

Phổ ^1H NMR của dãy phức chất $[\text{PtCl}(\text{eugenol-1H})(\text{amin})]$ (amin: pyridin, 4-Me-pyridin, quinolin, p-cloanilin, p-toluidin)

Trương Thúy Hằng, Nguyễn Thị Thanh Chi*

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Ngày nhận bài 7/10/2019; ngày chuyển phản biện 10/10/2019; ngày nhận phản biện 8/11/2019; ngày chấp nhận đăng 12/11/2019

Tóm tắt:

Phổ ^1H NMR của năm phức chất có công thức $[\text{PtCl}(\text{eugenol-1H})(\text{amin})]$ [amin: pyridin (2), 4-Me-pyridin (3), quinolin (4), p-cloanilin (5), p-toluidin (6)] trong dung môi d_6 -axeton và CDCl_3 đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy, trong dung môi d_7 -cloroform các phức chất 2÷5 cho hai bộ tín hiệu ổn định theo thời gian ứng với hai tương tác liên phân tử mạnh (liên kết hydro $\text{Cl}_3\text{C-H}\dots\text{ClPt(II)}$ và liên kết halogen $\text{Cl}_2\text{HC-Cl}\dots\text{Pt(II)}$) đối với 2, 3, 4 và hai liên kết hydro mạnh (liên kết nội phân tử $\text{NH}_2\dots\text{Cl-Pt(II)}$ và liên kết liên phân tử $\text{Cl}_3\text{C-H}\dots\text{Cl-anilin}$) đối với phức chất 5. Trong khi đó, trong dung môi d_6 -axeton phức chất 5 và 6 có chứa các dẫn xuất của anilin, xảy ra sự đồng phân hóa nhóm amin chuyển từ vị trí *cis* sang vị trí *trans* so với nhánh allyl của eugenol. Quá trình chuyển đổi này đạt đến trạng thái cân bằng sau 48 giờ.

Từ khóa: amin, eugenol, ^1H NMR, liên kết halogen, phức chất của platin(II).

Chỉ số phân loại: 1.4

Mở đầu

Từ lâu, platin và phức chất của nó được biết đến với nhiều ứng dụng quan trọng, điển hình là xúc tác trong tổng hợp hữu cơ [1] và thuốc điều trị ung thư trong y học [2, 3].

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 (EugH)... Một số dẫn xuất của nó như metyleugenol, ankyl eugenoxaxetat (ankyl là metyl, etyl, n-propyl) được biết đến là những hợp chất có các hoạt tính sinh học khác biệt: dẫn dụ ruồi vàng hại cam, kích thích sinh trưởng ở thực vật...[4]. Gần đây, các arylolefin này đã được hoạt hóa liên kết C-H thơm trong cầu phối trí của Pt(II) dưới dạng các phức chất khép vòng hai nhân dạng $[\text{PtCl}(\text{arylolefin-1H})_2]$ [5-7]. Phản ứng giữa phức chất khép vòng hai nhân này với các amin khác nhau đã tạo ra một số dãy phức chất đơn nhân có cấu trúc thú vị với công thức chung $[\text{PtCl}(\text{arylolefin-1H})(\text{amin})]$ [5-9]. Tuy nhiên với dãy phức chất ở đó arylolefin là eugenol có hiện tượng bất thường, đó là phổ ^1H NMR của một số phức chất trong chúng cho 1 bộ tín hiệu trong dung môi d_6 -axeton, còn trong CDCl_3 lại cho 2 bộ tín hiệu [8]. Do vậy, trong công trình này chúng tôi tập trung nghiên cứu phổ ^1H NMR của 5 phức chất $[\text{PtCl}(\text{Eug})(\text{amin})]$ (amin: pyridin (2), 4-Me-pyridin (3), quinolin (4), p-cloanilin (5), p-toluidin (6)) trong dung môi d_7 -cloroform và d_6 -axeton để tìm lời giải thích cho hiện tượng bất thường này.

*Tác giả liên hệ: chintt@hnue.edu.vn

Thực nghiệm

Hóa chất

Các amin được sử dụng gồm pyridin, 4-Me-pyridin, quinolin, p-cloanilin, p-toluidin của hãng Sigma - Alrich. Các dung môi axeton, etanol của Trung Quốc.

