

NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG DEPROTON HOÁ SAFROLE TRONG CẦU PHỐI TRÍ CỦA PLATIN(II)

Đến Tòa soạn 8-01-2008

TRẦN THỊ ĐÀ, LÊ XUÂN CHIẾN, NGUYỄN HỮU ĐĨNH

Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

ABSTRACT

The interaction of $K[Pt(Saf)Cl_3]$ (Saf: safrole) with $AgNO_3$, $SnCl_2$, KOH and ethanol-water solutions was investigated. For the first time, a dinuclear chelate ring complex $[Pt_2Cl_2(Saf-1H)_2]$, in which deprotonated safrole is bound up with platinum(II) both at benzene carbon and at ethylenic double bond of the side chain was isolated and characterized by elemental, thermal analysis, ESI MS, IR- and NMR spectroscopy.

I - MỞ ĐẦU

Safrole (4-allyl-1,2-metylendioxibenzen), thành phần chính của tinh dầu xá xị (*Sassafras*), là một arylolefin được quan tâm nghiên cứu nhiều. Nhờ các phản ứng oxi hoá có sử dụng xúc tác kim loại chuyển tiếp, người ta chuyển hoá safrole thành piperonal dùng làm hương liệu trong công nghiệp mỹ phẩm, thực phẩm và dùng làm chất đầu tổng hợp ra L-dopa để chữa trị bệnh Parkinson [1, 2]. Trong các quá trình xúc tác đó, phức chất tạm thời của arylolefin với kim loại chuyển tiếp đóng vai trò là hợp chất trung gian quan trọng [3]. Tuy nhiên ngoài các công trình đã công bố của chúng tôi chưa có một công trình khoa học nào công bố về quá trình tổng hợp và nghiên cứu phức chất của safrole với kim loại chuyển tiếp.

Trong các công trình trước [4, 5], chúng tôi đã thông báo việc tổng hợp và tính chất của phức chất kali trichloro(safrole)platinat(II), trong bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu một phản ứng tạo phức chất khép vòng 2 nhân.

II - THỰC NGHIỆM

1. Nghiên cứu sự tạo thành phức chất hai nhân khép vòng B từ $K[Pt(Saf)Cl_3]$

a) Hoà tan 503 mg (1 mmol) $K[Pt(Saf)Cl_3]$, [4], trong 60 ml EtOH/H₂O tỉ lệ 1/10 về thể tích. Lọc thu dung dịch trong suốt. Để yên thấy xuất hiện vẩn đục. Khuấy ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ sau đó ở 60 - 65°C trong 6 giờ. Lọc lấy kết tủa, rửa bằng H₂O lạnh, EtOH lạnh và CHCl₃ lạnh. Làm khô trong tủ sấy chân không ở 50°C trong 2 giờ. Hiệu suất 251 mg (64%). IR, cm⁻¹: 3063, 3010, 2888 (ν_{CH}); 1598, 1455 : (ν_{C=C}). Tính đối với $[Pt_2C_{20}H_{18}O_4Cl_2]$: Pt 49,81; tìm thấy: Pt 49,62.

b) Hoà tan 503 mg (1 mmol) $K[Pt(Saf)Cl_3]$, trong 40 ml EtOH/H₂O tỉ lệ 2/1 về thể tích (dung dịch A1). Nhỏ từ từ dung dịch 230 mg (1,35 mmol) AgNO₃ trong 10 ml EtOH/H₂O tỉ lệ 1/3 về thể tích vào dung dịch A1. Khuấy ở nhiệt độ phòng trong 1 giờ. Lọc lấy kết tủa, rửa bằng H₂O lạnh, EtOH lạnh. Cho kết tủa vào CHCl₃ và khuấy đều. Lọc bỏ AgCl. Làm bay hơi dung dịch thu được đến khi xuất hiện kết tủa vàng thì làm lạnh. Lọc lấy kết tủa, rửa bằng MeCOme lạnh, CHCl₃ lạnh. Làm khô trong tủ sấy chân không ở 50°C trong 2 giờ. Hiệu suất 106 mg (27%). Phổ IR và ¹H NMR trùng với phổ tương ứng của sản phẩm thu được từ thí nghiệm (a).

