

TỔNG HỢP, CẤU TRÚC CỦA MỘT SỐ PHỨC CHẤT CỦA PLATIN(II) CHỨA PHỐI TỬ AMIN

DƯƠNG BÁ VŨ*, NGUYỄN THỊ MINH THÚY**, NGUYỄN KIM DIỄM MAI***

TÓM TẮT

Bốn phức chất của platin (II) chứa amin (4-methylpyridine, aniline, indole) đã được tổng hợp. Thành phần và cấu trúc của chúng được xác định bởi phương pháp phân tích khối lượng, phổ UV, phổ IR và H-H COSY.

Từ khóa: phức chất platin (II), phức cis-diamin của platin (II).

ABSTRACT

Synthesis and structure of some complexes of platinum (II) containing amine ligand

Four complexes of platinum(II) containing amine (4-methylpyridine, aniline, indole) were prepared. Their structures were examined by elemental analysis, UV-Vis, IR and NMR spectra.

Keywords: complexes of Pt (II), complexes cis-diamine of Pt (II).

1. Mở đầu

Phức chất của platin đặc biệt là *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] được điều chế từ K₂[PtCl₄] đã được biết đến như một dược phẩm có tính kháng u cao với tên dược phẩm là *cisplatin*. Tuy nhiên, do *cisplatin* có độc tính cao nên các nhà nghiên cứu đã tìm cách thay thế các nguyên tử clo trong K₂[PtCl₄] bằng các amin (Am) có cấu tạo khác nhau để có phức chất dạng *cis*-[Pt(Am)₂Cl₂] (dạng amin không hỗn tạp) hoặc *cis*-[PtAm¹Am²Cl₂] (dạng amin hỗn tạp), với hy vọng tìm ra phức chất platin mới có khả năng kháng u cao mà có ít độc tính hơn. Trong phạm vi bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc bốn phức chất thu được khi cho tương tác giữa K₂[PtCl₄] với 4-methylpyridin, indol, anilin tạo ba phức chất dạng không hỗn tạp gồm các phức P1: [Pt(4-methylpyridin)₂Cl₂], phức P2: [Pt(indol)₂Cl₂], phức P3: [Pt(anilin)₂Cl₂]; và tương tác của K[Pt(anilin)Cl₃] với indol tạo một phức chất dạng amin hỗn tạp là phức P4: [Pt(anilin)(indol)Cl₂].

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp các phức chất *cis*-[Pt(Am)₂Cl₂] (dạng không hỗn tạp), gồm các phức P1, P2, P3

Tổng hợp phức chất P1: Cho từ từ 2 mmol 4-methylpyridin vào dung dịch bão hòa màu đỏ của 1mmol phức P0: K₂[PtCl₄]. Khuấy dung dịch phản ứng ở nhiệt độ phòng,

* TS, Trường Đại học Sư phạm TP HCM

** SV, Trường Đại học Sư phạm TP HCM

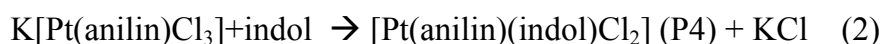
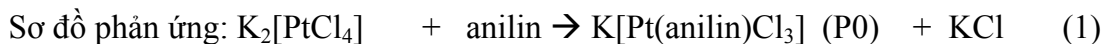
*** SV, Trường Đại học Sư phạm TP HCM

sau khoảng 30 phút xuất hiện kết tủa vàng nhạt. Tiếp tục khuấy thêm nhiều giờ nữa rồi lọc kết tủa. Rửa kết tủa bằng dung dịch HCl 0,1N, nước và etanol lạnh. Hiệu suất đạt khoảng 75%. Sản phẩm được kết tinh lại trong rượu:nước (1:1).

Tổng hợp phức chất P2: Cho 2 mmol indol vào dung dịch bão hòa màu đỏ của 1mmol phức P0: $K_2[PtCl_4]$ trong etanol:nước 1:1. Khuấy dung dịch phản ứng ở nhiệt độ từ 30-35°C, sau khoảng một giờ xuất hiện kết tủa vàng sậm. Tiếp tục khuấy thêm nhiều giờ nữa, lọc kết tủa. Rửa kết tủa bằng dung dịch HCl 0,1N, nước và ancol. Sản phẩm được kết tinh lại trong rượu:nước (1:1). Hiệu suất đạt khoảng 45%.

