

TỔNG HỢP VÀ CẤU TRÚC CỦA MỘT SỐ PHỨC CHẤT TRANS-DICLORO(SAFROL)(AMIN BÉO)PLATIN(II)

Đến Tòa soạn 10-2-2009

NGUYỄN THỊ THANH CHI, TRẦN THỊ ĐÀ, CAO VĂN XUỞNG

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

ABSTRACT

Four complexes of platinum(II) including *trans*-[Pt(Saf)(methylamine)Cl₂] (P1), *trans*-[Pt(Saf)(ethylamine)Cl₂] (P2), *trans*-[Pt(Saf)(morpholine)Cl₂] (P3), *trans*-[Pt(Saf)(cyclohexylamine)Cl₂] (P4) have been synthesized. The structure of the complexes have been determined by elemental analysis, molar conductivity, IR, Raman, electronic and ¹H NMR spectra studies.

I - MỞ ĐẦU

Nhiều sự chuyển hóa thú vị của olefin thực hiện được trong cấu phối trí của Pt(II) mà sự chuyển hóa đó không thực hiện được ở olefin tự do [1]. Bởi vậy phức chất của platin(II) có chứa phối tử olefin từ lâu đã thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà hoá học trên thế giới [2, 3].

Trong các bài báo trước, [4, 5], chúng tôi đã thông báo điều kiện tổng hợp và xác định cấu trúc của một số phức chất dạng *trans*-[Pt(safrol)(amin)Cl₂] (safrol là olefin được tách từ tinh dầu xá xị, amin bao gồm một số amin thơm và dị vòng). Tiếp theo, trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả: tổng hợp, cấu trúc, tính chất của một số phức chất *trans*-dicloro(safrol)(amin béo)platin(II). Safrol được viết tắt là Saf.

II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp các phức

- Tổng hợp P0: Phức P0 được tổng hợp theo phương pháp mô tả trong tài liệu [4].

- Tổng hợp P1, P2: Cho từ từ 2mmol dung dịch amin vào dung dịch bão hoà của 1 mmol P0. Khuấy dung dịch phản ứng ở nhiệt độ 10 -

15°C, sau khoảng 1 giờ thu được kết tủa. Rửa kết tủa lần lượt bằng dung dịch HCl 0,1N, nước và rượu lạnh. Sản phẩm được kết tinh lại trong hỗn hợp rượu - nước.

- Tổng hợp P3, P4: Cho từ từ 1,5 mmol dung dịch amin vào dung dịch bão hoà của 1 mmol P0. Khuấy dung dịch phản ứng ở nhiệt độ 25 ÷ 30°C, sau khoảng 30 phút thu được kết tủa. Rửa kết tủa lần lượt bằng dung dịch HCl 0,1 N, nước và rượu lạnh. Sản phẩm được kết tinh lại trong hỗn hợp rượu - nước.

2. Phương tiện và phương pháp nghiên cứu

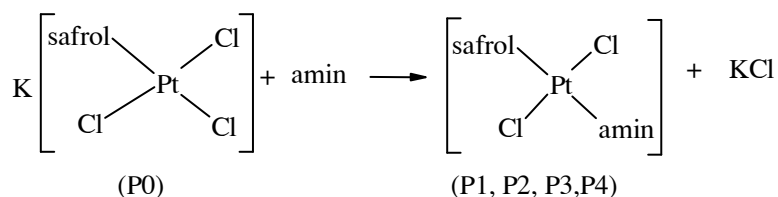
Hàm lượng Pt và nước kết tinh được xác định bằng phương pháp trọng lượng tại Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Sắc ký được thực hiện với bản mỏng Silufol-UV 254 của Tiệp Khắc trong hệ giải hấp axeton - axit nitric = 10:1, hiện vết bằng hơi iốt. Độ dẫn điện phân tử đo trên máy HI 88119 N của Mỹ. Hàm lượng C, H, N được phân tích tự động trên máy NCHS system.mth tại Viện Hoá học các hợp chất thiên nhiên. Phổ Raman ghi trên máy Micro Raman LABRAM trong vùng từ 4000 - 100 cm⁻¹, bức xạ kích thích 632,8 nm từ laser heli-neon. Phổ IR được ghi trên máy IMPACT-410-NICOLET trong vùng 4000 - 400 cm⁻¹, mẫu đo ở dạng viên nén với KBr. Phổ ¹H NMR của

