (quinoline-C2), 154,7 (quinoline-C8), 140,1 (quinoline-C9), 135,7 (quinoline-C4), 129,3 (quinoline-C6), 127,1 (quinoline-C10), 122,2 (quinoline-C3), 111,8 (quinoline-C5), 108,3 (quinoline-C7), 56,1 ($-\text{N}-\text{CH}_2$ - quinoline), 53,3 (OCH_3), 48,7 ($-\text{CH}_2$ -N), 228 (CH_3). Tính toán: ($\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OBr}+\text{H}_2\text{O}$): %C: 51,38, %H: 5,852, %N: 8,561. Tìm được: %C: 52,19, %H: 6,101, %N: 8,561.

2.3. Điều chế (P1) và (P2)*Điều chế phức (P1) (LiNiCl_2)*

Cho 0,2g (0,64mmol) (L1) vào bình Schlenk có chứa 10ml CH_3OH và 72,6mg (0,56mmol) NiCl_2 . Tiến hành khuấy hồi lưu 18h sau đó làm lạnh và chưng cất đuổi dung môi còn khoảng 5ml, cho tiếp 20ml $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ xuất hiện chất rắn, lọc và sấy khô được 0,2245g chất rắn màu đỏ (H = 88,5%). Lấy chất này dùng hỗn hợp dung môi $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ và CH_3OH kết tinh lại sau 10 ngày thu được tinh thể màu vàng. Tính toán: ($\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{OBrNiCl}_2$): C: 39,78, H: 4,229, N: 6,186. Tìm được: C: 39,70, H: 4,487, N: 6,066. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2937, 1593, 1508, 1124, 1101, 831.

Điều chế phức (P2) (L2)NiCl₂(CH₃OH)

Cho 0,2g (0,62mmol) (L2) vào bình Schlenk có chứa 10ml CH₃OH và 72,6mg (0,56mmol) NiCl₂. Tiến hành khuấy hồi lưu 18h sau đó làm lạnh và chưng cất đuổi dung môi còn khoảng 5ml, cho tiếp 20ml (C₂H₅)₂O xuất hiện chất rắn, lọc và sấy khô được 0,2210g chất rắn màu đỏ (H = 90,1%). Lấy chất này dùng hỗn hợp dung môi (C₂H₅)₂O và CH₃OH kết tinh lại sau 10 ngày thu được tinh thể màu vàng.

Tính toán (C₁₅H₂₂N₂O₂BrNiCl₂): %C: 38,26, %H: 4,495, %N: 5,950; Tìm được: % C: 37,90, %H: 4,479, %N: 6,039. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3188, 2969, 1596, 1506, 1474, 1322, 1245.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**3.1. Với hai phối tử (L1) và (L2)**

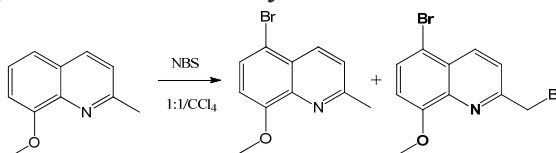
Theo Sơ đồ 1, phản ứng 1 và 2 đã được công bố trong các công trình [7, 8]. do đó chúng tôi chỉ xác nhận lại sản phẩm của hai phản ứng này bằng phổ ¹H, thấy rằng tín hiệu phổ thu được ở [7, 8] là trùng nhau. Tuy nhiên, khi áp dụng NBS và 8-methoxyquinoline theo tỉ lệ 1:1 thì lại không thu được 2-(bromomethyl)-8-methoxyquinoline mà chủ yếu sản phẩm là

5-bromo-8-methoxy-2-methylquinoline

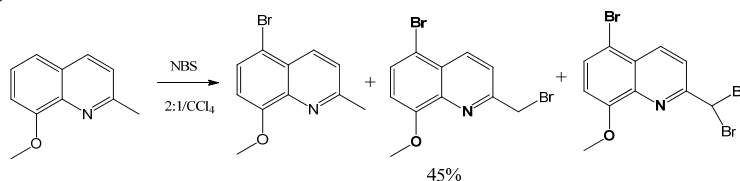
và lượng nhỏ

5-bromo-2-(bromomethyl)-8-methoxy quinoline

nên rất khó để chúng tôi thu được sự thay thế Bromo ở nhóm CH₃.



