

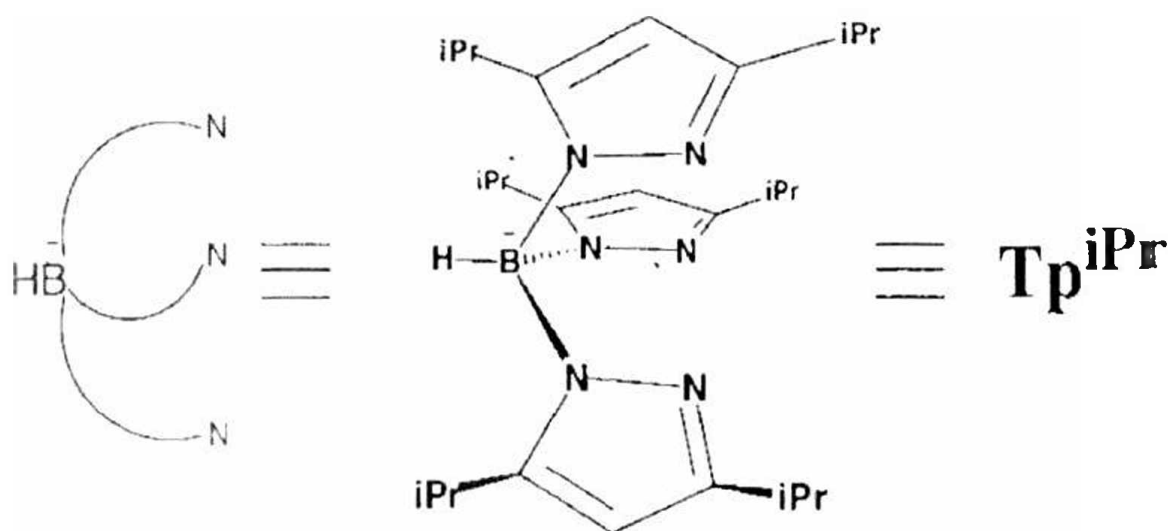
NGHIÊN CỨU CẤU TẠO CỦA PHỨC CHẤT Ni- HIDROTRIS (3,5 - DIISOPROPYLPYRAZOLYL) BORAT VỚI LIGAN CROTYL BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN

Vũ Đăng Độ, Triệu Thị Nguyệt, Trịnh Ngọc Châu

Khoa Hoá học, Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội

I. Mở đầu

Hidrotris (3,5 - diisopropylpyrazolyl) borat (Tp^{iPr}) là một phối tử cho 6e, nó có thể phối trí qua 3 nguyên tử N:



Một số phức chất của kim loại chuyển tiếp với Tp^{iPr} đã được tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc và ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau như: hoá học xúc tác, quá trình chuyển điện tử, hoá sinh, ... [1, 2, 3, 4, 5].

Trong công trình trước [6] chúng tôi đã tổng hợp và nghiên cứu phức chất $Tp^{iPr} \cdot M^{iPr} \cdot \text{crotyl}$ (M: Fe, Co, Ni, crotyl: $-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$) bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại. Kết quả cho thấy Tp^{iPr} là một phối tử 2 hoặc 3 càng tùy thuộc vào trạng thái tồn tại của nó. Tuy nhiên, bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại không cho thông tin chính xác về cách phối trí của crotyl.

Để làm sáng tỏ cấu tạo của phức chất $Tp^{iPr} \cdot \text{Ni} \cdot \text{crotyl}$, trong công trình này chúng tôi nghiên cứu phức chất bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân ($^1\text{H} - \text{NMR}$).

II. Thực nghiệm

Tất cả các thí nghiệm đều được tiến hành dưới khí quyển argon. Các dung dịch môi trường đều được làm khô và chưng cất trước thí nghiệm.

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H - NMR được ghi trên máy quang phổ Bruker AC 200 (^1H , 200 MHz) và JEOLX 400 (^1H , 400 MHz). Các dung môi dùng để ghi phổ đều được làm khô và bảo quản dưới khí quyển Ar.

