

NGHIÊN CỨU TƯƠNG TÁC CỦA MUỐI ZEISE VỚI AXIT EUGENOXYAXETIC TRONG ANCOL

Đến Tòa soạn 31-12-2008

TRẦN THỊ ĐÀ¹, TRƯỜNG THỊ CẨM MAI², TRẦN THỊ KIM THU¹, NGUYỄN HỮU ĐÌNH¹

¹Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

²Trường Đại học Quy Nhơn

ABSTRACT

An esterification in the coordination sphere of platinum(II) is reported for the first time. The reaction of Zeise's salt and eugenoxycetic acid in an alcohol leads to formation of complexes containing either eugenoxycetic acid or alkyl eugenoxycetate. The structure of formed complexes were confirmed by elemental analysis, IR, MS and NMR spectroscopy. It is shown that η^7 -coordinated buthyl eugenoxycetate was deprotonated to form a Pt-C(aryl) bond.

I - MỞ ĐẦU

Tổng hợp và nghiên cứu phức chất của Pt với olefin (phức chất platin-olefin) là một hướng phát triển mạnh mẽ trong hóa học các hợp chất cơ kim. Các phức chất platin-olefin có vai trò quan trọng trong các quá trình hidro hóa, đồng phân hóa, polime hóa và oxi hóa olefin [1, 2]. Đặc biệt, những phản ứng của olefin trong cấu phối trí (phản ứng trên khuôn) rất đa dạng nên đang được nhiều nhà hóa học quan tâm nghiên cứu nhằm tạo ra những xúc tác đồng thể cho quá trình chuyển hóa các hợp chất hữu cơ [3, 4].

Phức chất của platin (II) với các olefin điều chế trong phòng thí nghiệm hoặc trong công nghiệp từ đơn giản đến phức tạp đã được nghiên cứu từ lâu nhưng phức chất của platin(II) chứa các arylolefin thiên nhiên thì gần đây mới được biết đến [5]. Các arylolefin thiên nhiên như safrole, eugenol, anetole... và nhiều dẫn xuất của chúng vốn là những chất đầu để tổng hợp ra nhiều hợp chất có ứng dụng trong hương liệu, thực phẩm và dược phẩm [6, 7]. Trong một số quá trình tổng hợp đó tác dụng xúc tác của phức chất kim loại nhóm platin đã được khẳng định [8]. Trong phạm vi bài báo này chúng tôi trình

bày kết quả khảo sát tương tác của muối Zeise ($K[PtCl_3(C_2H_4)]$) với axit eugenoxycetic trong các dung môi ancol khác nhau: metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol và nghiên cứu cấu trúc của các sản phẩm thu được.

II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp các chất đầu

Muối Zeise được điều chế theo tài liệu [9].

Axit eugenoxycetic (axit 4-allyl-2-metoxypheenoxyaxetic, kí hiệu là Aceug) và metyl eugenoxycetat (kí hiệu là Meteug) được điều chế theo tài liệu [10].

2. Phương pháp tiến hành phản ứng giữa muối Zeise và axit eugenoxycetic

Hoà tan 368 mg muối Zeise (1 mmol) vào 8 ml ancol (bảng 1). Hoà tan 355 mg Aceug (1,6 mmol) trong 2 ml ancol đã dùng để hòa tan muối Zeise. Cho nhanh dung dịch Aceug vào dung dịch muối Zeise đồng thời khuấy nhẹ ở 40 - 45°C trên nồi cách thủy trong khoảng 2,5 hoặc 5 giờ (bảng 1). Làm lạnh, lọc thu kết tủa. Rửa sản phẩm nhiều lần bằng nước lạnh, metanol lạnh và dietyl ete. Kết

ting lại trong dung môi etanol — nước tỉ lệ 1:1. Kết quả trình bày ở bảng 1.

c) Nghiên cứu cấu trúc

Phổ EDX đo trên máy Hitachi S-4800 tại Viện Vật liệu; Phổ ESI MS ghi trên máy 1100 Series LC-MSD-Trap-SL; Phổ IR ghi ở dạng

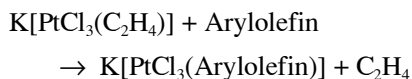
viên nén với KBr trên máy IMPACT 410 Nicolet; Phổ NMR (trong dung môi CD₃COCD₃-D₂O) ghi trên máy Bruker (500 MHz), tại Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phân tích Pt tiến hành theo phương pháp trọng lượng [9] tại Phòng thí nghiệm phức chất, Khoa Hoá học, Trường ĐHSP Hà Nội.

