

TỔNG HỢP VÀ CẤU TRÚC CỦA MỘT SỐ PHỨC CHẤT TRANS-DICLORO(SAFROL)(AMIN THƠM)PLATIN(II)

Đến Tòa soạn 8-6-2006

NGUYỄN THỊ THANH CHI, TRẦN THỊ ĐÀ, VŨ QUANG NHƯ, NGUYỄN HỮU ĐĨNH
Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

SUMMARY

Four complexes of platinum(II) including *trans*-[Pt(Saf)(*o*-toluidine)Cl₂] (P1), *trans*-[Pt(Saf)(*p*-toluidine)Cl₂] (P2), *trans*-[Pt(Saf)(*o*-anisidine)Cl₂] (P3), *trans*-[Pt(Saf)(*p*-anisidine)Cl₂] (P4) have been synthesized. The structure of the complexes have been determined by elemental analysis, molar conductivity, IR, Raman, electronic and ¹H-NMR spectra studies.

I - MỞ ĐẦU

Platin cũng như phức chất của nó được ứng dụng làm xúc tác cho nhiều quá trình tổng hợp trong phòng thí nghiệm và trong công nghiệp hóa dầu... [1]. Thực chất của nhiều quá trình xúc tác đó là do tạo phức chất trung gian giữa olefin và platin(II), vì vậy phức chất kiểu [Pt(olefin)(amin)Cl₂] đã được nghiên cứu nhiều [2, 3]. Tuy nhiên với phối tử olefin thiên nhiên thì hầu như còn chưa được nghiên cứu.

Trong các bài báo trước [4, 5], chúng tôi đã thông báo điều kiện tổng hợp và xác định cấu trúc của phức chất K[Pt(safrol)Cl₂], trong đó safrol là một aryl olefin thiên nhiên (thành phần chính của tinh dầu xả xị). Tiếp theo, trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả: tổng hợp, cấu trúc, tính chất của một số phức chất *trans*-dicloro(safrol)(amin thơm)platin(II). Safrol được viết tắt là Saf.

II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp các phức

- Tổng hợp P0: Phức P0 được tổng hợp theo phương pháp mô tả trong tài liệu [4].

- Tổng hợp P1, P2, P3, P4: Cho từ từ 1,1

mmol dung dịch amin vào dung dịch bão hoà của 1 mmol P0. Khuấy dung dịch phản ứng ở nhiệt độ phòng, sau khoảng 5 giờ thu được kết tủa. Rửa kết tủa lần lượt bằng dung dịch HCl 0,1N, nước và rượu lạnh. Sản phẩm được kết tinh lại trong hỗn hợp rượu-nước.

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 Hóa 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 cm⁻¹, bức xạ kích thích 632,8 nm từ laser heli-neon. Phổ IR được ghi trên máy IMPAC- 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) tại Viện Hóa học thuộc Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, tất cả các phức chất được đo trong dung môi MeOD với chất chuẩn là TMS.

III- KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Việc tổng hợp phức chất dầu

$K[Pt(safrol)Cl_3]$ (kí hiệu là P0) đã được phân tích kỹ trong tài liệu [4]. Theo qui luật ảnh hưởng trans, khi thay thế 1 nguyên tử clo trong phức P0 bởi 1 phân tử amin sẽ tạo ra sản phẩm trong đó amin ở vị trí trans so với safrol. Quá trình tổng hợp được tiến hành bằng cách cho từ từ dung dịch phối tử amin vào dung dịch P0 ở nhiệt độ phòng. Phản ứng xảy ra như sau:



Am: o- $CH_3C_6H_4NH_2$ (P1), p- $CH_3C_6H_4NH_2$ (P2), o- $CH_3OC_6H_4NH_2$ (P3), p- $CH_3OC_6H_4NH_2$ (P4).