Tổng hợp các phức chất

Các phức chất 2÷6 được tổng hợp từ phức chất đầu $[\text{PtCl}(\text{Eug})_2]$ (1) dựa theo phương pháp được mô tả trong tài liệu [8] như sau: nhỏ từ từ dung dịch chứa 0,2 mmol amin vào 0,1 mmol phức chất 1. Phản ứng được thực hiện trong axeton (4) hoặc hỗn hợp hai dung môi axeton - etanol (2, 3, 5, 6) ở nhiệt độ phòng. Sau 2 giờ phản ứng lọc thu được sản phẩm kết tủa đối với 2 hoặc thu được dung dịch của các phức chất 3÷6. Bay hơi chậm dung môi của dung dịch thu được các chất rắn 3÷6, rửa sản phẩm bằng HCl, etanol lạnh và sấy khô. Các phức chất thu được có màu vàng với sắc độ khác nhau với hiệu suất cao 81% (2), 92% (3), 95% (4), 50% (5), 83% (6).

Phương pháp nghiên cứu cấu trúc

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của các phức chất được đo trên máy Bruker AVANCE (500 MHz) với chất chuẩn là TMS trong các dung môi thích hợp tại Viện Hóa học thuộc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

¹H NMR spectra of a series of complexes [PtCl(Eugenol-1H)(amine)] (amine: pyridine, 4-Me-pyridine, quinoline, p-cloaniline, p-toluidine)

Thuy Hang Truong, Thi Thanh Chi Nguyen*

Faculty of Chemistry, Hanoi National University of Education

Received 7 October 2019; accepted 12 November 2019

Abstract:

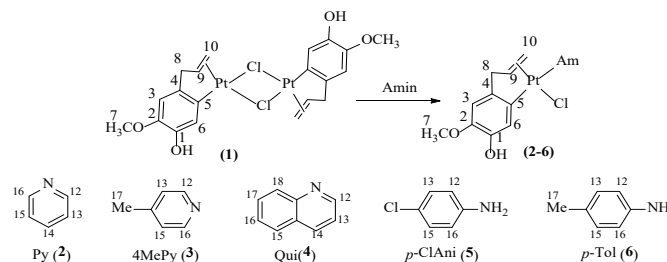
The ¹H NMR spectra of five complexes of the general formula [PtCl(eugenol-1H)(amine)] (amine: pyridine (2), 4-Me-pyridine (3), quinoline (4), p-cloaniline (5), p-toluidine (6)) in *d*₆-acetone and CDCl₃ solvents were studied. The result showed that in *d*₇-chloroform, complexes 2÷5 gave two stable over time sets of signals which corresponded with two existence forms of the complexes in the solution: two strong intermolecular interactions (Cl₃C-H...ClPt(II) hydrogen bond and Cl₂HC-Cl...Pt(II) halogen bond) for 2, 3, 4; and two strong hydrogen bonds (NH₂...Cl-Pt(II) intramolecular bond and Cl₃C-H...Cl-aniline intermolecular bond) for 5. Meanwhile, in *d*₆-acetone solvent, complexes containing aniline derivatives, 5 and 6, revealed an isomerization, that was, the amine group transferred from *cis* position to *trans* position compared with the allyl group of eugenol. This conversion process reached an equilibrium after 48 hours.

Keywords: amine, eugenol, halogen bond, ¹H NMR, platinum(II) complexes.

Classification number: 1.4

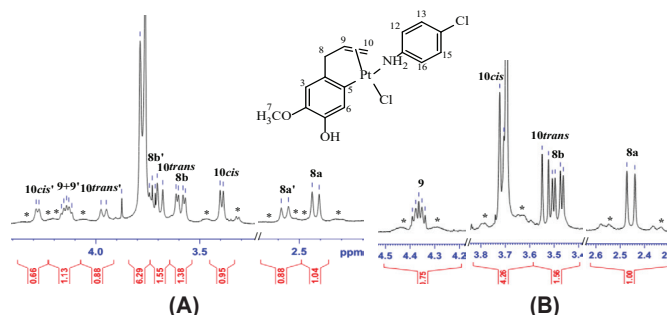
Kết quả và thảo luận

Việc thay thế etylen trong muối Zeise K[PtCl₃(C₂H₄)] bằng eugenol (EugH) đã tạo ra phức chất K[PtCl₃(EugH)]. Phức chất này có thể dễ dàng chuyển thành phức chất khép vòng hai nhân [PtCl(Eug)]₂ (1) trong điều kiện êm dịu [8]. Trong nghiên cứu này, phức chất 1 tương tác với các amin dị vòng khác nhau trong các điều kiện thích hợp (đề cập ở phần Tổng hợp các phức chất) đã thu được các phức chất trung hòa đơn nhân 2÷6 như được chỉ ra trong hình 1.