Do đó, chúng tôi sử dụng NBS và 8-methoxyquinoline theo tỉ lệ 2:1 thì thu được theo phản ứng:



Trong phản ứng 4, chúng tôi sử dụng isopropyl amine vừa là chất phản ứng vừa là dung môi đã nâng cao được hiệu suất và rút ngắn thời gian phản ứng so với [9].

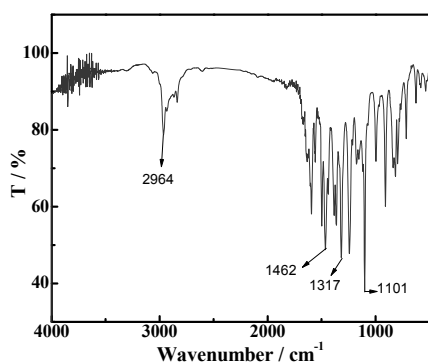
3.2. Với hai phức (P1) và (P2)

Dùng CDCl₃ làm dung môi, thông qua ¹H NMR cả hai phức (P1) và (P2) đều không thu được tín hiệu phổ, chứng tỏ (P1) và (P2) đều có tính thuận. Từ điều này có lẽ do phối tử (L1) và (L2) là phối tử trường yếu nên các electron trên 3d của

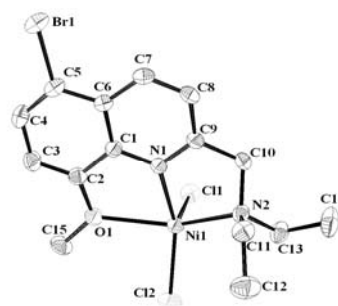
Ni(II) vẫn ở trạng thái single.

3.2.1. Với phức (P1)

- Từ Hình 1 ta thu được tín hiệu $\nu = 2964\text{cm}^{-1}$ là dao động C-H và $\nu = 1600 \sim 1300\text{cm}^{-1}$ là dao động liên kết C=C trong vòng quinolone.
- Từ Hình 2 có thể thấy cấu trúc của phức (P1) là lưỡng tháp tam giác trong đó nguyên tử Ni là nguyên tử trung tâm, hai nguyên tử Cl, hai nguyên tử N và nguyên tử O của (L1) là các đỉnh. Mặt khác, dễ thấy bốn nguyên tử O, N, N và Ni cùng thuộc một mặt phẳng, còn hai nguyên tử Cl có vị trí khác phía nhau so với mặt phẳng này.



Hình 1. Phổ hồng ngoại của (P1)



Hình 2. Cấu trúc tinh thể của (P1)

Từ số liệu Bảng 2 ta có độ dài của các liên kết Ni(1)-N(1): 2,002(2)Å; Ni(1)-N(2): 2,117(2)Å; Ni(1)-O(1): 2,394(2)Å nhưng thông thường độ dài của Ni(II)-O là 2,06 Å, Ni(II)-N là 2,07Å. So sánh hai kết quả này ta thấy liên kết Ni(1)-N(1) bị rút ngắn, còn liên kết Ni(1)-N(1) và Ni(1)-O(1) dài ra so với thông thường, điều này cho thấy khả năng tạo phức với Ni(II) của N(1) lớn, còn N(2) và O(1) yếu. Nguyên nhân của vấn đề này cũng dễ hiểu là do nguyên tử N(1) thuộc vòng quinoline có lai hóa sp^2 có khả năng hình thành liên kết phối trí kém hơn so với nguyên tử N(2) có lai hóa sp^3 . Do đặc điểm có liên kết Ni(1) - O(1) dài bất thường nên lực liên kết kém, do vậy phức này kém bền.

