

TƯƠNG TÁC CỦA KALI TRICLORO(SAFROL)PLATINAT(II) VỚI AMONIAC, ĐIMETYLAMIN VÀ DIETYLAMIN

Đến Tòa soạn 3-9-2009

NGUYỄN THỊ THANH CHI, TRẦN THỊ ĐÀ, NGUYỄN HỮU ĐÌNH

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

ABSTRACT

Interaction of potassium trichloro(safrole)platinate(II) with ammonia, dimethylamine and diethylamine obeys the trans effect rule and leads to formation of trans-[Pt(Saf)(amine)Cl₂], trans-[Pt(Saf)(dimethylamine)Cl₂], trans-[Pt(Saf)(diethylamine)Cl₂]. The structure of these complexes have been determined by elemental analysis, molar conductivity, IR, Raman, electronic, ¹H NMR and NOESY spectra.

I - MỞ ĐẦU

Phức chất của platin(II) chứa phối tử olefin từ lâu đã thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà hoá học trên thế giới, bởi có nhiều 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, 2].

Safrol có công thức 3,4-(OCH₂O)C₆H₃CH₂-CH=CH₂ được tách từ tinh dầu xá xị, nguồn nguyên liệu sẵn có ở Việt Nam. Safrol là một arylolefin được dùng làm nguyên liệu để tổng hợp một số chất dùng trong công nghiệp nước hoa, thực phẩm và dược phẩm [3, 4]. Trong một số quá trình tổng hợp đó, phức chất của safrol với kim loại chuyển tiếp như Pd, Fe đóng vai trò là xúc tác. Nhưng đến nay, ngoài nhóm nghiên cứu của chúng tôi, chưa có nhóm nào nghiên cứu về khả năng tạo phức và chuyển hoá safrol trong cấu phối trí của Pt(II).

Trong các bài báo trước chúng tôi đã thông báo về tổng hợp phức kali trichloro(safrol)platinat(II) và phản ứng bất thường của nó với piperidin [5, 6]. Tiếp theo, trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu tương tác của kali

trichloro(safrol)platinat(II) với amoniac, dimetylamin và dietylamín.

II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp các phức

Tổng hợp P0: P0 được tổng hợp theo phương pháp mô tả trong tài liệu [5].

Tổng hợp P1: 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 10 ÷ 15°C, sau khoảng 30 phút xuất hiện 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. hiệu suất 89%

Tổng hợp P2: P2 được tổng hợp tương tự P1 nhưng với tỉ lệ mol P0: amin là 1:2, hiệu suất 80%.

Tổng hợp P3: P3 được tổng hợp tương tự P1 nhưng với tỉ lệ mol P0: amin là 1:1,4, hiệu suất 70%.

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

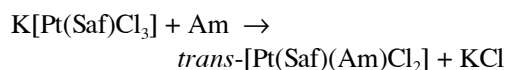
ký được thực hiện với bản mỏng Silufol-UV 254 của Tiệp Khắc trong hệ giải hấp axeton - axit nitric = 10:1, hiện vết bằng hơi iốt. Độ dẫn điện phân tử đo trên máy HI 88119 N của Mỹ. Hàm lượng C, N, H được đo tại Viện các hợp chất thiên nhiên. Phổ Raman ghi trên máy Micro Raman LABRAM trong vùng từ 4000 - 100 cm⁻¹, bức xạ kích thích 632,8 nm từ lase 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 Bruker ADVANCE (500 MHz) với chất chuẩn là TMS. tại Viện Hoá học - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kali triclo(safrol)platinat(II), K[Pt(Saf)Cl₃] (kí hiệu là P0) có cấu trúc tương tự muối Xayze. Khi cho phức P0 tác dụng với các amin thơm (kí hiệu ArNH₂) chúng tôi đã thu được *trans*-[Pt(Saf)(ArNH₂)Cl₂] [7], nhưng khi tác dụng với piperidin thì lại tạo ra sản phẩm bất thường trong đó piperidin ở vị trí *cis* so với nhóm anlyl của safrol đồng thời safrol bị

deproton hóa tạo ra phức chất khép vòng [6]. Khi cho P0 tương tác với amoniac, đimetylamin và dietylamin cũng trong điều kiện như với piperidin chúng tôi lại thu được các sản phẩm tuân theo quy luật ảnh hưởng *trans*.

