

CỘNG HƯỞNG TỪ PROTON CỦA PIPERIDIN VÀ MỘT SỐ AMIN THƠM TRONG CẤU PHỐI TRÍ CỦA PLATIN (II)

Nguyễn Hữu Đình, Dương Bá Vũ, Nguyễn Thị Thanh Chi, Trần Thị Đà
Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

SUMMARY

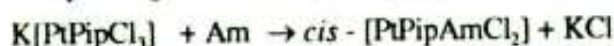
^1H NMR spectra of nine complexes $[\text{Pt Pip Am Cl}_2]$ (Pip: piperidine, Am: aromatic amines) were interpreted. The signals of protons H_α^* , H_β^* , H_γ^* , H_δ^* , H_ϵ^* , H_ζ^* of coordinated piperidine were assigned. It is shown that molecule of aromatic amines lies in the plane perpendicular to the coordinated plane of Pt (II). $^3J_{\text{NH}}$ for cis-complexes is of 48 - 46 Hz, for trans-complexes is of 36 Hz.

MỞ ĐẦU

Trong bài báo trước, [1], chúng tôi đã thông báo kết quả tổng hợp một số phức chất của platin (II) chứa đồng thời piperidin và amin thơm. Việc thử nghiệm cho thấy chúng có hoạt tính kìm hãm các tế bào ung thư ở nồng độ $\leq 5\mu\text{g/ml}$. Ở đây, chúng tôi trình bày kết quả phân tích cộng hưởng từ proton (^1H NMR) để hoàn tất việc xác định cấu trúc của các phức cis-diamin hỗn tạp của platin (II) chứa piperidin và amin thơm.

THỰC NGHIỆM

Các phức nghiên cứu được tổng hợp như mô tả ở [1] theo sơ đồ phản ứng:



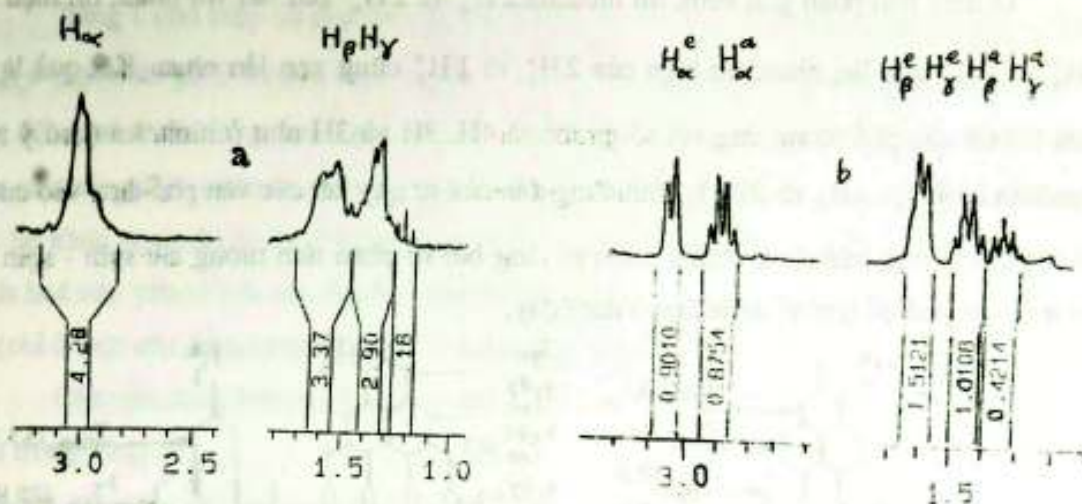
Pip = $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$ (Piperidin); Am: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, $p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, $p\text{-C}_2\text{H}_5\text{O-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$ (α -naphthyl amin), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (pyridin) $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ (quinolin).

Cấu tạo của các phức chất đã được xác định nhờ phân tích nguyên tố, đo độ dẫn điện phân tử, phân huỷ nhiệt, ghi phổ UV, phổ IR và phổ Raman [1].

Phổ ^1H NMR đo trong CD_3OD trên máy Bruker (200 MHz). Một số chất đo trên máy Bruker AVANCE (500 MHz).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.