Bảng 1. Số liệu ô mạng tinh thể của (P1)

Thông số	Giá trị	Thông số	Giá trị
Công thức	$C_{15}H_{19}BrN_2Cl_2NiO$	$\rho_{\text{calc}, g/cm^3}$	1,364
M (g/mol)	452.84	$V/\text{\AA}^3$	1723,1(3)
Khoảng cách nhóm	$P2_1/C$	Z	4
$a/\text{\AA}$	12,6631(11)	α°	90,00
$b/\text{\AA}$	9,7314(9)	β°	90,045(2)
$c/\text{\AA}$	13,9828(13)	γ°	90,00
T, K	293(2)	$wR2(\text{sai số})$	0,0588

$R1[I \geq 2\sigma(I)]$	0,0234		
-------------------------	--------	--	--

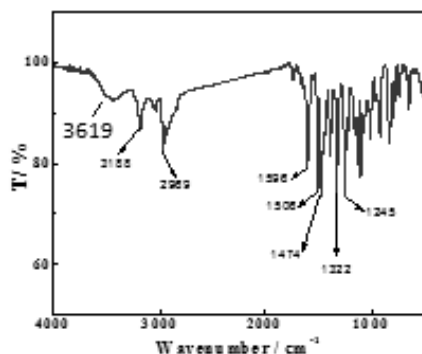
Bảng 2. Góc liên kết và khoảng cách các nguyên tử trong tinh thể của (P1)

Độ dài liên kết(Å)			
Ni(1)-N(1)	2,002(2)	Ni(1)-Cl(1)	2,2921(6)
Ni(1)-N(2)	2,117(2)	Ni(1)-Cl(2)	2,2385(6)
Ni(1)-O(1)	2,394(2)		
Góc liên kết(°)			
N(1)-Ni(1)-N(2)	80,99(6)	C(9)-N(1)-Ni(1)	115,10(2)
N(1)-Ni(1)-Cl(2)	152,13(6)	C(1)-N(1)-Ni(1)	120,0 (2)
N(2)-Ni(1)-Cl(2)	106,64(5)	C(10)-N(2)-Ni(1)	105,2(1)
N(1)-Ni(1)-Cl(1)	96,46(5)	C(13)-N(2)-Ni(1)	159,4(7)
N(2)-Ni(1)-Cl(1)	100,51(5)	C(11)-N(2)-Ni(1)	109,7(2)
Cl(2)-Ni(1)-Cl(1)	108,02(2)	Cl(1)-Ni(1)-O(1)	97,60(4)
N(1)-Ni(1)-O(1)	71,63(6)	C(15)-O(1)-Ni(1)	129,10(2)
N(2)-Ni(1)-O(1)	148,61(6)	C(2)-O(1)-Ni(1)	112,54(2)
Cl(2)-Ni(1)-O(1)	91,66(4)		

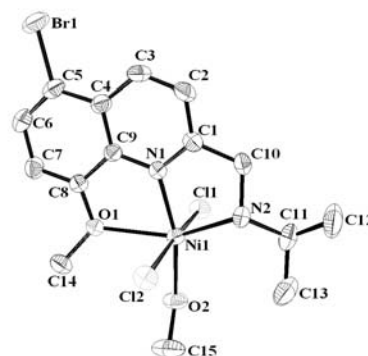
3.2.2. Với phức (P2)

Trong quá trình kết tinh chúng tôi dùng CH_3OH làm dung môi sau một tuần thu được đơn tinh thể hình trụ màu vàng, dự kiến phức (P2) là $(\text{L}2)\text{NiCl}_2$. Tuy nhiên kết quả thu được thông qua nhiễu xạ tia-X và phổ hồng ngoại là phức (P2) là $(\text{L}2)\text{NiCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})$. Vấn đề này là do quá trình kết tinh CH_3OH đã hình thành phối trí với Ni(II) thông qua nguyên tử oxy để tạo thành phức (P2). Số liệu của phức (P2) được thể hiện thông qua Hình 3, Hình 4, Bảng 3 và Bảng 4.

