

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC MỘT VÀI PHỨC CHẤT CIS- ĐICLORO(ANETOL)(AMIN)PLATIN(II)

Đến Tòa soạn 17-9-2007

TRẦN THỊ ĐÀ¹, NGUYỄN THỊ THANH CHI¹, TRƯỜNG THỊ CẨM MAI²,
PHẠM THU HƯỜNG¹

¹Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

²Trường Đại học Sư phạm Quy Nhơn

SUMMARY

The title complexes including *cis*-[Pt(anethole)(piridine)Cl₂] (P4), *cis*-[Pt(anethole)(aniline)Cl₂] (P5) and *cis*-[Pt(anethole)(piperidine)Cl₂] (P6) have been synthesized. The structure of the complexes have been determined by elemental analysis, molar conductivity, IR, Raman, UV, ¹H NMR and ¹³C NMR spectra.

I - MỞ ĐẦU

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

Trong các bài báo trước [4, 5], chúng tôi đã thông báo việc tổng hợp và xác định cấu trúc một số phức chất *trans*-, *cis*-[PtCl₂(safrol)(amin)]. Tiếp theo, trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả: tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc một số phức chất *cis* - [PtCl₂(anetol)(amin)] (anetol là olefin được tách từ tinh dầu hồi có công thức cấu tạo là p-CH₃C₆H₄CH=CH-CH₃).

II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp các phức chất

- Tổng hợp P1, P2, P3: Các phức chất đầu monopiridin K[PtCl₃(piridin)] (kí hiệu là P1), monoanilin K[PtCl₃(anilin)] (kí hiệu là P2) và monopiperidin K[PtCl₃(piperidin)] (kí hiệu là

P3) được tổng hợp theo phương pháp mô tả trong các tài liệu [5, 6].

- Tổng hợp phức chất *cis*-[PtCl₂(anetol)(piridin)] (P4): Cho từ từ 3 mmol dung dịch anetol vào dung dịch bão hòa rượu - nước của 1 mmol monopiridin. Khuấy dung dịch phản ứng ở 30 ÷ 40°C, sau khoảng 23 giờ xuất hiện kết tủa. Tiếp tục khuấy thêm hỗn hợp phản ứng khoảng 6 giờ nữa cho phản ứng diễn ra hoàn toàn. Lọc kết tủa và rửa nhiều lần bằng hỗn hợp rượu - nước và rượu lạnh. Sản phẩm được kết tinh lại trong hỗn hợp rượu- nước. Sắc kí bản mỏng: R_f = 0,33 (hệ giải hấp axeton - axit nitric tỉ lệ 10:1); %Pt (lý thuyết/thực nghiệm) = 39,55/38,49; Độ dẫn điện phân tử: 14 Ω⁻¹ cm²mol⁻¹.

- Tổng hợp phức chất *cis*-[PtCl₂(anetol)(anilin)] (P5): Tương tự cách tổng hợp P4 nhưng tỉ lệ mol anetol: monoanilin = 1:1. Sắc kí bản mỏng: R_f = 0,47 (hệ giải hấp axeton - axit nitric tỉ lệ 10:1); %Pt (lý thuyết/thực nghiệm) = 38,46/38,02; Độ dẫn điện phân tử: 17 Ω⁻¹ cm²mol⁻¹.

- Tổng hợp *cis*-[PtCl₂(anetol)(piperidin)] (P6): Tương tự cách tổng hợp P4 nhưng tỉ lệ mol

anetol: monopiperidin = 1,6:1 và chỉ sau 8 giờ xuất hiện kết tủa. Sắc kí bản mỏng: $R_f = 0,51$ (hệ giải hấp axeton - axit nitric tỉ lệ 10:1); %Pt (lý thuyết/thực nghiệm) = 39,08/40,05; Độ dẫn điện phân tử: $17 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$.

