

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ CẤU TRÚC CỦA HAI PHỨC CHẤT K[PtCl₃(ISOPROPYL EUGENOXYAXETAT)] VÀ [PtCl(ISO-PROPYL EUGENOXYAXETAT-1H)]₂

Phạm Văn Thống, Nguyễn Thị Thanh Chi*

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Đến Tòa soạn 5-3-2014

Abstract

Two organometallic complexes of platinum(II) K[PtCl₃(iso-Preug)] (M1) and [PtCl(iso-Preug-1H)]₂ (M2) have been synthesized for the first time. The structures of M1 and M2 were determined by means of platinum analysis, IR, ¹H, ¹³C NMR spectroscopy and X-ray diffraction. In complex M1, isopropyleugenoxacetate (iso-Preug) only coordinates with platinum(II) at ethylenic double bond of allyl group. In M2, deprotonated iso-Preug is bound up with platinum(II) both at ethylenic double bond of allyl group and at C atom of benzene ring to generate dinuclear metallacyclic complex.

Keywords: Isopropyl eugenoxacetate, platinum(II) complex, NMR.

1. MỞ ĐẦU

Từ khi *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] được chỉ định làm thuốc chữa ung thư ở hàng loạt các bộ phận khác nhau như tinh hoàn, buồng trứng... đã có nhiều phức chất từ đơn giản đến phức tạp của platin(II) được tổng hợp và thử hoạt tính kháng tế bào ung thư [1, 2]. Bên cạnh ý nghĩa to lớn trong y học, platin và phức chất của nó còn được biết đến với vai trò quan trọng trong tổng hợp hữu cơ, đặc biệt là các sản phẩm chuyển hóa olefin thành các hợp chất hữu ích khác mà sản phẩm trung gian được biết đến là các phức Pt-olefin [3, 4].

Ở Việt Nam có nhiều loại cây cho tinh dầu với hàm lượng arylolefin rất lớn như tinh dầu hương nhu chứa khoảng 70 % eugenol [5]. Một số dẫn xuất của eugenol như metyleugenol, ankylolefin eugenoxacetat (ankylolefin là metyl, etyl, *n*-propyl) đã được biết đến với hoạt tính sinh học như dẫn dụ ruồi vàng hại cam, kích thích sinh trưởng ở thực vật... [5] và đã được đưa vào cấu trúc của Pt(II) dưới dạng các phức chất K[PtCl₃(arylolefin)] đồng thời chúng đã được hoạt hóa liên kết C-H thơm để tạo ra các phức chất khép vòng kim loại thú vị dạng [PtCl(arylolefin-1H)]₂ [6]. Đây là những phức chất chìa khóa để tổng hợp các phức chất của Pt(II) chứa arylolefin và amin có hoạt tính sinh học [7]. Tuy nhiên, phức chất của Pt(II) chứa dẫn xuất của eugenol là isopropyl eugenoxacetat lại chưa được nghiên cứu.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc của phức chất đơn nhân

K[PtCl₃(iso-Preug)] và hai nhân [PtCl(iso-Preug-1H)]₂, ở đó iso-Preug là isopropyl eugenoxacetat.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp các chất

2.1.1. Tổng hợp các chất đầu isopropyl eugenoxacetat và muối Zeise

Isopropyl eugenoxacetat được tổng hợp từ axit eugenoxaxetic và propan-2-ol theo phương pháp tổng hợp các ankylolefin eugenoxacetat được mô tả trong tài liệu [5].

Muối Zeise được tổng hợp dựa theo phương pháp được mô tả trong tài liệu [3].

2.1.2. Tổng hợp K[PtCl₃(iso-Preug)] (M1)

Cho 1,2 mmol iso-Preug vào dung dịch bão hòa của 1,0 mmol muối Zeise trong axeton. Khuấy hỗn hợp phản ứng trên máy khuấy từ ở 40 °C. Sau 15 phút thêm vào hỗn hợp phản ứng 10mlpropan-2-ol thấy kết tủa vàng tươi xuất hiện, khuấy tiếp hỗn hợp phản ứng 1 giờ nữa. Làm lạnh hỗn hợp thu được trong vòng 1 giờ ở khoảng 5 °C, lọc tách lấy kết tủa rồi rửa nhiều lần bằng nước, etanol. Sản phẩm được kết tinh lại trong hỗn hợp axeton và propan-2-ol theo tỉ lệ 1:1 về thể tích thu được các tinh thể nhỏ màu vàng tươi. Hiệu suất phản ứng 95 %. IR, cm⁻¹: 3081 (ν_{CH} thom, anken); 2996, 2940 (ν_{CH} no); 1740 (ν_{C=O}); 1594, 1517 (ν_{C=C}); 430 (ν_{Pt-C=C}).