Bảng 1: Kết quả phản ứng trong các dung môi khác nhau

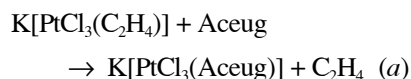
Thí nghiệm	Dung môi	Thời gian phản ứng, h	Dạng bề ngoài của sản phẩm	Hiệu suất, %	Thành phần sản phẩm
1	Metanol	2,5	Tinh thể hình khối, vàng nhạt	72	K[PtCl ₃ (Aceug)] (1/4) K[PtCl ₃ (Meteug)] (3/4)
2	Metanol	5	Tinh thể hình khối, vàng tươi	80	K[PtCl ₃ (Meteug)]
3	Etanol	2,5	Tinh thể lạng trụ, màu trắng nhạt	76	K[PtCl ₃ (Aceug)] (1/4) K[PtCl ₃ (Eteug)] (3/4)
4	Etanol	5	Tinh thể lạng trụ, màu xám nhạt	80	K[PtCl ₃ (Eteug)]
5	Propanol	5	Tinh thể nhỏ, màu trắng ngà	75	K[PtCl ₃ (Aceug)]
6	Isopropanol	5	Tinh thể nhỏ, màu trắng ngà	75	K[PtCl ₃ (Aceug)]
7	Butanol	5	Tinh thể nhỏ màu trắng	70	K[PtCl ₂ (Buteug-1H)]

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các arylolefin thiên nhiên như safrole, metyleugenol khi phản ứng với muối Zeise thì thể cho etilen tạo ra phức chất cấu tạo giống như muối Zeise [5, 11]:



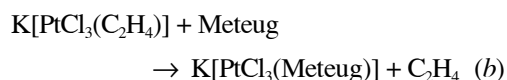
Khi cho axit eugenoxaxetic (Aceug) tương tác với muối Zeise chúng tôi cũng dự đoán một phản ứng tương tự:

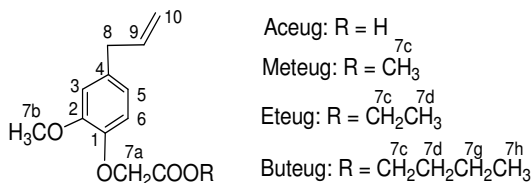


Tuy nhiên như đã thấy ở bảng 1, sản phẩm của phản ứng là những chất khác nhau tùy thuộc vào ancol dùng làm dung môi và vào thời gian tiến

hành phản ứng. Phối hợp các phương pháp hóa học, hóa lí và vật lí, chúng tôi đã xác định được rằng các phức chất thu được không những có chứa phối tử là axit eugenoxaxetic (Aceug) mà còn có chứa phối tử là este của axit eugenoxaxetic với ancol dùng làm dung môi như: metyl eugenoxaxetat (Meteug), etyl eugenoxaxetat (Eteug), và butyl eugenoxaxetat đã bị deproton hóa (Buteug-1H), (hình 1).

Để khẳng định sự có mặt của este trong cấu trúc, chúng tôi đã thực hiện phản ứng giữa muối Zeise và metyl eugenoxaxetat (Meteug, phản ứng b). Sản phẩm của phản ứng này có phổ IR, ¹H NMR và ¹³C NMR giống hệt như các phổ tương ứng của sản phẩm phản ứng giữa muối Zeise với Aceug trong metanol ở thí nghiệm 3.





