

TÍNH CHẤT PHỔ VÀ CẤU TRÚC CỦA *Trans* -ĐICLORO (ETILEN) (PYRIDIN) PLATIN(II) VÀ *Trans* -ĐICLORO (ETILEN) (DIETYLAMIN) PLATIN(II)

Đến tòa soạn : 11-10-2004

Trần Thị Đà*, Trương Thị Cẩm Mai**, Nguyễn Hữu Đĩnh*

(*) Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội

(**) Khoa Hóa học, Trường Đại học Quy Nhơn

SUMMARY

SPECTROSCOPIC PROPERTIES AND STRUCTURE OF
trans-DICHLORO (ETHYLENE) (PYRIDINE) PLATINUM(II) AND
trans-DICHLORO (ETHYLENE) (DIETHYLAMINE) PLATINUM(II)

The structure of trans-dichloro (ethylene) (pyridine) platinum(II) and trans-dichloro(ethylene) (diethylamine) platinum(II) have been examined by elemental analysis, molar conductivity, UV, IR, Raman and NMR spectra. It is shown that trans-dichloro(ethylene) (diethylamine) platinum(II) has trans-configuration in staggered conformation with dihedral angle between CH_2-N group and $Pt-CH_2=$ group is about 60° .

MỞ ĐẦU

Platin kim loại và nhiều phức chất của nó được sử dụng rộng rãi làm xúc tác cho nhiều phản ứng có ý nghĩa quan trọng trong công nghiệp hóa chất cũng như trong phòng thí nghiệm. Các phức chất của Pt phối trí với olefin từ lâu đã được chú ý và ngày càng được nghiên cứu nhiều [1, 2, 3]. Để hiểu được những chuyển hóa phức tạp của các phối tử trong các phức chứa olefin của Pt(II) cần phải nghiên cứu chi tiết cấu trúc không gian của chúng. Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên

cứu cấu trúc của *trans*-điclouro(etylen) (đietylamin) platin(II) và *trans*-điclouro(etylen) (đietylamin) platin(II) bằng một số phương pháp phổ thông dụng.

THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp

• *trans*-điclouro(etylen) (pyridin) platin(II),
(kí hiệu P1)

Nhỏ từ từ dung dịch 0,08 ml (1 mmol) pyridin trong 4ml nước vào dung dịch chứa 387 mg(1mmol) muối Zeize

(K[Pt(C₂H₄)Cl₃].H₂O) trong 8 ml hỗn hợp etanol: nước 1:1. Khuấy trong vòng 4 giờ ở nhiệt độ 10-15°C. Lọc, thu kết tủa, rửa bằng dung dịch HCl 0,1N và nước lạnh. Kết tinh lại trong hỗn hợp etanol: nước 2:1. Thu được những tinh thể hình lăng trụ, màu vàng nhạt. Sắc ký bản mỏng: R_f = 0,90 (axeton: axit nitric 10:1); % Pt (tìm/tính): 51,83/52,28; độ dẫn điện phân tử: 190m⁻¹cm²mol⁻¹; UV (λ_{max}, nm/log ε): 201/4,31; 260/3,59; 310/3,01; IR/Raman (cm⁻¹): 3090/3069 (ν_{CH} thơm), -2981 (ν_{CH} etilen), 1609/1609 (ν_{C=C} thơm), -1528(ν_{C=C} etilen), -1472 (ν_{Pt-N}), -1377 (ν_{Pt-C}), -1338 (ν_{Pt-Cl}). ¹H-NMR (δ, ppm; J, Hz): 4,91 s, ²J_{PH} 60 (4H etilenic); 8,94 dd, J_{6,5}; 1,5 (2H_α); 7,52 dd, J 7,5; 6,5 (2H_β); 7,95 tt, J 7,5 ; 1,5 (H_γ). ¹³C-NMR (δ, ppm; J, Hz): 75,4, ²J_{Pt-C} 140; 151,4 (C_α); 125,5 (C_β); 140,1 (H_γ).

• *trans*-dicloro(etilen) (dietylamin) platin(II), (hiệu P2)

Cách tiến hành phản ứng tương tự như trên. Kết tinh lại trong hỗn hợp etanol: nước 5:2. Thu được những tinh thể hình lăng trụ, màu vàng nhạt. Sắc ký bản mỏng: R_f = 0,903 (axeton: axit nitric 10:1); % Pt (tìm/tính): 52,86/53,13; Độ dẫn điện phân tử: 210m⁻¹cm²mol⁻¹; UV (λ_{max}, nm/log ε): 201/4,14; 237/3,33; 273/3,09; 303/2,88; IR/Raman, (cm⁻¹): 3205/3214 (ν_{NH}), -3078 (ν_{CH} etilen), 2973/2879 (ν_{CH} no), 1624/(δ_{NH}), -1523 (ν_{C=C}), -1484 (ν_{Pt-N}), -1384 (ν_{Pt-C}), -1334 (ν_{Pt-Cl}). ¹H-NMR (δ, ppm; J, Hz): 4,76 s, ²J_{PH} 59 (4H etilenic); 3,35 m (2H thuộc 2 nhóm