c) Hoà tan 503 mg (1 mmol) $K[Pt(Saf)Cl_3]$,

trong 60 ml EtOH/H₂O tỉ lệ 1/10 về thể tích (dung dịch A2). Nhỏ từ từ dung dịch 190 mg (1 mmol) SnCl₂ trong 40 ml EtOH/H₂O tỉ lệ 1/10 về thể tích vào dung dịch A2. Khuấy ở nhiệt độ phòng trong 3 giờ. Lọc lấy kết tủa, rửa bằng H₂O lạnh, MeCOMe lạnh và CHCl₃ lạnh. Làm khô trong tủ sấy chân không ở 50°C trong 2 giờ. Hiệu suất 200 mg (51%). Phổ IR và ¹H NMR trùng với phổ tương ứng của sản phẩm thu được từ thí nghiệm (a).

d) Hoà tan 503 mg (1 mmol) K[Pt(Saf)Cl₃], trong 60 ml EtOH/H₂O tỉ lệ 1/5 về thể tích (dung dịch A4). Nhỏ từ từ 1 ml dung dịch KOH 0,1 M vào dung dịch A4. Khuấy ở nhiệt độ phòng trong 3 giờ. Lọc lấy kết tủa, rửa bằng H₂O lạnh, MeCOMe lạnh và CHCl₃ lạnh. Làm khô trong tủ sấy chân không ở 50°C trong 2 giờ. Hiệu suất 75 mg (19%). Phổ IR và ¹H NMR trùng với phổ tương ứng của sản phẩm thu được từ thí nghiệm (a).

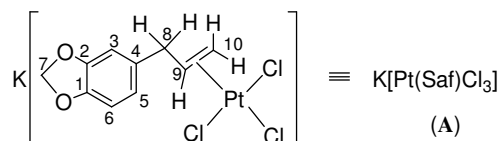
2. Nghiên cứu cấu trúc

Giản đồ phân tích nhiệt đo trên máy Shimadzu tại Viện Hoá học; Phổ ESI MS ghi trên máy 1100 Series LC-MSD-Trap-SL tại Viện Hoá học; Phổ EDX đo trên máy Hitachi S-4800 tại Viện Vật liệu; Phổ IR ghi ở dạng viên nén với KBr trên máy IMPACT 410 Nicolet; Phổ NMR ghi trên máy Bruker (500 MHz), **A** trong d₆-MeCOMe, **B** trong d₆-DMSO, chất chuẩn nội, TMS, tại Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phân tích Pt tiến hành theo phương pháp trọng lượng [11] tại Phòng thí nghiệm phức chất, Khoa Hoá, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

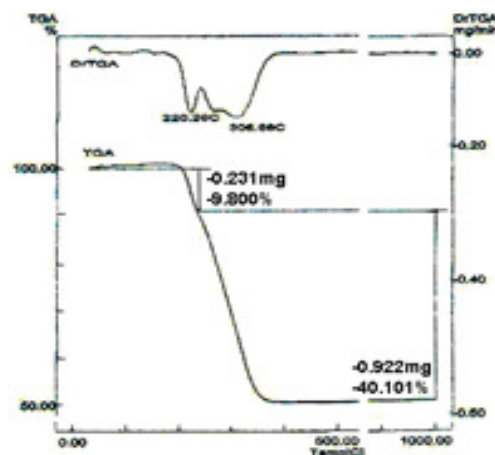
III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Công thức và số chỉ vị trí đối với phức chất kali trichloro(safrole)platinat(II), (kí hiệu là **A**), được quy ước như sau.

Khi hoà tan phức chất K[Pt(Saf)Cl₃], vào dung dịch etanol/nước chúng tôi nhận thấy dung dịch thu được thường bị vẩn đục ngay ở nhiệt độ phòng. Tiếp tục khuấy ở nhiệt độ 60 - 65°C thì thu được kết tủa màu vàng nhạt hơn so với phức K[Pt(Saf)Cl₃] ban đầu, kí hiệu là **B** (xem phần thực nghiệm).



Giản đồ phân tích nhiệt của **B** được trình bày ở hình 1. Cho đến 200°C khối lượng của **B** không hề thay đổi. Điều đó cho thấy **B** không chứa nước kết tinh, không chứa nước phối trí. Tiếp theo là sự phân huỷ phối tử tạo thành các sản phẩm khí bay đi. Chất rắn còn lại (khối lượng là 50,1%) và không hề biến đổi khối lượng đến 1000°C.