2.1.3. Tổng hợp $[PtCl(iso-Preug-1H)]_2$ (M2)

Hòa tan bão hòa 1 mmol M1 trong hỗn hợp dung môi axeton:nước với tỉ lệ 1:1 về thể tích, lọc thu dung dịch sạch, sau đó thêm nước cất để tỉ lệ thể tích axeton:nước = 1:10. Khuấy hỗn hợp thu được trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ. Sau đó nâng nhiệt độ hỗn hợp phản ứng lên 60 °C trong 5 giờ. Để nguội dung dịch và làm lạnh ở 5 °C trong 1 giờ. Lọc tách lấy kết tủa rồi rửa lần lượt bằng nước, axeton thu được chất bột màu vàng chanh. Hiệu suất phản ứng 70 %.

Để thu được đơn tinh thể của M2 phù hợp cho việc đo nhiễu xạ tia X đơn tinh thể, chúng tôi tiến hành nuôi đơn tinh thể theo phương pháp khuếch tán như sau: hòa tan bão hòa phức chất M2 trong clorofom ở nhiệt độ phòng rồi đưa dung dịch thu được vào bầu khí quyển dietylene. Sau 5 giờ các tinh thể M2 dạng bản mỏng màu vàng chanh tách ra. IR, cm^{-1} : 3064 (ν_{CH} thơm,anken); 2991, 2941 ($\nu_{CH_{2n}}$); 1754 ($\nu_{C=O}$); 1587, 1486 ($\nu_{C=C}$); 450 ($\nu_{Pt-C=C}$).

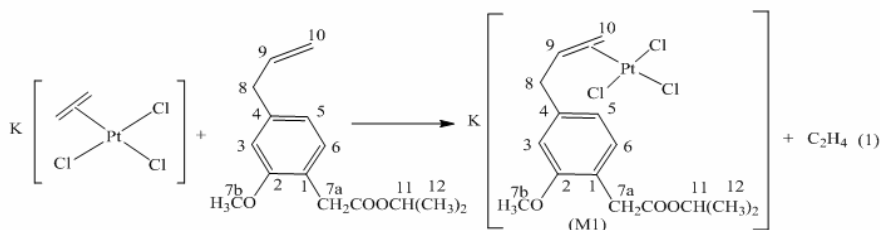
2.2. Phương pháp nghiên cứu cấu trúc

Hàm lượng Pt, nước kết tinh được xác định bằng phương pháp trọng lượng [6]. Sắc kí được thực hiện

với bản mỏng Silufol-UV 254 của Tiệp Khắc, hiện vết bằng hơi iot tại Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Phổ IR được ghi trên máy IMPAC- 410-NICOLET trong vùng 4000-400 cm^{-1} , mẫu đo ở dạng viên nén với KBr. Phổ ESI MS được đo trên máy Finnigan LCQ tại Đại học Quốc gia Singapore. Phổ 1H NMR, ^{13}C NMR của các chất được đo trên máy Bruker AVANCE (500 MHz), chất chuẩn là TMS tại Viện Hoá học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Nhiễu xạ tia X đơn tinh thể của phức chất M2 được đo trên máy Bruker SMART 6000 ở 200 K tại Trường Đại học Leuven, Vương quốc Bỉ.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các phức chất chứa olefin như metyleugenol, safrol, ankyl eugenoxaxetat (ankyl là metyl, etyl, *n*-propyl) dạng $K[PtCl_3(olefin)]$ đã được tổng hợp bằng phản ứng của muối Zeise với các olefin tương ứng [6, 8]. Áp dụng phương pháp này với olefin là isopropyl eugenoxaxetat, chúng tôi đã tổng hợp được phức chất M1 với hiệu suất rất cao 95 % theo phương trình phản ứng (1). Số chỉ vị trí trong phương trình (1) để dùng cho phân tích phổ NMR.