Cụ thể, với phổ hồng ngoại ở Hình 3 có thể quan sát có $\nu = 3619 \text{ cm}^{-1}$ (rộng) là tín hiệu dao động của nhóm OH của CH_3OH trong phức (P2), chứng tỏ CH_3OH đã tham gia vào phức (P2). Ngoài ra còn có $\nu = 3188 \text{ cm}^{-1}$ là dao động N-H, $\nu = 2969 \text{ cm}^{-1}$ là dao động C-H và $\nu = 1600 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ là dao động C=C của quinolone.



Hình 3. Phổ hồng ngoại (P2)



Hình 4. Cấu trúc tinh thể (P2)

Bảng 3. Góc liên kết và khoảng cách các nguyên tử trong tinh thể của (P2)

Thông số	Giá trị	Thông số	Giá trị
Công thức	$C_{15}H_{19}BrN_2Cl_2NiO_2$	$\rho_{calc}, g/cm^{-3}$	1,652
M (g/mol)	468,84	$V/\text{\AA}^3$	3770,3(3)
Khoảng cách nhóm	<i>Pbca</i>	<i>Z</i>	8
<i>a</i> /\AA	17,6304(15)	$\alpha/^\circ$	90,00
<i>b</i> /\AA	11,9155(10)	$\beta/^\circ$	90,00
<i>c</i> /\AA	17,9473(14)	$\gamma/^\circ$	90,00
T, K	296(2)	<i>wR2</i> (sai số)	0,0886
<i>R1</i> [$I \geq 2\sigma(I)$]	0,0331		

Bảng 4. Góc liên kết và khoảng cách các nguyên tử trong tinh thể của (P2)

Độ dài liên kết(\AA)			
Ni(1)-N(1)	2,006(2)	Ni(1)-Cl(1)	2,3718(8)
Ni(1)-N(2)	2,123(2)	Ni(1)-Cl(2)	2,3750(8)
Ni(1)-O(1)	2,372(2)	Ni(1)-O(2)	2,078(2)
Góc liên kết ($^\circ$)			
N(1)-Ni(1)-N(2)	81,02(9)	C(9)-N(1)-Ni(1)	122,92(2)
N(1)-Ni(1)-Cl(2)	96,40(7)	C(1)-N(1)-Ni(1)	116,73(2)
N(2)-Ni(1)-Cl(2)	96,40(7)	C(10)-N(2)-Ni(1)	106,67(2)
N(1)-Ni(1)-Cl(1)	90,47(7)	C(11)-N(2)-Ni(1)	120,9(2)
N(2)-Ni(1)-Cl(1)	93,50(7)	N(1)-Ni(1)-O(2)	161,92(9)
Cl(2)-Ni(1)-Cl(1)	171,99(3)	O(2)-Ni(1)-N(2)	116,31(9)
N(1)-Ni(1)-O(1)	73,29(8)	O(2)-Ni(1)-O(1)	90,03(8)
N(2)-Ni(1)-O(1)	153,26(9)	O(2)-Ni(1)-Cl(1)	83,66(6)
Cl(2)-Ni(1)-O(1)	84,08(6)	C(15)-O(2)-Ni(1)	133,4(2)

O(1)-Ni(1)-Cl(1)	94,00(6)	O(2)-Ni(1)-Cl(2)	88,55(7)
C(8)-O(1)-Ni(1)	111,18(2)	C(14)-O(1)-Ni(1)	125,06(2)

Từ cấu trúc tinh thể (P2) ở Hình 4, ta có thể thấy kết cấu của phức này là bát diện, trong đó nguyên tử Ni là nguyên tử trung tâm, hai nguyên tử N và một nguyên tử O thuộc quinoline cùng với nguyên tử O của CH₃OH và hai nguyên tử Cl là các đỉnh của bát diện, hai nguyên tử N và một nguyên tử O thuộc quinoline cùng với nguyên tử O của CH₃OH cùng thuộc một mặt phẳng, còn hai nguyên tử Cl khác phía so với mặt phẳng này.