Tổng hợp phức chất P3: Cho 2 mmol anilin vào dung dịch bão hòa màu đỏ của 1mmol phức P0: $K_2[PtCl_4]$ trong etanol:nước 1:1. Khuấy dung dịch phản ứng ở nhiệt độ phòng, sau khoảng 15 phút xuất hiện kết tủa vàng sậm. Tiếp tục khuấy thêm 3 giờ nữa rồi lọc, thu kết tủa. Rửa kết tủa bằng dung dịch HCl 0,1N, nước và ancol lạnh. Sản phẩm được kết tinh lại trong rượu:nước (1:1). Hiệu suất đạt khoảng 50%.

2.2. Tổng hợp phức chất hỗn tạp P4: $[Pt(anilin)(indol)Cl_2]$



(1) Tổng hợp chất P0: $K[Pt(anilin)Cl_3]$. Tiến hành khác với tài liệu [1], chúng tôi đã thực hiện phản ứng với phối tử anilin được axit hóa. Cho 5 mmol anilin đã được hòa tan trong dung dịch HCl 0,1N vào dung dịch chứa 5 mmol $K_2[PtCl_4]$. Khuấy dung dịch phản ứng trên bếp cách thủy, ở nhiệt độ 60-70°C. Khuấy khoảng 10 phút, bắt đầu thấy kết tủa xuất hiện. Đun và khuấy khoảng 30 phút nữa để kết tủa hoàn toàn. Làm lạnh dung dịch. Lọc kết tủa, thu được dung dịch đồng nhất màu cam. Cô cạn, kết tinh, thu tinh thể, rửa bằng axeton. Hiệu suất khoảng 72%.

(2) Tổng hợp phức chất P4: Cho 1 mmol indol vào dung dịch bão hòa màu da cam của 1 mmol phức $K[Pt(anilin)Cl_3]$ trong etanol:nước (1:1). Khuấy dung dịch phản ứng ở 40°C, sau khoảng 1 giờ xuất hiện kết tủa vàng. Tiếp tục khuấy thêm 4 giờ nữa. Lọc kết tủa, rửa kết tủa bằng dung dịch HCl 0,1N, nước và etanol lạnh. Sản phẩm được kết tinh lại trong etanol:nước (1:1). Hiệu suất đạt khoảng 40%.

2.3. Xác định thành phần và cấu trúc

Việc xác định hàm lượng Pt được tiến hành bằng phương pháp trọng lượng tại Phòng thí nghiệm đại cương, Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm TPHCM.

Phổ IR được ghi trên máy FTIR – 8400S – SHIMADZU tại trường Đại học Sư Phạm TPHCM.

Phổ hấp thụ electron của các phức được đo trong dung môi thích hợp với nồng độ bão hòa của chúng trên máy PERKIN – ELMER LAMBDA 25 UV – VIS SPECTRUM tại Trường Đại học Sư phạm TPHCM.

Phổ $^1\text{H-NMR}$ và COSY được đo trên máy Bruker ADVANCE (500MHz), trong dung môi DMSO, tại Viện Hóa học – Viện Khoa học Công nghệ Việt Nam.

3. Kết quả và thảo luận

Phức chất P0 có màu đỏ tía, phức P0' có màu da cam, các phức chất P1, P2, P3 và P4 có màu vàng nhạt hoặc vàng sậm.

Kết quả phân tích hàm lượng nguyên tố platin được liệt kê ở bảng 1.

Bảng 1. Hàm lượng nguyên tố platin của các phức chất

Phức chất	Ký hiệu	Pt (% Khối lượng)	
		Lý thuyết	Thực nghiệm
[Pt(4-metylpinyin) ₂ Cl ₂]	P1	43,14	44,39
[Pt(indol) ₂ Cl ₂]	P2	39,00	40,06
[Pt(anilin) ₂ Cl ₂]	P3	43,14	40,39
[Pt(anilin)(indol)Cl ₂]	P4	40,97	41,22

Bảng 1 cho thấy kết quả khá phù hợp với công thức dự kiến của các phức chất. Kết quả phân tích phổ IR được liệt kê ở bảng 2.