Sau khi kết tinh lại, phức chất P1 có dạng hình trụ màu vàng xanh, phức chất P2 có dạng hình kim màu vàng nghệ, phức chất P3 và P4 có dạng tinh thể nhỏ màu vàng nhạt và vàng nâu. 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 platin, 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 $12 \div 18 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$ 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 platin và nước kết tinh của các phức chất tổng hợp được

Công thức	Kí hiệu	R_f	μ , $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$	Hàm lượng nguyên tố, % (L/T/N)	
				Pt	H ₂ O
$[Pt(Saf)(o-CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$	P1	0,42	12	36,45/35,54	0,0/0,0
$[Pt(Saf)(p-CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$	P2	0,43	12	36,45/36,28	0,0/0,0
$[Pt(Saf)(o-CH_3OC_6H_4NH_2)Cl_2]$	P3	0,67	15	35,29/36,01	0,0/0,0
$[Pt(Saf)(p-CH_3OC_6H_4NH_2)Cl_2]$	P4	0,65	13	35,29/35,75	0,0/0,0

Các vân hấp thụ chính trên phổ IR và Raman của các phức được qui kết dựa theo tài liệu [6, 7] và được liệt kê ở bảng 2.

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}	$\nu_{CH(ortho)}$	$\nu_{CH(deo)}$	ν_{C-C}	$\nu_{C-O, C-C, C-N}$	ν_{Pt-N}	ν_{Pt-Cl}	$\nu_{Pt-C-Cl}$	δ_{NPtCl_2} $\delta_{NPtC-Cl}$	δ_{PtCl_2}
P0	IR	--	3080, 3017	2875	1605, 1510	1251, 1039	--	--	--	--	--
	RAM	--	3081, 3025	2957, 2881	1607, 1502	1249, 1021	--	335	421	217	181
P1	IR	3244, 3200	3080, 3020	2995, 2900	1605, 1568	1234, 1035	--	--	--	--	--
	RAM	3201	3070, 3050	2978, 2876	1614, 1571	1230, 1047	479	334	404	195	--
P2	IR	3237, 3199	3087, 3025	2894	1587, 1508	1202, 1036	--	--	--	--	--
	RAM	3248, 3202	3065, 3040	2975, 2871	1610, 1514	1175, 1038	553	334	399	198	--
P3	IR	3248, 3205	3080, 3038	2899	1587, 1498	1235, 1036	--	--	--	--	--
	RAM	3199	3059	2975, 2875	1614, 1517	1231, 1046	478	334	404	195	--
P4	IR	3201, 3129	3008	2894, 2837	1604, 1507	1261, 1035	477	--	--	--	--
	RAM	3222, 3197	3071, 3013	2969, 2837	1615, 1508	1255, 1189	541	338	485	215	--

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. Vân hấp thụ của C=C anlyl ở Saf tự do thể hiện ở $\approx 1640 \text{ cm}^{-1}$. Trên phổ IR và Raman của tất cả các phức P0 ÷ P4 đều không thấy xuất hiện vân này, mà có các vân ở vùng 1615 - 1498 cm^{-1} . Các vân dao động hóa trị $\nu_{\text{C=C}}$ của vòng benzen và $\nu_{\text{C=C}}$ của anken đã tạo phức với Pt đều thể hiện ở vùng này [6]. Vì vậy ở bảng 2 chúng tôi gộp chung vào một cột. Tần số $\nu_{\text{C=C}}$ anlyl ở các phức chất thể hiện ở vùng tần số thấp như vậy chứng tỏ đã có sự tạo phức của Pt(II) với liên kết đôi ở nhóm anlyl của Saf. Sự xuất hiện dao động

hóa trị $\nu_{\text{Pt-C=C}}$ trên phổ Raman của tất cả các phức chất cho phép ta khẳng định Saf phối trí với platin qua liên kết đôi C=C ở nhóm anlyl [1, 6].

Khác với phổ của phức chất P0, phổ dao động của các phức chất từ P1 ÷ P4 đều xuất hiện vân phổ đặc trưng cho dao động hóa trị ν_{NH} ở vùng tần số 3248 ÷ 3129 cm^{-1} (giảm so với các amin tự do (3450 ÷ 3300 cm^{-1})) và vân phổ đặc trưng cho dao động hóa trị $\nu_{\text{Pt-N}}$ ở (553 ÷ 477 cm^{-1}). Điều đó chứng tỏ có sự tạo phức của các amin thơm với Pt(II) và sự tạo phức được thực hiện qua nguyên tử nitơ của amin thơm.