1. Tổng hợp phối tử Tp^{iPr} [1]

Cho 15,1g (0,1mol) 3,5-diisopropylpyrazole và 1,66g KBH_4 (0,03mol) vào bình cầu. Hỗn hợp được đun nóng từ từ, vừa đun vừa khuấy để loại hết H_2 . Giữ nhiệt độ của phản ứng ở 260°C cho tới khi không còn H_2 bay ra nữa. Hỗn hợp phản ứng được làm lạnh tới nhiệt độ phòng sẽ thu được chất rắn trong suốt màu vàng. Chiết bằng CH_2Cl_2 . Dịch chiết được làm khô bằng chân không. Kết tinh chất rắn thu được bằng pentan sẽ thu được tinh thể Tp^{iPr} màu trắng và có các thông số phù hợp với tài liệu [1]. Hiệu suất 82%.

2. Tổng hợp $\text{Tp}^{\text{iPr}} - \text{NiCl}$ [6]

Thêm từ từ dung dịch Tp^{iPr} (0,1 mol) đã được hoà tan trong THF (20ml) vào dung dịch NiCl_2 (0,1mol) đã được hoà tan trong CH_3OH (30ml). Hỗn hợp phản ứng được khuấy đều trong 1 giờ. Loại dung môi dưới áp suất thấp. Hoà tan hỗn hợp thu được trong CH_2Cl_2 , sau đó kết tủa được lọc hút, rửa bằng pentan, làm khô dưới áp suất thấp chất rắn sẽ thu được $\text{Tp}^{\text{iPr}} - \text{NiCl}$ tinh khiết có màu đỏ. Hiệu suất 80%.

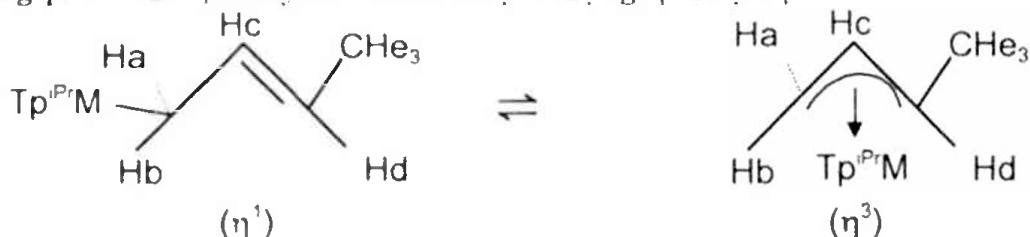
3. Tổng hợp $\text{Tp}^{\text{iPr}} - \text{Ni} - \text{crotyl}$ [6]

Vừa thêm vừa khuấy 2,5ml dung dịch crotyl - MgCl 0,27 M trong Et_2O vào 10ml dung dịch $\text{Tp}^{\text{iPr}} - \text{NiCl}$ (197mg, 0,352mmol) trong THF ở nhiệt độ thấp. Sau khi kết dung dịch crotyl magie clorua, tiếp tục khuấy đều hỗn hợp 30 phút nữa. Loại dung môi dưới áp suất thấp. Chiết hỗn hợp bằng pentan (10ml). Lọc để loại bỏ phần hạt rắn không tan. Dung dịch thu được lại được cô dưới áp suất thấp. Hoà tan chất rắn thu được bằng axeton và giữ ở nhiệt độ thấp (-20°C) sẽ thu được tinh thể màu lía cam. Hiệu suất 80%.