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp các phức chất 2÷6 và cấu trúc của các amin (số chỉ vị trí trong Eug và amin dùng cho việc phân tích phổ ¹H NMR).

Cấu trúc của các phức chất 2÷6 đã được chứng minh bằng phân tích nguyên tố, phổ IR, ESI-MS, ¹H NMR và phương pháp XRD (đối với 2, 3, 6) trong tài liệu [8]. Kết quả cho thấy, trong các phức chất này, Eug phối trí với Pt(II) qua C₉=C₁₀ của nhánh allyl và C5 của vòng benzen, amin phối trí với Pt(II) qua N và ở vị trí *cis* so với nhánh allyl như ở hình 1. Tuy nhiên, điều đặc biệt là trên phổ ¹H NMR, bốn phức chất 2÷5 cho hai bộ tín hiệu khi đo trong CDCl₃ và cho một bộ trong *d*₆-axeton, trong khi 6 cho một bộ khi đo trong cả CDCl₃ và *d*₆-axeton. Sự bất thường này bước đầu được lý giải có thể do trong dung môi CDCl₃ tồn tại 2 tương tác liên phân tử hydro và halogen mạnh giữa dung môi và phức chất nên 2÷5 tồn tại dưới 2 dạng trong dung dịch [8]. Để làm rõ vấn đề này, trước hết chúng tôi quy kết, phân tích phổ đo trong CDCl₃ tại thời điểm mới pha của 2÷6 (phổ của chúng trong axeton đã được phân tích [8]). Các tín hiệu proton của Eug và amin trong các phức chất 2÷6 được liệt kê ở bảng 1. Hình 2 dẫn ra một phần phổ của 5 trong dung môi CDCl₃ và *d*₆-axeton làm ví dụ.



Hình 2. Một phần phổ ¹H NMR của 5 đo trong CDCl₃ (A) và trong *d*₆-axeton (B) (dấu * là tín hiệu vệ tinh do ¹⁹⁵Pt gây tách).

Bảng 1. Tín hiệu ^1H NMR của $2\div 6$ đo trong CDCl_3 δ (ppm), J_{PtH} (Hz).