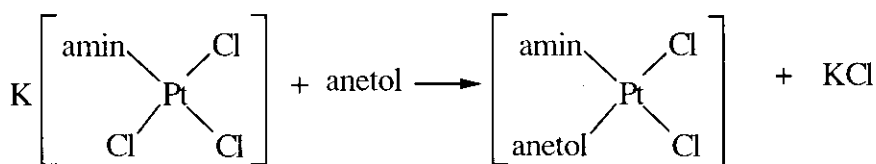
2. Phương tiện và phương pháp nghiên cứu

- Hàm lượng Pt được xác định bằng phương pháp trọng lượng tại Khoa Hoá học, Trường ĐH 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. Phổ Raman ghi trên máy Micro Raman LABRAM trong vùng từ $4000 - 100 \text{ cm}^{-1}$, bức xạ kích thích $632,8 \text{ nm}$ từ laser heli-neon. Phổ IR được ghi trên máy IMPAC-410-NICOLET trong vùng $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, mẫu đo ở dạng viên nén với KBr. Phổ UV được ghi trên máy GBC Instrument - 2855. Phổ ^1H NMR và ^{13}C NMR của các phức chất được đo trên

máy Bruker ADVANCE (500MHz) tại Viện Hoá học thuộc Viện Khoa học và Công nghệ Quốc gia.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Việc tổng hợp các phức chất đầu là $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{piridin})]$ (P1), $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{anilin})].\text{H}_2\text{O}$ (P2) và $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{piperidin})]$ (P3) đã được phân tích kỹ trong các tài liệu [5,6]. Ba phức chất *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{anetol})(\text{piridin})]$ (P4), *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{anetol})(\text{anilin})]$ (P5) và *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{anetol})(\text{piperidin})]$ (P6) được tổng hợp dựa theo qui luật ảnh hưởng *trans*, khi thay thế 1 nguyên tử clo trong phức chất $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{amin})]$ bởi 1 phân tử anetol sẽ tạo ra sản phẩm trong đó anetol ở vị trí *cis* so với amin. Quá trình tổng hợp được tiến hành bằng cách cho từ từ dung dịch phối tử anetol vào dung dịch của phức chất P1, P2 hoặc P3 ở $35 \div 40^\circ\text{C}$. Phản ứng xảy ra như sau:



trong đó amin: $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NH}$.

Sau khi kết tinh lại, phức chất P4 có dạng lăng trụ màu nâu sẫm, P5 có dạng tinh thể nhỏ màu vàng nhạt và P6 có dạng hình kim màu vàng nhạt.

Các dữ liệu trong phần thực nghiệm cho thấy: Các phức chất đã được tinh chế sạch thể hiện 1 vết gọn duy nhất với giá trị R_f không đổi trên sắc kí bản mỏng. Giá trị độ dẫn điện phân tử của dung dịch các phức chất phù hợp với phức chất trung hoà không điện li. Hàm lượng platin xác định bằng phương pháp trọng lượng phù hợp với kết quả tính theo công thức dự kiến.

Các vân hấp thụ chính trên phổ IR và Raman của các phức được qui kết dựa theo tài liệu [7] và được liệt kê ở bảng 1.

Bảng 1 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 (P5 phát huỳnh quang mạnh nên không ghi được phổ Raman).

Khác với phức chất P1 và P4 chứa phối tử amin dị vòng là piridin, trên phổ của các phức chất còn lại đều chứa các vân hấp thụ đặc trưng cho dao động ν_{NH} ở $3266 \div 3132 \text{ cm}^{-1}$ (1 vân đối với phức chất chứa phối tử amin bậc một là P3, P6 và 2 vân đối với phức chất chứa phối tử amin bậc hai là P2, P5). Tần số của các vân hấp thụ nêu trên giảm so với ở amin tự do ($3450 \div 3300 \text{ cm}^{-1}$) và sự xuất hiện vân phổ đặc trưng cho dao động hoá trị $\nu_{\text{Pt-N}}$ ở $579 \div 408 \text{ cm}^{-1}$ trên phổ của tất cả các phức chất P1 ÷ P6 chứng tỏ có sự tạo phức qua nguyên tử nitơ của các amin với Pt(II). Sự có mặt anetol và sự phối trí của nó với Pt(II) qua liên kết đôi của nhánh vinyl ở các phức chất P4 ÷ P6 thể hiện ở vân đặc trưng cho dao động

hóa trị $\nu_{CH}(\text{thom, anken})$ ở $3080 \div 3006 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{CH}(\text{béo})$ ở $2953 \div 2839 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=C}$ ở $1609 \div 1493 \text{ cm}^{-1}$ và vân đặc trưng cho dao động hóa trị $\nu_{Pt-C=C}$ ở 333 cm^{-1} (đối với P4) và 430 cm^{-1} (đối với P6).