các phức chất được đo trên máy Brucker ADVANCE (500 MHz) tại Viện Hoá học thuộc Viện Khoa học và Công nghệ Quốc gia, phức chất P1 được đo trong dung môi CD₃CN, P2 được đo trong dung môi (CD₃)₂O, P3 và P4 được đo trong dung môi MeOD với chất chuẩn là TMS.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phức chất đầu K[Pt(safrol)Cl₃] (kí hiệu là P0) được tổng hợp theo tài liệu [4]. Theo qui

luật ảnh hưởng trans, khi thay thế 1 nguyên tử clo trong phức P0 bởi 1 phân tử amin (viết tắt là Am) sẽ tạo ra sản phẩm trong đó amin ở vị trí trans so với safrol. Quá trình tổng hợp được tiến hành bằng cách cho từ từ dung dịch phối tử amin vào dung dịch P0 ở nhiệt độ 10 ÷ 15°C (đối với amin là metylamin (CH₃NH₂) và etylamin (C₂H₅NH₂)) và ở nhiệt độ 25 ÷ 30°C (đối với amin là morpholin (OC₄H₈NH) và cyclohexylamin (C₆H₁₁NH₂)). Phản ứng xảy ra như sau:



Amin: CH₃NH₂ (P1), C₂H₅NH₂ (P2), OC₄H₈NH (P3), C₆H₁₁NH₂ (P4)

Sau khi kết tinh lại, các phức chất đều có màu vàng nhạt với dạng tinh thể nhỏ, riêng phức chất P4 có dạng hình kim. Trên sắc kí bản mỏng với hệ giải hấp axeton-axit nitric, đối với mỗi phức chất đều xuất hiện 1 vết gọn duy nhất với giá trị R_f không đổi ở các nồng độ khác nhau của phức chất. Kết quả phân tích hàm lượng nguyên tố, nước kết tinh phù hợp với công thức dự kiến (bảng 1). Phức chất P1, P2, P3 do lượng mẫu ít chúng tôi chưa xác định được hàm lượng C, H, N, tuy nhiên kết quả xác định khối lượng

phân tử của 3 phức chất này bằng phương pháp phổ API-MS cho thấy chúng phù hợp với công thức dự kiến. Độ dẫn điện phân tử μ của dung dịch các phức chất đo ngay sau khi pha có giá trị 7 - 13 Ω⁻¹cm²mol⁻¹ cho thấy các phức chất thu được là phức trung hoà không điện li (bảng 1).

Các vân hấp thụ chính trên phổ IR và Raman của các phức được qui kết dựa theo tài liệu [6, 7] và được liệt kê ở bảng 2 (riêng phức chất P1 chúng tôi không ghi được phổ Raman do phức chất này phát huỳnh quang quá mạnh).

Bảng 1: R_f, độ dẫn điện phân tử (μ), hàm lượng nguyên tố và nước kết tinh của các phức chất tổng hợp được

Công thức	Kí hiệu	R _f	μ (Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Hàm lượng nguyên tố % (LT/TN)				
				Pt	C	H	N	H ₂ O
[Pt(Saf)(CH ₃ NH ₂)Cl ₂]	P1	0,44	8	42,48 42,34	-	-	-	0,0 0,0
[Pt(Saf)(C ₂ H ₅ NH ₂)Cl ₂]	P2	0,41	9	41,22 40,90	-	-	-	0,0 0,0
[Pt(Saf)(OC ₄ H ₈ NH)Cl ₂]	P3	0,32	7	37,80 37,10	-	-	-	0,0 0,0
[Pt(Saf)(C ₆ H ₁₁ NH ₂)Cl ₂]	P4	0,39	13	37,00 37,34	36,43 37,28	4,36 4,43	2,28 2,83	0,0 0,0

Bảng 2 cho thấy, hầu hết các vân hấp thụ xuất hiện trên phổ IR thì cũng xuất hiện trên phổ Raman và đều đặc trưng cho các nhóm nguyên tử trong phân tử của các phức chất.