	Eugenol (EugH) [9]	[PtCl(Eug) (Py)] (2b/2a) Int. 1/1	[PtCl(Eug) (4MePy)] (3b/3a) Int. 1.3/1	[PtCl(Eug) (Qui)] (4b/4a) Int. 2/1	[PtCl(Eug) (p-ClAni)] (5b/5a) Int. 1/1	[PtCl(Eug) (p-Tol)] (6)
H3	6,78 d	6,57 s/6,64 s	6,64 s/6,57 s	6,61 s/6,63 s	6,48 s/6,53 s	6,49 s
H5	6,63 dd	-	-	-	-	-
H6	6,76 d	5,81 s $^3J_{\text{PtH}}$ 45/ 7,12 s $^3J_{\text{PtH}}$ 45	5,82 s $^3J_{\text{PtH}}$ 45/ 7,12 s $^3J_{\text{PtH}}$ 45	7,25 s/7,22 s	7,14 br/7,15 br	7,03 s $^3J_{\text{PtH}}$ 41
H7	3,81 s	3,80 s/3,81 s	3,81 s/3,79 s	3,82 s/3,77 s	3,76 s/3,77 s	3,76 s
OH	7,30 s	5,26 s/5,27 s	5,28 s/5,26 s	5,29 s/5,29 s	6,80 br/6,82 br	5,25 s
H8a	3,29 d	2,65 d $^3J_{\text{PtH}}$ 109/ 2,82 d $^3J_{\text{PtH}}$ 104	2,82 d $^3J_{\text{PtH}}$ 90/2,63 d $^3J_{\text{PtH}}$ 90	2,66 d $^3J_{\text{PtH}}$ 95/2,90 d $^3J_{\text{PtH}}$ 95	2,42 d $^3J_{\text{PtH}}$ 102/2,57 d $^3J_{\text{PtH}}$ 102	2,42 d $^3J_{\text{PtH}}$ 110
H8b		3,86 dd/3,86 dd	3,85 ov/3,8 ov	3,91 dd/4,04 ov	3,59 dd/3,72 dd	3,44 dd
H9	5,94 m	4,65 ov/ 5,56 m $^2J_{\text{PtH}}$ 72	5,52 m $^2J_{\text{PtH}}$ 72/4,62 m $^2J_{\text{Pt}}$ 72	4,57 m $^3J_{\text{PtH}}$ 70	4,14 m $^2J_{\text{PtH}}$ 75/	4,11 m $^2J_{\text{PtH}}$ 75
H10 _{trans}	5,05 dd	3,97 d $^2J_{\text{PtH}}$ 73/ 4,16 d $^2J_{\text{PtH}}$ 65	4,13 d $^2J_{\text{PtH}}$ 68/3,94 d $^2J_{\text{PtH}}$ 68	3,57 ov $^2J_{\text{PtH}}$ 71/4,86 ov	3,96; d $^2J_{\text{PtH}}$ 71/3,49; d	3,67 d
H10 _{cis}	4,99 d	3,65 d $^2J_{\text{PtH}}$ 71/4,63 ov	4,59 d $^2J_{\text{PtH}}$ 71/3,63 d $^2J_{\text{PtH}}$ 70	3,72 d $^2J_{\text{PtH}}$ 75/5,14 ov	3,39 d $^2J_{\text{PtH}}$ 75/4,28 d $^2J_{\text{PtH}}$ 75	3,41 d $^2J_{\text{PtH}}$ 75
H12	-	8,81 dd/8,71 dd	8,62 d/8,53 d	9,05 dd/7,90 dd	6,99 d	6,91 d
H13	-	7,49 ov/7,47 ov	7,27 d/7,25 d	7,53 dd/7,49 br	7,31 d	7,14 d
H14	-	7,94 tt/7,83 tt	-	8,34 d/8,31 d	-	-
H15	-	7,49 ov/7,47 ov	7,27 d/7,25 d	7,94 d/7,99 br	7,31 d	7,14 d
H16	-	8,81 dd/8,71 dd	8,62 d/8,53 d	7,68 m/7,74 br	6,99 d	6,91 d
H17	-	-	2,45 s/2,41 s	7,91 ov	-	2,34 s
H khác	-	-	-	H18: 9,21 br/7,99 br	H ^a (N): 4,59 d/4,86 d H ^b (N): 4,86 d/5,08 d	H ^a (N): 4,35 d H ^b (N): 4,68 d

Int: tỷ lệ cường độ của 2 bộ tín hiệu.

Bảng 1 cho thấy, **6** chỉ cho 1 bộ tín hiệu trong khi **2÷5** cho 2 bộ được ký hiệu là **a** và **b**, số lượng cũng như hình dạng các tín hiệu ở 2 bộ là như nhau. Tín hiệu cộng hưởng của các proton trong **2÷6** đo trong CDCl_3 có đặc điểm tương tự như đo trong d_6 -axeton. Cụ thể là, hai proton H8 ở eugenol tự do vốn là một vân đôi ở 3,29 ppm nhưng trên phổ ^1H NMR của các phức chất, chúng thể hiện bởi hai tín hiệu riêng biệt được gọi là H8a có dạng vân đôi ở 2,42÷2,90 ppm và H8b có dạng vân đôi-đôi ở 3,44÷4,04 ppm. Bên cạnh đó, so với EugH tự do tín hiệu cộng hưởng của các proton H9, H10_{cis}, H10_{trans} đều thay đổi cả về độ chuyển dịch hoá học (giảm mạnh với $\Delta\delta = 0,38\div 1,83$ ppm) và hình dạng (xuất hiện tín hiệu vệ tinh với giá trị $^2J_{\text{PtH}} = 65\div 73$ Hz). Điều này cho thấy Eug đã phối trí với Pt(II) qua $\text{C}=\text{C}_{\text{allyl}}$. Sự phối trí của Eug với Pt(II) qua C5 được thể hiện rõ ở sự vắng tín hiệu của H5 trên phổ của **2÷6**, đồng thời H3 và H6 đều có dạng vân đơn trong khi ở dạng tự do chúng có dạng vân đôi, còn H5 có dạng vân đôi-đôi. Đặc biệt ở tín hiệu của H6 còn quan sát thấy tín hiệu vệ tinh do ^{195}Pt tách với $J \approx 43$ Hz phù hợp với