Phức chất M2 được tổng hợp trong dung môi axeton nước tỉ lệ 1:10 về thể tích theo phương trình (2):



Quá trình tạo thành phức chất $[PtCl(iso-Preug-1H)]_2$

(M2) từ $K[PtCl_3(iso-Preug)]$ xảy ra tương tự khi tổng hợp các phức chất hai nhân khép vòng $[PtCl(olefin-1H)]_2$ từ phức chất $K[PtCl_3(olefin)]$ (olefin: safrol, metyl eugenoxaxetat, etyl eugenoxaxetat) [6, 8]. Cơ chế của các quá trình này đã được đề nghị trong [6].

Bảng 1: Tính tan, R_f , hàm lượng Pt, H_2O kết tinh, khối lượng phân tử của các phức chất nghiên cứu

Phức chất	R_f	Hàm lượng % (thực nghiệm/tính)		Phân tử khối $M_{min}; M_{max}$ (lý thuyết) / $M_{thực nghiệm}$	Tính tan trong			
		Pt	H_2O		H_2O	C_2H_5OH	$(CH_3)_2CO$	$CHCl_3$
$K[PtCl_3(iso-Preug)]$ (M1)	0,78	$\frac{46,65}{46,55}$	$\frac{0}{0}$	—	tan ít	tan ít	tan tốt	không
$[PtCl(iso-Preug-1H)]_2$ (M2)	0,53	$\frac{39,58}{39,52}$	$\frac{0}{0}$	—	không	không	không	tan tốt

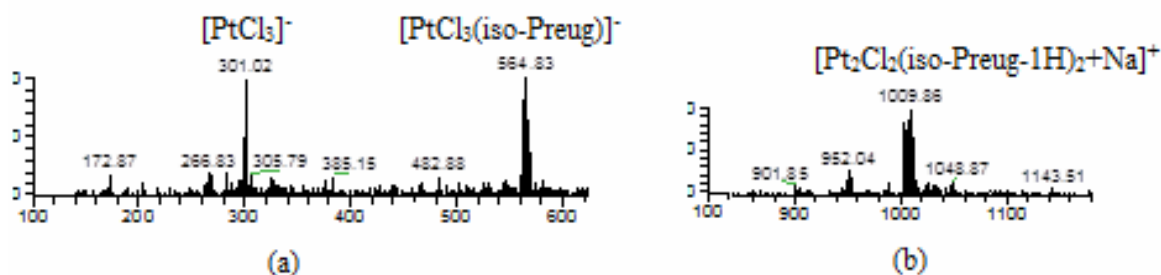
Các phức chất sau khi tổng hợp được sắc kí trên bản mỏng ở các nồng độ khác nhau của phức chất

trong hệ dung môi axeton-metanol tỉ lệ 1:2 về thể tích (đối với M1) và clorofom-metanol tỉ lệ 1:1 (đối

với M2) đều cho giá trị R_f không đổi đối với mỗi phức chất (bảng 1) chứng tỏ các phức chất thu được là sạch. M1 có tính tan khác nhiều so với M2 trong một số dung môi thông dụng (bảng 1). Chẳng hạn trong dung môi axeton, M1 tan tốt còn M2 lại không tan, còn trong dung môi kém phân cực như clorofom, M2 lại tan tốt còn M1 không tan. Điều này là do phức chất M1 là phức ion còn M2 là phức trung hòa. Kết quả xác định hàm lượng platin và nước kết tinh bằng phương pháp trọng lượng cho thấy phức chất M1 và M2 có thành phần phù hợp với công thức dự kiến (bảng 1).