Sự có mặt dao động biến dạng kiểu hai lưỡng kéo của nhóm $PtCl_2$ trên phổ của tất cả các phức chất là dấu hiệu chứng tỏ trong các phức chất này 2 nguyên tử Cl ở vị trí cis với nhau.

Riêng ở phức chất P2 dao động hóa trị đối

xúng và bất đối xứng của ν_{OH} ở nước kết tinh thể hiện ở $3627 \div 3476 \text{ cm}^{-1}$.

Các vân hấp thụ trên phổ electron của các phức chất tổng hợp được chỉ ra ở bảng 2.

Trên phổ hấp thụ electron của các phức chất đều xuất hiện một vân mạnh ($lge > 4,1$) ở $\approx 205 \text{ nm}$ đặc trưng cho chuyển mức kèm chuyển điện tích từ phối tử clo đến ion trung tâm Pt(II) [7].

Bảng 1: Các vân hấp thụ chính trên phổ IR và Raman của các phức tổng hợp được

Phức chất		IR (cm^{-1})/Raman (RAM) (cm^{-1})									
		ν_{NH}	$\nu_{CH}(\text{thom, anken})$	$\nu_{CH}(\text{béo})$	$\delta_{NH}, \nu_{C=C}$	$\nu_{C-O, C-C, C-N}$	ν_{Pt-N}	$\nu_{Pt-C=C}$	ν_{Pt-Cl}	$\delta_{NPtCl}, \delta_{NPtC=C}$	δ_{PtCl_2}
P1	IR	-	3098, 3038	-	1605, 1488	1149	480	-	-	-	-
	RAM	-	3082, 3059	-	1609, 1567	1154, 1019	408	-	330	243	190
P2	IR	$\nu_{OH}: 3627, 3476; \nu_{NH}: 3218, 3132$	3085, 2931	-	1604, 1493	1229, 1194	454	-	-	-	-
	RAM	3266, 3193	3062	-	1601, 1575	1002	579	-	317	221	168
P3	IR	3167	-	2939, 2855	1600	1209	-	-	-	-	-
	RAM	3173	-	2945, 2863	-	1208, 1029	436	-	325	211	187
P4	IR	-	3070	2953, 2839	1606, 1495	1253, 1180	-	-	-	-	-
	RAM	-	3062	2909, 2839	1605, 1527	1250, 1177	505	333	310	238	172
P5	IR	3234, 3191	3119	2927, 2848	1603, 1494	1177, 1037	556	-	-	-	-
P6	IR	3212	3080, 3006	2939, 2863	1603, 1495	1250, 1030	-	-	-	-	-
	RAM	3218	3068, 3015	2949, 2858	1608, 1530	1299, 1008	552	430	330	216	178

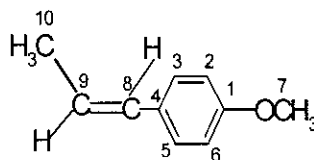
Bảng 2: Các vân hấp thụ trên phổ electron của các phức chất tổng hợp được

Hợp chất	Kí hiệu	$\lambda_{\text{max}} (\text{nm})/ lge$	
$[Pt(\text{anetol})(C_5H_5N)Cl_2]$	P4	204/ 4,41	266/ 4,03 293/ 4,05
$[Pt(\text{anetol})(C_6H_5NH_2)Cl_2]$	P5	202 / 4,61	224 / 4,43 286 / 4,21
$[Pt(\text{anetol})(C_5H_{10}NH)Cl_2]$	P6	207/4,09	246/4,24 (vân tù)

Trên phổ của cả ba phức chất đều xuất hiện một hoặc hai vân phổ ở 224 nm ÷ 293 nm với $\lg \epsilon = 4,05 \div 4,43$ đặc trưng cho chuyển mức $\pi - \pi^*$ của vòng thơm hay của nhóm vinyl và chuyển dịch điện tích từ platin tới anetol [8].