II. Kết quả và thảo luận

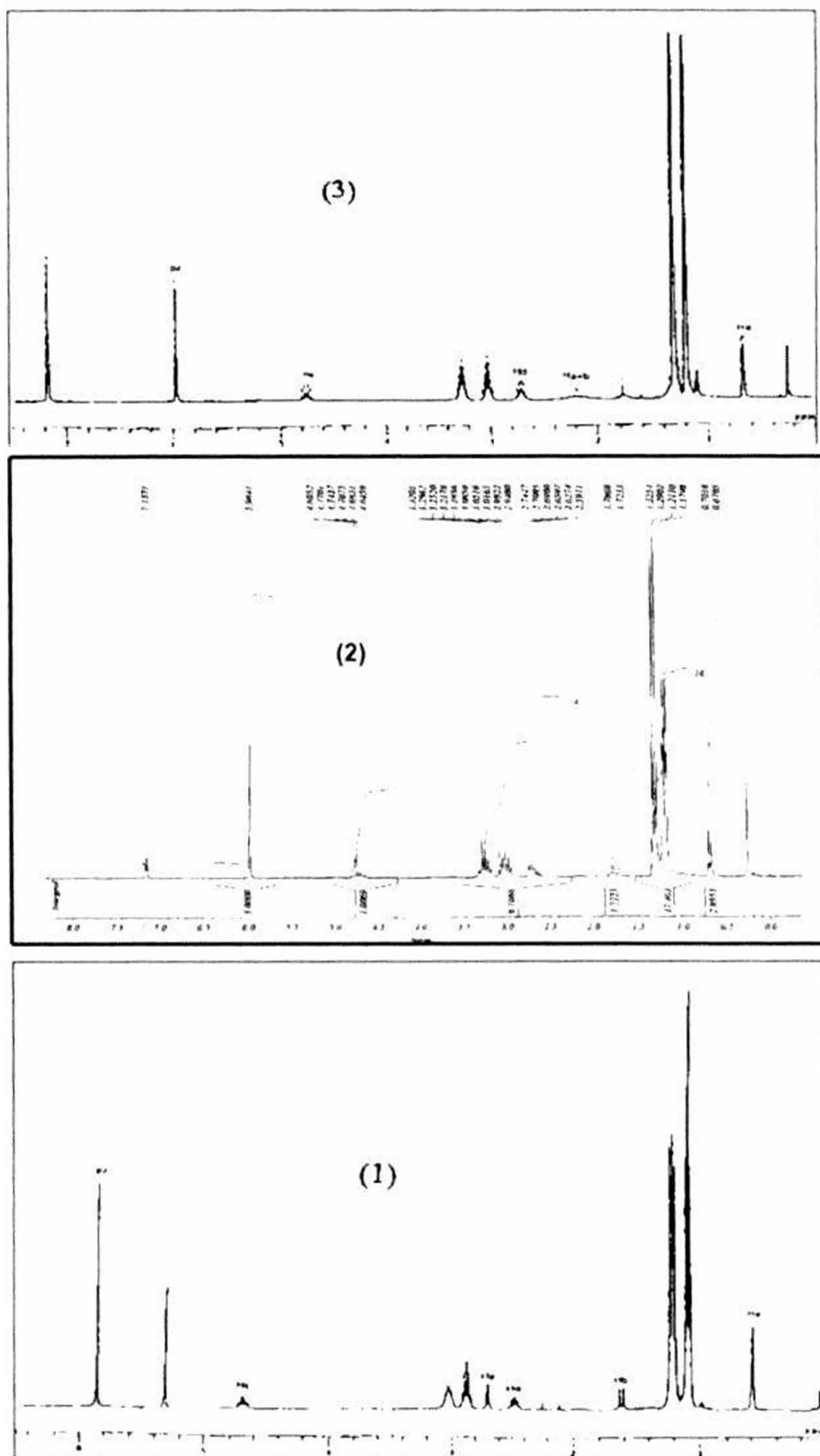
Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của $\text{Tp}^{\text{iPr}} - \text{Ni} - \text{crotyl}$ ở các nhiệt độ khác nhau được đưa ra trên các hình 1 và 2.

Trong phức chất, crotyl có thể tồn tại ở dạng η^1 hoặc η^3 :