Để xác định khối lượng phân tử của phức chất M1 và M2, chúng tôi đã tiến hành đo phổ ESI MS của chúng. Đặc điểm của phân tử phức chất M1, M2 có chứa nguyên tử Pt và nguyên tử Cl là hai nguyên tố có nhiều đồng vị. Do đó những pic có giá trị m/z khác nhau vài đơn vị trong cùng cụm pic của các ion cũng vẫn ứng với các ion có cùng thành phần nguyên tố nhưng với các đồng vị khác nhau (ví dụ hình 1). Vì vậy, giá trị M_{\min} được tính với các đồng vị ^{12}C , ^1H , ^{194}Pt , ^{35}Cl , ^{16}O và ^{39}K , còn giá trị M_{\max} được tính với các đồng vị ^{13}C , ^1H , ^{198}Pt , ^{37}Cl , ^{16}O và

^{41}K . Các pic có m/z nằm trong khoảng $M_{\min} \div M_{\max}$ được gọi là cụm pic ion phân tử. Trong quá trình ghi phổ, các phân tử M1, M2 kết hợp với các ion âm hoặc dương có trong dung dịch mẫu hoặc trong các giọt mù để tạo ra cation và anion theo nhiều cách khác nhau như đã được trình bày trong [9]. Ở đây, trên phổ -MS của M1 quan sát thấy cụm pic có cường độ mạnh với giá trị m/z của pic có cường độ lớn nhất trong cụm pic là 564,83 ứng với anion $[\text{PtCl}_3(\text{iso-Preug})]^-$ (hình 1a), anion này được tạo ra do M1 phân li ra ion K^+ . Từ đó chúng tôi xác định được khối lượng phân tử của M1 là 604,76. Ngoài ra trên phổ -MS của phức chất M1 chúng tôi còn quan sát thấy cụm pic có giá trị $m/z = 301,02$ ứng với anion $[\text{PtCl}_3]^-$ do ion $[\text{PtCl}_3(\text{iso-Preug})]^-$ mất đi tiểu phân trung hòa iso-Preug. Tương tự như vậy chúng tôi đã xác định được khối lượng phân tử của M2 là 987,4 từ giá trị $m/z = 1009,86$ của pic có cường độ lớn nhất trong cụm pic của ion $[\text{M}_2+\text{Na}]^+$ trên phổ +MS của nó (hình 1b). Giá trị khối lượng phân tử của M1 và M2 xác định được từ thực nghiệm nằm trong khoảng giá trị $M_{\min} \div M_{\max}$ cho thấy M1 và M2 phù hợp với công thức dự kiến (bảng 1).



Hình 1: Một phần phổ -MS của phức chất (M1) (a) và +MS của phức chất M2 (b)

Kết quả quy kết phổ IR của M1, M2 cho thấy xuất hiện đầy đủ các vân đặc trưng cho các nhóm nguyên tử có mặt trong phân tử phức chất. Sự giảm số sóng của vân phổ đặc trưng cho dao động $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ của nhánh allyl tự do từ 1640 cm^{-1} xuống $1590 \div 1486\text{ cm}^{-1}$ và sự xuất hiện của vân hấp thụ đặc trưng cho dao động $\nu_{\text{Pt}-(\text{C}=\text{C})}$ ở khoảng $490 \div 430\text{ cm}^{-1}$ trên phổ của các phức chất chứng tỏ trong M1 và M2, iso-Preug đã phối trí với Pt(II) qua C=C của nhánh allyl.

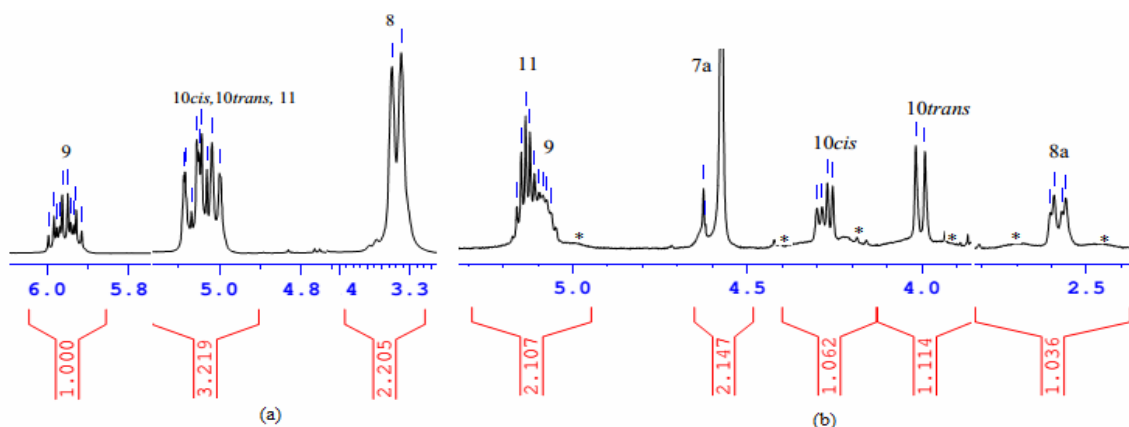
Để qui kết phổ ^1H NMR của M1 và M2, chúng tôi dựa vào độ chuyển dịch hóa học (δ), cường độ, hình dạng vân phổ, giá trị hằng số tách J và phổ của các phức chất tương tự [6, 7]. Kết quả phân tích tín hiệu của các proton trong phức chất M1 và M2 được trình bày ở bảng 2. Một phần phổ ^1H NMR của iso-Preug tự do và trong phức chất M2 đã được qui kết được chỉ ra ở hình 2.