Để quy kết được chuẩn xác tín hiệu các proton của anetol trên phổ $^1\text{H NMR}$ của các phức chất tổng hợp được, chúng tôi dựa vào cường độ, độ dịch chuyển hoá học, sự tách vân phổ do tương tác spin - spin, giá trị hằng số tách J đối với mỗi vân phổ và dựa vào tài liệu [8]. Kết quả

phân tích được trình bày ở bảng 3. Chúng tôi kí hiệu C1 đến C10 ở Ane tự do cũng như ở tất cả các phức chất như hình 1:



Hình 1: Số chỉ vị trí cacbon ở phối tử anetol

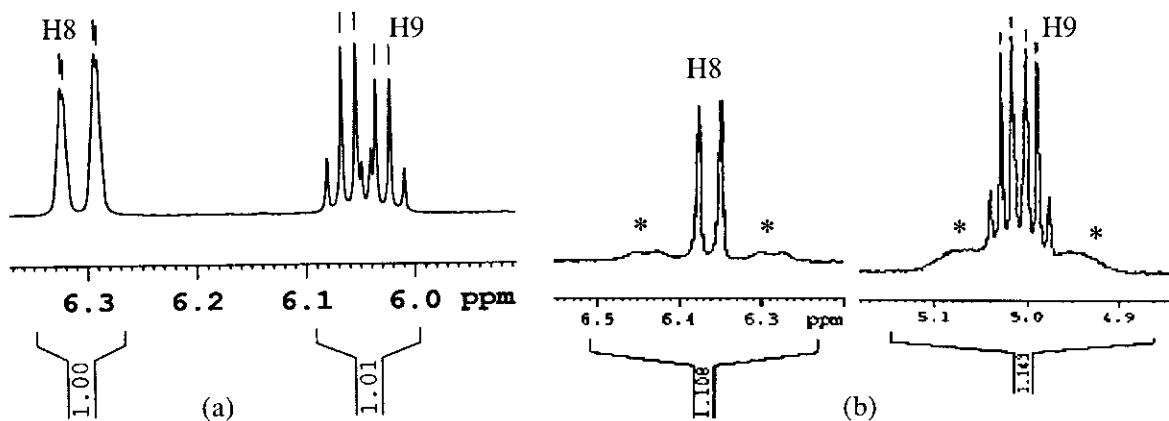
Bảng 3: Tín hiệu proton của anetol trong các phức chất và anetol tự do $\delta(\text{ppm})$; J(Hz)

Chất (dm)	H2	H3	H5	H6	H7	H8	H9	H10
Anetol tự do (CD_3OD)	6,79; d 3J 8,5	7,21; d 3J 8,5	7,21; d 3J 8,5	6,79; d 3J 8,5	3,72 s	6,31; dd 3J 16; 4J 1,5	6,04; dq 3J 15,5; 3J 6,5	1,82; dd 3J 6,5 4J 1,5
P4 CD_3COCD_3	6,61; d 3J 8,5	7,04; d 3J 7,5	7,04; d 3J 7,5	6,61; d 3J 8,5	3,67 s	6,35; d 3J 13,5; $^2J_{\text{PH}}$ 70	5,03; m $^2J_{\text{PH}}$ 73	1,79; d 3J 6,0
P5 CDCl_3	7,01; d 3J 8,5	7,60; d 3J 8,5	7,60; d 3J 8,5	7,01; d 3J 8,5	3,88 s	6,63; d 3J 13,5; $^2J_{\text{PH}}$ 70	4,55; m $^2J_{\text{PH}}$ 71	1,64; d 3J 6,5
P6 CD_3CN	7,01; d 3J 8,5	7,65; d 3J 8,5	7,65; d 3J 8,5	7,01; d 3J 8,5	3,81 s	6,36; d 3J 13,5; $^2J_{\text{PH}}$ 74	5,01; m 3J 13,5; $^2J_{\text{PH}}$ 70	1,76; d 3J 6,0

s: singlet (vân đơn); d: doublet (vân đôi); dd: doublet of doublets (vân đôi - đôi); m: multiplet (vân bội).

