

PHỔ ^1H NMR VÀ PHỔ H-H COSY CỦA MỘT SỐ PHỨC CHẤT CIS-DIAMIN CỦA PLATIN(II) CHỨA PIPERIDIN CÙNG AMIN KHÁC

DƯƠNG BÁ VŨ*, PHẠM THỊ HỒNG THÚY**, NGUYỄN KIM ĐIỂM MAI***

TÓM TẮT

Phổ ^1H NMR và phổ H-H COSY của sáu phức chất của Pt(II) có dạng $[\text{Pt}(\text{pip})(\text{Am})\text{Cl}_2]$ (trong đó pip: piperidine, Am: amin) đã được phân tích. Qua đó tín hiệu proton các phức được xác định chính xác hơn.

ABSTRACT

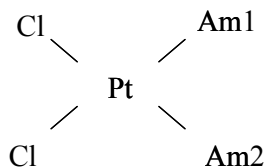
^1H NMR, H-H COSY spectra of some mixed *sis*-diamine complexes of Platinum (II) containing piperidine and another amine.

^1H NMR and H-H COSY spectra of six complexes with the form of $[\text{Pt}(\text{pip})(\text{Am})\text{Cl}_2]$ (pip: piperidine, Am: another amine) are analyzed. Thereby, the signals of protons are identified more exactly.

1. Đặt vấn đề

Có thể kí hiệu công thức của các phức chất *cis*-điamin hỗn tạp của platin(II) chứa Cl như sau:

Trong đó Am1 và Am 2: hai amin



Các phức chất vuông phẳng với cấu hình *cis* gồm: P1: $[\text{Pt}(\text{pip})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)\text{Cl}_2]$, P2: $[\text{Pt}(\text{pip})(\alpha - \text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2)\text{Cl}_2]$, P3: $[\text{Pt}(\text{pip})(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})\text{Cl}_2]$, P4: $[\text{Pt}(\text{pip})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Cl}_2]$, P5: $[\text{Pt}(\text{pip})(\text{o}-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)\text{Cl}_2]$, P6: $[\text{Pt}(\text{pip})(\text{p}-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)\text{Cl}_2]$ trong đó Am1 là piperidin (pip), đã được tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc bởi các phương pháp phân tích nguyên tố, phổ UV, IR, Raman, ^1H NMR. Kết quả nghiên cứu về chúng đã được công bố ở [4].

Nay, chúng tôi tiến hành ghi phổ H-H COSY trên máy Bruker AVANCE 500 MHz; trong đó, sử dụng cùng loại dung môi tương ứng cho từng phức chất được công bố ở [4]. Việc phân tích phổ H-H COSY đồng thời so sánh với kết quả phân tích phổ ^1H NMR ở [4] đã làm sáng tỏ hơn đặc điểm phổ proton của chúng.

* TS, Khoa Hóa học Trường Đại học Sư phạm TP HCM

** SV, Khoa Hóa học Trường Đại học Sư phạm TP HCM

*** SV, Khoa Hóa học Trường Đại học Sư phạm TP HCM

2. Kết quả và thảo luận

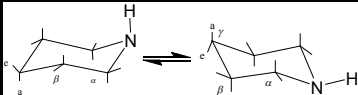
Với mỗi phức trong dãy chất chúng tôi phân tích riêng tín hiệu proton của pip (bảng 1); tín hiệu proton của amin thứ hai (bảng 2).

Để minh họa chúng tôi giới thiệu vùng phổ H-H COSY của piperidin trong phức chất P3 được thể hiện ở hình 1A; vùng phổ ^1H NMR của piperidin trong phức P3 được dẫn ra ở hình 1B.

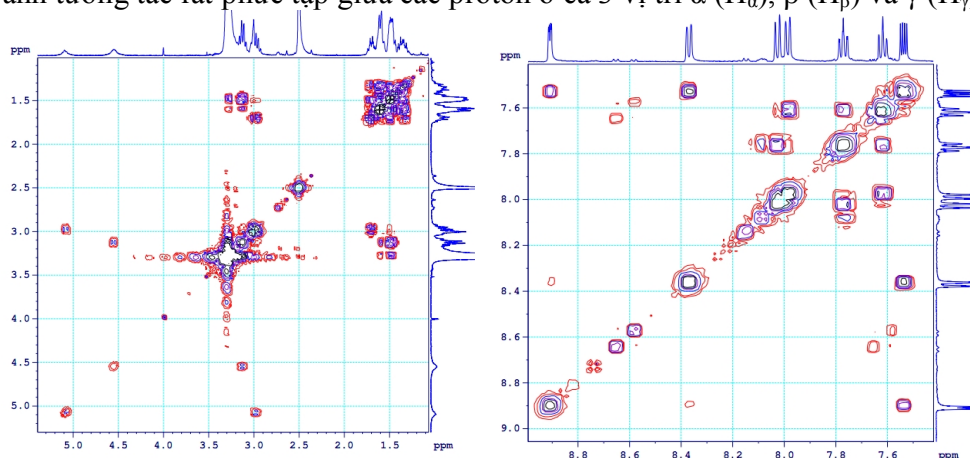
2.1. Phân tích phổ của piperidin (amin thứ nhất) trong các phức nghiên cứu