Bảng 2 cho thấy tất cả các vân cộng hưởng của các proton trong phức chất M1, M2 đều thay đổi so với ở iso-Preug tự do chứng tỏ iso-Preug đã phối trí

với Pt(II). Sự giảm mạnh δ của H9, H10_{trans}, H10_{cis} so với ở phối tử tự do, đặc biệt sự xuất hiện tín hiệu vệ tinh do ^{195}Pt gây tách ở vân cộng hưởng của H9, H10_{trans}, H10_{cis} với giá trị $^2J_{\text{PtH}}$ tính được từ các vân cộng hưởng này là khoảng $70 \div 74\text{ Hz}$ (bảng 2) đã chứng tỏ ở cả hai phức chất này, iso-Preug đã phối trí với Pt(II) qua C=C của nhánh allyl theo kiểu liên kết 3 tâm, sự phối trí này đã làm chohai proton H8 vốn tương đương ở phối tử tự do trở nên không tương khi phối trí và cho 2 tín hiệu cộng hưởng riêng biệt [6, 7]. Khi so sánh tín hiệu cộng hưởng của các proton iso-Preug trong phức chất M1 và M2 chúng tôi nhận thấy có nhiều sự khác biệt. Khác biệt lớn nhất là ở vùng trường yếu $6,39 \div 7,51\text{ ppm}$, trên phổ ^1H NMR của M1 có ba tín hiệu cộng hưởng nhưng trên phổ của M2 chỉ có hai tín hiệu cộng hưởng. Ngoài ra, ở vân cộng hưởng của H8a trong M2 còn quan sát thấy tín hiệu vệ tinh do ^{195}Pt gây tách với giá trị $^3J_{\text{PtH}}$ rất lớn 110 Hz, lớn hơn cả giá trị $^2J_{\text{PtH9}}$ và $^2J_{\text{PtH10}}$. Điều này là do ở phức

chất M2, *iso*-Preug đã tách đi H5 để phối trí khép vòng với Pt(II) qua C5, nói cách khác trong phức

chất M2, *iso*-Preug thể hiện dung lượng phối trí hai [6-8].



Hình 2: Một phần phổ ^1H NMR của *iso*-Preug tự do (a) và trong phức chất M2 (b) (dấu * chỉ tín hiệu vệ tinh do ^{195}Pt tách)

Bảng 2: Tín hiệu proton của *iso*-Preug tự do và trong các phức chất nghiên cứu, δ (ppm); J (Hz)

Chất (*)	H3	H5	H6	H7a	H7b	H8a	H8b	H9	H10trans	H10cis	H11	H12
Tự do (a)	6,85 s	6,69 dd $^3J_{8,0}$; $^4J_{1,5}$	6,83 d $^3J_{8,0}$	4,61 s	3,81 s	3,32 d; $^3J_{7,0}$		5,96 m	5,08 ov	5,01 ov	5,05 ov	1,23 d $^3J_{6,5}$
M1 (a)	7,51 d $^4J_{1,0}$	6,88 ov	6,87 ov	4,64s	3,89s	2,85 ov	3,48 dd $^2J_{15,0}$; $^3J_{7,0}$	5,05 m $^2J_{\text{PtH}} 73$	4,29 dd $^2J_{1,5}$; $^3J_{15,0}$; $^2J_{\text{PtH}} 70$	4,11dd $^2J_{1,5}$; $^3J_{9,5}$; $^2J_{\text{PtH}} 72$	5,05 ov	1,25 d $^3J_{6,0}$
M2 (b)	6,57 s	-	6,39 s	4,57 s	3,79 s	2,58 dd $^2J_{17,0}$; $^3J_{5,0}$; $^3J_{\text{PtH}} 110$	3,77; ov	5,12 m $^2J_{\text{PtH}} 74$	4,01 d $^3J_{13,5}$; $^2J_{\text{PtH}} 72$	4,29 d $^3J_{7,5}$; $^2J_{\text{PtH}} 73$	5,06 ov	1,28; 1,27d $^3J_{6,0}$