Theo các tài liệu về phổ ^1H NMR, [2], [3], 10 proton đính với cacbon của piperidin thể hiện bởi hai vân cộng hưởng. Vân thứ nhất ở 2,7 ppm là tín hiệu của 4H ở vị trí α (H_α), vân thứ hai ở 1,5 ppm là thuộc 4H ở vị trí β (H_β) và 2 H ở vị trí γ (H_γ). Trên phổ ^1H NMR của các phức chất nghiên cứu khi đo trên máy 200 MHz thì 10 proton đó của piperidin phối trí thể hiện ở 3 vân phổ với cường độ tương ứng với số proton lần lượt là 4H, 3H và 3H (hình 1a). Khi đo trên máy 500 MHz tín hiệu của các proton đó lại thể hiện ở 6 cụm riêng ứng với tỉ lệ proton là 2H:2H:2H:1H:2H:1H (hình 1b). Vì sao có sự khác nhau như vậy?

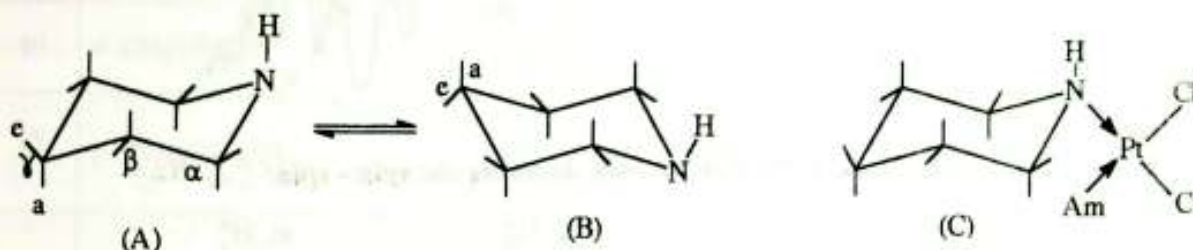


Hình 1. Tín hiệu 10 proton đính với cacbon của piperidin

a. Đo trên máy 200 MHz;

b. Đo trên máy 500 MHz.

Piperidin tồn tại ở hai cấu dạng nằm cân bằng với nhau như ở hình 2 (A và B).



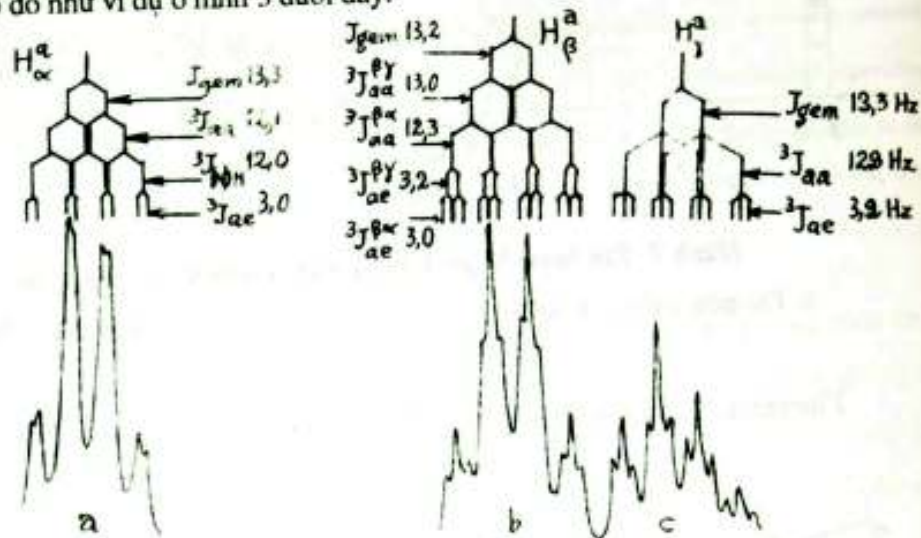
Hình 2. Piperidin ở dạng tự do (A và B) và ở dạng phối trí (C)

Ở nhiệt độ thường, tốc độ chuyển đổi giữa hai cấu dạng đó là lớn nên phương pháp ^1H NMR không phân biệt được H^a và H^b . Mặt khác độ chuyển dịch hoá học của H_β và H_γ không khác nhau nhiều, chúng lại tương tác spin - spin với nhau tách tín hiệu của nhau thành nhiều hợp phần xen lẫn vào nhau nên 4H_β và 2H_γ chỉ tạo ra một vân cộng hưởng rộng ở 1,5 ppm.