CH₂); 2,94 m (2H thuộc 2 nhóm CH₂); 1,57 t, J 7,0; (6H thuộc 2 nhóm CH₃). ¹³C NMR (δ, ppm; J, Hz): 74,5, ²J_{Pt-C} 140; 49,0 (CH₃); 14,7 (CH₃).

2. Nghiên cứu cấu trúc

• Phân tích hàm lượng platin được thực hiện theo phương pháp trọng lượng.

• Độ dẫn điện phân tử (μ) đo trên máy Conductivity Meter HI 8819 ở nồng độ 5.10⁻⁶M.

• Phổ UV đo trên máy GBC Instrument 2855 trong dung môi EtOH ở nồng độ cỡ 10⁻⁴ M.

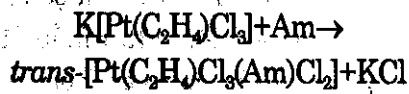
• Phổ IR đo ở dạng viên nén với KBr trên máy IMPAC 410 NICOLET.

• Phổ Raman đo trên máy Micro Raman LABRAM, nguồn bức xạ từ laser Heli - Neon λ = 6328Å°.

• Phổ NMR đo trong CDCl₃, trên máy Bruker Avance 500 MHz, tại Trung tâm KHTN và CN Quốc gia.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các phức nghiên cứu được tổng hợp theo phương pháp truyền thống bằng cách cho muối Xeize tác dụng với amin (Am). Theo quy luật ảnh hưởng *trans* đã thu được phức cấu hình *trans*:



P1: Am=Pyridin (Py); P2: Am=dietylamin (Et₂NH)

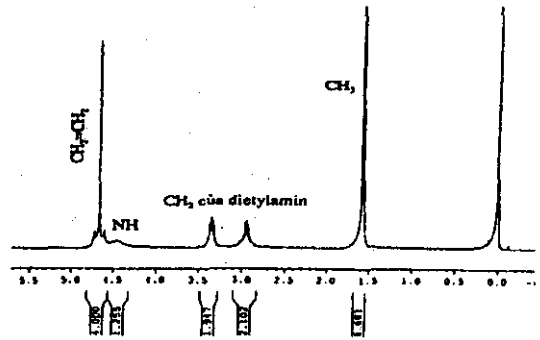
Các dữ liệu ở phần thực nghiệm cho thấy: sản phẩm phản ứng đã được tinh chế

đến 1 vết gọn trên sắc kí lớp mỏng. Hàm lượng Pt xác định bằng phương pháp trọng lượng phù hợp với kết quả tính theo công thức. Độ dẫn điện phân tử của nó phù hợp với phức không điện li. Ba vân hấp thụ tử ngoại với $\log \epsilon > 3$ là thuộc loại phổ chuyển điện tích, vân phổ ở 303 nm của P2 với $\log \epsilon = 2,88$ có thể liên quan tới chuyển mức d-d ở Pt(II). Tần số hấp thụ trên phổ IR và Raman đều phù hợp với các nhóm nguyên tử có trong các phức nghiên cứu.

Vân phổ ở 1528 cm^{-1} của P1, 1523 cm^{-1} của P2 (đặc trưng cho nhóm $\text{C}=\text{C}$ phối trí với Pt) xuất hiện ở phổ Raman mà không xuất hiện ở phổ IR đã chứng tỏ rằng ở các phức P1 và P2 etilen phối trí với Pt(II) một cách *hoàn toàn đối xứng* giống như ở muối Zeise [4].

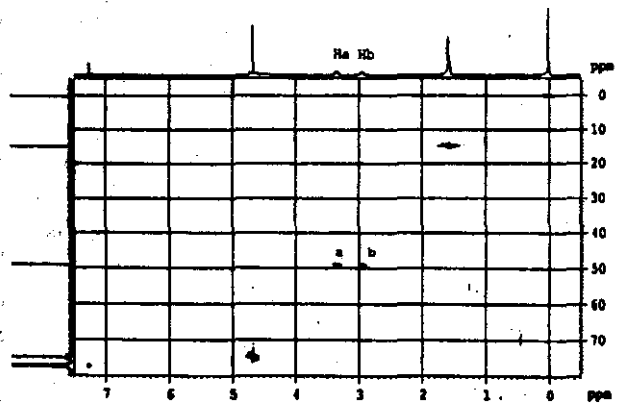
Trên phổ $^1\text{H-NMR}$ của P1 và P2, 4 proton của etilen cho 1 vân cộng hưởng với 2 tín hiệu vệ tinh cách nhau 59-60 Hz tương ứng với giá trị $^2J_{\text{Pt-H}}$, chẳng hạn như ở hình 1. Hai nguyên tử cacbon của etilen cũng cho 1 vân cộng hưởng với 2 tín hiệu vệ tinh cách nhau 140 Hz tương ứng với giá trị $^2J_{\text{Pt-C}}$. Như vậy etilen đã phối trí ở vị trí *trans* so với amin.