giá trị $^3J_{\text{PtH}}$. Sự thay đổi tín hiệu cộng hưởng của các proton nhánh allyl và thiom của Eug trong **2÷6** so với ở phối tử tự do cũng tương tự như ở các phức chất có cấu trúc tương đồng, [PtCl(arylolefin-H)(amin)] [5-9].

Bảng 1 còn cho thấy xuất hiện đầy đủ tín hiệu cộng hưởng proton của các amin trong cầu phối trí của **2÷6** và chúng đều có độ chuyển dịch hoá học thay đổi so với ở các amin tự do. Điều này chứng tỏ các amin đã phối trí với Pt(II) trong các phức chất. Như vậy ở phức chất **6** cũng như ở hai dạng **a** và **b** của các phức chất **2÷5**, eugenol đều phối trí với Pt(II) qua $\text{C}=\text{C}_{\text{allyl}}$ và C5, amin phối trí với Pt(II) qua N.

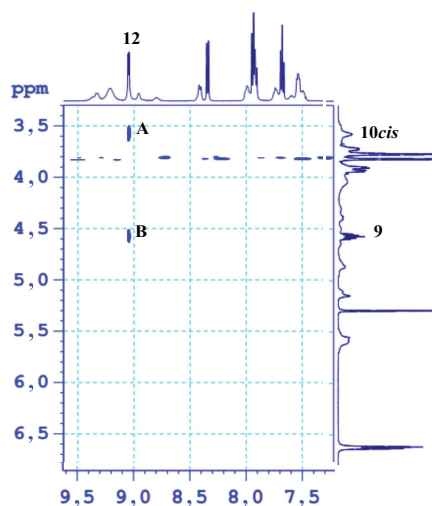
Để khẳng định cấu trúc không gian của các phức chất **2÷6**, tức là khẳng định amin ở vị trí *cis* hay *trans* so với nhánh allyl, chúng tôi lựa chọn đo phổ NOESY của **3** trong d_6 -axeton và **4**, **6** trong CDCl_3 (các chất có độ tan tốt hơn cả). Tuy nhiên, các chất vẫn có độ tan vừa phải trong dung môi đo phổ nên các pic giao ứng với bộ có cường độ nhỏ hơn của **4** trong CDCl_3 khó quan sát. Bảng 2 liệt kê các pic giao giữa tín hiệu cộng hưởng của Eug và amin trên phổ

NOESY của các phức chất và hình 3 dẫn ra một phần phổ của **4** trong CDCl_3 làm ví dụ.

Bảng 2. Pic giao giữa tín hiệu cộng hưởng của Eug và amin trên phổ NOESY của **3**, **4**, **6**.

Phức chất	Pic giao giữa Eug và amin
3 (d_6 -axeton)	H9/H12 (4,76/8,60 ppm) H10cis/H12 (3,75/8,60 ppm)
4 (CDCl_3)	H9/H12 (4,54/9,05 ppm) H10cis/H12 (3,72/9,05 ppm)
6 (CDCl_3)	H10trans/H ^a (N) (3,96/4,35 ppm)

Bảng 2 cho thấy giữa các tín hiệu cộng hưởng của Eug và amin, chỉ có pic giao giữa tín hiệu H9, H10cis của Eug với H12 của 4MePy trong **3** và H12 của Qui trong **4** (pic giao A và B trong hình 3), còn với phức chất **6** chỉ có pic giao của H10trans với H^a(N) mà không quan sát thấy pic giao nào khác. Kết quả này cho thấy, trong dung dịch đo phổ, amin không phải ở vị trí *trans* so với nhánh allyl trong các phức chất mà phải ở vị trí *cis* giống như cấu trúc ở dạng rắn của chúng đã được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể [8] như chỉ ra ở hình 1.