Hình 1: Cấu tạo các phối tử (số chỉ vị trí dùng cho phân tích phổ NMR)

Bảng 2 trình bày kết quả xác định hàm lượng Pt hoặc Pt+K₂SO₄ bằng phương pháp trọng lượng, tỉ lệ nguyên tử các nguyên tố bằng phương pháp EDX và phân tử khối các phức chất bằng phương pháp ESI MS. Phương pháp EDX là một phương pháp bán định lượng nên thường cho ra các giá trị % khối lượng nguyên tố với sai số lớn hơn nhiều so với các phương

pháp phân tích nguyên tố truyền thống. Tuy nhiên tỉ lệ nguyên tử các nguyên tố thì thường đủ tin cậy cho việc khẳng định thành phần. Chẳng hạn ở bảng 2 tỉ lệ nguyên tử K : Pt : Cl tìm thấy cho phép kết luận rằng ở phức T2 và T3 có 3Cl còn ở T4 chỉ có 2Cl.

Ở các phức chất nghiên cứu đều có chứa K, Pt và Cl với các đồng vị có hàm lượng đáng kể là: ³⁹K (93,2 %), ⁴¹K (6,8 %), ¹⁹⁴Pt (32,9 %), ¹⁹⁵Pt (33,8 %), ¹⁹⁶Pt (25,3 %), ¹⁹⁸Pt (7,2 %), ³⁵Cl (75,8 %), ³⁷Cl (24,2 %). Vì vậy ở bảng 2 chúng tôi so sánh giá trị phân tử khối xác định được từ pic có cường độ lớn nhất trong cụm pic ion phân tử trên phổ ESI MS (kí hiệu là M_{TN}) với khoảng giá trị từ phân tử khối tính theo các đồng vị nhẹ nhất (kí hiệu là M_{min}) đến phân tử khối tính theo các đồng vị nặng nhất (kí hiệu là M_{max}).

Bảng 2: Kết quả phân tích hàm lượng Pt, Cl, K và phân tử khối của các phức chất nghiên cứu

Kí hiệu	Công thức	% (Pt+1/2K ₂ SO ₄) (Tính/Tìm)	Tỉ lệ nguyên tử K : Pt : Cl (Tính / Tìm)	Phân tử khối M _{min} - M _{max} / M _{TN}
T1	K[PtCl ₃ (C ₁₂ H ₁₄ O ₄)]	50,13/50,25		560 - 572 / 562
T2	K[PtCl ₃ (C ₁₃ H ₁₆ O ₄)]	48,92/48,73	1:1:3 / 1,0:1,3:3,3	574 - 586 / 576
T3	K[PtCl ₃ (C ₁₄ H ₁₈ O ₄)]	47,50/47,76	1:1:3 / 1,0:1,3:3,5	588 - 600 / 590
T4	K[PtCl ₂ (C ₁₆ H ₂₁ O ₄)]	48,45/48,67	1:1:2 / 1,2:1,0:2,3	580 - 590 / 582

Giá trị M_{TN} của các phức nghiên cứu đều gần với giá trị M_{min} hơn so với giá trị M_{max}. Điều đó là hợp lí vì đồng vị ³⁹K, ¹⁹⁴Pt, ¹⁹⁵Pt và ³⁵Cl đều chiếm hàm lượng cao hơn các đồng vị nặng hơn chúng.

Trên phổ hồng ngoại của các phức chất nghiên cứu có đầy đủ các vân hấp thụ đặc trưng cho các nhóm nguyên tử có mặt trong phân tử. Đáng chú ý là trên phổ luôn có vân hấp thụ mạnh ở khoảng 1740 - 1760 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm C=O, nhưng không có vân hấp thụ yếu ở khoảng 1640 cm⁻¹ đặc trưng cho nhóm C=C nhánh allyl như ở các phối tử Aceug, Meteug, Eteug và Buteug tự do. Điều đó chứng tỏ nhóm các phối tử trên phối trí với platin(II) không qua nhóm C=O mà qua nhóm C=C của nhánh allyl.