Hai nhóm CH_3 của dietylamin ở P2 cho một vân ba (triplet) ở 1,57 ppm với $J = 7\text{Hz}$ đúng với giá trị hằng số tách giữa nhóm CH_3 và nhóm CH_2 cạnh nhau. Điều đó chứng tỏ 2 nhóm CH_3 là tương đương. Thế nhưng hai nhóm CH_2 của dietylamin lại cho 2 vân bội ở 2,94 và 3,35 ppm, mỗi vân có tới trên 13 hợp phần.



Hình 1. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của *trans*-điclôro(etilen)(đietylamin)platinat(II)

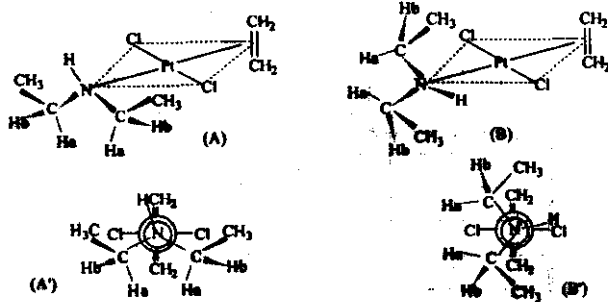
Đó là một điều đặc biệt, vì thông thường thì 4 proton của 2 nhóm CH_2 ở dietylamin là tương đương, chẳng hạn ở phổ của *cis*-[Pt(Mopholin)(Et_2NH) Cl_2], 4 proton của 2 nhóm CH_2 ở dietylamin chỉ cho một vân bội duy nhất ở 2,84 ppm [5]. Câu hỏi đặt ra là “ở phức *trans*-điclôro(etilen)(đietylamin)platinat(II) hai nhóm CH_2 là không tương đương, hay là 2 proton ở mỗi nhóm CH_2 là không tương đương?” Để trả lời câu hỏi đó, chúng tôi đã ghi phổ $^{13}\text{C-NMR}$, phổ DEPT và phổ HMQC.



Hình 2. Phổ $^1\text{HMQC}$ của *trans*-điclôro(etilen)(đietylamin)platinat(II)

Trên phổ ^{13}C -NMR (xem phổ đọc ở hình 2) cũng như trên phổ DEPT chỉ có 1 tín hiệu cộng hưởng cho 2 nhóm CH_2 . Điều đó chứng tỏ 2 nguyên tử C thuộc 2 nhóm CH_2 là tương đương. Trên phổ HMQC (hình 2) ta thấy 2 vân cộng hưởng của 4 proton thuộc 2 nhóm CH_2 đều có vân giao (a và b) với cùng 1 nguyên tử C. Điều đó chứng tỏ rằng 2 proton thuộc mỗi nhóm CH_2 là không tương đương, tức là 4 proton của 2 nhóm CH_2 được phân thành 2 loại khác nhau, mỗi loại gồm 1 proton của nhóm CH_2 này và 1 proton của nhóm CH_2 kia.

Vấn đề đặt ra là “phức nghiên cứu phải có cấu trúc như thế nào để phù hợp với những dữ liệu thực nghiệm đã nêu ở trên”. Như đã biết, do lực đẩy Van de Van, phân tử sẽ tồn tại chủ yếu ở cấu dạng mà các nhóm có kích thước lớn nằm xen kẽ nhau. Theo nguyên tắc đó, *trans*-điclôro(etilen) (đietylamin) platinat(II) có thể tồn tại ở 2 dạng mà 2 nhóm CH_2 xen kẽ với 2 nhóm $=\text{CH}_2$ và 2 nguyên tử Cl như ở hình 3.



Hình 3. Hai cấu dạng có thể của *trans*-điclôro(etilen) (đietylamin) platinat(II), A' và B' là công thức niemen: chiếu công thức phối cảnh A và B theo hướng từ N (hình tròn nhỏ) đến Pt (hình tròn lớn).