Trên phổ IR và Raman của tất cả các phức chất đều nhận thấy vân hấp thụ đặc trưng cho dao động hoá trị $\nu_{CH (thom)}$ ở vùng tần số 3082 ÷

3017 cm^{-1} , vân hấp thụ đặc trưng cho dao động hoá trị $\nu_{C=C}$ và $\nu_{CH(béo)}$ ở vùng tần số 1607 ÷ 1487 cm^{-1} và 2994 ÷ 2862 cm^{-1} , đặc biệt sự xuất hiện dao động hoá trị $\nu_{Pt-C=C}$ trên phổ Raman của tất cả các phức chất cho phép ta khẳng định sự có mặt phối tử Saf trong các phức chất và Saf phối trí với Pt(II) qua liên kết đôi C=C ở nhánh allyl [7].

Bảng 2: Các vân hấp thụ chính trên phổ IR và Raman của các phức chất tổng hợp được

Phức chất		IR (cm^{-1})/Raman (RAM) (cm^{-1})									
		ν_{NH}	$\nu_{CH (thom.)}$	$\nu_{CH (béo)}$	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C-O, C-C, C-N}$	ν_{Pt-N}	ν_{Pt-Cl}	$\nu_{Pt-C=C}$	δ_{NPtCl_2}	$\delta_{NPtC=C}$
P0	IR	—	3080, 3017	2875	1605, 1510	1251, 1039	—	—	—	—	—
	RAM	—	3081, 3025	2957, 2881	1607, 1502	1249, 1021	—	335	421	217	181
P1	IR	3286, 3243	3078	2994, 2894	1569, 1490	1243, 1031	476	—	—	—	—
P2	IR	3280, 3224	3080	2972, 2897	1577, 1492	1245, 1027	520	—	—	—	—
	RAM	3229, 3218	3073, 3022	2970, 2884	1607, 1509	1263, 1034	495	335	405	201	—
P3	IR	3163	3081, 3021	2962, 2883	1599, 1504	1249, 1118	472	—	—	—	—
	RAM	3273	3074	2963, 2879	1604, 1511	1257, 1012	538	330	468	—	—
P4	IR	3263, 3213	3082	2941, 2862	1569, 1487	1244, 1039	545	—	—	—	—
	RAM	3246, 3193	3128, 3074	2948, 2865	1630, 1500	1256, 1031	528	331	481	195	—

Khác với phổ dao động của phức chất P0 (không chứa phối tử amin), trên phổ dao động của phức chất P3 (chứa phối tử amin bậc 2) xuất hiện một vân phổ và trên phổ dao động của phức chất P1, P2, P4 (chứa phối tử amin bậc 1) xuất hiện hai vân phổ ở vùng tần số 3263 ÷ 3163 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hoá trị ν_{NH} . Vùng tần số này giảm so với ở phối tử amin tự do (3450 ÷

3300 cm^{-1}). Đồng thời trên phổ của các phức chất P1 ÷ P4 xuất hiện vân phổ đặc trưng cho dao động hoá trị ν_{Pt-N} ở vùng tần số 545 ÷ 472 cm^{-1} . Điều này chứng tỏ có sự tạo phức của các amin béo với Pt(II) và sự tạo phức được thực hiện qua nguyên tử nitơ của amin béo [6].

Các vân hấp thụ trên phổ electron của các phức chất tổng hợp được chỉ ra ở bảng 3.

Bảng 3: Các vân hấp thụ trên phổ electron của các phức chất tổng hợp được

Hợp chất	Kí hiệu	$\lambda_{max} (nm)/lg\epsilon$		
[Pt(Saf)(CH ₃ NH ₂)Cl ₂]	P1	203 / 4,27	235 / 3,93	288 / 3,63
[Pt(Saf)(C ₂ H ₅ NH ₂)Cl ₂]	P2	205 / 4,26	235 / 4,17	289 / 3,92
[Pt(Saf)(OC ₄ H ₈ NH)Cl ₂]	P3	207 / 4,22	233 / 4,07	288 / 3,86
[Pt(Saf)(C ₆ H ₁₁ NH ₂)Cl ₂]	P4	203 / 4,52	238 / 3,79	289 / 3,68

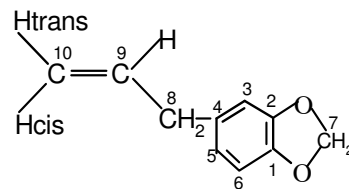
Bảng 3 cho thấy, phổ electron của P1 ÷ P4 cũng có ba vân hấp thụ giống như ở các dẫn xuất của benzen nhưng khác biệt ở giá trị λ_{max} và đặc biệt là ở giá trị lớn của lg ϵ . Điều đó có thể là do sự tổ hợp của các vân đặc trưng cho chuyển mức $\pi - \pi^*$ ở nhân thơm với các vân do

chuyển mức kèm chuyển điện tích từ phối tử đến ion trung tâm [6].

