

## $^{51}\text{V}$ NMR 监测 $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$ ( $n = 6$ ) 簇合物自兜反应过程\*

陈 忠 叶剑良 蔡淑惠<sup>1</sup> 周兴旺 万惠霖 郑发鯤<sup>2</sup> 黄锦顺<sup>2</sup>

(厦门大学化学系,<sup>1</sup>物理系,固体表面物理化学国家重点实验室,厦门 361005;

<sup>2</sup>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** 采用 $^{51}\text{V}$  NMR 监测在核磁管内模拟  $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4/\text{Et}_4\text{NBr}/\text{CuBr}/\text{PPh}_3$  体系在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中的反应过程,研究了反应条件如反应物不同对比对生成各种  $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$  ( $n = 6$ ) 簇合物的影响,提供了该反应体系在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中成簇过程的一些信息. 该方法不仅可用来研究反应机理,而且可用于指导一些条件难以确定(溶剂、温度、酸碱度等)的簇合物如低核数及更高核数 V-Cu-S 簇合物的合成.

**关键词:**  $^{51}\text{V}$  NMR, V-Cu-S 簇合物, 自兜反应, 反应过程

**学科代码:** B030105

$[\text{MS}_4]^{n-}$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}, n = 2; M = \text{V}, n = 3$ ) 含有双齿硫配体,原则上可与 1~6 个第二组分金属离子结合,通过菱形结构单元在  $M = \text{S}_2 = M$  自兜体系中逐渐扩张,形成链状、缺口立方烷以及数个共棱的立方烷结构. 由于自兜体系成簇过程十分复杂,某些所谓的非主要因素,如溶剂、相反电荷离子(多为季铵盐及季膦盐)都会对簇酪类型的形成发生一定的影响<sup>[1]</sup>,因此自兜反应的规律性及如何合理地设计有效的自兜合成体系至今仍是困扰合成化学家的一个问题. 另一方面,过渡金属簇合物催化剂因结构多样、反应复杂而具有一些独特性质,因此受到广泛的重视<sup>[2]</sup>. 例如以  $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$  为原料与过渡金属化合物反应能合成结构多样的异金属簇合物<sup>[3]</sup>,包括一些在加氢处理反应中具有很好催化活性的催化剂<sup>[3,4]</sup>. 尽管目前已合成并表征了一些  $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$  ( $n = 3, 4, 5, 6$ ) 簇合物<sup>[5-11]</sup>(分子式见表 1),但由于  $[\text{VS}_4]^{3-}$  和 Cu 之间存在着很强的亲合力<sup>[12]</sup>,加上至今对该体系的反应机理认识还不够深入,因此尚无低核  $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$  ( $n = 1, 2$ ) 簇合物的报导. 对于这类反应条件难以掌握,且中间产物不明的反应体系,通常需要一些理论模型来预测反应过程和产物分子的特性,同时建立一些有效的分析方法来监测、分析反应过程和中间产物<sup>[13]</sup>. 随着核磁共振仪器灵敏度的不断提高,利用过渡金属核磁共振技术作为过渡金属簇合物反应探针的优越性已露端倪<sup>[13]</sup>. 考虑到钒的化学位移范围很宽,且对结构变化较为敏感,本文尝试利用 $^{51}\text{V}$  NMR 信号作为一种准原位的、实时的、非破坏性的分析检测方法跟踪监测 V-Cu-S 簇合物生成过程中中间产物随反应条件和时间的变化情况.

### 1 材料和方法

所有 $^{51}\text{V}$  NMR 实验均在美国 VARIAN 公司制造的 Unity Plus 500 超导核磁共振谱仪

\* 1999-08-09 收到初稿, 1999-11-03. 收到修改稿. 联系人: 陈 忠 (E-mail: chenz@jingxian.xmu.edu.cn). 国家自然科学基金(29832020 和 19605004)、结构化学及固体表面物理化学国家重点实验室基金资助项目