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

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

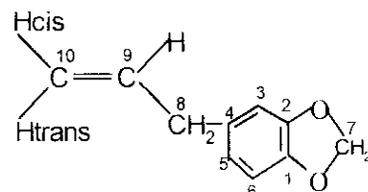
Hợp chất	Kí hiệu	λ_{max} (nm)/lge		
[Pt(Saf)(<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂)Cl ₂]	P1	207/4,52	235/4,03	286/3,84
[Pt(Saf)(<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂)Cl ₂]	P2	208/4,61	242/3,90	287/3,82
[Pt(Saf)(<i>o</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ NH ₂)Cl ₂]	P3	208/4,96	269/4,06	291/4,00
[Pt(Saf)(<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ NH ₂)Cl ₂]	P4	204/4,68	239/4,01	288/3,95

Kết quả ở bảng 3 cho thấy, phổ electron của P1 ÷ P4 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 lge. 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 [6].

Để quy kết được chuẩn xác tín hiệu của các proton Saf trên phổ ¹H-NMR của các phức chất tổng hợp được, chúng tôi dựa vào độ dịch chuyển hóa học, cường độ, sự tách vân phổ do tương tác spin-spin giá trị hằng số tách J đối với mỗi vân phổ và tài liệu [5]. 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 được trình bày ở bảng 4.

Kết quả ở bảng 4 cho thấy tín hiệu cộng hưởng của các proton H3, H5, H6 và H7 (các proton ở xa trung tâm tạo phức) đều không biến đổi về hình dạng (độ bội), tuy nhiên về độ chuyển dịch hóa học thì không những thay đổi

về giá trị mà còn thay đổi về trật tự: ở Saf tự do $\delta\text{H6} > \delta\text{H3}$ và δH5 ; ở phức chất P1 ÷ P4 thì $\delta\text{H6} < \delta\text{H3}$ và δH5 . Điều đó là do sự tạo phức của Pt(II) với C=C ở nhánh gây nên.



Hình 1: Số chỉ vị trí ở phối tử Saf

Hai proton H8 ở Saf không phối trí là tương đương và chúng thể hiện bởi 1 vân đôi ở 3,26 ppm. Còn ở các phức chất nghiên cứu chúng trở nên không tương đương và thể hiện bởi 2 vân đôi - đôi, một ở khoảng 3 ppm, một ở gần 3,4 ppm. Điều đó là do Pt(II) đã tạo liên kết với C9 làm cho C9 trở thành C bất đối còn 2 proton H8 trở thành 2 proton không tương đương kiểu "dia" [6]. Các vân cộng hưởng của các proton H9, H10 (là

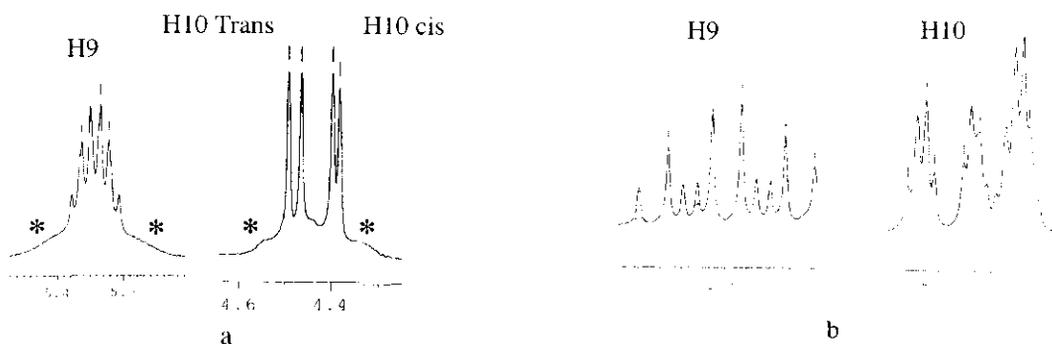
những proton ở ngay trung tâm tạo phức) ở tất cả các phức chất đều thay đổi cả về hình dạng, độ chuyển dịch hóa học và hằng số tách J so với ở phối tử tự do (hình 2) và đặc biệt sự giảm mạnh độ chuyển dịch hóa học của các proton H9, H10 so với ở phối tử tự do đã khẳng định sự phối trí của Saf với platin(II) qua liên kết C=C của nhánh anlyl theo kiểu liên kết ba tâm [5]. Việc phân biệt H10cis và H10trans dựa vào hằng số tách J như sau [5, 6, 8]: H10trans tương tác với H9 với hằng số tách 3J lớn hơn H10cis tương tác với H9. Do đó tín hiệu của H10trans có dạng vân đôi với ($^3J \approx 14$ Hz), còn H10cis cũng có dạng

