

Tổng hợp và nghiên cứu phức chất Pd(II), Pt(II) với phối tử amin hai càng chứa hợp phần antraxen

Nguyễn Minh Hải*, Phạm Thị Yên

Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN, ĐHQGHN

Nhận ngày 05 tháng 7 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 17 tháng 8 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 01 tháng 9 năm 2016

Tóm tắt: Phối tử amin hai càng chứa hợp phần antraxen, BAAE2, phản ứng với các tiền chất kim loại tương ứng như $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$, $[PtCl_2(DMSO)_2]$ tạo ra sản phẩm màu vàng. Các kết quả phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton cho thấy sự tạo thành phức chất của kim loại với phối tử amin hai càng thông qua vòng chelat nằm cạnh với tương tác spin-spin phức tạp.

Từ khoá: Antraxen, phối tử amin hai càng, phức chất Pd(II), phức chất Pt(II).

1. Mở đầu

Antraxen, một hợp chất đa vòng thơm điển hình đã được nghiên cứu và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực trong thời gian vừa qua. Tuy nhiên hóa học phức chất của antraxen và các hợp chất đa vòng thơm chưa thực sự được quan tâm [1]. Bên cạnh đó, phức chất của phối tử imin và amin đã được sử dụng trong các công trình về xúc tác đồng thể [2]. Do vậy kết hợp hợp phần đa vòng thơm vào bộ khung phối trí của hợp phần amin sẽ tạo ra các phối tử mới có tương tác đặc biệt với kim loại và có thể dẫn đến những tính chất mới về quang lí hoặc xúc tác. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu sự tạo phức của phối tử amin hai càng chứa nhân antraxen với Pd(II) và Pt(II) và cấu trúc của phức chất thu được bằng các phương pháp phổ.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất và các phương pháp nghiên cứu

* Tác giả liên hệ. ĐT : 84-1698045594
E-mail: nmhai@vnu.edu.vn

Các hóa chất có độ tinh khiết phân tích. Phổ hồng ngoại được đo trên máy Impact 410-Nicolet (Mỹ) theo phương pháp ép viên KBr. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân 1H -NMR được ghi trên máy Bruker Avance 500 MHz trong dung môi $CDCl_3$. Phổ khối lượng được ghi trên máy LC-MSD-Trap-SI, với dung môi là metanol. Các phương pháp trên được đo tại Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2. Tổng hợp

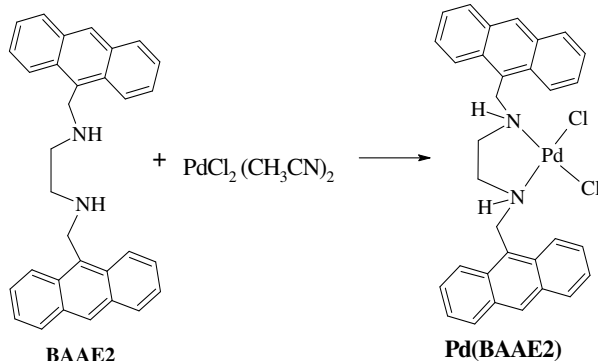
Phối tử BAAE2 và các tiền chất kim loại $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$, $[PtCl_2(DMSO)_2]$ được tổng hợp theo qui trình đã được công bố [3-5].

2.2.1. Tổng hợp phức chất Pd(BAAE2)

Hòa tan 0,013 g BAAE2 (0,03 mmol) trong 6 mL diclometan để thu được dung dịch trong suốt màu vàng nhạt. 0,012 g $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ (0,03 mmol) sau đó được thêm vào dung dịch này. Khuấy hỗn hợp thu được trong vòng 3h ở nhiệt độ phòng. Cho dung môi bay bớt và n-hexan được cho vào hỗn hợp để thu lấy kết tủa màu vàng. Kết tủa được lọc và rửa bằng một lượng nhỏ dietyl ete. Hiệu suất phản ứng: 0,01g (78%).