Khác với phổ $^1\text{H NMR}$ của anetol tự do, trên phổ $^1\text{H NMR}$ của các phức chất P4 ÷ P6, ở các vân cộng hưởng của H8, H9 đều có các tín hiệu vệ tinh (dấu * ở hình 2b), khoảng cách giữa các tín hiệu vệ tinh đó là 70 ÷ 74 Hz. Theo [7, 10] giá trị J_{PH} vào khoảng 65 ÷ 75 Hz là tương ứng

với $^2J_{\text{PH}}$. Điều đó chứng tỏ trong các phức P4 ÷ P6, anetol đều phối trí với Pt(II) qua liên kết đôi của nhánh vinyl, do đó ^{195}Pt đã tương tác với các proton H8, H9 và gây tách vân phổ của chúng thành các tín hiệu vệ tinh. Giá trị $^2J_{\text{PH}}$ của H8, H9 được ghi trong bảng 3.



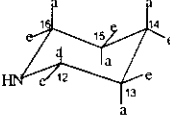


Hình 2: Tín hiệu cộng hưởng của H8 và H9 ở anetol tự do (a) và ở anetol trong phức chất P6 (b)

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 [8, 9] chúng tôi đã quy kết được tín hiệu proton của các amin trong các phức chất, kết quả được liệt kê ở bảng 4.

Bảng 4: Tín hiệu proton của các amin trong các phức chất nghiên cứu, δ (ppm); J(Hz)

Chất	Am	H12	H13	H14	H15	H16	H(-N)
P4		7,97; br	7,20; m	7,77; t 3J 8,0	7,20; m	7,97; br	-
P5		7,41; un	7,37; un	7,33; un	7,37; un	7,41; un	5,96; br 3,11; br
P6		e: 3,24; un a: 1,57; un	e: 1,49; d $^2J_{ca}$ 13 a: 1,26; ov	e: 1,24; ov a: 0,71; m	e: 1,49; d $^2J_{ca}$ 13 a: 1,26; ov	e: 3,24; un a: 2,94; m	-

br: broadened (vân rộng), un: unresolved (không phân giải), ov: overlapped (bị xen lấp), các kí hiệu khác giống ở bảng 4.

So sánh với các amin tự do [8] thì độ chuyển dịch hoá học của tất cả các proton tương ứng ở amin trong phức chất P4, P5 đều lớn hơn. Đặc biệt 2 proton ở nhóm NH₂ của anilin ở trạng thái tự do là tương đương về độ chuyển dịch hoá học nhưng trong phức chất P4 lại trở thành 2H không tương đương và cho 2 vân cộng hưởng ở trường yếu hơn nhiều. Riêng ở phức chất P6, số proton không tương đương ở piperidin phối trí tăng lên nhiều so với ở piperidin tự do [8] và độ chuyển dịch hoá học của proton H12 và H16 tăng mạnh so với ở phối tử tự do. Mặt khác, tín hiệu của tất cả các proton của amin phối trí

trong các phức chất đều không phân giải rõ ràng như ở các phức chất K[PtCl₃(amin)] tương ứng [5, 6, 9] do ảnh hưởng bởi sự chắn xa của nhân thom của anetol. Tất cả các điều trên chứng tỏ rằng trong các phức chất P4 ÷ P6 các amin đã phối trí với Pt(II) qua N và ở vị trí cis so với anetol.

Tín hiệu của ¹³C trong các phức chất được quy kết dựa vào độ chuyển dịch hoá học, các quy tắc kinh nghiệm về ảnh hưởng của các nhóm thế và tài liệu [8]. Kết quả quy kết được liệt kê ở bảng 5. Số chỉ vị trí cacbon của anetol giống như ở hình 1.