Đối với cả 2 cấu dạng ta đều thấy 2 proton nhóm CH_2 (Ha và Hb) là không tương đương, còn 2 nguyên tử C của 2 nhóm CH_2 thì tương đương. Hai nhóm CH_3CH_2 có kích thước lớn, không thể quay quanh liên kết C-N (ít ra là trong thời gian cộng hưởng) vì thế 2 proton nhóm CH_2 (Ha và Hb) là không tương đương. Ở cấu dạng A, một mặt mỗi proton Hb ở gần một nguyên tử Cl nên được lợi về lực hút tĩnh điện (tương tác lưỡng cực-lưỡng cực), mặt khác góc nhị diện giữa nhóm $\text{CH}_2\text{-N}$ và nhóm $\text{PtCH}_2=$ là gần 60° nên giảm đến tối thiểu lực đẩy Van de Van. Còn ở cấu dạng B, một mặt chỉ có 1 proton nhóm NH ở gần 1 nguyên tử Cl, mặt khác góc nhị diện giữa nhóm $\text{CH}_2\text{-N}$ và nhóm $\text{PtCH}_2=$ là gần 30° . Cả hai yếu tố đó làm cho cấu dạng A bền hơn cấu dạng B. Như vậy phức *trans*-điclôro(etilen) (đietylamin) platinat(II) trong dung dịch có cấu trúc như công thức A.

KẾT LUẬN

Cấu trúc *trans*-điclôro(etilen) (đietylamin) platinat(II) và phức *trans*-điclôro(etilen) (đietylamin) platinat(II) đã được xác định bằng phân tích hàm lượng platin, đo độ dẫn điện phân tử, phân tích phổ UV, IR, Raman và NMR. Đã chứng tỏ rằng *trans*-điclôro(etilen) (đietylamin) platinat(II) có cấu hình *trans*, cấu dạng xen kẽ với góc nhị diện giữa nhóm $\text{CH}_2\text{-N}$ và nhóm $\text{PtCH}_2=$ là khoảng 60° .

(Xem tiếp trang 74)

46.07 (C9), 42.27 (C5); 20.79 (MeCOO);
MALDI-TOF MS m/z : 455.4
(M+Na)⁺(C₁₈H₂₄O₁₂).

References

1. Wang my, West BJ, Jensen CJ, Nowicki D, Su C, Palu AK, Anderson G. *Acta., Pharmacologica Sinica*, 23:1127 (2002).
2. Hirazumi A, Furusawa E, Chou SC, Hokama Y. *Proc., West Pharmacol. Soc.*, 37:145 (1994).
3. Hirazumi A, Furusawa E, Chou SC, Hokama Y. *Proc., West Pharmacol. Soc.*, 39:25 (1996).
4. Sang SM, Wang MF, He K, Liu GM, Dong ZG, Badmaev V, Zheng QY, Ghai G, Rosen RT, Ho CT., *ACS Symposium, Series 803:134* (2002).
5. Anne H, Eiichi F., *Phytotherapy Research.*, 13:380 (1999).
6. Liu GM, Bod A, Ma WY, Sang SM, Ho CT, Dong ZG., *Cancer Research*, 61:5749 (2001).
7. Levand O, Larson H., *Planta Med.*, 36:186 (1979).
8. Wang MF, Kikuzaki H, Csisza K, Boyd CD, Maunakea A, Fong SFT, Ghai G, Rosen RT, Nakatani N, Ho CT., *J. Agric. Food Chem.*, 47:4800 (1999).
9. Wang MF, Mikuzuki H, Jin Y, Nakatani N, Zhu N, Csiszar K, Boyd C, Rosen RT, Ghai G, Ho CT., *J. Nat. Prod.*, 63:1182 (2000).

10. Sang SM, Wang MF, Ho CT., *Abstract of papers-American chemical society 220th AGFD-140* (2000).

11. Ratan KC, Fatma UAY, Otto S, Tammo W., *Tetrahedron*, 36:2317 (1980).

(Tiếp theo trang 38)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Alan C. Hutson, Minren Lin, Naomi Basickec Ayusman Sen; *Journal of Organometallic Chemistry*, 504, p. 69-74, (1995).
2. Luther E. Erickson, Peter Hayes, Joanna J. Hooper, Kevin F. Morris, Sally A. Brough, Marjan Van Os, and Petie Slangan. *Inorg. Chem*, 36, p. 284-289, (1997).
3. Hahn C., Morvillo P., Vitagliano Aldo, *Organometallic*, 21, 1807-1818, (2002).
4. F. Albert Cotton and Geoffrey Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Son, New York, Toronto, Singapore, p. 72, (1988).
5. Nguyen Huru Dinh, Tran Thi Da; *Journal of Coordination Chemistry*; Vol. 56, N.8, p. 683-689, (2003).