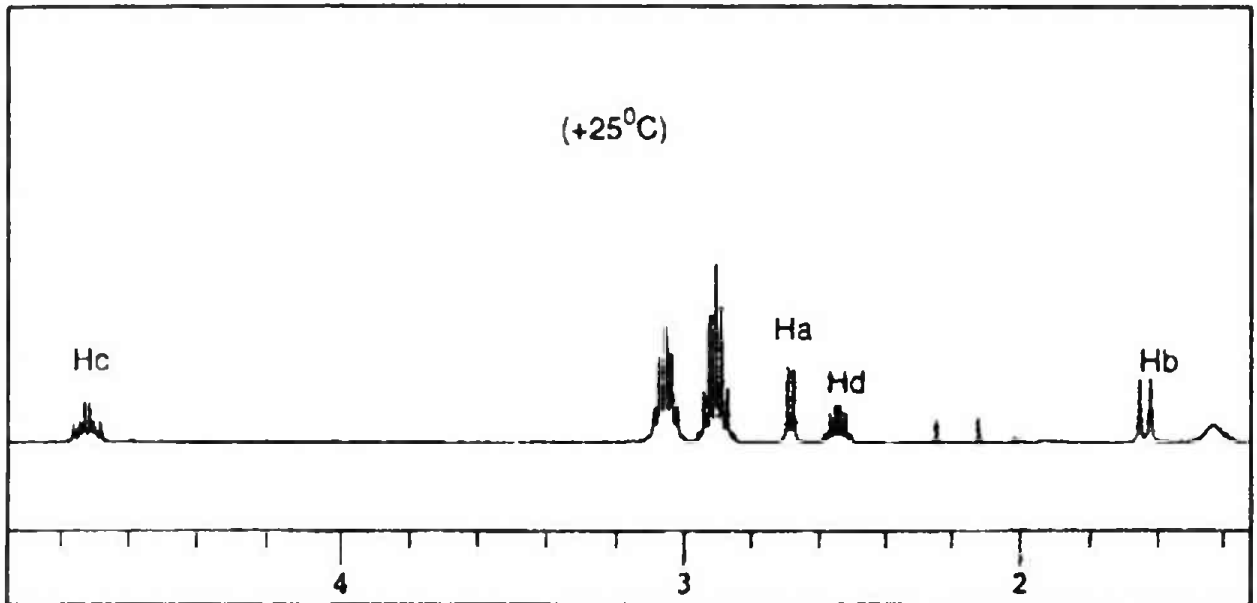
Nếu crotyl tồn tại ở dạng η^1 thì trong phổ ^1H - NMR sẽ quan sát được pic của 2 nguyên tử H thuộc nối đôi (Hd và Hc) và pic của 2 nguyên tử H thuộc nhóm

metylen (Ha và Hb), cùng với pic của H thuộc nhóm methyl (3He). Nếu crotyl tồn tại tại ở dạng η^3 thì phổ ^1H - NMR sẽ phức tạp hơn.



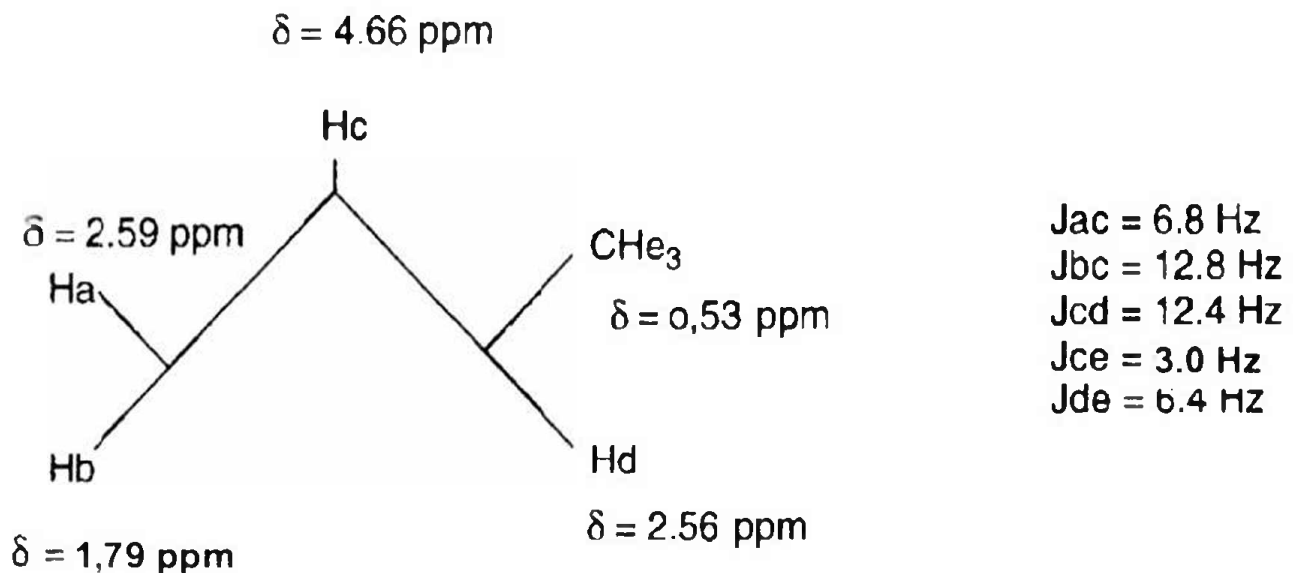
Hình 1: Phổ ^1H - NMR của $\text{Tp}^{\text{iPr}}\text{-Ni-crotyl}$.