Quá trình tương tác được tiến hành bằng cách cho từ từ dung dịch phối tử amin vào dung dịch P0 ở nhiệt độ 10 — 15°C. Phản ứng xảy ra như sau:



Am: NH₃ (P1), (CH₃)₂NH (P2), (C₂H₅)₂NH (P3).

Sau khi kết tinh lại, các phức chất đều có màu vàng nhạt với dạng tinh thể nhỏ. 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). Độ dẫn điện phân tử μ của dung dịch các phức chất đo ngay sau khi pha có giá trị 8 - 11 Ω⁻¹cm²mol⁻¹ cho thấy các phức chất thu được là phức trung hoà không điện li (bảng 1).

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)(NH ₃)Cl ₂]	P1	0,73	11	43,82	26,97	2,92	3,15	0,0
				40,02	22,68	2,91	3,20	0,0
[Pt(Saf)((CH ₃) ₂ NH)Cl ₂]	P2	0,54	8	41,16	-	-	-	0,0
				40,16				0,0
[Pt(Saf)((C ₂ H ₅) ₂ NH)Cl ₂]	P3	0,49	9	38,92	-	-	-	0,0
				39,75				0,0

Các vân hấp thụ chính trên phổ IR và Raman của các phức được qui kết dựa theo tài liệu [8, 9] và được liệt kê ở bảng 2.

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.

Khác với phổ dao động của P0 (không chứa phối tử amin), trên phổ dao động của P1 (chứa

NH₃) xuất hiện hai vân phổ và trên phổ dao động của P2, P3 (chứa phối tử amin bậc 2) xuất hiện một vân phổ ở vùng tần số 3317 ÷ 3219 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 ÷ 3350 cm⁻¹). Đồng thời trên phổ của các phức chất P1 ÷ P3 xuất hiện vân phổ đặc trưng cho dao động hoá trị ν_{Pt-N} ở vùng tần số 525 ÷ 474 cm⁻¹. Điều này chứng tỏ các amin béo đã

tạo phức với Pt(II) và sự tạo phức được thực hiện qua nguyên tử nitơ của amin béo [8, 9].

Dao động biến dạng δ_{NH} và dao động hoá trị $\nu_{C=C}$ thể hiện ở cùng một vùng tần số nên chúng che phủ lẫn nhau không quy kết riêng rẽ được. Tuy nhiên sự vắng mặt vân phổ $\nu_{C=C}$ của nhánh anlyl ở safrol tự do (1640 cm^{-1} , [9]) mà thay vào đó là các vân phổ ở vùng $1624 \div 1502\text{ cm}^{-1}$, giảm so với ở safrol tự do, đồng thời trên phổ Raman của các phức chất P1 ÷ P3 xuất hiện dao động hoá trị $\nu_{Pt(C=C)}$ điều này cho phép ta khẳng định Saf đã phối trí với Pt(II) qua liên kết đôi

C=C ở nhánh anlyl [9].

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

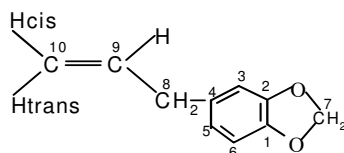
Bảng 3 cho thấy, phổ electron của P1 ÷ P3 cũng có ba vân hấp thụ giống như ở các dẫn xuất của benzen nhưng khác biệt ở giá trị λ_{max} và đặc biệt là ở giá trị lớn của Ige. Điều đó có thể là do sự tổ hợp của các vân đặc trưng cho chuyển mức $\pi - \pi^*$ ở nhân thơm với các vân do chuyển mức kèm chuyển điện tích từ phối tử đến ion trung tâm [8, 9].