Khi tạo phức với Pt(II) (Hình 2.C) do tạo thêm liên kết $\text{N} \rightarrow \text{Pt}$ và do nhóm PtAmCl_2 có kích thước rất lớn nên sự nghịch đảo ở N và sự chuyển đổi cấu dạng của piperidin không xảy ra được nữa. Vì thế ở piperidin phối trí, trừ nhóm NH ra, có 6 nhóm proton không tương đương là $2\text{H}_\alpha^e \neq 2\text{H}_\alpha^a \neq 2\text{H}_\beta^e \neq 2\text{H}_\beta^a \neq \text{H}_\gamma^e \neq \text{H}_\gamma^a$. Xét theo ảnh hưởng của N thì $\delta(\text{H}_\alpha) > \delta(\text{H}_\beta) > \delta(\text{H}_\gamma)$ nhưng do sự chắn xa của liên kết C-C ở dạng ghế làm cho $\delta(\text{H}^b) > \delta(\text{H}^a)$ tới 0,5 ppm [3], [5]. Vì thế tín hiệu của 6 nhóm proton ở piperidin phối trí đã xuất hiện trên phổ như ở hình 1b tức là tuân theo trật tự về độ chuyển dịch hoá học như sau:

$$\delta(\text{H}_\alpha^e) > \delta(\text{H}_\alpha^a) > \delta(\text{H}_\beta^e) > \delta(\text{H}_\gamma^e) > \delta(\text{H}_\beta^a) > \delta(\text{H}_\gamma^a)$$

Ở máy phổ phân giải kém, tín hiệu của $2H_\alpha^*$ và $2H_\beta^*$ xen lẫn với nhau, tín hiệu của $2H_\beta^*$ và $1H_\gamma^*$ xen lẫn nhau, tín hiệu của $2H_\alpha^*$ và $1H_\gamma^*$ cũng xen lẫn nhau. Kết quả là chỉ xuất hiện 3 vân phổ tương ứng với số proton là 4H, 3H và 3H như ở hình 1.a (chú ý rằng piperidin có $4H_\alpha$, $4H_\beta$ và $2H_\gamma$). Tính đúng đắn của sự quy kết các vân phổ dựa vào cường độ của chúng như trên được chứng minh rõ ràng bởi sự phân tích tương tác spin - spin đối với mỗi vân phổ đó như ví dụ ở hình 3 dưới đây.



Hình 3. Sự tách tín hiệu do tương tác spin - spin: (J , Hz)

a. H_α^*

b. H_β^*

c. H_γ^*

Sự tách tín hiệu của H_α^* , H_β^* , H_γ^* là không đủ rõ như đối với các proton H^* tương ứng do $^3J_{ae} \approx ^3J_{ee} < ^3J_{aa}$. Trên cơ sở dựa vào cường độ tương đối và dựa vào sự so sánh với phổ đã được phân tích tương tác spin - spin như hình 3, đã quy kết được tín hiệu của các nhóm proton của piperidin phối trí với Pt(II) như ở bảng 1.

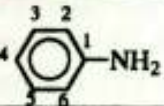
Bảng 1. Tín hiệu các proton của piperidin ở các phức cis - $[PtPipAmCl_2]$; δ (ppm)