Bảng 3 dẫn ra các tín hiệu ¹H NMR của các phức chất T1 - T4 mà việc quy kết chúng không những dựa vào độ chuyển dịch hóa học và sự tách vân phổ do tương tác spin-spin mà còn dựa vào các dữ kiện ¹H NMR của nhiều dãy phức

chất của platin(II) chứa các phối tử tương tự như metyleugenol, safrole [5, 11].

Những điểm khác biệt nổi bật của các dữ kiện ¹H NMR của các phức chất ở bảng 3 so với phổ của các phối tử tự do tương ứng là: Hai proton H8 ở các phối tử tự do là tương đương nhưng ở các phức lại không tương đương; Độ chuyển dịch hóa học của các proton H9, H10-*cis*, H10-*trans* đều giảm mạnh; ở các vân cộng hưởng của H9, H10-*cis*, H10-*trans* có xuất hiện 2 tín hiệu vệ tinh với giá trị ²J_{PtH} vào khoảng 70 - 75 Hz (bảng 3). Những điểm nêu trên cho thấy các phối tử Aceug, Meteug, Eteug và Buteug đều phối trí với Pt(II) ở nhóm C=C của nhánh allyl theo kiểu liên kết 3 tâm.

Điểm khác biệt cơ bản giữa phổ của phức T4 so với T1, T2, T3 là sự vắng mặt vân cộng hưởng của H5 đồng thời xuất hiện 2 tín hiệu vệ tinh ở vân cộng hưởng của H6 cách nhau 45 Hz. Điều đó chứng tỏ Pt(II) đã thế cho proton H5 tạo thành liên kết Pt-C5.

Điểm không tương tự giữa phổ của T1 so với T2 và T3 là ở phổ của T1 không có tín hiệu của H7c và H7d, đồng thời vân đơn của H7a thuộc T1 ở 4,55 ppm còn vân đơn tương ứng thuộc T2 và T3 thì ở 4,66 ppm. Chính sự cách biệt đó đã cho phép dựa vào cường độ các vân đơn của H7a mà xác định được tỉ lệ các phức chất T1/T2 và T1/T3 trong các sản phẩm ở các thí nghiệm 1 và 3 (bảng 1).

Các tín hiệu cộng hưởng của ^{13}C ở các phức chất ghiên cứu được quy kết dựa theo phổ của các phức chất tương tự mà chúng tôi đã nghiên cứu [5, 11] và được liệt kê ở bảng 4.

Bảng 4 cho thấy, độ chuyển dịch hóa học của các nguyên tử cacbon C9, C10 ở các phức T1 - T4 thấp hơn nhiều so với ở phối tử tự do

phù hợp với liên kết 3 tâm giữa chúng với Pt(II) mà ở đó C9, C10 đã mang một phần đặc tính của Csp^3 ; Độ chuyển dịch hóa học của các nguyên tử cacbon thơm C1 - C6 ở các phức T1, T2, T3 khác nhau rất ít nhưng lại khác nhiều so với ở C4 phù hợp với sự xuất hiện liên kết Pt-C5 ở T4; Độ chuyển dịch hóa học của nguyên tử cacbon carbonyl (C=O) ở các phức T1 - T4 hầu như không khác so với ở Aceug tự do (173,3 ppm, trong CDCl_3) và Meteug tự do (169,5 ppm, trong CDCl_3) chứng tỏ rằng nhóm C=O không tham gia phối trí.

Trên cơ sở các dữ kiện đã trình bày, chúng tôi đề nghị công thức cấu tạo của các phức thu được như ở hình 2.