Bảng 5: Tín hiệu của ¹³C ở anetol và amin trong các phức chất nghiên cứu δ (ppm)

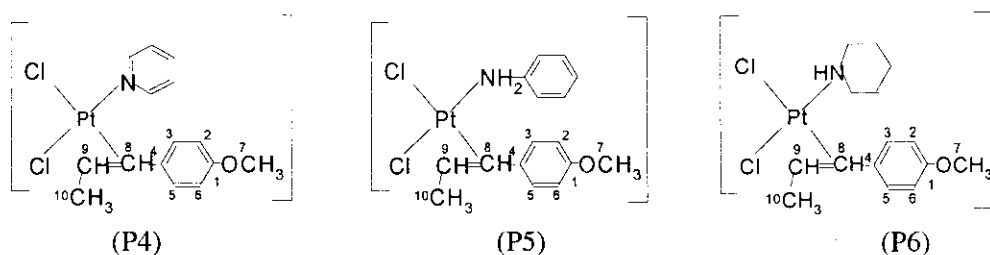
Phức chất	phối tử	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
	anetol tự do	158,65	126,90	130,46	130,83	130,46	126,90	55,14	123,33	113,92	18,37
P4	anetol	159,82	114,21	128,17	127,63	128,17	114,21	54,41	89,04	79,20	18,37
P6	anetol	161,71	116,60	130,12	128,97	130,12	116,60	56,32	87,54	78,19	19,85
			C12	C13	C14	C15	C16				
P4	piridin		151,84	138,45	126,03	138,45	151,84				
P6	piperidin		53,91	28,05	23,63	27,85	52,70				

Ở tất cả các phức chất, độ chuyển dịch hoá học của hai nguyên tử cacbon etilenic C8 và C9 có giá trị khoảng $78 \div 89$ ppm, giảm rất mạnh so với ở anetol tự do ($113 \div 123$ ppm). Điều này khẳng định kiểu liên kết phối trí 3 tâm giữa Pt(II) và 2 cacbon etilenic của anetol, kiểu liên kết này giống liên kết giữa Pt(II) với safrol [4, 5].

Độ chuyển dịch hoá học của tất cả cacbon ở

amin phối trí trong các phức chất đều tăng so với ở amin tự do chứng tỏ các phối tử amin đã phối trí với Pt(II). Đáng chú ý là số tín hiệu cộng hưởng của cacbon ở piperidin tự do là 3 thì ở piperidin phối trí trong phức chất P6 là 5. Điều này có thể do vị trí tương đối trong không gian của Pip và anetol gây ra.

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 3 phức chất *cis*-[PtCl₂(anetol)(piridin)] (P4), *cis*-[PtCl₂(anetol)-(anilin)] (P5) và *cis*-[PtCl₂(anetol)(piperidin)] (P6) chưa được mô tả trong các tài liệu. Đã xác định được thành phần, cấu trúc của các phức chất dựa vào kết quả phân tích hàm lượng platin, đo độ dẫn điện phân tử, phân tích phổ IR, Raman, UV, ¹H NMR và ¹³C NMR.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Umberto Belluco. Organometallic and Coordination chemistry of platinum. Academic press London and NewYork. (1974).
2. Jean-Jacques Brunet, Magali Cadena, Ngoc Chau Chu...; Organometallics, 23, 1264 - 1268 (2004).
3. MR. Plutino, S.Otto, A. Roodt; Inorg Chem., 38, 1233 - 1238 (1999).
4. Nguyễn Thị Thanh Chi, Trần Thị Đà, Vũ Quang Như và cs. Tạp chí Hoá học, T. 42(2), 142 - 146 (2007).
5. Nguyễn Thị Thanh Chi, Trần Thị Đà. Tạp chí Hoá học. 2007, đã nhận đăng.
6. Tran Thi Da, Truong Thi Cam Mai, Pham Ngoc Thach, Nguyen Huu Dinh; 10th Asean chemicalcongress, Hanoi, Vietnam, 10/2003, Book abstract p. 135.
7. 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).
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. Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà. J. Coord. Chem., 56(8), 683 - 689 (2003).
10. Tran Thi Da, Nguyen Thi Tuyet Minh, Nguyen Thi Thanh Chi, Nguyen Huu Dinh; Polyhedron, Vol. 26(3), P. 3271 - 3276 (2007).