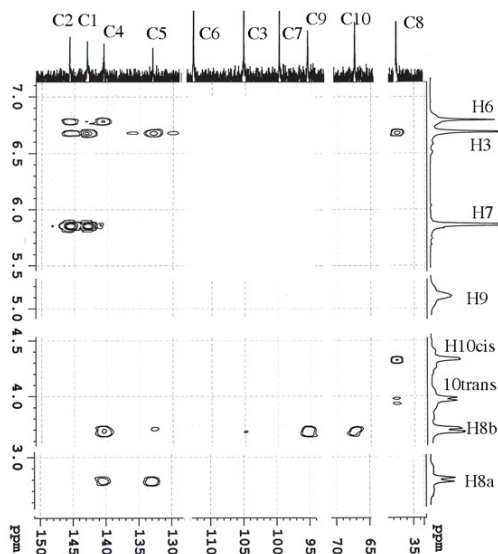


Hình 1: Giản đồ phân tích nhiệt của phức **B**

Những vùng có vân giao (cross peak) trên phổ HMBC của **B** được trình bày trên hình 2, ở đó ta thấy được phổ ¹³C NMR của **B** ở trục ngang và phổ ¹H NMR của nó ở trục thẳng đứng. Hình 2 cho thấy số nguyên tử C không tương đương trong phân tử phức chất là 10, đúng với số C của safrole (C₁₀H₁₀O₂), nhưng số nguyên tử H không tương đương trong phân tử phức chất chỉ còn 9, cụ thể là đã thiếu mất 1 H ở vùng thơm. Sự có mặt các tín hiệu vệ tinh do ¹⁹⁵Pt (spin hạt nhân bằng 1/2) tạo thành ở các vân cộng hưởng từ 2,5 đến 5,5 ppm tương tự như ở phức chất K[Pt(Saf)Cl₃] chứng tỏ safrole đóng vai trò là phối tử loại η² (nhóm C=C của nhánh allyl phối trí với Pt theo kiểu liên kết 3 tâm).

Tín hiệu của 2 proton thơm còn lại là 2 vân đơn, chứng tỏ 2 proton thơm này không thể ở vị

trí ortho với nhau như cặp H5, H6 được. Vân ở 6,76 ppm có 2 vệ tinh do ^{195}Pt tạo thành. Khoảng cách giữa 2 vệ tinh đó là 40 Hz tương tự như giá trị $^3J_{\text{PtH}}$ đối với nhiều phức chất của Pt(II) [6, 7], chứng tỏ tín hiệu ở 6,76 ppm là của proton ở cách Pt 3 liên kết. Điều đó chỉ có thể thoả mãn nếu cho rằng đã xảy ra sự tách H5 đồng thời tạo thành liên kết Pt-C5.



Hình 2: Phổ HMBC của phức chất B

Cho đến nay, các tài liệu chuyên khảo và các công trình nghiên cứu về hợp chất cơ kim đều cho rằng để tách H của vòng benzen tạo liên kết σ Pt-C cần qua giai đoạn trung gian, chẳng hạn qua hợp chất cơ kim với kim loại kiềm như Li, Na [6b, 8]. Sự tách proton ở vòng benzen ngay trong dung dịch etanol/nước ở nhiệt độ 25 - 65°C như giả thiết ở trên là một phản ứng bất thường. Vì vậy cần phải xác định một cách chuẩn xác cấu trúc của B. Chúng tôi đã ghi và phân tích phổ DEPT, phổ HSQC, phổ HMBC của B. Thí dụ: các vân giao trên phổ HMBC (Hình 2) cho phép quy kết được tín hiệu của các nguyên tử C không mang H như C1, C2, C4, C5 mà ở phổ HSQS không quy kết được. Kết quả phân tích các phổ trên được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1 không những cho phép quy kết chính xác các tín hiệu của cacbon mà còn cho thấy có sự phù hợp của tất cả 5 loại phổ cộng hưởng từ hạt nhân đã đo với giả thiết nêu trên. Kết luận

rút ra từ sự phân tích các phổ ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT, HSQC và HMBC là: ở hợp chất B, safrole đã phối trí với Pt, thứ nhất, bởi liên kết 3 tâm ở nhóm C=C của nhánh allyl, thứ hai, bởi liên kết σ ở nguyên tử C5 của vòng benzen. Như vậy safrole đã trở thành phối tử khép vòng (phối tử vòng càng) nó chiếm 2 phối vị (vị trí phối trí) của Pt(II).