Hình 3. Một phần phổ NOESY của **4** (CDCl_3).

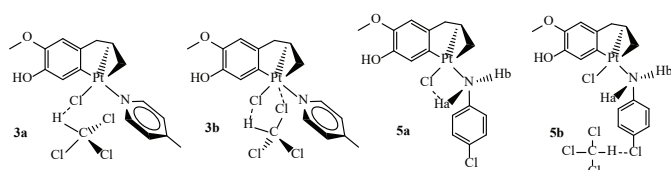
Như vậy, qua phân tích trên cho thấy trong tất cả các phức chất **2-6**, Eug đều phối trí với Pt(II) qua $\text{C}=\text{C}_{\text{allyl}}$ và C5, amin phối trí với Pt(II) qua N và ở vị trí *cis* so với nhánh allyl trong cả dung môi CDCl_3 hay d_6 -axeton. Vậy tại sao khi đo trong CDCl_3 , **2-5** đều cho hai bộ tín hiệu, còn **6** chỉ cho một bộ tín hiệu duy nhất? Phân tích gần 2000 cấu trúc có chứa CHCl_3 hoặc CH_2Cl_2 trong Cambridge Structural Database (CSD), Allen và đồng nghiệp [10] đã chỉ ra rằng, C-H của cloroform và diclorometan tạo liên kết hydro với N, O, S, halogen trong gần 200 cấu trúc. Ngoài ra, liên kết halogen giữa phức chất loại *trans*- $[\text{PtX}_2(\text{Alk}_2\text{N-CN})_2]$ (X = Cl, Br) với CH_3 cũng đã được phát hiện trong [11]. Bởi vậy, có thể giải

thích hiện tượng 2 bộ tín hiệu của các phức chất như sau: với phức chất **2-4**, cloroform đã sử dụng proton để tạo liên kết hydro với phối tử Cl trong phức chất, sau đó nó cũng tạo liên kết halogen với ion Pt(II). Do đó, trong cloroform chúng tồn tại ở hai dạng như được mô tả đại diện cho phức **3** ở hình 4. Hai dạng của phức chất **5** lại khác, dạng **5a** chứa liên kết hydro nội phân tử giữa phối tử Cl với proton của nhóm NH_2 , còn dạng **5b** chứa liên kết hydro $\text{Cl}\cdots\text{H-C}$ giữa nguyên tử Cl của *p*-cloanilin và H của dung môi (hình 4). Sở dĩ phức chất **6** chỉ cho một bộ tín hiệu là do chỉ tạo được liên kết hydro nội phân giống như của **5a** mà không tạo được kiểu giống **5b** do không có nguyên tử Cl nào khác nữa trong phân tử.

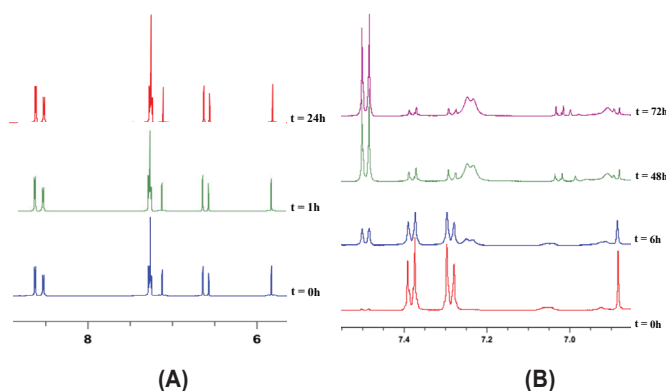
Để tìm hiểu rõ hơn về quá trình hình thành 2 dạng **a** và **b** của **2-6**, chúng tôi tiến hành đo phổ của chúng trong CDCl_3 theo thời gian. Kết quả cho thấy phổ của chúng đều không đổi sau 24 giờ. Điều này cho thấy quá trình thiết lập 2 dạng của các phức chất **2-5** diễn ra nhanh và các liên kết hydro, halogen được hình thành khá bền và ổn định trong dung dịch.