(*): Dung môi, (a): $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, (b): CDCl_3 , ov: chồng lấp.

Phức chất M2 là phức chất hai nhân chứa hai phân tử *iso*-Preug có nhiều nguyên tử cacbon, để kiểm tra sự có mặt của các nguyên tử cacbon trong phức chất này, chúng tôi đã ghi phổ ^{13}C NMR của nó. Để qui kết phổ ^{13}C NMR của M2 chúng tôi dựa vào δ , các quy tắc kinh nghiệm về sự ảnh hưởng của các nhóm thế và phổ của các phức chất tương tự [5, 6]. Qua đó đã qui kết được chính xác các tín hiệu cacbon trên phổ ^{13}C NMR của M2 như được chỉ ra ở hình 3.

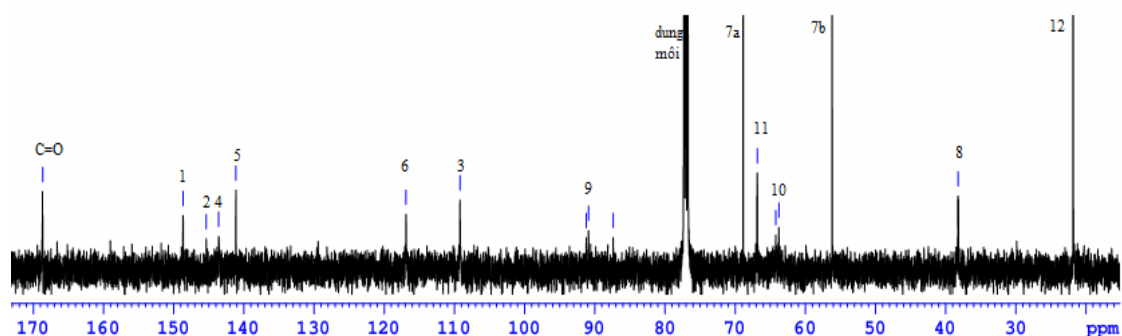
Hình 3 cho thấy, trên phổ ^{13}C NMR của M2 xuất hiện 14 tín hiệu ứng với 14 nguyên tử cacbon của *iso*-Preug. Điều này chứng tỏ hai phân tử *iso*-Preug hoàn toàn đối xứng nhau trong mặt phẳng phối trí của M2 và phù hợp với phổ ^1H NMR của nó cũng chỉ cho một bộ tín hiệu cộng hưởng ứng với các proton của *iso*-Preug. Sự giảm mạnh δ của C9 và C10 so với ở phối tử tự do cho phép khẳng định *iso*-Preug đã phối trí với Pt(II) qua C=C allyl theo kiểu

η^2 , sự phối trí này làm cho C9 và C10 chuyển trạng thái lai hóa sp^2 sang gần sp^3 .