Bảng 1: Quy kết tín hiệu ^{13}C của phức B

^{13}C δ , ppm	DEPT	HSQS giao với	HSQS giao với	Quy kết
143,3	C	-	H3, H7	C1
154,72	C	-	H3, H6, H7	C2
105,23	CH	H3	H8b	C3
140,54	C	-	H6, H8a, H8b	C4
133,14	C	-	H8a, H8b	C5
112,82	CH	H6	-	C6
99,84	CH ₂	H7	-	C7
37,68	CH ₂	H8a, H8b	H3, H10cis	C8
95,52	CH	H9	H8a	C9
67,41	CH ₂	H10cis, H10trans	H8b	C10

Sử dụng phương pháp EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) chúng tôi thấy phức chất B không chứa K mà chứa C, H, O, Cl và Pt, tỉ lệ nguyên tử Pt : Cl vào cỡ 1:1. Kết quả xác định hàm lượng Pt theo phương pháp trọng lượng và kết quả tính toán theo phương pháp phân tích nhiệt đều cho thấy thành phần (công thức đơn giản nhất) của phức chất B là $\text{PtC}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$ ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2$ là safrole đã bị tách 1H, viết tắt là Saf-1H).

Như đã thấy ở giản đồ phân tích nhiệt (hình 1), phức chất B bị phân huỷ ngay từ 200°C, vì vậy không thể dùng phương pháp EI MS để xác định phân tử khối của nó. Mới đây, lần đầu tiên chúng tôi đã chứng tỏ rằng sử dụng phương pháp ESI MS (Electrospray ionization mass spectroscopy) [9] có thể xác định được phân tử khối của các phức chất của Pt [10]. Trên phổ - MS của B cụm pic với cường độ lớn nhất có giá trị m/z (817,9 - 824,9) phù hợp với anion có thành phần $[(\text{PtC}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl})_2+\text{Cl}]^-$ (815 - 825 amu). Đó là cụm pic ion giả phân tử. Từ đó ta tính được phân tử khối của B là 780 - 790 amu,

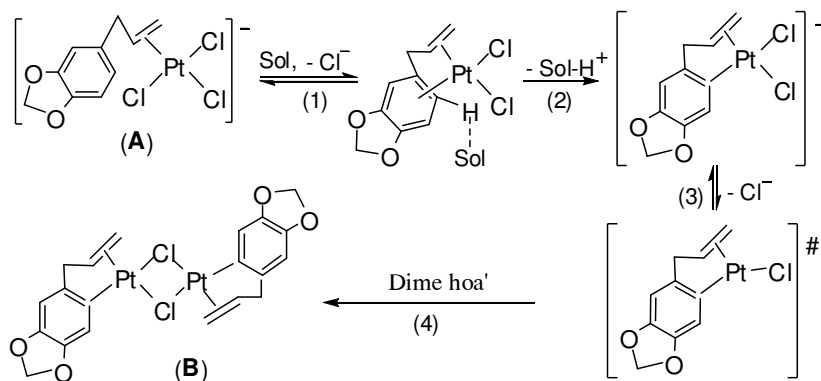
suy ra công thức phân tử của **B** là $(PtC_{10}H_9O_2Cl)_2$.

Giải đồ phân tích nhiệt ở hình 1 hoàn toàn phù hợp với công thức nêu trên. Hiệu ứng giảm khối lượng thứ nhất bắt đầu xảy ra ở 200°C, mạnh nhất ở khoảng 220°C và kết thúc ở khoảng 240°C, mất 9,8% khối lượng, tương ứng với sự mất 2 nguyên tử Cl từ phân tử **B** (tính theo công thức là 9,1%). Hiệu ứng giảm khối lượng thứ hai bắt đầu xảy ra ở 240°C, mạnh nhất ở khoảng 305°C và kết thúc ở khoảng 350°C, mất 40,1% khối lượng, tương ứng với sự mất 2 gốc $C_{10}H_9O_2$ (tính theo công thức là 41,09%). Khối lượng còn lại (50,1%) là của Pt (tính theo công thức là 49,81%). Như vậy sự phân huỷ nhiệt của **B** trong khí quyển nitơ xảy ra như sau:



Tổng hợp các kết quả phân tích ở trên đã cho phép chúng tôi khẳng định công thức cấu tạo của **B** và đề nghị cơ chế tạo thành **B** như ở hình 3.