Theo tài liệu về phổ NMR [3], dù có đến 10 proton đính với 3 cacbon không tương đương thì phổ ^1H NMR của piperidin tự do vẫn chỉ có 2 vân cộng hưởng. Nhưng khi đã phối trí với Pt(II) thì kết quả phân tích từ bảng 1 cho thấy: đã có 6 vân phổ ứng với 10 proton không tương đương là $2H_a^a, 2H_a^e, 2H_\beta^a, 2H_\beta^e, 1H_\gamma^a, 1H_\gamma^e$. Tín hiệu của các proton H_a, H_β, H_γ ở piperidin phối trí thể hiện khác hẳn với ở piperidin tự do. Đó là do sự tạo phức đã làm cố định cấu dạng của piperidin. Các giá trị hằng số tách xác định được từ vân phổ cộng hưởng của H_a^a cho thấy liên kết N-H thuộc loại liên kết a. Như vậy, liên kết $\text{N} \rightarrow \text{Pt}$ là liên kết e. Chính sự phối trí làm cho sự nghịch đảo ở N và sự chuyển đổi cấu dạng của piperidin không xảy ra được nữa, khi đó H^a và H^e không thể chuyển đổi cho nhau nên tín hiệu của chúng phải thể hiện khác nhau. Mặt khác, do ảnh hưởng của dị tử nitơ phối trí nên $\delta(H_a) > \delta(H_\beta) > \delta(H_\gamma)$. Vì vậy đã có 6 vân phổ ứng với 10 proton không tương đương là: $2H_a^a, 2H_a^e, 2H_\beta^a, 2H_\beta^e, 1H_\gamma^a, 1H_\gamma^e$.

Bảng 1: Tín hiệu proton của piperidin trong các phức chất nghiên cứu $\delta(\text{ppm}), (\text{Hz})$

Kí hiệu	Chất (Dung môi ghi phổ)	H_a^e	H_a^a	H_β^e	H_β^a	H_γ^e	H_γ^a	NH
Pip [3]		2,70	2,70	1,50	1,50	1,50	1,50	1,8
P1	[Pt(pip)(C ₆ H ₅ NH ₂)Cl ₂] (DMSO)	2,97 $^2J_{ae}13$	3,11 $^3J_{aa}11$	1,60 $^2J_{ae}14$	1,48 $^3J_{aa}7$	1,70 $^3J_{aa}5$	1,36	4,9
P2	[Pt(pip)(α -C ₁₀ H ₇ NH ₂)Cl ₂] (DMSO)	2,97 $^2J_{ae}13$	3,10 $^3J_{ae}10$	1,60 $^2J_{ae}14$	1,48 $^3J_{ae}8,5$	1,70	1,35 $^3J_{aa}6$	4,5
P3	[Pt(pip)(C ₉ H ₇ N)Cl ₂] (DMSO)	2,97 $^2J_{ae}12$	3,12 $^3J_{aa}10$	1,60 $^2J_{ae}12$	1,48 $^3J_{ae}5,5$	1,70 $^2J_{ae}6$	1,36 $^3J_{aa}12$	4,5
P4	<i>cis</i> -[Pt(pip)(C ₅ H ₅ N)Cl ₂] (MeOD)	2,72 $^2J_{ae}11$	3,14 $^3J_{aa}7$	1,63 $^3J_{aa}6$	1,53 $^2J_{ae}13$	1,70	1,35 $^2J_{ae}9$	5,1
P5	[Pt(pip)(<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂)Cl ₂] (MeOD)	2,87 $^2J_{ae}12$	2,96 $^3J_{aa}10$	1,50 $^2J_{ae}12$	1,27 $^3J_{ae}5,5$	1,45 $^2J_{ae}6$	1,02 $^3J_{aa}12$	-
P6	[Pt(pip)(<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ NH ₂)Cl ₂] (MeOD)	2,91 $^2J_{ae}11$	3,01 $^3J_{aa}7$	1,60 $^3J_{aa}6$	1,35 $^2J_{ae}13$	1,55	1,31 $^2J_{ae}9$	-

Hình 1A dưới đây là vùng phổ H-H COSY của piperidin trong phức chất P3, phản ánh tương tác rất phức tạp giữa các proton ở cả 3 vị trí α (H_α), β (H_β) và γ (H_γ).