Để thuận tiện cho việc phân tích phổ, số chỉ vị trí ở phối tử safrol được ghi như trong hình 1. Kết quả phân tích được trình bày ở bảng 4.

Bảng 4 cho thấy tín hiệu cộng hưởng của

các proton H3, H5, H6 và H7 (các proton ở xa trung tâm tạo phức) đều không biến đổi về hình dạng (độ bội), tuy nhiên về độ chuyển dịch hoá học thì không những thay đổi về giá trị mà còn thay đổi về trật tự: ở Saf tự do $\delta H6 > \delta H3$ và $\delta H5$; ở phức chất P1 ÷ P4 thì $\delta H6 < \delta H3$ và $\delta H5$. Điều đó là do sự tạo phức của Pt(II) với C=C ở nhánh gây nên.



Hình 1: Số chỉ vị trí ở phối tử Saf

Bảng 4: Tín hiệu proton của Saf trong các phức chất và tự do δ (ppm); J(Hz)

Phức chất	H3	H5	H6	H7	H8a	H8b	H9	H10cis	H10trans
Saf tự do	6,65; d ⁴ J 1,5	6,60; dd ³ J 7,5; ⁴ J 1,5	6,70; d ³ J 7,5	5,85 s	3,26; d ³ J 6,5		5,90; m	5,03; m	
P1	7,00; d ⁴ J 1,5	6,93; dd ³ J 7,9; ⁴ J 1,5	6,81; d ³ J 7,9	5,94 s	3,06; dd ² J 15; ³ J 6,4	3,43; dd ² J 15; ³ J 7,6	5,40; m ² J _{PH} 75	4,48; dd ³ J 14; ² J _{PH} 72	4,38; dd ³ J 7,9; ² J _{PH} 72
P2	7,01; d ⁴ J 1,5	6,91; dd ³ J 8; ⁴ J 1,5	6,80; d ³ J 8,0	5,97 s	3,10; dd ² J 15; ³ J 7,5	3,45; dd ² J 15; ³ J 7,0	5,32; m ² J _{PH} 70	4,47; dd ³ J 14,5; ² J _{PH} 65	4,36; dd ³ J 7,5; ² J _{PH} 65
P3	7,00; d ⁴ J 1,5	6,91; dd ³ J 8,0; ⁴ J 1,5	6,80; d ³ J 8,0	5,94 s	3,06; dd ² J 15; ³ J 7,0	3,43; dd ² J 15; ³ J 8	5,44; m ² J _{PH} 75	4,53; dd ³ J 14; ² J _{PH} 70	4,40; dd ³ J 7,5; ² J _{PH} 70
P4	6,97; d ⁴ J 1,5	6,89; dd ³ J 7,5; ⁴ J 1,5	6,78; d ³ J 8,0	5,93 m	3,09; dd ² J 15; ³ J 5,5	3,40; dd ² J 15; 8,5	5,39; m ² J _{PH} 65	4,48; d ³ J 13; ² J _{PH} 60	4,40; d ³ J 8,0; ² J _{PH} 60

Các vân cộng hưởng của các proton H8, H9, H10 (là những proton ở gần trung tâm tạo phức) ở tất cả các phức chất đều thay đổi cả về hình dạng, độ chuyển dịch hoá học và hằng số tách J so với ở phối tử tự do và đặc biệt sự giảm mạnh độ chuyển dịch hoá học của các proton H9, H10 so với ở phối tử tự do đã khẳng định sự phối trí của Saf với platin(II) qua liên kết C=C của nhánh anlyl theo kiểu liên kết ba tâm [4, 5, 7, 8]. Việc phân biệt H10cis, H10trans và giải thích sự không tương đương của 2 proton H8 (H8a và H8b) ở Saf khi phối trí với Pt(II) đã được phân tích kỹ trong [4, 5].