Bảng 3: Tín hiệu $^1\text{H-NMR}$ của các phức chất T1, T2, T3, T4, $\delta(\text{ppm})$, J(Hz)

Proton	K[PtCl ₃ (Aceug)] (T1)	K[PtCl ₃ (Meteug)] (T2)	K[PtCl ₃ (Eteug)] (T3)	K[PtCl ₂ (Buteug-1H)] (T4)
H3	7,40 d; ^4J 1,5	7,41 d; ^4J 2	7,49 d; ^4J 1,5	6,58 s
H5	6,86 dd; ^3J 8; ^4J 1,5	6,86 dd; ^3J 8; ^4J 2	6,88 dd; ^3J 8; ^4J 1,5	-
H6	6,83 d; ^3J 8	6,83 d; ^3J 8	6,86 d; ^3J 8	6,95 s; $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 45
H7a	4,55 s	4,66 s	4,66 s	4,54 s
H7b	3,86 s	3,85 s	3,89 s	3,89 s
H7c	-	3,71 s	4,20 q; ^3J 7	4,12 t; ^3J 6,5
H8a	2,84 dd; ^2J 15; ^3J 6,5	2,85 dd; ^2J 15; ^3J 7	2,85 dd; ^2J 15; ^3J 8	2,42 d; ^2J 17
H8b	3,41 dd; ^2J 15; ^3J 7	3,43 dd; ^2J 15; ^3J 7	3,48 dd; ^2J 15; ^3J 7	3,50 dd; ^2J 17; ^3J 6
H9	5,03 m; $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 70	5,03 m; $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 75	5,03 m; $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 75	4,65 m; $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 75
H10-cis	4,13 dd; ^2J 1,5; ^3J 8; $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 70	4,13 dd; ^2J 1,5; ^3J 8; $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 70	4,11 dd; ^2J 1,5; ^3J 8; $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 70	4,05 d; ^3J 7
H10-trans	4,30 dd; ^2J 1,5; ^3J 13,5; $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 70	4,29 dd; ^2J 1,5; ^3J 13,5; $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 70	4,28 dd; ^2J 1,5; ^3J 13,5; $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 70	3,35 d; ^3J 12,5; $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 70
H khác	-	-	Hd: 1,25 t; ^3J 7	Hd: 1,58 m; Hg: 1,3 m; Hh: 0,86 t; ^3J 7

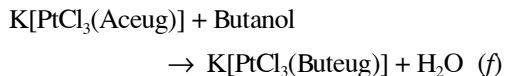
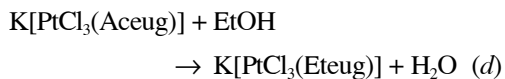
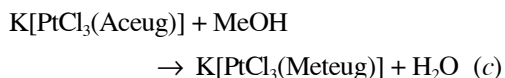
Việc trả lời câu hỏi "các este ở phức chất T2, T3 và T4 đã được tạo ra như thế nào" đòi hỏi phải có sự nghiên cứu tiếp theo. Tuy nhiên dựa vào sự tăng hàm lượng của phức chất bị este hóa khi kéo dài thời gian phản ứng (bảng 1) có thể

cho rằng trong hỗn hợp phản ứng gồm muối Zeise, axit eugenoxaxetic và ancol, thoát tiền Aceug thế cho etilen tạo thành phức K[PtCl₃(Aceug)] (phản ứng a), sau đó xảy ra phản ứng este hóa phối tử Aceug trong cấu phối

trí bằng chính ancol dùng làm dung môi (phản ứng *c*, *d* hoặc *f*). Trong trường hợp butanol, sau phản ứng *f* còn xảy ra phản ứng tách HCl tạo ra liên kết Pt-C(thơm) dẫn tới phức chất khép vòng T4 (phản ứng *g*).