STT	Hợp chất	Ký hiệu	H_α^*	H_α^*	H_β^* ; H_γ^*	H_β^*	H_γ^*	NH
1	$C_5H_{10}NH$	Pip	2,70	2,70	1,50; 1,50	1,50	1,50	1,80
2	$[PtPip(C_6H_5NH_2)Cl_2]$	P1	3,00	2,92	1,45; 1,55	1,40	1,30	4,10
3	$[PtPip(p - CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$	P2	2,96	2,96	1,60; 1,50	1,30	1,20	3,90
4	$[PtPip(o - CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$	P3	2,90	2,90	1,48; 1,42	1,29	1,21	-
5	$[PtPip(p - CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$	P4	2,97	2,97	1,55; 1,50	1,30	1,25	-
6	$[PtPip(p - C_2H_5OC_6H_4NH_2)Cl_2]$	P5	3,02	3,02	1,62; 1,55	1,39	1,35	-
7	$[PtPip(\alpha - C_{10}H_7NH_2)Cl_2]$	P6	3,20	3,05	1,66; 1,55	1,45	1,40	4,60
8	Cis - $[PtPip(C_6H_5N)Cl_2]$	P7	3,19	3,19	1,62; 1,50	1,50	1,38	4,50
9	Trans - $[PtPip(C_6H_5N)Cl_2]$	P8	3,26	3,26	1,67; 1,45	1,45	1,43	4,40
10	$[PtPip(C_6H_5N)Cl_2]$	P9	3,25	3,02	1,63; 1,57	1,52	1,35	4,60

Bảng 1 cho thấy độ chuyển dịch hoá học của proton nhóm NH và các proton vị trí α (H_a) ở piperidin phối trí đều tăng nhiều so với ở piperidin tự do (không phối trí). Đó là do mật độ electron ở nitơ giảm mạnh khi tạo liên kết phối trí $N \rightarrow Pt(II)$. Độ chuyển dịch hoá học của các nhóm proton còn lại cũng khác nhau đối với piperidin phối trí và piperidin tự do. Sự khác nhau đó là do ở piperidin tự do độ chuyển dịch hoá học là phản ánh sự trung bình hoá các yếu tố cấu tạo của hai cấu dạng nằm cân bằng với nhau, còn ở piperidin phối trí (chỉ ở một cấu dạng) nên H^a và H^b có riêng độ chuyển dịch hoá học của mình.

Các vân cộng hưởng của các proton của amin thơm phối trí với $Pt(II)$ được quy kết như trong bảng 2.

Bảng 2. Tín hiệu của các proton của amin thơm trong các phức $[PtPipAmCl_2]$, $\delta(ppm)$; $J(Hz)$.

STT	Amin	H2	H3	H4	H5	H6	H khác
P1		7,46; m	7,44; m	7,36; m	7,44; m	7,46; m	
P2	p- $CH_3C_6H_4NH_2$	7,34; d J_{23} 8,1	7,22; d J_{32} 8,1	-	7,22; dd J_{56} 8,1	7,34; d J_{65} 8,1	p- CH_3 : 2,32; s
P3	o- $CH_3C_6H_4NH_2$	-	7,28; d J_{34} 7,7	7,30; dd J_{45} 8,1	7,33; dd J_{56} 8,1	7,37; dd J_{64} 1,8	o- CH_3 : 2,73; s
P4	p- $\dot{C}H_3OC_6H_4NH_2$	7,41; d J_{23} 8,4	6,96; d J_{32} 8,4	-	6,96; d J_{56} 8,4	7,41; d J_{65} 8,4	p- CH_3O : 3,80; s
P5	p- $CH_3CH_2OC_6H_4NH_2$	7,44; d J_{23} 8,8	6,99; dd J_{32} 8,8	-	6,99; d J_{56} 8,8	7,44; d J_{65} 8,8	CH_3 : 1,42; t; CH_2 : 4,08; q; $^3J_{HCH_2}$ 7,1
P6	α - $C_{10}H_7NH_2$	8,06; dd J_{23} 7,8	7,60; dd J_{34} 5,8	7,98; dd J_{42} 1,4	7,54; dd J_{56} 7,2	7,67; dd J_{67} 8,0	H7: 7,87; dd H8: 8,91; dd J_{78} 8,6; $J_{57}=J_{68}=1,4$
P7	C_5H_5N	8,92; dd J_{23} 6,3	7,55; dd J_{34} 7,6	7,98; tt J_{43} 7,6	7,55; dd J_{54} 7,6	8,92; dd J_{65} 7,5	$J_{24}=J_{46}=1,4$; $^3J_{PHr}=48$
P8	C_5H_5N	8,76; dd J_{23} 5,6	7,40; dd J_{34} 7,6	7,90; tt J_{43} 7,6	7,40; dd J_{54} 7,6	8,76; dd J_{65} 7,6	$J_{24}=J_{46}=1,4$; $^3J_{PHr}=36$
P9	C_9H_7N	8,92; dd J_{23} 5,0	7,65; dd J_{34} 7,4	8,40; dd J_{24} 1,2	8,03; d J_{56} 8,0	7,79; dd J_{67} 7,0	H7: 8,01; dd H8: 9,70; d J_{78} 8,0; $J_{75}=J_{86}=1,3$ $^3J_{PHr}=46$