vân đôi nhưng khoảng cách giữa 2 đỉnh vân nhỏ hơn ($^3J \approx 8$ Hz) (hình 2a).

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 (dấu * ở hình 2a) do tương tác spin-spin của ^{195}Pt với H9, H10cis và H10trans. Khoảng cách giữa 2 tín hiệu vệ tinh này chính là giá trị hằng số tách $^2J_{\text{PtH}}$ và xác định được ở tất cả các phức chất là ≈ 65 Hz. Giá trị này phù hợp với các công trình trước đây đã công bố về phức của Pt với olefin [5, 8].

Bảng 4: Tín hiệu proton của Saf trong các phức chất và tự do $\delta(\text{ppm})$; J(Hz)

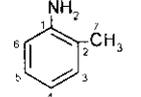
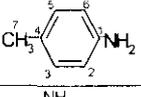
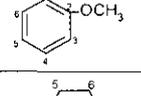
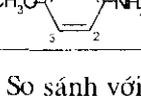
Phức chất	H3	H5	H6	H7	H8a	H8b	H9	H10trans	H10cis
Saf tự do	6.65; d 3J 1,5	6.60; dd 3J 7,5; 4J 1,5	6.70; d 3J 7,5	5,8 5 s	3,26; d 3J 6,5	3,26; d 3J 6,5	5,90; m	5,03; m	5,03; m
P1	6,88; s	6,82 d 3J 8,0	6,71; d 3J 7,5	5,9 4 m	3,02; dd 2J 15; 3J 6,0	3,40; dd 2J 15; 3J 8,0	5,40; m 3J 6,5; $^2J_{\text{PtH}}$ 70	4,55; d 3J 14; $^2J_{\text{PtH}}$ 60	4,43; d 3J 8; $^2J_{\text{PtH}}$ 60
P2	6,87; s	6,82 d 3J 7,5	6,65; d 3J 8,0	5,9 2 s	2,99; dd 2J 15,5; 3J 6,0	3,40; dd 2J 15,5; 3J 8,0	5,34; m 3J 7,0; $^2J_{\text{PtH}}$ 65	4,48; d 3J 14; $^2J_{\text{PtH}}$ 58	4,39; d 3J 8; $^2J_{\text{PtH}}$ 59
P3	6,92; d 3J 1,5	6,85; dd 3J 7,5; 4J 1,5	6,72 d 3J 8,0	5,9 4 m	3,02; dd 2J 15; 3J 6,0	3,43; dd 2J 15; 3J 7,5	5,37; m 3J 7,0; $^2J_{\text{PtH}}$ 70	4,55; d 3J 14; $^2J_{\text{PtH}}$ 60	4,41; d 3J 8; $^2J_{\text{PtH}}$ 65
P4	6,87; d 4J 1,5	6,83	6,66 d 3J 8,0	5,9 2 s	2,99; dd 2J 15; 3J 5,5	3,40; dd 2J 15,5; 3J 7,0	5,33; m $^2J_{\text{PtH}}$ 72	4,47; d 3J 13,5	4,39; d 3J 7,5



Hình 2: (a) Tín hiệu cộng hưởng của H9, H10trans và H10cis ở phức chất P2
(b) Tín hiệu cộng hưởng của H9, H10 ở Saf tự do