Bảng 2. Các vân hấp thụ chính trên phổ IR của các phức chất tổng hợp

Kí hiệu	ν_{NH}	ν_{CH} thơm	ν_{CH} no	$\delta_{\text{NH}}, \nu_{\text{C=C}}$ thơm	$\delta_{\text{C-H}}$ no	$\nu_{\text{C=C}}$ thơm	γ_{CH} thơm	$\nu_{\text{Pt-N}}$
P1	-	3095 3016	2918	1618	1500	1437 1377	812 717	505
P2	-	3066	-	1610	-	1469 1454	785 765	440
P3	3215 3132	3060	-	1587 1600	-	1396 1467	756 721	574
P4	3200 3126	3045	-	1599 1587	-	1465 1437	756 690	451

Trên phổ IR từ P1÷P4 xuất hiện những vân phổ đặc trưng cho dao động hóa trị của $\nu_{\text{Pt-N}}$ ở vùng tần số 505÷440 cm^{-1} . Điều này chứng tỏ các amin đã tham gia tạo phức với Pt(II), và sự tạo phức đã thực hiện qua nguyên tử Nitơ.

Các vân hấp thụ chính trên phổ IR đều đặc trưng cho nhóm nguyên tử trong phân tử của các phức chất.

Khác với phổ của P1, P2, phổ của P3, P4 (chứa anilin: amin bậc 1) đã xuất hiện các vân phổ ở vùng tần số khoảng 3215÷3126 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị $\nu_{\text{N-H}}$. Vùng tần số này thấp hơn so với amin tự do (3450÷3300 cm^{-1}) do ảnh hưởng của sự phối trí của N trên anilin với Pt(II).

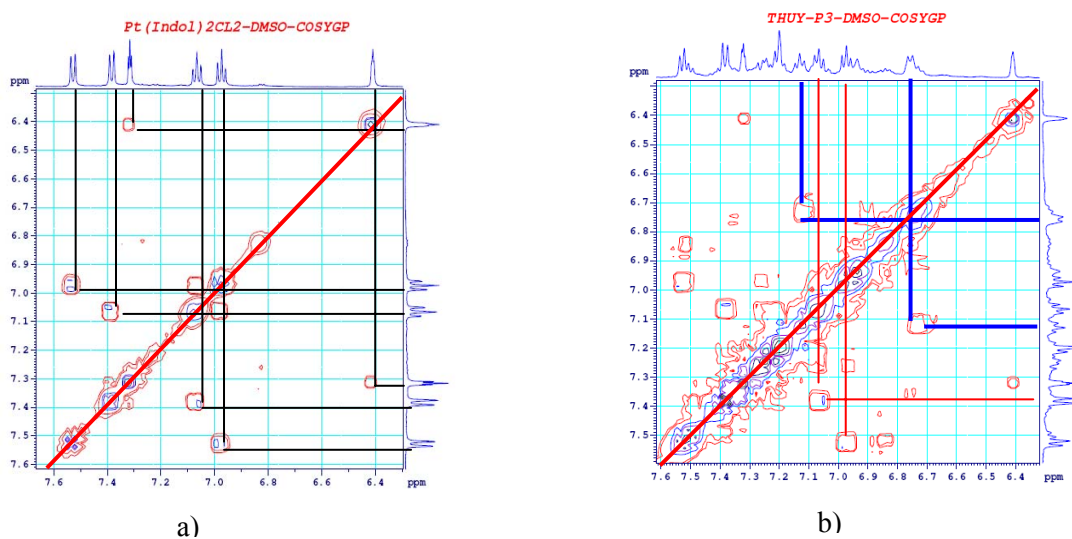
Để khẳng định thêm kết luận trên, chúng tôi tiến hành đo phổ UV-Vis. Các vân hấp thụ trên phổ electron của các phức chất tổng hợp chỉ ra ở bảng 3.