Bảng 4: Tín hiệu ^{13}C -NMR của T1 - T4, $\delta(\text{ppm})$

	T1	T2	T3	T4
C1	146,5	146,6	146,9	143,9
C2	149,8	150,3	150,6	147,4
C3	114,2	114,5	114,8	110,0
C4	134,3	134,9	135,3	142,9
C5	121,4	121,4	121,5	127,0
C6	114,7	115,5	116,0	119,8
C7a	66,7	66,9	67,3	66,8
C7b	56,2	56,2	56,3	56,3
C7c	-	52,2	61,3	65,2
C8	39,1	39,2	39,3	39,4
C9	89,5	89,1	88,5	85,2
C10	64,3	64,0	63,8	60,6
C=O	171,8	170,5	169,9	170,5
C khác	-	-	Cd: 14,5	Cd: 31,0 Cg: 19,4 Ch: 13,7



IV - KẾT LUẬN

Lần đầu tiên đã phát hiện phản ứng este hóa trong cấu phối trí của Pt(II). Tùy thuộc vào bản chất của ancol dùng làm dung môi và thời gian

đun nóng, tương tác giữa muối Zeise và axit eugenoxaxetic có thể dẫn tới phức chất mà phối tử thay cho etilen là axit eugenoxaxetic hoặc este của nó với ancol dùng làm dung môi. Cấu trúc của các phức chất tạo thành đã được xác định nhờ các phương pháp phổ EDX, IR, ESI MS, ^1H -NMR và ^{13}C -NMR. Đáng chú ý là butyl η^2 -eugenoxaxetat phối trí đã bị deproton hoá tạo ra liên kết Pt-C (thơm).

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.

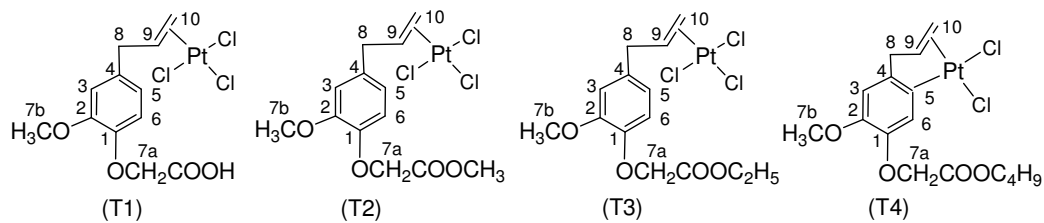
TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Young G. B. In Comprehensive Organometallic Chemistry. Wilkinson G., Eds. Pergamon, London, Vol. 9, 533 - 587 (1995).
- Taube R. In Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Complexes. Cornils B., Herrmann W., Eds. VCH Weinheim, Vol. 2, 507 - 521 (1996).
- Hahn Christine, Morvillo Pasquale, Herdtweck Eberhardt, Vitagliano Aldo. Organometallics, 21(9), 1807 - 1818 (2002).
- Masaru Utsunomiya, Yoshiki Miamoto, Junji Ipposhi, Takashi Ohshima, Kazushi Mashima. Organometallic Letters, 9(17), 3371 - 3374 (2007).
- Tran Thi Da, Nguyen Thi Tuyet Minh, Nguyen Thi Thanh Chi, Nguyen Huu Dinh. Polyhedron, 26, 3271 - 3276 (2007).
- Jadhav BK, Khandelwal KR, Ketkar AR, Pisal SS. Drug Dev Ind Pharm, 30 (2), 195 - 203 (2004).
- Onishi. Japan Tokyo Koho, 0779,703.
- L. Kollar, E. Farkas, J. Bativ. J. Mol. Catal. A: Chem., 115, 283 (1997).
- Trần Thị Đà (Chủ biên), Nguyễn Hữu Đĩnh. Phức chất - Phương pháp tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc. Nxb. Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội (2007).
- Nguyễn Văn Tông, Nguyễn Hữu Đĩnh, Niêđâm Mai Hoa, Phạm Văn Hoan, Trịnh

Khắc Sáu. Tạp chí Hoá học, T. 37(1), 4 - 7 (1999).

11. Tran Thi Đa, Young-Mi Kim, Nguyen Thi

Thanh Chi, Le Xuan Chien, Nguyen Van Minh, Nguyen Huu Dinh. Organometallics, 27, 3611 - 3613 (2008).



Hình 2: Cấu tạo các phức chất T1 - T4

Liên hệ: **Nguyễn Hữu Đĩnh**

Khoa Hóa học

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

Email: nguyenuudinh1954@yahoo.com.