Trong dung môi d_6 -axeton **2-6** tại thời điểm mới pha mẫu chỉ cho 1 bộ tín hiệu, nhưng liệu theo thời gian chúng có biến đổi không? Để trả lời câu hỏi này, chúng tôi cũng tiến hành đo phổ của chúng trong d_6 -axeton theo thời gian. Kết quả rất bất ngờ là phức chất **2**, **3** (24 giờ sau khi pha) và phức chất **4** (48 giờ sau khi pha) không đổi. Còn phức chất **5** và **6** bị biến đổi tạo 2 bộ tín hiệu ngay sau 6 giờ pha mẫu, hình dạng các tín hiệu cũng như tỷ lệ cường độ 2 bộ không đổi sau 48 giờ. Hình 4 dẫn ra một phần phổ chồng theo thời gian của **3** và **5** làm ví dụ.

Sự biến đổi thành 2 bộ phổ của **5** và **6** có thể được giải thích do xảy ra sự đồng phân hóa chuyển cấu hình từ *cis* (amin ở vị trí *cis* so với nhánh allyl) sang *trans* (amin ở vị trí *trans* so với nhánh allyl) tương tự như đã xảy ra ở các phức chất dạng *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{piperidin})(\text{amin})]$ (amin: *p*-nitroanilin, *p*-iotanilin) khi đo trong dung môi d_6 -axeton [12, 13], đến 48 giờ hệ đạt trạng thái cân bằng của 2 cấu hình *cis* - *trans*. Cho đến nay, trong nhiều công trình nghiên cứu về phức chất của Pt(II) cho thấy, quá trình đồng phân hóa kiểu này thường xảy ra với phức chất chứa phối tử là dẫn xuất của anilin và được đo trong dung môi axeton [12, 13]. Điều này có thể được lý giải do các dẫn xuất của anilin có tính bazơ yếu, trong khi đó axeton lại là dung môi có khả năng tạo phức qua nhóm $\text{C}=\text{O}$. Do đó, quá trình chuyển đổi cấu hình xảy ra thông qua sản phẩm phức chất trung gian phối trí **5** $[\text{PtCl}(\text{Eug})(\text{amin})(d_6\text{-axeton})]$. Vấn đề này sẽ được làm sáng tỏ khi có sự hỗ trợ sâu rộng hơn của các nghiên cứu về tính toán lượng tử. Hình 4, 5 thể hiện cấu trúc của phức chất **3**, **5** trong CDCl_3 và phổ chồng theo thời gian của **3** (hình A), **5** (hình B) trong d_6 -axeton.



Hình 4. Cấu trúc của phức chất 3, 5 trong CDCl_3 .



Hình 5. Phổ cộng hưởng theo thời gian của 3 (hình A), 5 (hình B) trong d_6 -axeton.

Kết luận

Trong bài báo này, phổ ^1H NMR trong dung môi d_6 -axeton và CDCl_3 của năm phức chất dạng $[\text{PtCl}_2(\text{Eug})(\text{amin})]$ ((amin: pyridin (2), 4-Me-pyridin (3), quinolin (4), *p*-cloanilin (5), *p*-toluidin (6)) đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy, trong dung môi chloroform, các phức chất 2-5 đều cho 2 bộ tín hiệu không biến đổi theo thời gian ứng với 2 dạng tồn tại của mỗi phức chất trong dung dịch. Dạng 2a, 3a, 4a có tương tác hydro ngoại phân tử mạnh giữa proton của dung môi và phối tử Cl của phức chất $[\text{Cl}_3\text{C-H}\cdots\text{ClPt(II)}]$, dạng 5a lại ứng với liên kết hydro nội phân tử mạnh giữa proton nhóm NH_2 của *p*-cloanilin với phối tử Cl $[\text{NH}_2\cdots\text{Cl-Pt(II)}]$. Còn 2b, 3b, 4b tồn tại tương tác halogen ngoại phân tử mạnh giữa Cl của dung môi và ion Pt(II) $[\text{Cl}_2\text{HC-Cl}\cdots\text{Pt(II)}]$, dạng 5b ứng với liên kết hydro ngoại phân tử mạnh giữa Cl của *p*-cloanilin với H của dung môi. Trong dung môi axeton, phức chất 5, 6 (chứa dẫn xuất của anilin) xảy ra sự đồng phân hóa chuyển từ cấu hình ở đó amin ở vị trí *cis* sang *trans* so với nhánh allyl, và 2 dạng này đạt trạng thái cân bằng sau 48 giờ sau khi pha mẫu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Han Vinh Huynh (2017), *The organometallic chemistry of heterocyclic carbenes*, Wiley: Hoboken, N.J.
- [2] T.C. Johnstone, K. Suntharalingam, S.J. Lippard (2016), "The next generation of platinum drugs: Targeted Pt(II) agents, nanoparticle

Delivery, and Pt(IV) Prodrugs", *Chem. Rev.* **116**(5), pp.3436-3486.