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

Phức chất	Dung môi	Màu	$\lambda/\log\epsilon$			
P0: $K_2[PtCl_4]$	Nước	Đỏ tía	216/3,99	-	-	330/1,8 476/1,20
P0': $K[Pt(\text{aniline})Cl_3]$	Nước	Da cam	206/4,70	243/4,01	299/2,79	375/2,21
P1: $[Pt(4\text{-Me-Py})_2Cl_2]$	Rượu	Vàng	205/4,8	241/4,18	291/3,98	-
P2: $[Pt(\text{indol})_2Cl_2]$	Rượu	Vàng	213/4,52	264/3,97	287/3,85	-
P3: $[Pt(\text{anilin})_2Cl_2]$	Rượu	Vàng	205/4,69	260/3,70	299/3,40	-
P4: $[Pt(\text{anilin})(\text{indol})Cl_2]$	Rượu	Vàng	213/4,64	265/3,97	281/3,94	-

Phổ UV-Vis của tất cả các phức chất trên đều giống nhau ở chỗ cùng thể hiện vân phổ có cường độ lớn trong vùng 205- 216 nm được quy cho vân thể hiện sự chuyển mức kèm chuyển điện tử từ phối tử Cl^- tới ion trung tâm Pt^{2+} . Bên cạnh đó, sự khác biệt về phổ giữa chúng được thể hiện rõ ràng qua việc P0 không có các vân hấp thụ vùng 240- 299 nm là các tín hiệu đặc trưng cho chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ ở nhân thơm của phối tử [2]. Qua đó cho thấy, các phối tử amin có nhân thơm đã đi vào cầu phối trí của Pt(II) khi tương tác với P0. Các phức chất P1, P2, P3, P4 rất ít tan trong nước và ít tan trong ancol. Do đó, chúng tôi chỉ ghi được phổ của chúng với nồng độ bão hòa $10^{-4}M$ trong etanol. Trong trường hợp này, vì dung dịch quá loãng và màu rất nhạt nên đã không ghi nhận được vân phổ thể hiện chuyển mức d-d ở ion Pt^{2+} . Với phức chất P0 và P0' do tan khá tốt trong nước với nồng độ bão hòa khoảng $10^{-2}M$ thì đã xuất hiện các vân phổ khoảng 330- 375 nm với cường độ thấp. Theo tài liệu [3], chúng đã được chúng tôi quy kết là vân ứng với chuyển mức d-d của ion Pt^{2+} . Sự khác biệt giữa các phức về sự có hoặc không có vân phổ trong vùng này (vùng 330- 375 nm) cũng đã phản ánh sự phù hợp về màu sắc đậm hơn của P0, P0' so với màu sắc nhạt hơn của P1, P2, P3 và P4.

Để xác định cấu trúc của phức chất được rõ ràng hơn, chúng tôi tiến hành phân tích phổ $^1H\text{-NMR}$ và H-HCOSY của các phức chất P0', P1, P2, P3, P4. Phổ H-HCOSY của phức chất P2, P4 được giới thiệu ở hình 1. Kết quả phân tích phổ tín hiệu proton được liệt kê ở bảng 4. Trong đó: P1, P2 và P3 chỉ chứa một loại phối tử amin, còn P4 chứa hai phối tử amin khác nhau.

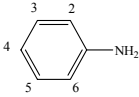
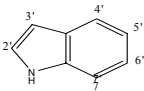


Hình 1. Những điểm tương đồng và khác biệt giữa phổ COSY của P2(a) và P4(b)

Bảng 4 cho thấy độ chuyển dịch hóa học của các proton của phối tử trong phức chất có giá trị thay đổi so với tín hiệu proton của các phối tử tự do [2]. Điều này là do đã có sự phối trí giữa N trên amin với Pt(II). Qua đó, sự giảm mật độ electron đã làm tăng độ chuyển dịch hóa học một số proton. Một điều thú vị là độ chuyển dịch hóa học các proton trên indol trong phức chất (P2, P4) có giá trị không khác nhiều so với với độ chuyển dịch hóa học các proton của indol tự do.

Bảng 4. Độ chuyển dịch hóa học các proton của phối tử L tự do và trong các phức chất

Chất	Tín hiệu						
	Phối tử	H2	H3	H4	H5	H6	H khác
P1		8,58; dd	7,32; dd	-	7,32; dd	8,58; dd	2,41; s
4-Me-Py tự do		Chưa tìm thấy số liệu thực nghiệm					
P2		7,32; t	6,41; t	7,53; d	6,97; t	7,07; t	H7: 7,38; d
Indol tự do		7,26	6,45	7,55	6,99	7,09	H7: 7,4
P3		7,25; d	7,20; t	7,11; m	7,20; t	7,25; d	-
Anilin tự do		6,46	7,01	6,62	7,01	6,46	-