上进行. 溶剂  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 实验温度 298 K, 以  $\text{VOCl}_3$  为外标, 没有锁场. 由于该类簇合物 $^{51}\text{V}$  NMR 化学位移的范围较大, 故所有实验谱宽均取 100 kHz. 每隔一小时采集一组 $^{51}\text{V}$  NMR 信号. 为保证自旋体系均匀激发, 脉冲宽度取  $2\ \mu\text{s}$  (约 20 翻转角). 采样时间 0.1 s, 脉冲重复时间 0.1 s, 累加 1000 次, FFT 变换数据点均为 64 K. 采用 40 Hz 线性展宽因子进行 FT 变换, 对谱线进行基线校正后再积分, 以保证峰积分的准确性. 实验所用的  $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$  根据文献[14]所述方法合成, 其它试剂均为分析纯, 未经进一步处理. 将反应物装入 5 mm 核磁管后用高纯  $\text{N}_2$  气驱净空气再密封.

## 2 结果与讨论

我们发现  $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$  ( $n = 3, 4, 5, 6$ ) 簇合物在极性较强的 DMSO 溶液中不太稳定, 但在极性较弱的溶液如  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  和  $\text{CH}_3\text{Cl}$  中稳定.  $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$  ( $n = 3, 4, 5, 6$ ) 在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中的 $^{51}\text{V}$  NMR 谱都只有一条峰, 其化学位移分别为  $\delta = 903, 801, 717$  和  $530$ <sup>[15]</sup>. 在实验中还发现  $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$  虽不溶于  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液, 却易溶于  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  和  $\text{Et}_4\text{NBr}$  的混合液<sup>[16]</sup>. 此时溶液呈澄清的深暗红色, 在 1360 附近有一 $^{51}\text{V}$  NMR 宽峰. 其化学位移值与文献<sup>[14]</sup>报导的  $\delta = 1395$  (水溶液) 和  $\delta = 1388$  (DMSO 溶液) 略有不同, 这是溶剂效应所致. 将该溶液放置 24 h 后, 其颜色和 $^{51}\text{V}$  NMR 谱都没变化, 说明该化合物在此混合液中是稳定的. 此外, 由 $^{51}\text{V}$ 、 $^{31}\text{P}$ 、 $^{13}\text{C}$  和 $^1\text{H}$  NMR 谱所推出  $[\text{VS}_4\text{-Cu}_6]$  在  $\text{CDCl}_3$  溶液中的结构特征与晶体衍射结果也一致<sup>[17]</sup>.

我们还采用 Fenske-Hall<sup>[18]</sup> 分子轨道计算方法对该类簇合物和  $[\text{VS}_4]^{3-}$  阴离子进行计算, 以探讨 $^{51}\text{V}$  化学位移与电子结构的关系. 原子电荷由 Mulliken 布居分析得到<sup>[19]</sup>, 分子结构数据取自文献<sup>[6-12, 20]</sup>. 为简化计算, 所有的  $\text{PPh}_3$  基团均用  $\text{PH}_3$  取代, P-H 键长 0.142 nm. 计算所得 V 原子的电荷值列于表 1. 为便于比较, 表 1 同时列出相应簇合物的 $^{51}\text{V}$  化学位移. 表中除了  $\text{VS}_4^{3-}$  用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  和  $\text{Et}_4\text{NBr}$  的混合液作溶剂, 其余一律用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  为溶剂. 由表 1 可见, V 原子核外电子随  $\text{VS}_4$  结构单元配位 Cu 原子数的增加而增加. 这样由钒原子核外电子所引起的屏蔽作用增强,  $^{51}\text{V}$  的化学位移也就移向高场 (化学位移值相应减小). 由于 $^{51}\text{V}$  的化学位移与其原子电荷的关系曲线接近线性 (线性回归的相关系数为 0.999), 因此 V 配位环境的变化可由 V 原子电荷和化学位移的变化来表征. 该类簇合物的  $\text{VS}_4$  结构单元每多配位一个铜原子 (从 3 逐步增加到 6),  $^{51}\text{V}$  化学位移就相应地向高场移动约  $100$ <sup>[15]</sup>, 而其因有机配体效应而引起的 $^{51}\text{V}$  化学位移变化一般小于 20. 显然, 该类簇合物的 $^{51}\text{V}$  化学位移对配位铜原子数较为敏感, 因此利用 $^{51}\text{V}$  化学位移可方便地判断在自兜反应中形成的  $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$  簇合物中 Cu(I) 的配位数  $n$ . 从量子化学计算结果还可推测: 若存在  $[\text{VS}_4\text{-Cu}]$  或  $[\text{VS}_4\text{-Cu}_2]$  簇合物, 其 $^{51}\text{V}$  化学位移应在  $1360$  ( $[\text{VS}_4]^{3-}$ ) 和  $903$  ( $[\text{VS}_4\text{-Cu}_3]$ ) 之间.