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}	ν_{CH} (thơm.)	ν_{CH} (béo)	$\delta_{NH}, \nu_{C=C}$	$\nu_{C-O, C-C, C-N}$	ν_{Pt-N}	$\nu_{Pt(C=C)}$	ν_{Pt-Cl}	$\delta_{NPtCl}, \delta_{NPtC=C}$
P0	IR	—	3080, 3017	2875	1605, 1510	1251, 1039	—	—	—	—
	RAM	—	3081, 3025	2957, 2881	1607, 1502	1249, 1021	—	335	421	217
P1	IR	3310, 3232	3050	2967, 2907	1607, 1502	1250, 1036	489	—	—	—
		3317, 3234	3073, 3009	2928, 2861	1607, 1502	1251, 1008	489	421	341	202
P2	IR	3239	3067	2988, 2888	1605, 1498	1248, 1037	479	—	—	—
	RAM	3247	3068, 2998	2940, 2895	1504	1257, 1060	500	403	335	201
P3	IR	3219	3040(vai)	2979, 2884	1608, 1503	1253, 1042	525	—	—	—
	RAM	3222	3051	2974, 2872	1624, 1514	1260, 1220	474	433	334	202

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

Hợp chất	Kí hiệu	λ_{max} (nm)/ Ige		
[Pt(Saf)(NH ₃)Cl ₂]	P1	203 / 4,11	237 / 3,77	290 / 3,65
[Pt(Saf)((CH ₃) ₂ NH)Cl ₂]	P2	204 / 4,27	234 / 3,83	288 / 3,71
[Pt(Saf)((C ₂ H ₅) ₂ NH)Cl ₂]	P3	204 / 4,43	237 / 3,99	289 / 3,92



Hình 1: Số chỉ vị trí ở phối tử Saf

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 tín hiệu của các proton Saf trong các phức chất được trình bày ở bảng 4.

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

Chất (*)	H3	H5	H6	H7	H8a	H8b	H9	H10trans	H10cis
Saf tự do (a)	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 (a)	6,85; s	6,78; dd ³ J 8,0; ⁴ J 1,5	6,77; d ³ J 8,0	5,94; d ² J 1	3,17; dd ² J 15; ³ J 7,5 ³ J _{PtH} 49	3,52; dd ² J 15; ³ J 6,5	5,55; m ² J _{PtH} 70	4,66; dd ³ J 14,5; ⁴ J 1,5	4,60; dd ³ J 7,5; ³ J 1,5
P2 (b)	7,01; d ⁴ J 1,5	6,94; dd ³ J 8,0; ⁴ J 1,5	6,82; d ³ J 7,9	5,94; s	3,04; dd ² J 15; ³ J 5,8 ³ J _{PtH} 51	3,40; dd ² J 15; ³ J 8,1	5,37; m ² J _{PtH} 70	4,47; dd ³ J 14; ² J _{PtH} 72	4,36; dd ³ J 7,9; ² J _{PtH} 72
P3 (c)	6,93; d ⁴ J 2,0	6,86; dd ³ J 8,0; ⁴ J 1,5	6,78; d ³ J 7,5	5,92; d ² J 1	3,07; dd ² J 14,5; ³ J 7,0	3,39; dd ² J 15; ³ J 8,0	5,40; m ² J _{PtH} 70	4,54; dd ³ J 14; ⁴ J 1,5; ² J _{PtH} 60	4,42; dd ³ J 8,0; ⁴ J 1,5 ³ J _{PtH} 62

(*): dung môi đo phổ: a) CDCl₃, b) CD₃COCD₃, c) CD₃OD.