(1): ở -20°C (CD_2Cl_2); (2): $+25^\circ\text{C}$ (CD_2Cl_2) (3): ở $+70^\circ\text{C}$ (C_6D_6).



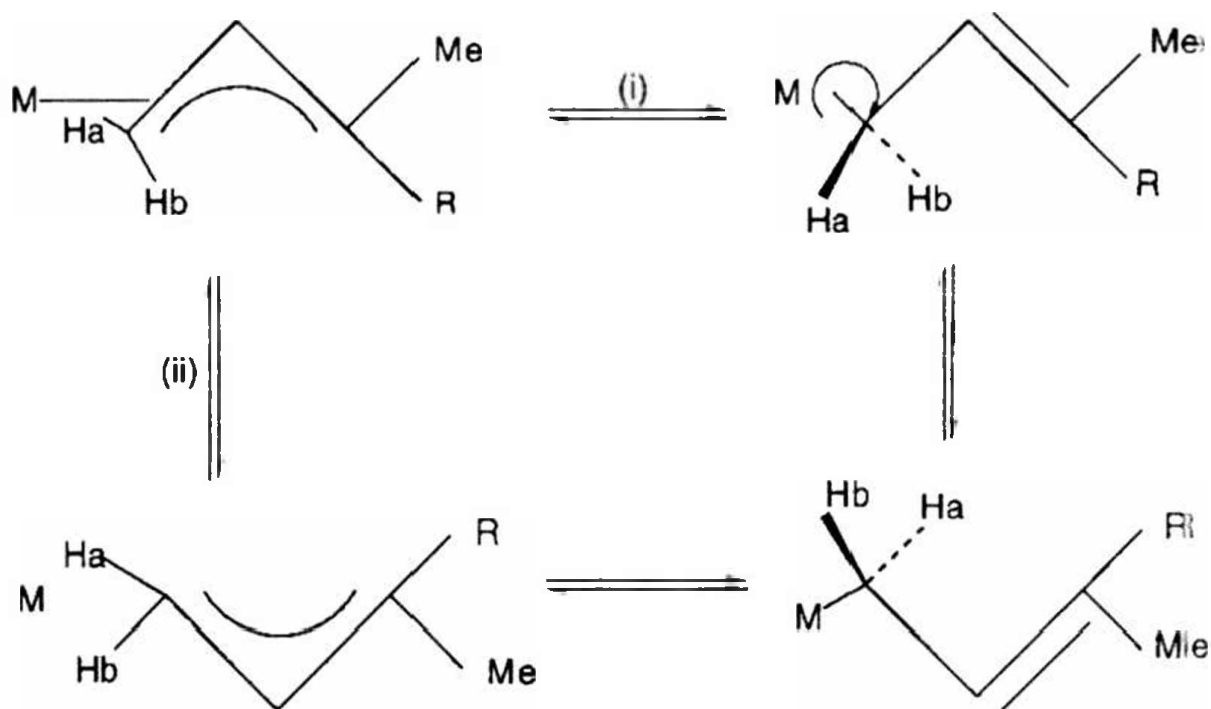
Hình 2: Một phần của phổ $^1\text{H-NMR}$ của $\text{Tp}^{1\text{Pr}}\text{Ni-crotyl}$ ở 25°C (CD_2Cl_2).

Dưới 40°C , trong phổ $^1\text{H-NMR}$ của $\text{Tp}^{1\text{Pr}}\text{-Ni-crotyl}$ ngoài pic của H_e còn quan sát được 4 pic của $\text{H}_a, \text{H}_b, \text{H}_c, \text{H}_d$ tại δ tương ứng là 2,59; 1,79; 4,66 và 2,56ppm. Sau đây là kết quả phân tích độ chuyển dịch hoá học và hằng số tương tác spin-spin:



Kết quả trên chứng tỏ dưới 40°C , trong phức chất nhóm crotyl phối trí theo kiểu η^1 và η^3 .