P4	Anilin trong phức P4					Indol trong phức P4					
											
	H2	H3	H4	H5	H6	H2'	H3'	H4'	H5'	H6'	H khác (H7')
	7,21; d	6,76; t	7,13; t	6,76; t	7,21; d	7,32; t	6,41; s	7,53; d	6,97; t	7,07; t	7,38; d

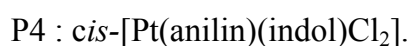
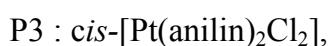
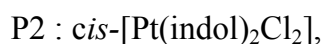
Điều đó có thể giải thích là do mật độ electron vốn khá lớn trong vòng indol đã không bị ảnh hưởng nhiều khi N của vòng này phối trí với Pt(II). Điều đó cũng dẫn đến việc các tín hiệu proton của indol trong P2 và P4 đều thể hiện rõ ràng và rất tương đồng nhau. Cũng nhờ vậy, chúng tôi dễ dàng ngoại suy để xác định tín hiệu proton của anilin trong phức P4.

Ở phức chất P3, P4, tín hiệu proton của anilin còn thay đổi trật tự độ chuyển dịch của H2, H6 > H3, H5 (trật tự ở anilin tự do thì ngược lại).

Bảng 4 cũng cho thấy sự khác biệt rõ rệt giữa tín hiệu proton của anilin ở P3 và P4. Điều này có thể giải thích là do indol là một phối tử vòng kềm, án ngữ không gian lớn, nên đã tương tác với anilin ảnh hưởng mạnh đến độ chuyển dịch của H3 và H5. Có thể ở đây, indol đã làm giảm sự chắn bất đẳng hướng (tính phản chắn) trên vòng thơm của anilin, làm cho H3 và H5 chuyển về trường mạnh hơn so với các proton còn lại trên anilin trong phức chất.

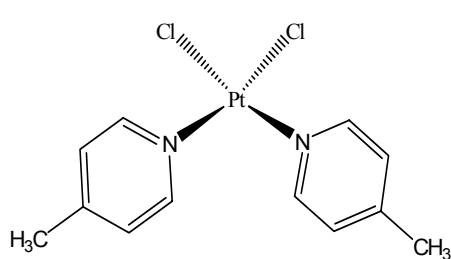
4. Kết luận

- Đã tổng hợp được các phức vuông phẳng của Pt(II), gồm:

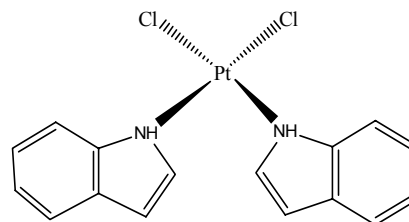


Trong đó các phức chất P2 và P4 chưa tìm thấy trong các tài liệu tham khảo.

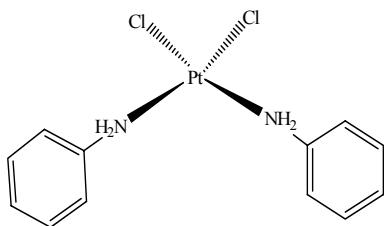
- Đã dùng các phép phân tích hóa học đặc trưng để xác định thành phần và đề xuất cấu trúc của 4 phức chất như sau :



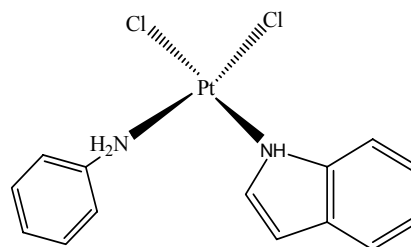
cis-di-4-metylpyridindicloplatin(II)
P1



cis-diindoldicloplatin(II)
P2



cis-anilinindoldicloplatin(II)



cis-dianilinedicloplatin(II) P3

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Thị Phương Chi (2000), “*Tổng hợp, xác định cấu trúc, tính chất và thăm dò hoạt tính chống ung thư của một số hợp chất cis-điclouroanilinaminplatin(II)*”, Luận án tiến sĩ Khoa học Hóa học, Trường ĐHSPTP Hà Nội .
2. Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà (1999), *Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử*, Nxb Giáo dục.
3. Manfred Hesse, Herbert Meier (1997), *Spectroscopic methods in organic chemistry*, Geor Thiem Verlag, Stuttgart, New York.

(Ngày Tòa soạn nhận được bài: 18-7-2011; ngày chấp nhận đăng: 03-8-2011)