Bảng 4 cho thấy tín hiệu cộng hưởng của các proton H3, H5, H6 (các proton ở xa trung tâm tạo phức) đều không biến đổi về hình dạng (độ bội) so với ở safrol tự do, 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 $\delta H_6 > \delta H_3$ và δH_5 ; ở phức chất P1 ÷ P3 thì $\delta H_6 < \delta H_3$ và δH_5 . Điều đó là do sự tạo phức của Pt(II) với C=C ở nhánh gây nên.

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. 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 [5, 6, 7, 9].

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_{PtH} và xác định được ở 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 [9,10].

Kết quả phân tích tín hiệu các proton của các amin phối trí với Pt(II) được trình bày ở bảng 5.

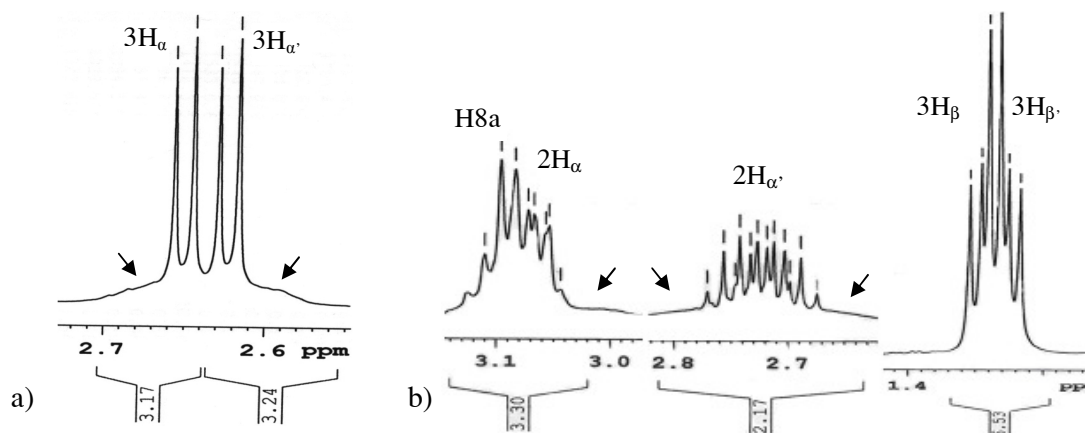
Bảng 5 cho thấy, so với ở các amin béo tự do [8], độ chuyển dịch hoá học của tất cả các proton tương ứng ở amin béo trong các phức chất nghiên cứu đều lớn hơn và đặc biệt sự tăng mạnh giá trị độ chuyển dịch hoá học của H-(N) ở các phức chất nghiên cứu. Điều đó chứng tỏ các amin béo này đã phối trí với Pt(II) qua N. Sự phối trí này còn thể hiện rõ ở tín hiệu vệ tinh do ¹⁹⁵Pt gây tách đối với proton của nhóm CH₃ trong P2 và CH₂ trong P3 (hình 2).

P2 và P3 được đo trong 2 dung môi, điều đáng chú ý là 2 nhóm CH₃ của dimetylamin trong P2 cho 2 vân cộng hưởng, 2 nhóm CH₂ và 2 nhóm CH₃ của dietylamin trong P3 (đo trong dung môi CD₃COCD₃ và CD₃CN) cũng cho 2 tín hiệu cộng hưởng (hình 2), trong khi ở phối tử tự do chúng tương đương nhau và số vân cộng hưởng chỉ bằng một nửa so với khi phối trí.