2.2.2. Tổng hợp Pt(BAAE2)

Qui trình tổng hợp Pt(BAAE2) tương tự qui trình tổng hợp Pd(BAAE2) ngoại trừ



PtCl₂(DMSO)₂ được dùng thay PdCl₂(CH₃CN)₂. Hiệu suất phản ứng: 75%.

2.2.2. Tổng hợp Pt(BAAE2)

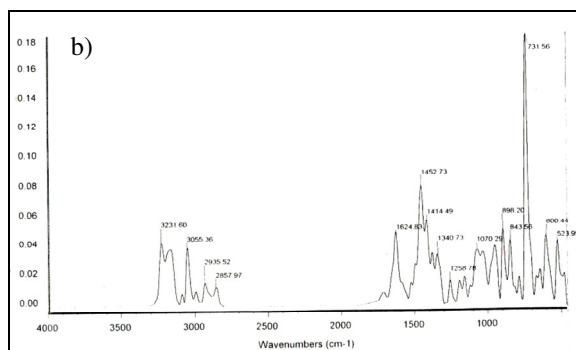
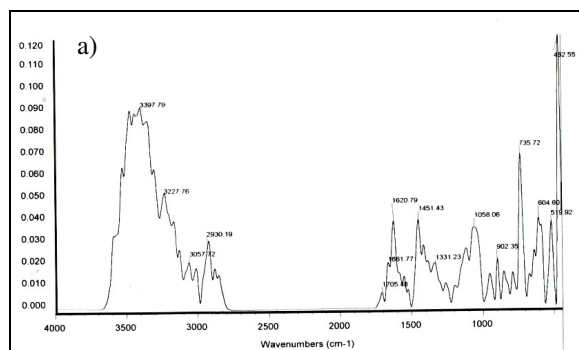
Qui trình tổng hợp Pt(BAAE2) tương tự qui trình tổng hợp Pd(BAAE2) ngoại trừ PtCl₂(DMSO)₂ được dùng thay PdCl₂(CH₃CN)₂. Hiệu suất phản ứng: 75%.

3. Kết quả và thảo luận

Các phức chất không kết tủa ngay sau khi trộn hai dung dịch chứa phối tử và muối kim loại tương ứng mà chỉ xuất hiện khi dung môi không phân cực n-hexan được thêm vào. Sản phẩm thu được có màu vàng, tan tốt trong CH₂Cl₂ và CHCl₃ nhưng ít tan trong DMSO.

3.1. Nghiên cứu phức chất bằng phương pháp IR

Trên phổ hấp thụ hồng ngoại của phối tử và các phức chất đều quan sát thấy dải hấp thụ ở vùng 1622-1627 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động biến dạng của N-H (Hình 1). Dải hấp thụ mạnh ở vùng gần 3300 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị N-H. Ngoài ra cũng xuất hiện các dải hấp thụ ở 2935-2857 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của C-H no và dải hấp thụ vùng 3057-3055 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của C-H thơm. Đặc biệt dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị C-N trong phối tử (1100 cm⁻¹) bị dịch chuyển về phía số sóng thấp hơn trong phức chất (1058 và 1068 cm⁻¹). Điều này giúp khẳng định sự tạo phức đã xảy ra qua các dị tố nitơ.



Hình 1. Phổ IR của phức chất a) Pd(BAAE2); b) Pt(BAAE2).

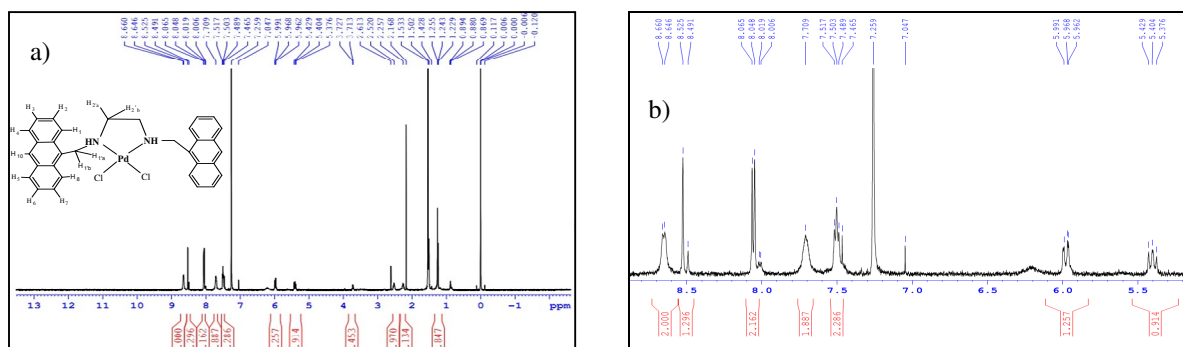
Bảng 1. Các tín hiệu trên phổ hồng ngoại của phối tử BAAE2 và các phức chất