Khi nhiệt độ tăng lên, pic của H_a và H_b biến đổi và rộng ra. Tại 50°C , hai pic này kết hợp lại thành một. Sự thay đổi này có thể được giải thích theo sơ đồ sau:



Sự quay quanh liên kết M-C sau khi phân olefin tham gia phối trí tạo ra các dạng đồng phân, trong đó vị trí của Ha và Hb bị đảo ngược. Nếu quá trình mà này nhanh hơn tốc độ quay của momen từ thì hai pic Ha và Hb sẽ dần rộng ra và cuối cùng sẽ kết hợp lại thành một pic đơn. Do đó, tại nhiệt độ cao nhất (+70°C), quá trình quay là nhanh nhất và chỉ quan sát được 1 pic rộng. Ở nhiệt độ này, nirobrom crotyl hầu như phối trí với Ni theo kiểu η^3 .

Vậy trong phức $Tp^{iPr} - Ni - crotyl$, phối tử crotyl có thể phối trí theo kiểu η^1 hoặc η^3 và hai dạng này có thể chuyển đổi cho nhau tùy thuộc vào nhiệt độ.

Trong suốt khoảng nhiệt độ nghiên cứu (-20°C → +70°C), trong phổ $^1H - NMR$ chỉ xuất hiện 1 pic rất sắc của 3 proton thuộc vòng pyrazolyl. Điều đó chứng tỏ 3 vòng pirazolyl hoàn toàn tương đương, tức là Tp^{iPr} phối trí theo kiểu 3 càng. Các pic cộng hưởng của các proton thuộc Tp^{iPr} tương ứng là: 1,05(18H, dd, 6 CH_3 , $^3J=11;12$, $^4J=3$); 1,25(18H, dd, 6 CH_3 , $^3J=12$, $^4J=3$); 3,00(3H, M, CH); 3,60(3H, M, CHH); 5,90(3H, S, 3Hpy).

III. Kết luận

Đã nghiên cứu phức chất $Tp^{iPr}Ni - crotyl$ bằng phương pháp $^1H - NMR$ tại các nhiệt độ khác nhau. Kết quả cho thấy Tp^{iPr} là phối tử 3 càng, còn crotyl là phối tử 1 càng ở nhiệt độ dưới 40°C hoặc 3 càng ở nhiệt độ cao hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. N.Kitajima, K.Fujisawa, C.Fujimoto, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **114**(1992), 1277.
2. K. Mashima, S.Fujikawa, Y.Tanaka, *Organometallics*, **14**(1995), 2633.
3. Klose, E. Solari, C.Floriani, *J.Am. Chem. Soc.*, **116**(1994), 9123.
4. N. Kitajima, Y.Moro-oka, *Chem. Rev.*, **94**(1994), 737.
5. M.Akita, N.Shirasawa, Sh. Hikichi, Y.Moro-oka, *Chem.Com.*, 1998, 973.
6. Triệu Thị Nguyệt, Vũ Đăng Độ, Trịnh Ngọc Châu, M.Akita, Y.Moro-oka, *Tạp chí Hoá học*, , T.37, số 4(1999), Tr.40.
7. N. Shirasawa, Trieu Thi Nguyet, Sh. Hikichi, Y. Moro-oka, M. Akita, *Organometallics*, **20**(2001), 3582.

VIU JOURNAL OF SCIENCE, Nat., Sci., & Tech., T XIX, N_o1, 2003

**STUDYING THE STRUCTURE OF CROTYL COMPLEXES OF
Ni WITH HYDROTRIS (3,5 - DIISOPROPYLPYRAZOLYL) BORAT
BY ¹H - NMR**

Vu Dang Do, Trieu Thi Nguyet, Trinh Ngoc Chau

Department of Chemical, College of Science, VNU

The coordination mode of hydrotris - (3,5 diisopropylpyrazolyl) borat (Tp^{iPr}) and crotyl in the complex Tp^{iPr}Ni-crotyl have been studied by variable temperature ¹H-NMR experiments. The results indicate that, the interconversion forms of crotyl ligand $\eta^1 \leftrightarrow \eta^3$ are present in the complex.