Tương tự như phức (P1) ta thấy độ dài liên kết Ni(1)-N(1), 2,006(2)Å < Ni(1)-N(2), 2,123(2)Å nên khả năng tạo phức với Ni(II) của N(1) lớn hơn N(2) và cũng được giải thích tương tự như ở phức (P1). Còn độ dài liên kết Ni(1)-O(2) là 2,078(2)Å nhỏ hơn nhiều so với liên kết Ni - O thường gặp nên nguyên tử O(2) trong CH₃OH có khả năng hình thành liên kết phối trí mạnh với nguyên tử Ni(II), mặt khác độ dài liên kết Ni(1)-O(1) ~2,372Å nên cũng thuộc loại liên kết phối trí yếu tương tự như trong phức (P1).

4. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã điều chế hai phối tử (L1) và (L2) từ hợp chất đơn giản;

Đã điều chế được hai phức chất (P1) và (P2) từ phối tử (L1) và (L2); thông qua phân tích IR, NMR, nhiễu xạ tia X xác định được cấu trúc không gian của hai phức này, đặc biệt là xác định được sự khác nhau cơ bản về cấu trúc của hai phức này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Morales D., Jensen C. M. (2007), *The Chemistry of Pincer Compounds*, Eds[M], Boston: Elsevier., 40, pp. 454-461.
- [2] Benito G.D., Kirchner K. (2008), *Stereospecific and Reversible CO Binding at Iron Pincer Complexes*, Acc. Chem. Res., 201(41), pp. 9142-9145.
- [3] Leis W., Mayer H. A., Kaska W. C. (2008), *Cycloheptatrienyl, alkyl and aryl PCP-pincer complexes: Ligand backbone effects and metal reactivity*, Coordination Chemistry Reviews., 252, pp. 1787-1797.
- [4] Liang L., (2006), *Metal complexes of chelating diarylamido phosphine ligands*, C. Coordination Chemistry Reviews, 250(9-10), pp. 1152-1177.
- [5] Annie B. S. W., Bashall A., Garrud C., McPartlin M., Wardle N., White K., Padhye S., Barve V., Kundu G. (2003), *Reaction of (C-(6-aminomethyl-pyridin-2-yl) methylamine) chloroplatinum(II) with nucleosides and its biological activity*, Dalton Trans., 2, pp. 184-188.
- [6] Holland J. M., Liu X. et al. (2000), *Copper complexes of 2,6-bis(iminomethyl) pyridine derivatives and of 1,3-bis(pyridin-2-yl) pyrazole, Effects of ligand bulk and conformational strain on the ground state of a six-coordinate copper(II) ion*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 19, pp. 3316-3324.
- [7] Belser P., Bernhard S., Guerig U., (1996), *Synthesis of Mono - and Dialkylsubstituted*

1,10-phenanthro lines, Tetrahedron, 52, pp. 2937.

[8] Bratton L. D., Strzelbicka B., Bartsch R.A. (2003), *Synthesis of N-Pivot lariat ethers and their metal ion complexation behavior*, ARKIVOC, (Xii) , 80.

[9] Gemel C., Folting K., Caulton K.G. (2000), *New Approach to Ru(II) Pincer Ligand Chemistry. Bis (tert-Butylaminomethyl) Pridine Coordinated to Ruthenium(II)*, Inorg. Chem., 39, pp. 1593.

SYNTHESIS OF QUINOLINE - BASED NNO-TYPE PINCER LIGANDS AND STUDY ON STRUCTURE OF COMPLEXES Ni(II) WITH THEM

Tu Sy Chuong

Quang Binh High school for gifted students

Abstract. Two new quinoline-based ON'N pincer ligands: 5-bromo-8-methoxy-2-diethyl aminomethylquinoline (L1) and 5-bromo-8-methoxy-2-isopropyl-amine methylquinoline (L2) were prepared through cyclization, bromination and amine substitution from 2-methoxyaniline. Two new complexes of (L1)NiCl₂ (P1) and (L2)NiCl₂(CH₃OH) (P2) were synthesized from NiCl₂ with L1 and L2 and fully characterized by IR, NMR, single crystal X-ray diffraction respectively.

Key words: *quinoline; NNO pincer ligands; nickel (II) complex*