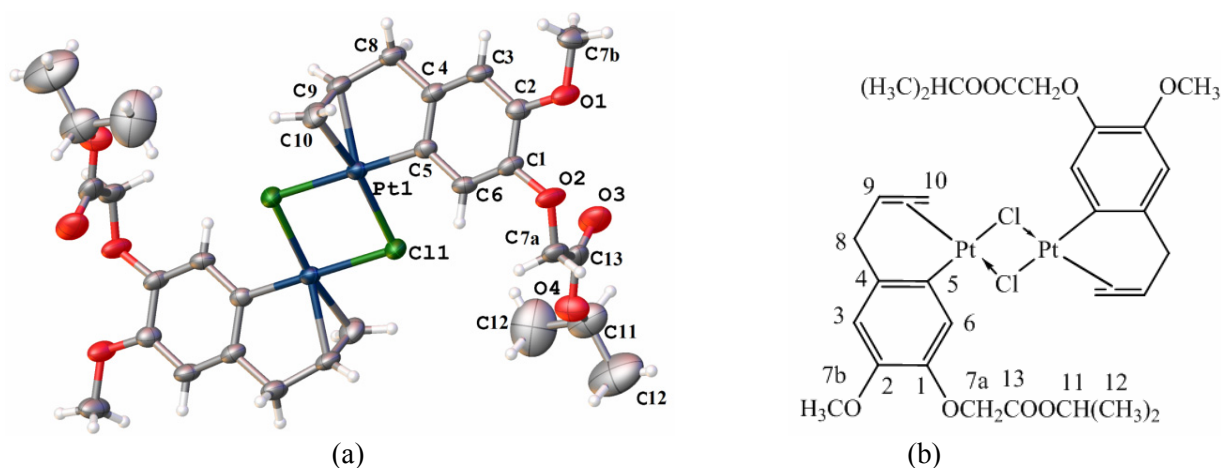
Do M2 là phức chất hai nhân khép vòng rất thú vị, ở đó *iso*-Preug bị đè proton thơm H5 và phối trí với Pt(II) qua cả C9=C10 và qua C5. Cho đến nay một số phức chất hai nhân dạng $[\text{PtCl}(\text{arylolefin-1H})_2]$ đã được tổng hợp [6-8] nhưng chưa có công trình nào công bố kết quả nghiên cứu nhiễu xạ tia X đơn tinh thể của chúng. Điều này có thể là do chưa tìm được điều kiện thích hợp để nuôi đơn tinh thể. Để có được đơn tinh thể của M2 phù hợp cho việc đo nhiễu xạ tia X, chúng tôi đã thay đổi rất nhiều điều kiện nuôi khác nhau và tìm được điều kiện thích hợp nhất là nuôi bằng phương pháp khuếch tán như được trình bày trong phần thực nghiệm. Cấu trúc của M2 được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X được chỉ ra ở hình 4a là bằng chứng thuyết phục nhất về cấu trúc của M2, nó hoàn toàn phù hợp với công thức cấu tạo (hình 4b) xác định được bằng

các kết quả phân tích Pt, ESI MS, IR và NMR ở trên. Đây là phức chất hai nhân platin với hai nguyên tử clo làm cầu nối giữa hai nhân, hai phân tử *iso*-Preug đối xứng nhau và đều phối trí khép vòng

với platin(II) qua cả C=C của nhánh allyl và qua C5 của vòng benzen. Các dữ kiện tinh thể học của M2 được tóm tắt trong bảng 3.



Hình 3: Phổ ^{13}C NMR của phức chất M2 (đo trong CDCl_3) đã được qui kết



Hình 4: (a) Cấu trúc của phức chất M2 xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể (b) Công thức cấu tạo của phức chất M2 xác định bằng phân tích Pt, phổ ESI, MS, IR và NMR

Bảng 3: Dữ kiện tinh thể học của phức chất M2

Công thức phân tử	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{ClPt}$
Khối lượng phân tử	493,84
Hệ tinh thể	Đơn tà
Nhóm không gian	$\text{P2}_1/\text{n}$
Thông số mạng	
a; b; c (Å)	13,538; 7,957; 15,778
α ; β ; γ ($^\circ$)	90,00; 104,87; 90,00
Thể tích (Å ³)	1642,8
Số phân tử trong ô mạng	4
Tỉ khối (tính toán)	1,997 (mg/mm ³)
Hệ số hấp thụ	8.715 (mm ⁻¹)
Kích thước tinh thể	0,21×0,07×0,05 (mm)
Số phản xạ đo được	32687
Số phản xạ độc lập	3352
Phương pháp tối ưu	Bình phương tối thiểu
Số tham số	193
Độ sai lệch R1/wR2	0,0183/0,0374