[3] Q. Wang, X. Tan, Z. Liu, G. Li, R. Zhang, J. Wei, S. Wang, D. Li, B. Wang, J. Han (2018), "Design and synthesis of a new series of low toxic naphthalimide platinum (IV) antitumor complexes with dual DNA damage mechanism", *Eur. J. Pharm. Sci.*, **124**, pp.127-136.

[4] Nguyễn Văn Tòng, Nguyễn Hữu Đình, Phạm Văn Hoan, Ngô Thị Lý (2001), "Phân tích phổ NMR của các hợp chất tổng hợp từ eugenol", *Hội nghị hóa học hữu cơ toàn quốc tháng 12/2001*.

[5] Tran Thi Da, Young Mee Kim, Nguyen Thi Thanh Chi, Le Xuan Chien, Nguyen Van Minh, Nguyen Huu Dinh (2008), "Formatin of metallacyclic complexes by activation of an Aryl C-H bond in a Platinum-safrole analogue of Zeise's salt", *Organometallics*, **27**, pp.3611-3613.

[6] Tran Thi Da, Young Mee Kim, Truong Thi Cam Mai, Nguyen Cao Cuong, Nguyen Huu Dinh (2010), "Mono - and dinuclear metallacyclic complexes of Pt(II) synthesized from some eugenol derivatives", *J. Coord. Chem.*, **63**, pp.473-483.

[7] Nguyễn Thị Thanh Chi, Trương Thị Cẩm Mai, Nguyễn Thị Thanh Nhân, Trần Thị Đà (2013), "Nghiên cứu tổng hợp, cấu trúc phức chất đơn nhân và hai nhân của Pt(II) chứa phối tử propyl eugenoxaxetat", *Tạp chí Hóa học*, **51**(3AB), tr.500-504.

[8] Nguyen Thi Thanh Chi, Tran Thi Da, Koen Robeyns, Luc Van Meervelt, Truong Thi Cam Mai, Nguyen Dang Dat, Nguyen Huu Dinh (2018), "Synthesis, crystal and solution structures of platinacyclic complexes containing eugenol, the main bioactive constituent of *Ocimum sanctum* L. oil", *Polyhedron*, **151**, pp.330-337.

[9] Tran Thi Da, Le Thi Hong Hai, Luc Van Meervelt and Nguyen Huu Dinh (2015), "Synthesis, structure, and in vitro cytotoxicity of organoplatinum(II) complexes containing aryl olefins and quinolines", *J. Coord. Chem.*, **68**(19), pp.3525-3536.

[10] F.H. Allen, P.A. Wood, P.T.A. Galek (2013), "Role of chloroform and dichloromethane solvent molecules in crystal packing: an interaction propensity study", *Acta Cryst.*, **B 69**, pp.379-388.

[11] D.M. Ivanov, A.S. Novikov, I.V. Ananyev, Yu.V. Kirina, V.Yu. Kukushkin (2016), "Halogen bonding between metal centers and halocarbons", *Chem. Commun.*, **52**, pp.5565-5568.

[12] Nguyễn Thị Thanh Chi, Hoàng Văn Trường, Trương Thị Cẩm Mai (2018), "Nghiên cứu tương tác của kali trichloropiperidinplatinate(II) với para-iotanilin", *Tạp chí Hóa học*, **56**(6e2), tr.209-213.

[13] Phạm Văn Thống, Hoàng Văn Trường, Lê Thị Duyên, Nguyễn Thị Thanh Chi (2015), "Phản ứng bất thường giữa kali trichloropiperidinplatinate (II) với paranitroanilin", *Tạp chí Hóa học*, **53**, tr.468-472.