Hợp chất	ν_{C-N}	ν_{N-H} biến dạng	ν_{N-H}
BAAE2	1100	1622	3092
Pt(BAAE2)	1058	1624	3227
Pd(BAAE2)	1068	1621	3231

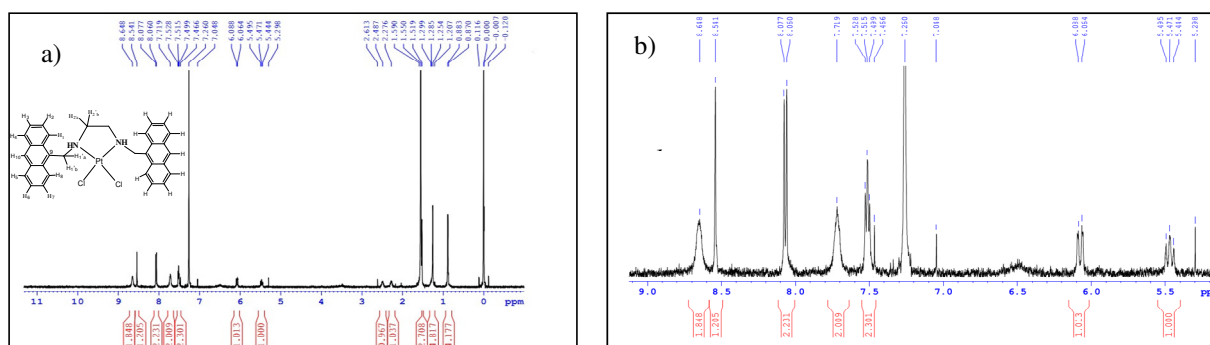
3.2. Nghiên cứu phức chất Pd(BAAE2) và Pt(BAAE2) bằng ¹H-NMR

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton của các phức chất cho thấy có sự khác biệt lớn so với của phối tử (Hình 2, 3 và Bảng 4). Trong vòng thơm các tín hiệu ứng với các proton H₁₀, H_{4,5} là tín hiệu sắc nhọn còn đối với phối tử các tín hiệu ứng với các proton H_{1,2,3,6,7,8} là tín hiệu giãn rộng. Điều đó có thể được giải thích bởi sự ảnh hưởng của ion kim loại sau khi tạo phức. Đáng chú ý là sự chuyển dịch đáng kể của tín

hiệu ứng với H₁₀ dẫn đến tín hiệu của H_{1,8} ở vị trí trường cao hơn đối với phối tử còn tín hiệu của H₁₀ ở vị trí trường cao hơn đối với phức chất. Tín hiệu ở 2.04 ppm của phối tử BAAE2 được quy gán cho proton ở nhóm (-NH) nhưng khi có sự tạo phức thì tín hiệu này đã dịch chuyển đến vùng trường thấp hơn rất nhiều (6.21 và 6.49 ppm). Tín hiệu này cũng bị giãn rộng do tương tác spin-spin phức tạp với các proton của nhóm -CH₂- (H_{1'a}, 1'b) và (-NH). Như vậy Pd(II) và Pt(II) đã tham gia tạo phức với phối tử BAAE2 qua các dị tố nitơ.



Hình 2. a) Phổ ¹H-NMR của phức chất Pd(BAAE2); b) phổ giãn vùng 9.0-5.0 ppm.