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

Chất (*)	Amin	Các vân cộng hưởng
P1 (a)	NH ₃	HN: 3,52; s.
P2 (b)	α CH ₃	3 H _{α} : 2,65; d; ³ J 6,0; ³ J _{PH} 47; 3 H _{α} : 2,62; d; ³ J 6,0; ³ J _{PH} 47; HN: 5,56; br. s.
P2 (a)	CH ₃	3 H _{α} : 2,72; d; ³ J 6,0; ³ J _{PH} 45; 3 H _{α} : 2,70; d; ³ J 6,5; ³ J _{PH} 45; HN: 4,54; br. s.
P3 (c)	β CH ₃ -CH ₂	2 H _{α} : 3,15; m; 2 H _{α'} : 2,75; m; ³ J _{PH} 52; 3 H _{β} và 3 H _{β'} : 1,39; t; ³ J 7,0; HN bị trao đổi với OD
P3 (b)	CH ₃ -CH ₂	2 H _{α} : 3,18; m; 2 H _{α'} : 2,87; m; ³ J _{PH} 50; 3 H _{β} : 1,41; t; ³ J 7,0; 3 H _{β'} : 1,40; t; ³ J 7,0; HN: 5,30; br. s.

(*): dung môi đo phổ: a) CDCl₃, b) CD₃COCD₃, c) CD₃OD.



Hình 2: Tín hiệu các proton của phối tử amin trong các phức chất: (a) P2, (b) P3
Mũi tên chỉ tín hiệu vệ tinh do ¹⁹⁵Pt gây tách

Ở phổ của P2, 2 nhóm CH₃ cho 2 vân đôi với cường độ như nhau (hình 2a), từ đó suy ra hai nhóm CH₃ này không tương đương và 3H trong mỗi nhóm là tương đương, chúng cho cùng 1 tín hiệu cộng hưởng và tương tác spin-spin với H-(N) nên tín hiệu của chúng lại bị tách thành 2 đỉnh. Hai nhóm CH₂ của dietylamin (H _{α}) trong P3 thể hiện bởi 2 vân bội, với độ chuyển dịch hoá học khá xa nhau (hình 2b). Điều này chứng tỏ 2 nhóm này không tương

đương. Tín hiệu của mỗi nhóm CH₂ đều gồm 8 hợp phần, một vài hợp phần trong số đó lại bị tách đôi. Điều đó cho thấy 2H trong mỗi nhóm CH₂ là không hoàn toàn tương đương nên chúng tương tác spin-spin với nhau và với nhóm CH₃. Hai nhóm CH₃ của etylamin (H _{β}) trong P3 cũng không tương đương, mỗi nhóm này tương tác spin-spin với 2H của CH₂ nên cho một vân ba, 2 vân ba đó đan xen vào nhau như ở hình 2b.

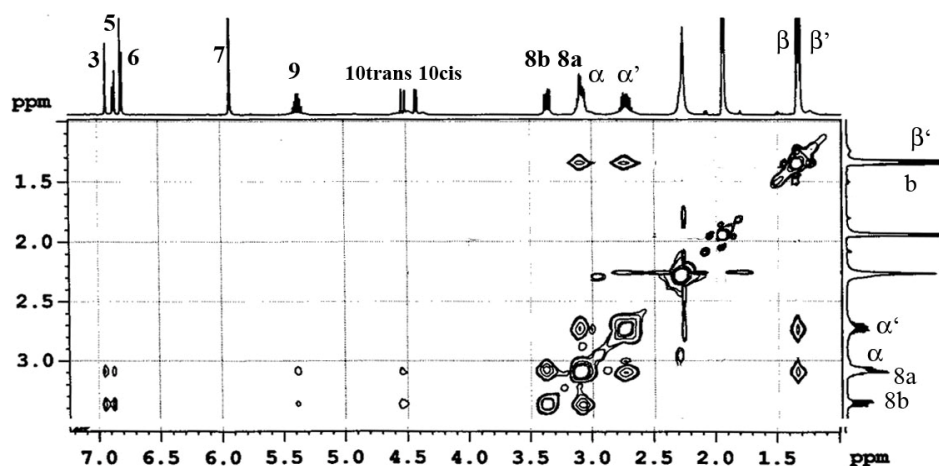
Sự không tương đương của các nhóm proton

nói trên là do khi các amin phối trí với Pt(II), sự quay tự do của các nhóm ankyll bị cản trở, do đó 2 nhóm CH₃ của amin trong P2 và P3 cũng như 2 nhóm CH₂ trong P3 sẽ ở vào các vị trí cố định khác nhau trong không gian.