1.A

1.B

Hình 1.A. Vùng phổ H-H COSY của piperidin trong phức $[Pt(pip)(C_9H_7N)Cl_2]$ (P3)

Hình 1.B. Vùng phổ H-H COSY của quinolin trong phức chất $cis-[Pt(pip)(C_9H_7N)Cl_2]$ (P3)

Trên cơ sở đã nêu ở trên, kết hợp hình dạng vân phổ, cường độ tín hiệu, chúng tôi đã qui kết các vân phổ của pip trong các phức. Kết quả được liệt kê ở bảng 1.

Kết quả phân tích tín hiệu proton của piperidin phối trí từ phổ H-H COSY không thấy có sự khác biệt so với kết quả phân tích từ phổ H^1 NMR đã công bố ở [4].

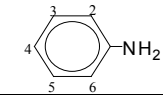
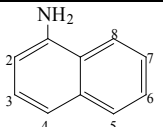
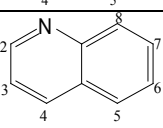
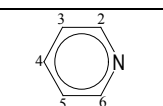
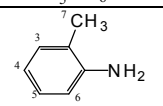
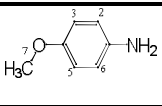
2.2. Phân tích phổ của các amin phối trí (amin thứ 2) trong các phức chất nghiên cứu

Khi kết hợp phân tích phổ H^1 NMR và phổ H-H COSY của một số phức chất chúng tôi đã quy kết tín hiệu proton tương ứng với từng carbon, như đã liệt kê ở bảng 2.

Qua đó, chúng tôi đã nhận thấy rằng kết quả quy kết này phù hợp hơn so với số liệu đã được công bố trong tài liệu [4]. Chẳng hạn, với phức chất P2: $cis-[Pt(pip)(\alpha\text{-naphthylamin})Cl_2]$, tài liệu [4] đã gán cho tín hiệu proton theo thứ tự độ chuyển dịch tăng dần là: $H_3 \rightarrow H_5 \rightarrow H_6 \rightarrow H_7 \rightarrow H_4 \rightarrow H_2 \rightarrow H_8$. Nhưng nay, chúng tôi gán cho tín hiệu proton theo thứ tự độ chuyển dịch tăng dần là: $H_4 \rightarrow H_2 \rightarrow H_3 \rightarrow H_7 \rightarrow H_6 \rightarrow H_5 \rightarrow H_8$. Sở dĩ có sự quy kết này là do chúng tôi đã dựa vào hình dạng vân phổ, hằng số tách trên phổ H^1 NMR kết hợp với việc phân tích các pic giao trên phổ H-H COSY vì độ bội của các tín hiệu của các hạt nhân tương tác spin-spin được phản ánh ở các pic giao. Trên cơ sở ấy, với phổ H-H COSY của phức chất P2 thì thấy rằng việc quy kết pic tại 6,67 ppm là của H4 thì rất hợp lí. Đó là vì trên phổ đã phản ánh tương tác mạnh của H3 - ở 7,18 ppm- đối với H4 (làm cho tín hiệu H4 tách đôi) và tương tác xa, yếu của H2- ở 7,05 ppm- đối với H4. Tương tự, với phức chất P3 chứa phối tử quinolin (hình 1.B) kết quả phân tích của chúng tôi cũng khác so với tài liệu [4]. Chẳng hạn, theo tài liệu này thì tín hiệu proton của quinolin phối trí theo thứ tự độ chuyển dịch tăng dần là: $H_3 \rightarrow H_6 \rightarrow H_7 \rightarrow H_5 \rightarrow H_4 \rightarrow H_2 \rightarrow H_8$. Còn theo chúng tôi thì

thứ tự proton theo độ chuyển dịch tăng dần là: H3→H6→H7→H5→H8→H2→H4 phù hợp với các pic giao trên phổ H-H COSY.

Bảng 2: Tín hiệu proton của các amin trong phức của piperidin δ (ppm); J(Hz)

Chất, dung môi	Am	H2	H3	H4	H5	H6	H khác
P1 DMSO		6,54; m $J_{23} = 7,5$	6,99; m $J_{34} 5,5$	6,47; m $J_{45} 7,0$	6,99; $J_{56} 5,5$	6,54; m $J_{65} 5,0$	
P2 DMSO		7,06; d $J_{23} 8,0$	7,18; dd $J_{34} 7,5$	6,67; d $J_{43} 7,5$	7,71; d $J_{56} 7,0$	7,37; dd $J_{67} 7,0$	H7: 7,33, dd H8: 8,04 $J_{87} 8,5$
P3 DMSO		8,36; d $J_{23} 8,0$	7,53; dd $J_{34} 5,5$	8,90; dd $J_{43} 5,0$	7,98; d $J_{56} 8,5$	7,63; dd $J_{67} 7,0$	H7: 7,76; dd H8: 8,02; d $J_{87} 8,0$
P4 MeOD		8,90; d $J_{Pt-H} = 42$ $J_{23} 6,0$	7,53; dd $J_{34} 6,5$	7,95; dd $J_{45} 6,5$	7,53; dd $J_{56} 6,5$	8,90; d	
P5 MeOD		-	7,40; q $J_{34} 7,7$	7,39; dd $J_{45} 8,1$	7,33; dd $J_{56} 8,1$	7,31; d $J_{65} 8,1$	H7: 2,76 $J_{87} 8,0$
P6 MeOD		7,01; d $J_{23} 9,0$	7,44; t $J_{32} 9,0$	-	7,44; t $J_{56} 9,0$	7,01; d $J_{65} 9,0$	H7: 3,83 $J_{87} 8,0$