Hình 3. a) Phổ ¹H-NMR của phức chất Pt(BAAE2); b) phổ giãn vùng 9.0-5.0 ppm.

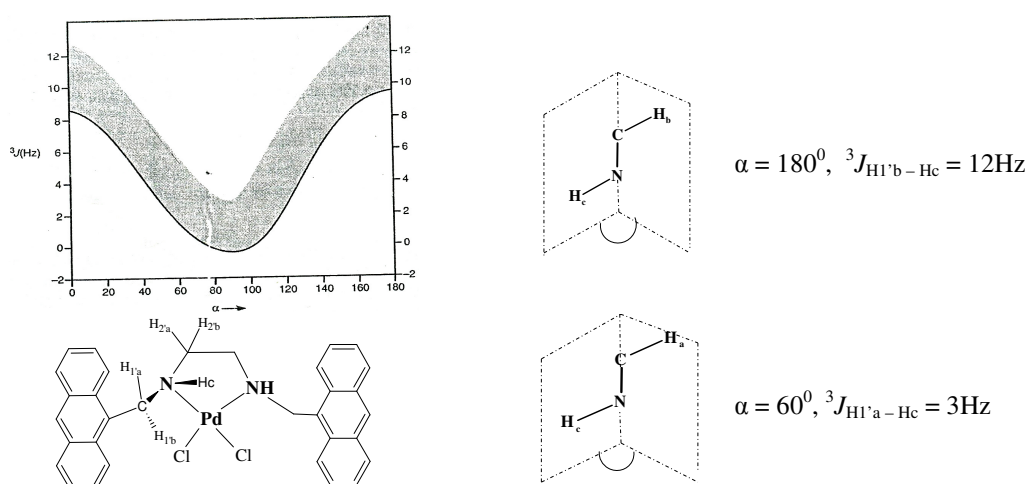
Trong phối tử BAAE2 các tín hiệu proton ở $H_{1'}$ và H_2 đều xuất hiện ở vùng trường cao dưới dạng singlet và tương đương về mặt hóa học. Sau khi tạo phức tín hiệu của các proton $H_{1'}$ đã dịch chuyển về phía trường thấp hơn và phân tách thành một tín hiệu double doublet (5.98 và 6.08 ppm) và một tín hiệu triplet (5.40 và 5.47 ppm). Sự không tương đương của hai proton $H_{1'a}$ và $H_{1'b}$ có thể do sự quay hạn chế của nhóm $-CH_2-$ ảnh hưởng bởi vòng antracen cộng kênh và sự có mặt của nguyên tử kim loại sau khi tạo phức. Điều này dẫn đến sự xuất hiện đồng thời của tương tác geminal giữa $H_{1'a}$ và $H_{1'b}$ với nhau và tương tác vicinal giữa $H_{1'a}$, $H_{1'b}$ và proton của nhóm $-NH-$ (H_c). Hằng số tương tác vicinal $^3J_{H_{1'a}-H_c}$ và $^3J_{H_{1'b}-H_c}$ có sự khác biệt rất lớn (3.0 và 12.0 Hz). Do đó chúng tôi cho rằng

các proton $H_{1'a}$, $H_{1'b}$ có sự định hướng trong không gian so với H_c theo những góc nhị diện α khác nhau (60° và 180° , Hình 4).

Hoàn toàn tương tự tín hiệu H_2 cũng bị phân tách thành 2 tín hiệu singlet (2.52 và 2.25 ppm) không còn tương đương về mặt hóa học và dịch chuyển về phía trường thấp hơn. Sự không tương đương của 2 proton nhóm ($-CH_2-$) là do sự hình thành vòng phối trí nằm cạnh không phẳng, kết quả này chỉ ra rằng sự tạo phức của ion kim loại với phối tử là cứng nhắc. Điều này tương phản với sự tạo phức linh động của Zn(II) với phối tử BAAE2 trong đó tín hiệu ứng với H_2 là một singlet giãn rộng [5]. Do đó bản chất của ion kim loại đóng vai trò quan trọng đối với sự cứng nhắc của vòng chelat phối trí.

Bảng 2. Bảng các tín hiệu phổ 1H -NMR của các phức chất.