Nếu so sánh với các amin thơm tự do thì độ chuyển dịch hoá học của các proton ở các phức nghiên cứu đều lớn hơn. Điều đó chứng tỏ đã có sự liên kết phối trí $N \rightarrow Pt$.

Các số liệu về độ chuyển dịch hoá học và hằng số tách của các proton của amin thơm ở các phức P1, P2, P4, P5, P7, P8 (bảng 2) cho thấy trong cấu phối trí của $Pt(II)$ H2

tương đương với H6; H3 tương đương với H5. Điều đó chứng tỏ các phân tử amin thơm nằm ở mặt phẳng vuông góc với mặt phẳng do Pt(II) phối trí 4 tạo thành (gọi tắt là mặt phẳng phối trí). Chỉ khi đó, do H2 và H6 nằm ở phía trên và phía dưới mặt phẳng phối trí, có quan hệ không gian giống nhau với Pip và Cl nên mới tương đương nhau. Ngược lại, nếu mặt phẳng phân tử amin thơm và mặt phẳng phối trí trùng nhau thì H2 sẽ ở gần Pip còn H6 ở gần Cl. Khi đó chúng không tương đương. Kết quả đó là phù hợp với lý thuyết vì khả năng cùng nằm trên một mặt phẳng và khả năng quay tự do của các phân tử amin trong cấu phối trí là bị loại trừ do chúng là những phối tử cồng kềnh lại ở vị trí *cis* với nhau.

Một điều lý thú là vân cộng hưởng của H2 ở pyridin và quinolin phối trí (ở phức P7, P8 và P9) bao gồm một tín hiệu trung tâm cường độ lớn và hai tín hiệu vệ tinh cường độ nhỏ ở hai bên. Khoảng cách giữa hai tín hiệu vệ tinh này chính là giá trị $^3J_{\text{PtH}}$. Phù hợp với kết luận ở công trình [4], $^3J_{\text{PtH}}$ ở cấu hình *cis* (phức P7 và P9) xác định được là 48 và 46 Hz; còn ở cấu hình *trans* (phức P8) là 36 Hz.

KẾT LUẬN

Đã phân tích phổ ^1H NMR của 9 phức chất của Pt(II) chứa piperidin và các amin thơm có cấu tạo khác nhau. Đã phân biệt và quy kết được tín hiệu của các proton H_α^* , H_β^* , H_γ^* , H_δ^* , H_ϵ^* , H_ζ^* của piperidin trong cấu phối trí của Pt(II). Đã chứng tỏ rằng các phân tử amin thơm nằm ở mặt phẳng vuông góc với mặt phẳng phối trí của Pt(II). Đã xác định được giá trị $^3J_{\text{PtH}}$ đối với cấu hình *cis* là 46 - 48 Hz, đối với cấu hình *trans* là 36 Hz.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. **Trần Thị Đà, Dương Bá Vũ, Nguyễn Hữu Đình.** *Tạp chí Hoá học*. T39; số3, trang 25 - 28 (2001).
2. **Harald Gunther.** *NMR Spectroscopy*. John Wiley & Sons, NewYork, 1995.
3. **Manfred Hesse.** *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*. Geor Thieme Verlag NewYork, 1977.
4. **Nguyễn Hữu Đình, Dương Bá Vũ, Trần Thị Đà.** *Tạp chí Hoá học*. T39, số 4. 2001.
5. **Nguyễn Hữu Đình, Trần Thị Đà.** *Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử*. Nxb Giáo dục, 1999.