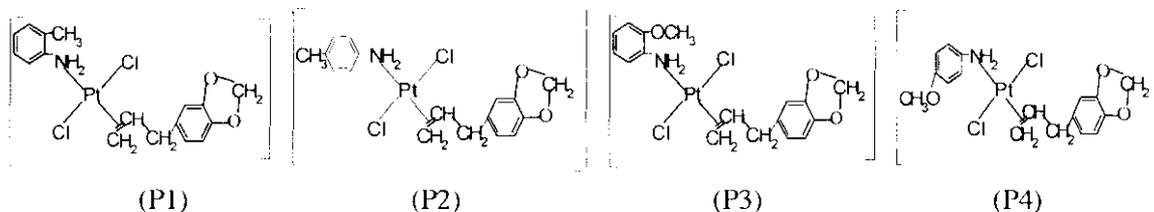
Tương tự như trên, dựa vào độ chuyển dịch hóa học, cường độ vân phổ và đặc biệt là sự tách vân phổ do tương tác spin-spin của các proton và theo tài liệu [9] chúng tôi đã quy kết được tín hiệu của các proton trong các amin thơm phối trí với Pt(II) trong bảng 5.

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

Chất	Am	H2	H3	H4	H5	H6	H 7
P1		—	7,28; d 3J 7,5	7,06; m 3J 7,5; 4J 1,5	7,08; m 3J 7,5; 4J 1,5	7,15; d 3J 7,5	2,44; s
P2		7,23; d 3J 8,5	7,09; d 3J 8,0	—	7,09; d 3J 8,0	7,23; d 3J 8,5	2,32; s
P3		—	7,01; dd 3J 8,0; 4J 1,5	6,88; m 3J 7,5; 4J 1,5	7,15; m 3J 7,5; 4J 1,5	7,38; dd 3J 8,0; 4J 1,5	3,89; s
P4		7,26; d 3J 9,0	6,82	—	6,82	7,26; d 3J 9,0	3,80; s

So sánh với các amin thơm tự do [6] thì độ chuyển dịch hóa học của tất cả các proton tương ứng ở amin thơm trong các phức chất nghiên cứu đều lớn hơn. Điều đó chứng tỏ các amin thơm này đã phối trí với Pt(II) qua N.

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 4 phức chất *trans*-[PtCl₂(Saf)(Amin thơm)] chưa được mô tả trong các tài liệu là *trans*-diclorosafrolcoto-ludinplatin(II), *trans*-diclorosafrolparatoludinplatin(II), *trans*-diclorosafroloctoanizidinplatin(II) và *trans*-diclorosafrolparaanizidinplatin(II). Cấu trúc của các phức chất đã được xác định dựa vào kết quả phân tích hàm lượng platin và nước kết tinh, do độ dẫn điện phân tử, phân tích phổ IR, Raman, phổ hấp thụ electron và phổ ¹H-NMR.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Umberto Belluco. Organometal. Coordin. Chem Platin., Academic press London and New York (1974).
2. Stephen S. Hupp, George Dahlgren. Inorg. Chem., 15(10), 2349 - 2353 (1976).
3. MR. Plutino, S. Otto, A. Roodt. Inorg Chem., 38, P. 1233 - 1238 (1999).
4. Trần Thị Đà, Nguyễn Thị Thanh Chi. Thông báo Khoa học Trường ĐHSPHN, 1 (2005).
5. Trần Thị Đà, Nguyễn Thị Thanh Chi. Tạp chí phân tích lý hóa sinh, 10(3), 1 - 4 (2005).
6. Nguyễn Hữu Đình, Trần Thị Đà. Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử. Nxb. Giáo Dục (1999).
7. Trần Thị Đà, Dương Bá Vũ. Tạp chí Hóa học và Công nghiệp hóa chất, 3, 17 - 21 (2001).
8. Toshio Kinugasa, Michiko Nakamura. Inorg. Chem., 7(12), 2649 - 2651 (1968).
9. Nguyen Huu Đình, Tran Thi Da. J. Coord. Chem., 56(8), 683 - 689 (2003).