STT	Quy gán	Tích phân	δ (ppm)/ J (Hz)		
			BAAE2	Pd(BAAE2)	Pt(BAAE2)
1	H_{10}	1	8.37 (s)	8.53 (s)	8.54 (s)
2	$H_{1,8}$	2	8.26 (d, 7.0)	8.65 (d, 7.0)	8.65 (d)
3	$H_{4,5}$	2	7.96 (d, 6.5)	8.03 (d, 8.5)	8.07 (d, 8.5)
4	$H_{2,7}$	2	7.44 (m)	7.71 (t)	7.72 (t)
5	$H_{3,6}$	2		7.49 (t, 7.0)	7.52 (t, 7.0)
6	$H_{1'a}$	1	4.70 (s)	5.98 (dd, 12.0; 3.0)	6.08 (dd, 12.0)
7	$H_{1'b}$	1		5.40 (t, 12.0)	5.47 (t, 12.0)
8	$H_{2'a}$	1	3.16 (s)	2.52 (s)	2.48 (s)
9	$H_{2'b}$	1		2.26 (s)	2.27 (s)
10	NH	1	2.11 (s)	6.21 (s)	6.49 (s)



Hình 4. Sự thay đổi gần đúng của hằng số ghép cặp 3J theo góc nhị diện α .

4. Kết luận

Phức chất Pd(II), Pt(II) của phối tử amin BAAE2 đã được tổng hợp. Sự phối trí xảy ra qua hai dị tố nitơ của phối tử và vòng chelat cứng nhắc được tạo thành. Các tương tác spin-spin phức tạp cho thấy sự quay hạn chế của hợp phần metylen do ảnh hưởng của vòng antraxen công kênh và sự cố mật của nguyên tử kim loại sau khi tạo phức. Ảnh hưởng của nhóm thế tại nguyên tử nitơ đến khả năng tạo phức đang được nghiên cứu một cách hệ thống trong phòng thí nghiệm.

Tài liệu tham khảo

- [1] Wang, B.Y; Karikachery, A.R.;Li, J.;Singh A.;Lee, H.B;Sun, W.;Sharp, P.R.(2009), "Remarkable Bromination and Blue Emission of 9-Anthracenyl Pt(II) Complexes", Journal of the American Chemical Society, 10, pp.1021 - 1024.
- [2] Nelanaa. S.M.; Cloeteb.J; Lisensky.C.G; Nordlander.E, Guzeie.A.I; Mapolieb.S.F; Darkwa.J. (2008), "Unconjugated diimine palladium complexes as Heck coupling catalysts" Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 285, pp. 72-75.
- [3] Tsuji, J., Guo, H. and Ma, S. (2008), Bis(benzonitrile)dichloropalladium(II). e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis.
- [4] Melanson, R. and Rochon, F.D., (1975), The crystal structure of cis-Dichlorobis(dimethylsulfoxide) platinum (II). Canadian Journal of Chemistry, 53(16), pp.2371-2374.
- [5] Nguyễn Minh Hải, Đinh Thị Thảo, Lưu Thị Quỳnh, Nguyễn Hùng Huy (2014), Tổng hợp và nghiên cứu phức chất của Cu²⁺, Ni²⁺ và Zn²⁺ với phối tử chứa nhân antracen, Tạp chí Phân tích Lý Hóa Sinh, 19(1), pp 62-67.

Synthesis and Characterisation of Pd(II), Pt(II) Complexes with Bidentate Amine Ligand Bearing Anthracenyl Moiety

Nguyen Minh Hai, Pham Thi Yen

Faculty of Chemistry, VNU University of Science

Abstract: The bidentate amine ligand containing anthracenyl moiety, BAAE2, reacted with metal precursors like [PdCl₂(CH₃CN)₂] [PtCl₂(DMSO)₂] form yellow solids. ¹H-NMR spectra data revealed the formation of complexes with the bidentate amine ligand through five-membered chelate rings with sophisticated spin-spin couplings.

Keywords: Anthracene, bidentate amine ligand, Pd(II) complex, Pd(II) complex.