Giai đoạn 1 xảy ra dễ dàng do hiệu ứng *trans* mạnh của nhóm C=C và vì sự phân li ra Cl⁻ là có lợi do chuyển phức anion thành phức trung hoà, mặt khác Pt(II) cũng có xu hướng tạo phức π để bão hoà phối trí. Do tạo ra phức π với nhân benzen, Pt(II) đã hoạt động hoá nguyên tử H thơm khiến nó có thể bị tách ra dưới tác dụng của dung môi nhận proton như EtOH, H₂O (kí hiệu: Sol), đồng thời phức π chuyển thành phức σ bền hơn. Có lẽ do ảnh hưởng *trans* mạnh của nhóm phenyl nên phức σ tạo ra dễ phân li tách Cl⁻ thành phức trung hoà chưa bão hoà phối trí (giai đoạn 3). Phức này tự dime hoá ngay thành phức 2 nhân **B** (giai đoạn 4).



Hình 3: Cơ chế tạo thành và cấu trúc của phức chất **B**

Từ sơ đồ cơ chế phản ứng ở hình 3 chúng tôi nhận thấy để tạo thành phức khép vòng 2 nhân **B**, điều quan trọng là phải tách loại Cl⁻ và H⁺ từ phức chất $K[Pt(Saf)Cl_3]$. Để xác nhận điều đó, chúng tôi đã cho $K[Pt(Saf)Cl_3]$ tác dụng lần lượt với $AgNO_3$, $SnCl_2$ và KOH và đều thu được phức chất **B** với hiệu suất tương ứng là 27, 51 và 18% (xem phần thực nghiệm).

Mặc dù $AgNO_3$ có tác dụng tách ion clorua mạnh hơn $SnCl_2$ nhưng hiệu suất phản ứng không cao bằng, có lẽ do hiệu quả của việc tách phức chất **B** ra khỏi hỗn hợp kết tủa với $AgCl$ chưa được cao, trong khi đó các phức chất

$[SnCl_3]$, $[SnCl_4]^{2-}$ đều tan trong môi trường phản ứng và dễ dàng lọc khỏi kết tủa **B**. Kali hidroxit xúc tiến cho việc tách proton khỏi nhân benzen vì vậy cũng gây ra phản ứng tạo thành **B**, nhưng hiệu suất không cao, có lẽ do OH⁻ có thể tạo thành với **B** phức anion tan tốt trong dung môi EtOH/nước.

Như vậy các dữ kiện thực nghiệm thu được đã chứng minh cơ chế mà chúng tôi đưa ra.

Việc tìm hiểu sâu hơn về bản chất liên kết ở phức chất khép vòng 2 nhân **B** có thể dựa vào việc so sánh các đặc trưng phổ NMR của **B** với $K[Pt(Saf)Cl_3]$ dẫn ra ở bảng 2 và 3.

Bảng 2: Các tín hiệu proton của K[Pt(Saf)Cl₃] (A) và của phức B, δ (ppm), J (Hz)

	H3	H5	H6	H7	H8a	H8b	H9	H10 _{trans}	H10 _{cis}
A	7,04; d 4J 1,5	6,88; dd 3J 8; 4J 1,5	6,76; d 3J 8	5,94; s	2,96; dd; 2J 15; 3J 8; 3J _{PH} 55	3,43; dd 2J 15; 3J 6	4,98; m 2J _{PH} 70	4,25; dd; 3J 13 4J 2; 2J _{PH} 65	4,11; dd; 3J 7,5; 4J 1,5 2J _{PH} 70
B	6,66; s	-	6,76; s 3J _{PH} 40	5,83; s 5,84; s	2,76; d; 2J 17 3J _{PH} 105	3,66; dd 2J 17; 3J 4,5	5,08; m 2J _{PH} 75	3,94; d; 3J 13 2J _{PH} 75	4,30; d; 3J 5,5 2J _{PH} 75

Những sự khác biệt đáng chú ý ở phổ ¹H NMR của B so với phổ của A là: a) Không còn tín hiệu của H5, độ chuyển dịch hoá học (δ) của H3 giảm mạnh; b) Hai proton H7 trở thành không tương đương; c) Sự khác nhau về độ chuyển dịch hoá học giữa H8a và H8b được tăng cường (H8a chuyển dịch về trường mạnh hơn còn H8b thì về trường yếu hơn), đồng thời giá trị ³J_{PH} của 2 vệ tinh ở H8a tăng lên tới 105 Hz và vượt cả giá trị ²J_{PH} ở H9 và H10; d) ở phức chất A: δ(H10_{trans}) > δ(H10_{cis}), còn ở phức chất B thì ngược lại: δ(H10_{trans}) < δ(H10_{cis}), đồng thời giá trị ²J_{PH} tăng lên rõ rệt. Như vậy sự tạo thành liên kết giữa Pt với C5 của nhân thơm không những ảnh hưởng đến các vân cộng hưởng của các proton thơm mà còn ảnh hưởng mạnh đến tất cả 5 proton ở nhánh allyl bất kể chúng ở gần hay ở xa nhân thơm. Chúng tôi cho rằng nguyên nhân của những thay đổi trên là do sự tạo phức khép vòng 6 cạnh (3C nhánh allyl,