Sự tạo phức của Pt(II) với Saf ở tất cả các phức chất qua liên kết đôi C=C của nhánh anlyl theo kiểu liên kết ba tâm còn thể hiện rõ ở tín hiệu vệ tinh do tương tác spin — spin của ¹⁹⁵Pt với H9, H10cis và H10trans. Khoảng cách giữa 2 tín hiệu vệ tinh này chính là giá trị hằng số tách ²J_{PH} và xác định được ở tất cả các phức chất là 60 ÷ 75 Hz. Giá trị này phù hợp với các công trình trước đây đã công bố về phức của Pt với

olefin [4, 5, 8, 9].

Tương tự như trên, dựa vào độ chuyển dịch hoá học, cường độ vân phổ và đặc biệt là sự tách vân phổ do tương tác spin — spin của các proton và theo tài liệu [6, 10], chúng tôi đã quy kết được tín hiệu của các proton trong các amin béo phối trí với Pt(II) trong bảng 5.

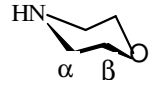
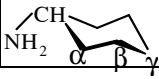
So sánh với các amin béo tự do [6] thì độ chuyển dịch hoá học của tất cả các proton tương ứng ở amin béo trong các phức chất nghiên cứu đều lớn hơn và đặc biệt sự tăng mạnh giá trị độ chuyển dịch hoá học của H-(N) ở các phức chất P1, P2, P3. Điều đó chứng tỏ các amin béo này đã phối trí với Pt(II) qua N.

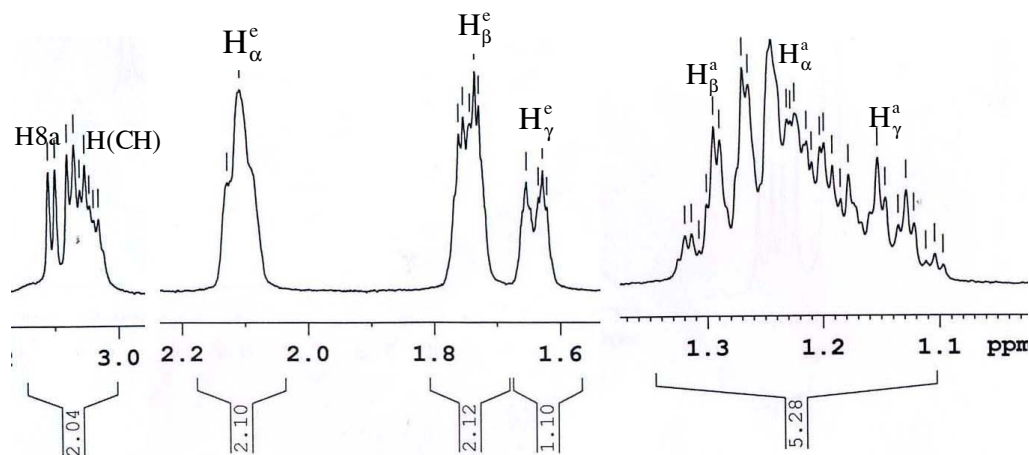
Theo [6], 8 proton đính với C_α và C_β của mopholin không phối trí thể hiện bởi 2 vân cộng hưởng ứng với 4H_α và 4H_β, 10 proton đính với C_α, C_β và C_γ của cyclohexylamin không phối trí thể hiện bởi ba vân cộng hưởng ứng với 4H_α, 4H_β và 2H_γ. Nhưng trên phổ ¹H NMR của phức chất P3, 8 proton của mopholin thể hiện ở bốn

vân cộng hưởng ứng với $2H_{\alpha}^c$, $2H_{\alpha}^a$, $2H_{\beta}^c$, $2H_{\beta}^a$ và trên phổ 1H NMR của phức chất P4, trừ proton đính với C-NH₂, 10 proton của xyclohexylamin thể hiện ở sáu vân cộng hưởng

ứng với $2H_{\alpha}^c$, $2H_{\alpha}^a$, $2H_{\beta}^c$, $2H_{\beta}^a$, H_{γ}^c , H_{γ}^a (hình 2). Điều này chứng tỏ rằng morpholin và xyclohexylamin khi phối trí với Pt(II) đều ở dạng ghế và cấu dạng đó không bị chuyển đổi như khi không phối trí.