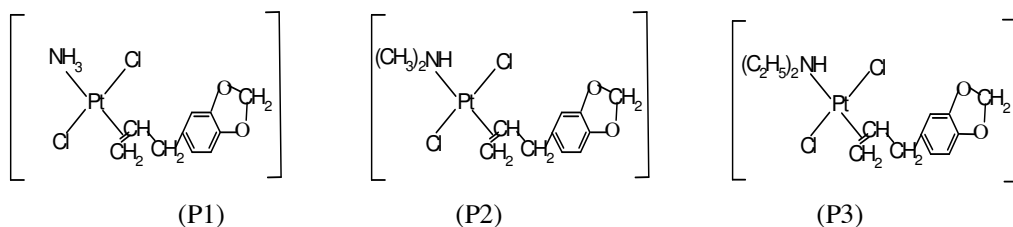
Để xác định cấu hình của các phức tổng hợp được, chúng tôi đã ghi phổ NOESY của P2 và P3, một phần phổ NOESY của P3 được chỉ ra ở

hình 3 làm ví dụ.

Trên phổ NOESY của P2 và P3 (hình 3) không có pic giao nào giữa các proton α của 2 nhóm CH₂ cũng như α và β của 2 nhóm CH₃ của dietylamin và đimetylamin với các proton của safrol, tức là dietylamin và đimetylamin không ở vị trí *cis* đối với safrol. Điều đó khẳng định rằng các phức thu được đều ở cấu hình *trans* như trình bày ở hình 4.



Hình 3: Một phần phổ NOESY của phức P3



Hình 4: Cấu trúc của các phức chất tổng hợp được

IV - KẾT LUẬN

Tương tác của kali trichloro(safrol)platinat(II) với amoniac, đimetylamin và dietylamin tuân theo quy luật ảnh hưởng *trans* tạo thành 3 phức chất chưa được mô tả trong các tài liệu là: *trans*-điclolo(safrol)(ammin)platin(II), *trans*-điclolo(safrol)(đimetylamin)platin(II) và *trans*-điclolo

(safrol)(đietylamin)platin(II). Cấu trúc của các phức chất đã được xác định dựa vào kết quả phân tích hàm lượng nguyên tố và nước kết tinh, đo độ dẫn điện phân tử, phân tích phổ IR, Raman, phổ hấp thụ electron, phổ ¹H NMR và phổ NOESY.

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. MR. Plutino, S. Otto, A. Roodt, *Inorg Chem.*, 38, 1233 - 1238 (1999).
2. Jean-Jacques Brunet, Magali Cadena, Ngoc Chau Chu. *Organometallics*, 23, 1264 - 1268 (2004).
3. A. Archellas, R. Furstoss, *Annu. Rev. Microbiol.*, 51, 491 (1997).
4. A. S. Santos, N. Pereira Jr., I. M. da Silva, M. I. M. Sarquis, O. A. C. Antunes. *Process Biochem.*, 39, 2269 (2004).
5. Trần Thị Đà, Nguyễn Thị Thanh Chi. *Thông báo Khoa học trường ĐHSPHN*, 1 (2005).
6. T. T. Da, Young-Mi Kim, N. T. T. Chi, L. X. Chien, N. V. Minh, N. H. Dinh. *Organometallics*, 27, 3611 - 3613 (2008).
7. Nguyễn Thị Thanh Chi, Trần Thị Đà. *Tạp chí Hoá học*, 42(2), 142 - 146 (2007).
8. Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà. *Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử*. Nxb. Giáo dục (1999).
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. Luther E. Erickson and Douglas C. Brower. *Inorganic chemistry*, 21, 838 - 840 (1982).

Liên hệ: **Nguyễn Thị Thanh Chi**
Khoa Hóa học
Trường Đại học Sư phạm Hà Nội
Số 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội.