

文章编号: 1000-4556(2001)04-0315-6

[VS₄-Cu_n] (n = 3-6) 簇合物成簇反应的⁵¹V NMR 研究

叶剑良¹, 郑发鲲³, 陈 忠^{1,2*}, 谢鸿琛¹, 陈志伟¹, 黄培强^{1*}¹厦门大学化学系; ²厦门大学物理系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005;³中国科学院福建物质结构研究所 结构化学国家重点实验室, 福州 350002)

摘 要: 在核磁管内模拟反应体系 (NH₄)₃VS₄/ Et₄NBr/ CuBr/ PPh₃ 在 CH₂Cl₂ 溶液中生成 [VS₄-Cu_n] (n = 3-6) 簇合物的过程. 利用 ⁵¹V NMR 技术对反应过程进行准原位的实时监测, 研究 [VS₄-Cu_n] (n = 3-6) 簇合物的成簇条件和机理以及配体对成簇过程的影响. 本文还详细讨论了反应溶液中不同浓度的 PPh₃ 对 [VS₄-Cu₄] 簇合物的 ⁵¹V NMR 化学位移的影响.

关键词: ⁵¹V NMR; V-Cu-S 簇合物; 成簇机理; 动态过程

中图分类号: O482.53+2 **文献标识码:** A

⁵¹V (I = 7/2) 核的自然丰度高达 99.76%, 且旋磁比较大, 因此 ⁵¹V NMR 具有较高的灵敏度 (相对于 ¹H 为 0.38), 而成为研究钒化合物的重要手段. 在固相合成和晶体衍射表征 [VS₄-Cu_n] (n = 3, 4, 5, 6) 簇合物后^[1-3], 我们利用多核 NMR 技术对这些簇合物进行了进一步的表征和研究^[4-6]. 这些研究表明: 在 CH₂Cl₂ 溶液中, 随着 [VS₄] 结构单元每多配位一个铜 (3 ≤ n ≤ 6), 其 ⁵¹V NMR 的化学位移就向高场移动约 100 (表 1)^[5]. 这与类似结构的簇合物 [MoS₄-Cu_n] (n = 1, 2, 3) 的 ⁹⁵Mo NMR 化学位移具有相似的变化规律^[7]. 量子化学计算结果也显示出 ⁵¹V 化学位移和 [VS₄] 配位铜的数目有较好的相关性^[5]. 在上述研究的基础上, 本文利用 ⁵¹V NMR 技术中对模拟反应体系 (NH₄)₃VS₄/ Et₄NBr/ CuBr/ PPh₃ 生成 [VS₄-Cu_n] 簇合物的过程进行实时监测, 并根据反应体系在反应过程中 ⁵¹V 信号的变化, 研究相关目标簇合物的成簇条件和机理, 以指导新簇合物的合成.

收稿日期: 2001-06-22; 收修改稿日期: 2001-07-23

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目 (No. 29832020), 福建省自然科学基金资助项目 (No. C9910001)

作者简介: 叶剑良 (1971-), 男, 在职博士生 * 通讯联系人

表 1 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$ 簇合物在 CH_2Cl_2 溶液和反应溶液中的 ^{51}V 化学位移Tab. 1 ^{51}V chemical shifts () of $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$ in CH_2Cl_2 and in the reaction solution

$[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$	CH_2Cl_2 ()	Reaction Solution ()
$[\text{VS}_4]^{3-} / \text{Et}_4\text{NBr}$	1360	1360
$[\text{VS}_4\text{-Cu}_3]$	903	903 ~ 960
$[\text{VS}_4\text{-Cu}_4]^+$	801	801 ~ 850
$[\text{VS}_4\text{-Cu}_5]^{2+}$	717	~ 710
$[\text{VS}_4\text{-Cu}_6]^{3+}$	530	~ 530

1 实验部分

本实验所用的 $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$ 根据文献[8]所述的方法合成, PPh_3 为中国医药集团上海化学试剂公司, CH_2Cl_2 , CuBr 和 Et_4NBr 为上海试剂一厂产品, 皆为分析纯试剂, 未经进一步处理. 模拟反应在 5mm 核磁管中进行. 装入样品后, 用高纯氮驱净空气后密封. 所有 ^{51}V NMR 实验都在 Varian Unity Plus 500 超导 NMR 谱仪上进行, 测试温度为 293 K. 实验过程中没有氘锁, ^{51}V NMR 的化学位移以 VOCl_3 为外标. ^{51}V NMR 观测频率为 131.724MHz, 谱宽为 100kHz, 脉冲重复时间为 0.17s, 其中采样时间为 0.07s, 每个谱累加 350 次, 傅立叶变换点数为 64k.

2 结果与讨论

我们注意到利用 NMR 研究 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$ ($n = 3-6$) 簇合物的文献一般采用 DMSO 为溶剂^[9-11], 如 Harrison 等人研究了 $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$ 在 DMSO 和水溶液中的 ^{51}V NMR 谱^[9], 其化学位移分别为 1388 和 1395, 但 $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$ 在这些溶液中不太稳定. 我们在实验中发现: $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$ 难溶于 CH_2Cl_2 , 却易溶于 Et_4NBr 的 CH_2Cl_2 溶液, 所得到的澄清溶液呈深暗红色, 其 ^{51}V NMR 的化学位移在 1360. 此溶液放置 24 小时后, 不仅颜色没有变化, 且其 ^{51}V NMR 谱也没有变化, 说明了该化合物在此溶液中比较稳定. 虽然这些簇合物在 DMSO 中具有较好的溶解度, 但我们发现有些这类簇合物在 DMSO 中不稳定, 而在 CH_2Cl_2 中较稳定且溶解度好^[4,5]. 为此本文以 CH_2Cl_2 为溶剂研究模拟反应过程和配体效应对 ^{51}V 化学位移的影响. 此外, 我们的理论和实验研究还表明 ^{51}V 化学位移和 $[\text{VS}_4]$ 配位铜的数目有较好的相关性^[5], 因此可初步预测 $[\text{VS}_4\text{-Cu}]$ 和 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_2]$ 的 ^{51}V 化学位移应位于 1360 ($[\text{VS}_4]$) 和 903 ($[\text{VS}_4\text{-Cu}_3]$) 之间. 也就是说, 如果在 1360 和 903 之间能观察到相对稳定且化学位移变化超过 100 的 ^{51}V NMR 峰, 表明其可能存在 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_2]$ 和/或 $[\text{VS}_4\text{-Cu}]$.

首先在 5mm 核磁管中研究 $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4 / \text{Et}_4\text{NBr} / \text{CuBr} / \text{PPh}_3$ 摩尔比为 1 1 5 4 的混合体系在 CH_2Cl_2 中的反应. 反应平衡后, ^{51}V NMR 谱只在化学位移约 710 处观察到一条峰. 参照我们已报道过的结果可将该峰归属为 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_5]$ 所产生^[5]. 然后再加入 2 个当量的 $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$, 每间隔 9min 采集 1min ^{51}V NMR 谱(见图 1 所示). 反应 10min 后, 在化学位移为 803 和 850 附近出现两条新峰; 20min 后, 在化学位移分别为 950 和 820 附近又出现两条新峰, 同时位于 710 处 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_5]$ 的峰明显变弱. 参照经 X 射线单晶衍射已

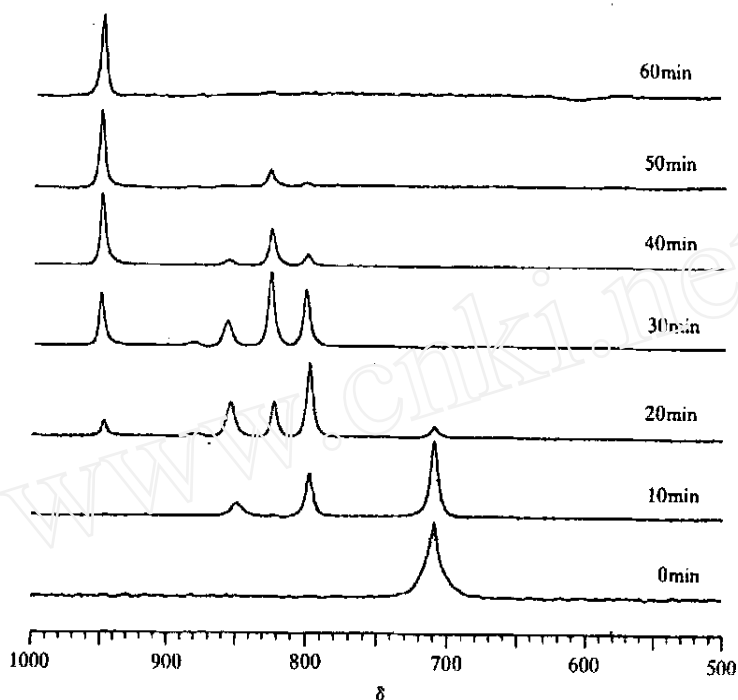


图 1 $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4/\text{Et}_4\text{NBr}/\text{CuBr}/\text{PPh}_3$ 摩尔比为 1 1 5 4 体系在反应达到平衡后,再加入 2 当量的 $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$ 每隔 9min 采集 1min 的 ^{51}V NMR 谱

Fig. 1 Dynamic ^{51}V NMR spectra for $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4/\text{Et}_4\text{NBr}/\text{CuBr}/\text{PPh}_3$ (1 1 5 4) system acquired every 10min after 2 equivalents of $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$ was added

确定结构 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$ ($n=3-6$) 的 ^{51}V NMR 表征结果^[5, 31], 950 峰与由 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_3]$ 产生的 903 峰较接近. 虽然两者的化学位移的差异仍近 50, 但有文献报道类似的簇合物 $[\text{MoS}_4\text{-M}]$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$) 的溶液中存在过量的 PPh_3 , 会导致 ^{95}Mo 化学位移向低场移动达几十^[7]. 考虑到 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_3]$ 空间位阻较小, 因此游离的 PPh_3 与簇合物中 Cu 原子、 V 原子间相互作用也较大. 这样过量的 PPh_3 会影响 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_3]$ 的 ^{51}V 化学位移, 并导致其向低场移动也较大. 化学位移在 800 ~ 850 范围的峰和具有类立方烷结构单元的 $[\text{VS}_4(\text{CuPPh}_3)_4\text{Br}]$ ^[12]的 ^{51}V NMR 化学位移相近, 可以认为这些峰是由具有结构单元 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_4]$ 产生. 由于当 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$ 簇合物的配位铜数目增加或减少一个时, ^{51}V 的化学位移变化达 100 左右甚至更大^[5], 而 803, 820 和 850 三条峰的化学位移变化较小, 因此我们认为这些峰是由具有不同空间结构的 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_4]$ 产生. 从第 30min 的谱图中可以看出: 化学位移位于 820 和 950 附近的峰逐渐变强, 而化学位移位于 803 和 850 附近峰的强度却逐渐变弱. 到第 40min 时, 化学位移在 803、820 和 850 附近的峰变得很弱, 化学位移在 710 附近的峰已完全消失, 而化学位移在 950 附近的峰则明显增强. 第 50min 时, 化学位移位于在 803 和 850 的峰基本消失, 但仍残留较弱的 820 峰. 到第 60min 时, 只观察到化学位移位于 950 附近的 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_3]$ 峰的存在. 从上述的反应过程表明 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_3]$ 和 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_5]$

都只有一种相对有利的构型,而 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_4]$ 则有多种构型同时存在. 由于 $[\text{VS}_4]$ 与 Cu 原子间强的亲合作用,因此一般说来当 $[\text{VS}_4]$ 过量时,有利于低核的 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$ 生成. 尽管在此反应过程中 $[\text{VS}_4]$ 的峰始终存在(因谱仪谱宽的限制,在图 1 中没有列出该峰),但化学位移在 950 和 1360 之间却没有观察到相对稳定的信号. 我们还研究了 $[\text{VS}_4]$ 过量的情况下,另外几种不同配比的反应体系. 如反应物摩尔比为 4 1 2 2 时,化学位移在 950 和 1360 区域仍没有观察到 ^{51}V NMR 信号. 这些实验结果表明:单凭 $[\text{VS}_4]$ 的过量并不能克服 $[\text{VS}_4]$ 和 Cu 之间强亲和力影响,而生成 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_2]$ 和 $[\text{VS}_4\text{-Cu}]$.

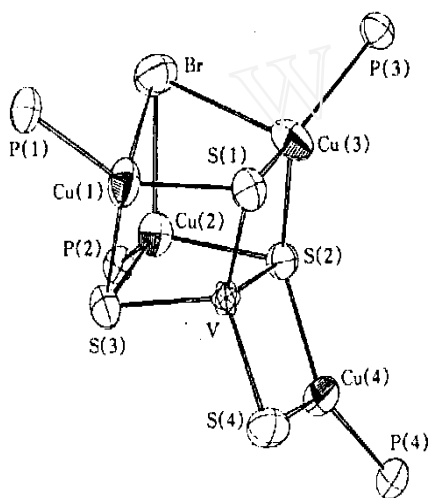


图 2 $[\text{VS}_4(\text{CuPPh}_3)_4]\text{Br}$ 的晶体结构

Fig. 2 Crystal structure of $[\text{VS}_4(\text{CuPPh}_3)_4]\text{Br}$

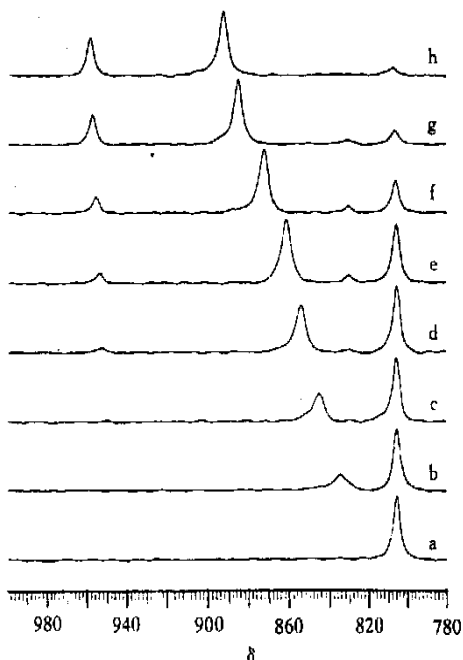


图 3 类立方烷结构 $[\text{VS}_4(\text{CuPPh}_3)_4]\text{Br}$ 的 CH_2Cl_2 溶液中逐渐加入 PPh_3 的 ^{51}V NMR 谱. $[\text{VS}_4(\text{CuPPh}_3)_4]\text{Br}$ 与 PPh_3 配比为: (a) 没有加 PPh_3 ; (b) 1 5; (c) 1 10; (d) 1 15; (e) 1 20; (f) 1 30; (g) 1 60; (h) 1 100

Fig. 3 Dynamic ^{51}V NMR spectra of $[\text{VS}_4(\text{CuPPh}_3)_4]\text{Br}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ solution with PPh_3 added. Ratio of $[\text{VS}_4(\text{CuPPh}_3)_4]\text{Br}/\text{PPh}_3$: (a) No PPh_3 ; (b) 1 5; (c) 1 10; (d) 1 15; (e) 1 20; (f) 1 30; (g) 1 60; (h) 1 100

我们发现当增加体系中 Et_4NBr 的量,使得反应体系 $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4/\text{Et}_4\text{NBr}/\text{CuBr}/\text{PPh}_3$ 的摩尔比为 1.5 6 1 4 时,在 1118 处出现一条新峰. 由于此峰与上述体系中归属为 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_3]$ 的 950 峰的化学位移偏向低场 150,并考虑 PPh_3 对 ^{51}V 化学位移的影响,因此该峰可能是由 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_2]$ 产生. 当此体系在 1118 附近产生一单峰后,我们逐量加入 CuBr 观察谱图的变化. 当加入 0.5 倍量的 CuBr 时,1118 峰已迅速消失,生成了 950 峰. 加入 2 当量的 CuBr 时,分别在化学位移为 802 和 859 处产生新峰,950 峰却不消失. 继续加入 CuBr ,在 710 附近观察到新峰,表明有 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_5]$ 生成. 当再继续加入 CuBr ,化学位移在 -200 和 1900 之间(分三次扫描)观测不到明显的 ^{51}V NMR 峰. 这可能是过量的 CuBr 促

使钒形成顺磁性价态而在上述范围内观测不到 ^{51}V NMR 峰. 至于过量的 CuBr 是否促使配合物簇解分解尚需进一步研究.

为了对上述成簇过程的解析提供更多的实验证据, 并研究 PPh_3 配体对 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$ 成簇过程的影响, 我们将已知晶体结构为类立方烷结构的 $\text{VS}_4(\text{CuPPh}_3)_4\text{Br}^{[12]}$ 的晶体 (见图 2) 溶解于 CH_2Cl_2 溶液中, 并在逐量加入 PPh_3 时, 利用 ^{51}V NMR 监测化学位移和积分面积变化 (见图 3). 在没有加入 PPh_3 时, 该溶液只在 803 处出现一条 ^{51}V 峰; 加入 5 当量的 PPh_3 后, 在 835 处出现了一条新峰. 我们认为这是由于 PPh_3 比卤素原子与铜有更强的亲合性, 大量的 PPh_3 可能会取代类立方烷结构 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_4]$ 的“卤桥”, 从而使簇结构重新排列而生成其它结构的 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_4]$ 的结果. 从图 2 上还观察到, 加入 15 当量的 PPh_3 时, 化学位移在 952 附近出现了一新峰. 这可能是大量的 PPh_3 和 $[\text{VS}_4]$ 竞争与 Cu 原子相互作用的结果. 随着加入 PPh_3 的量逐渐增多, 化学位移为 835 的峰也逐渐向低场移动. 刚开始时, 每增加 5 当量的 PPh_3 , ^{51}V 的化学位移就向低场移动约 7. 当加到 30 当量 PPh_3 后, 每增加 10 当量的 PPh_3 , ^{51}V 化学位移就向低场移动约 6. 当加了 100 当量的 PPh_3 时, 其化学位移就移到 892. 虽然加 PPh_3 前后主峰的化学位移变化超过 80, 但该峰化学位移向低场的移动时是随 PPh_3 量的增加而连续小幅变化, 而没有发生跳变. 为此, 我们认为在上述实验过程中主峰还是以 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_4]$ 的结构单元存在, 且主峰化学位移的变化是由于溶液中 PPh_3 浓度逐渐增大引起的.

3 结论

本文的研究表明: 过量的 $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$ 有利于低核数的 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$ ($3 \leq n \leq 5$) 生成, 但 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_2]$ 的生成还需其它配体的协同作用. CuBr 的过量有利于高核数的 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$ ($3 \leq n \leq 5$) 生成, 但仅凭 CuBr 过量不仅难以促使 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_6]$ 的生成, 而且还会使钒形成顺磁性价态, 并可能导致已生成的 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$ 簇解分解. 实际反应中, $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$ 的成簇是一个复杂过程, 不仅存在不同核数 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$ 的竞争, 而且对某一 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$ 而言, 还存在着多种构型间的相互竞争. 过量的 PPh_3 配体会导致相同核数不同构型 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$ 的 ^{51}V 化学位移向低场移动, 且化学位移的变化最大可超过 80. 此外, 过量的 PPh_3 还会促使不同核数 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$ 之间的转变. 这样利用 ^{51}V NMR 实时监测该类反应在不同条件下的反应过程, 为得到不同构型的 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_4]$ 提供了可能.

总之, 虽然在实际反应体系中由于配体效应和溶剂效应等的影响, 使得这些簇合物 ^{51}V 的化学位移与单一化合物相比会有些偏离, 但通过了解配体效应等对化学位移的影响, 利用 ^{51}V NMR 技术监测 V-Cu-S 簇合物的成簇反应过程, 可方便有效地原位监测反应过程中的变化情况. 随着时间的推移, ^{51}V NMR 信号峰强度和化学位移的变化情况, 获得一些有关该反应的反应速度、中间产物和最终产物等信息, 从而指导其在该反应体系中反应的条件控制.

参 考 文 献

- [1] Yu X F, Zheng F K, Huang L R. Polyhedron[J], 1995, 4: 3599
 [2] 余秀芬,郑发鲲. 化学学报[J], 1995, 53: 775
 [3] 余秀芬,郑发鲲,黄锦顺. 中国科学 B 辑[J], 1996, 39: 433
 [4] 陈 忠,叶剑良,蔡淑惠等. 结构化学[J], 1998, 17: 89
 [5] Chen Z, Cai S H, Ye J L, et al. Polyhedron[J], 1999, 18: 1339
 [6] 陈 忠,叶剑良,蔡淑惠等. 物理化学学报[J], 2000, 16: 426
 [7] John, M C, Stuart B, John, R N, et al. J Chem Soc Dalton Trans[J], 1987, 303
 [8] Do Y, Simhon E D, Holm R H. Inorg Chem[J], 1985, 24: 4635
 [9] Harrison A T, Howarth O W. J Chem Soc Dalton Trans[J], 1986, 1405
 [10] Sendlinger S C, Nicholson J R, Lobkovsky E B, et al. Inorg Chem[J], 1993, 32: 204
 [11] Zhang Y P, Holm R H. Inorg Chem[J], 1988, 27: 3875
 [12] Zheng F K, Yu X F, Cheng W D, et al. J Chem Crystall[J], 1999, 29: 375

⁵¹V NMR STUDIES ON THE REACTION OF [VS₄-Cu_n] (n = 3-6) CLUSTERS

YE Jian-Liang¹, ZHENG Fa-Kun³, CHEN Zhong^{1,2*}, XIE Hong-Chen¹,
CHEN Zhi-Wei¹ and HUANG Pei-Qiang^{1*}

(¹Department of Chemistry; ²Department of Physics, Xiamen University,

State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen 361005)

(³Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, The Chinese Academy of Sciences,

State Key Laboratory of Structure Chemistry, Fuzhou 350002)

Abstract

The reaction system (NH₄)₃VS₄/ Et₄NBr/ CuBr/ PPh₃ in CH₂Cl₂ for self-assembling of [VS₄-Cu_n] (n from 3 to 6) clusters was simulated in NMR tube. After the relationship between the ⁵¹V NMR chemical shifts and the number of copper atoms in this family cluster was established theoretically and experimentally, ⁵¹V NMR was used as a pseudo *in situ* and real-time method to monitor and identify possible products during the reaction process. The reaction conditions and mechanism about the formation of [VS₄-Cu_n] clusters were investigated by changing the molar ratios of the reactants. The results showed that the concentration of PPh₃ has obvious influence on the ⁵¹V chemical shift, and their mechanism is discussed in detail.

Key words: ⁵¹V NMR; Reaction mechanism; V-Cu-S heterometallic cluster; Dynamic process

*Correspondence author