2C thơm và Pt) đã làm thay đổi vị trí tương đối của các proton nhánh allyl trong quan hệ không gian so với nguyên tử trung tâm Pt(II) làm cho ảnh hưởng của hiệu ứng chắn bất đẳng hướng của Pt tới chúng bị thay đổi mạnh dẫn tới thay đổi độ chuyển dịch hoá học. Sự tạo vòng đồng thời cũng làm thay đổi góc nhị diện giữa các hạt nhân tương tác với nhau làm thay đổi mạnh giá trị hằng số tách giữa chúng [9].

Theo lí thuyết, khi tạo liên kết σ giữa C5 và Pt(II) thì mật độ electron ở nhân benzen giảm đi, nên δ(C5), δ(C4) và δ(C6) đều tăng là hợp lý. Thế nhưng δ(C1), δ(C2) và δ(C3) lại giảm (Bảng 3). Điều đó chỉ có thể giải thích được nếu cho rằng đã có sự chuyển mật độ electron từ obitan d của Pt tới obitan π phản liên kết của nhân thơm. Nói một cách khác, liên kết giữa nhân benzen của safrole với Pt(II) là thuộc kiểu σ-cho/π-nhận [9].

Bảng 3: Các tín hiệu ¹³C NMR của K[Pt(Saf)Cl₃] (A) và của phức B, δ (ppm)

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
A	147,56	149,11	110,2 7	134,4 2	122,88	109,14	102,11	40,3 2	91,42	65,34
B	143,03	145,72	105,23	140,54	133,14	112,82	99,84	37,68	95,52	67,42

IV - KẾT LUẬN

Nghiên cứu tương tác của kali trichloro(safrole)platinat(II) với H₂O, AgNO₃, SnCl₂, KOH đã nhận thấy safrole trong cấu phối trí chịu một phản ứng bất thường là bị tách nguyên tử H thơm tạo thành liên kết C-Pt. Lần đầu tiên đã điều chế được phức chất 2 nhân chứa safrole khép vòng. Cấu trúc của phức chất

đã được xác định bởi phân tích nguyên tố, phân tích nhiệt, phổ ESI MS, IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, DEPT, HSQC và HMBC.

Lời cảm ơn: Công trình được hoàn thành với sự tài trợ của Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia Việt Nam □ NAFOSTED.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Archellas, R. Furstoss, *Annu. Rev. Microbiol.*, 51, 491 (1997).
2. A. S. Santos, N. Pereira Jr., I. M. da Silva, M. I. M. Sarquis, O. A. C. Antunes, *Process Biochem.* 39, 2269 (2004).
3. L. Kollar, E. Farkas, J. Bativ, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 115, 283 (1997).
4. Trần Thị Đà, Nguyễn Thị Thanh Chi, Tống Thị Cẩm Lệ. *Tạp chí Khoa Học. ĐHSP Hà Nội*, Số 1, 2005, tr. 53 - 55.
5. Trần Thị Đà, Nguyễn Thị Thanh Chi, Nguyễn Thị Tuyết Minh. *Tạp chí phân tích hoá, lý và sinh học*, 12 (2), tr 25 - 30, (2007).
6. Umberto Belluco, *Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum*, Academic press, London and New York, 1974, (a) 64, (b) 221.
7. Nguyen Huu Dinh, Tran Thi Da. *Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 56, 683 (2003).
8. Robert H. Crabtree. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. John Wiley & Sons, Inc., Hohoken, New Jersey (2005).
9. Trần Thị Đà, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Phức chất - Phương pháp tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc*. Nxb. Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội (2007).
10. Trần Thị Đà, Nguyễn Thị Thanh Chi, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Tuyển tập các công trình Hội nghị Khoa học và Công nghệ Hóa hữu cơ toàn quốc lần thứ 4*. NXB ĐHQG Hà Nội, 10/2007, Tr 587 - 591.
11. A. D. Ghelman, E. F. Karandasova, L. N Essen, *Izv. Sectora Platinum, Inst. Obsch. Nheorg. Khim. AN SSSR* , 24 (1949), 68.