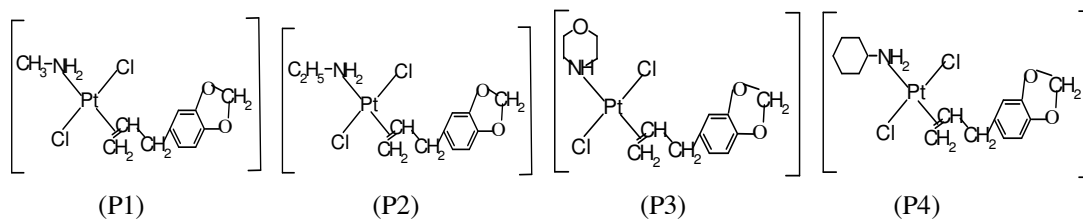
Bảng 5: Tín hiệu proton của các amin béo trong các phức chất nghiên cứu, δ (ppm); J(Hz)

Chất	Am	H_{α}^c	H_{α}^a	H_{β}^c	H_{β}^a	H_{γ}^c	H_{γ}^a	NH
P1	CH ₃ NH ₂	CH ₃ : 2,44; s						4,32
P2	C ₂ H ₅ NH ₂	CH ₂ : 3,06; m CH ₃ : 1,32; t ³ J 7,5						4,95
P3		2,93; t ² J _{ac} = 13	3,53; m	3,79	3,73; t ² J _{ac} ≈ ³ J _{aa} ≈ 12	-	-	4,58
P4		2,11; m	1,20; m	1,74; m	1,26; m	1,63; m ² J _{ac} 13, ³ J _{ec} 3,0	1,15; m	H(CH): 3,04; m



Hình 2: Một phần phổ 1H NMR của phức chất P4: trans -[Pt(Saf)(C₆H₁₁NH₂)Cl₂]

Từ các kết quả phân tích và qui kết ở trên cho thấy cấu trúc của các phức tổng hợp được phù hợp với công thức đề nghị ở hình 3.



Hình 3: Cấu trúc của các phức chất tổng hợp được

IV - KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được 4 phức chất *trans*— [PtCl₂(Saf)(Amin béo)] chưa được mô tả trong các tài liệu là: *trans*-điclorosafrolmetylamin-platin(II), *trans*-điclorosafroletylamin-platin(II), *trans*-điclorosafrolmorpholinplatin(II) và *trans*-điclorosafrolxyclohexylaminplatin(II). Cấu trúc của các phức chất đã được xác định dựa vào kết quả phân tích hàm lượng platin và nước kết tinh, đo độ dẫn điện phân tử, phân tích phổ IR, Raman, phổ hấp thụ electron và phổ ¹H-NMR.

Công trình được hoàn thành với sự tài trợ của Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia Việt Nam.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Alan C. Hutson, Minven Lin. Organometallic chemistry, 504, 69 - 74 (1995).
2. Stephen S. Hupp, George Dahlgren. Inorg Chem., 15(10), 2349 - 2353 (1976).
3. MR. Plutino, S. Otto, A. Roodt. Inorg Chem., 38, 1233 - 1238 (1999).
4. Nguyễn Thị Thanh Chi, Trần Thị Đà, et al. Tạp chí Hoá học, 42(2), 142 - 146 (2007).
5. Trần Thị Đà, Nguyễn Thị Thanh Chi và cộng sự. Tạp chí Phân tích Lý, Hoá, Sinh, 13(2), 107 - 110 (2008).
6. Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà. Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (1999).
7. Umberto Belluco. Organometallic and Coordination chemistry of platinum. Academic press London and New York. 1974.
8. Toshio Kinugasa, Michiko Nakamura. Inorganic Chemistry, 7(12), 2649 - 2651 (1968).
9. Luther E. Erickson and Douglas C. Brower. Inorganic Chemistry, 21, 838 - 840 (1982).
10. Tran Thi Da, Duong Ba Vu, Nguyen Huu Dinh. Coordination Chemistry, 57(6), 485 - 496 (2004).