Đối với các phức chất P5: *cis*-[Pt(pip)(*o*-CH₃C₆H₄NH₂)Cl₂], tài liệu [4] đã gán cho tín hiệu proton theo thứ tự độ chuyển dịch tăng dần là: H3→H4→H5→H6. Còn theo chúng tôi thì gán cho tín hiệu proton theo thứ tự độ chuyển dịch tăng dần là: H6→H5→H4→H3. Tương tự, với phức chất P6: *cis*-[Pt(pip)(*p*-CH₃OC₆H₄NH₂)Cl₂], tài liệu [4] gán tín hiệu proton của *p*-CH₃OC₆H₄NH₂ phối trí theo thứ tự độ chuyển dịch tăng dần là: H3=H5→H2=H6. Còn theo chúng tôi thì thứ tự proton theo độ chuyển dịch tăng dần là: H2=H6→H3=H5 phù hợp với các pic giao trên phổ H-H COSY.

Ở các phức mà phối tử amin có ít proton thì sự quy kết giữa chúng tôi với tài liệu [4] là hợp lí.

3. Kết luận

- Với các phức chất mà phối tử amin có ít proton thì sự quy kết theo ¹H NMR là thuận lợi và chính xác. Điều đó thể hiện qua việc quy kết của chúng tôi trên phổ H-H COSY cũng cho kết quả phù hợp với [4].

- Riêng đối với các phối tử amin có nhiều proton, sự tương tác là phức tạp nên cần kết hợp giữa phổ H NMR và H-H COSY để có những quy kết hợp lý hơn như chúng tôi đã phân tích ở trên.

- Thực tế cho thấy rằng đối với phức vuông phẳng của Pt(II), việc khai thác mỗi loại phổ cộng hưởng từ hạt nhân phải tùy theo mục đích nghiên cứu. Do đó, không tuyệt đối hóa bất kỳ một loại phổ nào trong nhóm phổ NMR.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tran Thi Da, Duong Ba Vu, Nguyen Huu Dinh (2004), "Synthesis and structure of some mixed cis-diamin complexes of platinum(II) containing morpholine and another amine", *Journal of Coordination Chemistry*, April 15, vol. 57, n^o6, pp. 485-496.
2. Trần Thị Đà, Nguyễn Thị Thanh Chi, Trần Thị Cẩm Mai (2008), "Tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc một số phức cis-dicloro aneton diamin platin(II)", *Tạp chí Hóa học*, vol 46, n^o5, tr. 560-575.
3. Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà (1999), *Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử*, Nxb Giáo dục, Hà Nội.
4. Duong Ba Vu, Tran Thi Da, Nguyen Huu Dinh (2002), "Synthesis and biological activities of some mixed cis- diamine complexes of Pt(II) containing piperidine and other amine", *Tạp chí Khoa học ĐHQG Hà Nội*, t. XVIII, n^o1, tr. 59-63.

STUDYING CHEMICAL CONSTITUENTS ...

(Tiếp theo trang 25)

4. Kashiwada Y, Aoshima A, Ikeshiro Y (2005), "Anti-HIV benzyloquinoline alkaloids and flavonoids from the leaves of *Nelumbo nucifera*, and structure-activity correlations with related alkaloids", *Bioorg. Med. Chem.*, 13 (2), pp. 443-8.
5. Likhitwitayawuid K. et al (1993), *J.Nat.Prod.*, 56 (1), pp.30-38 .
6. Ling Z.Q., Xie B.J., Yang E.L. (2005), "Isolation, characterization, and determination of antioxidative activity of oligomeric procyanidins from the seedpod of *Nelumbo nucifera* Gaertn", *J. Agric. Food. Chem.*, 53 (7), pp. 2441-5.
7. [Mukherjee P.K.](#), [Saha K.](#), [Pal M.](#), [Saha B.P.](#) (1997), "Effect of *Nelumbo nucifera* rhizome extract on blood sugar level in rats", *J.Ethnopharmacol.*, 58 (3), pp.207-213.