Từ các dữ kiện phân tích hàm lượng Pt, nước kết tinh, ESI MS, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR đặc biệt là phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể cho thấy M1 và M2 có cấu trúc như được mô tả ở trong phương trình (1) và hình 4.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được hai phức chất mới của platin(II) là $\text{K}[\text{PtCl}_3(\textit{iso}\text{-Preug})]$ (M1) và $[\text{PtCl}(\textit{iso}\text{-Preug-1H})_2]$ (M2). Đây là các phức chất chìa khóa để tổng hợp ra dãy các phức chất khép vòng và không khép vòng của Pt(II) chứa *iso*-Preug. Cấu trúc của M1 và M2 đã được xác định dựa vào kết quả phân tích hàm lượng Pt, nước kết tinh, IR, ESI MS, ^1H NMR, ^{13}C NMR và phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể. Qua phân tích chi tiết các loại phổ đặc biệt là phổ NMR và nhiễu xạ tia X đơn tinh thể đã xác định được trong phức chất M1 và M2, *iso*-Preug phối trí với Pt(II) qua C=C của nhánh allyl. Trong

phức chất M2, *iso*-Preug còn đề hidro thom để phối trí với Pt(II) qua cả C5 của vòng benzen tạo phức khép vòng hai nhân.

Lời cảm ơn: *Tập thể tác giả trân trọng cảm ơn GS. Huynh Han Vinh (Đại học quốc gia Singapore) đã giúp đo phổ ESI-MS và GS. Luc Van Meervelt (Đại học Leuven Vương quốc Bỉ) đã giúp đo nhiễu xạ tia X đơn tinh thể.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Adnan Salim, Abu-Surrah, Mika Kettunen. *Platinum Group Antitumor Chemistry "Design and development of New Anticancer Drugs Complementary to Cisplatin"*, Current Medicinal Chemistry, **13**, 1337-1357 (2006).
2. William M. Motswainyana, Martin O. Onani, Abram M. Madihe, Morounke Saibu, Jeroen Jacobs, Luc van Meervelt. *Imino-quinolyl palladium(II) and platinum(II) complexes: Synthesis, characterization, molecular structures and cytotoxic effect*, Inorganica Chimica Acta, **400**, 197-202 (2013).
3. Umberto Belluco. *Organometallic and Coordination chemistry of platinum*, Academic press London and New York (1974).
4. Jean-Jacques Brunet, Magali Cadena, Ngoc Chau Chu.... *The first platinum-catalyzed hydroamination of ethylene*, Organometallics, **23**, 1264-1268 (2004).
5. Nguyễn Văn Tòng, Nguyễn Hữu Đĩnh, Phạm Văn Hoan, Ngô Thị Lý. *Phân tích phổ NMR của các hợp chất tổng hợp từ eugenol*, Hội nghị Hóa học Hữu cơ toàn Quốc tháng 12 (2001).
6. Tran Thi Da, Young-Mi Kim, Truong Thi Cam Mai, Nguyen Cao Cuong, Nguyen Huu Dinh. *Mono – and dinuclear metallacyclic complexes of Pt(II) synthesized from some eugenol derivatives*, J. Coord. Chem., **63**, 473-483 (2010).
7. Trần Thị Đà, Lê Xuân Chiến, Nguyễn Thị Thanh Chi, Lê Thị Hồng Hải, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Synthesis and solution structures of some platinum(II) complexes containing chelating safrole and amine*, Journal of Coordination Chemistry, **65**, 131-142 (2012).
8. Tran Thi Da, Young -Mi Kim, Nguyen Thi Thanh Chi, Le Xuan Chien, Nguyen Van Minh, Nguyen Huu Dinh. *Formation of Metallacyclic Complexes by Activation of an Aryl C-H Bond in a Platinum-Safrole Analogue of Zeise's Salt*, Organometallics, **27**, 3611-3613 (2008).
9. Trần Thị Đà, Nguyễn Thị Thanh Chi, Nguyễn Hữu Đĩnh. *Phân tích phổ ESI MS của dãy phức chất cơ kim trans-, cis-[PtCl₂(safrol)(amin)]*, Hội nghị Hóa học Hữu cơ Toàn quốc lần thứ IV (2007).

Liên hệ: Nguyễn Thị Thanh Chi

Khoa Hóa học,

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Số 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

Email: chintt@hnue.edu.vn.