当反应体系  $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4/\text{Et}_4\text{NBr}/\text{CuBr}/\text{PPh}_3$  的物质的量比为 1:1:1:1 时, 反应初期除了位于 1360 处的  $[\text{VS}_4]^{3-}$  峰外, 在 710 和 530 处也观察到 $^{51}\text{V}$  NMR 峰 (见图 1a). 根据文献[16]的结果, 后面两峰可分别归属为  $[\text{VS}_4\text{-Cu}_5]$  和  $[\text{VS}_4\text{-Cu}_6]$  的特征峰. 反应 5 h 后,  $[\text{VS}_4\text{-Cu}_6]$  (530) 峰消失 (见图 1b). 7 h 后, 在 798 处出现  $[\text{VS}_4\text{-Cu}_4]$  的特征峰 (见图 1c). 20 h 后, 除了位于 1360 处的  $[\text{VS}_4]^{3-}$  峰外, 只在 930 处观察到  $[\text{VS}_4\text{-Cu}_3]$  的特征峰 (见图 1d). 值得注意的是: 在反应初期,  $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$  的生成是一个复杂的过程. 因为反应开始时, 只在 530 ( $[\text{VS}_4\text{-Cu}_6]$  簇合物) 和 710 ( $[\text{VS}_4\text{-Cu}_5]$  簇合物) 处观察到 $^{51}\text{V}$  NMR 信号. 从 NMR 时标看, 在本反应中铜原子不是有规律地逐渐与  $\text{VS}_4^{3-}$  配位, 而是先生成高核的  $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$  簇合物. 随着时间的推移, 高

核 $[VS_4-Cu_n]$ 簇合物进一步与 $[VS_4]^{3-}$ 反应,生成低核的 $[VS-Cu_n]$ 簇合物,最终得到 $[VS_4-Cu_3]$ 簇合物.这可以从 $^{51}V$  NMR 信号逐步从高场移向低场得到说明.在整个反应过程中 $[VS_4]^{3-}$ 的峰始终存在,表明该反应体系中 $(NH_4)_3VS_4$ 是过量的.然而在反应过程中始终未在比 $[VS_4-Cu_3]$ 低场的位置发现新的 $^{51}VNMR$ 峰,说明仅靠 $(NH_4)_3VS_4$ 的过量不能生成更低核数的 $[VS_4-Cu_2]$ 或 $[VS_4-Cu]$ 簇合物.这可能与 $(NH_4)_3VS_4$ 具有很强的亲铜性有关,也从另一角度反映了低核数的 $[VS_4-Cu_2]$ 或 $[VS_4-Cu]$ 簇合物难以合成的事实.

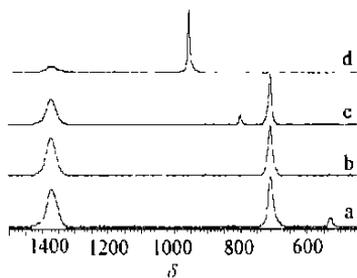


图1 反应物 $(NH_4)_3VS_4/Et_3NBr/CuBr/PPh_3$ 配比为1:1:1:1时, $^{51}V$  NMR谱随时间的变化过程  
Fig. 1  $^{51}V$  NMR spectra acquired at different time when the molar ratio of  $(NH_4)_3VS_4/Et_3NBr/CuBr/PPh_3$  is 1: 1: 1: 1  
(a) after 0. 2 h; (b) after 5 h; (c) after 7 h; and (d) after 20 h

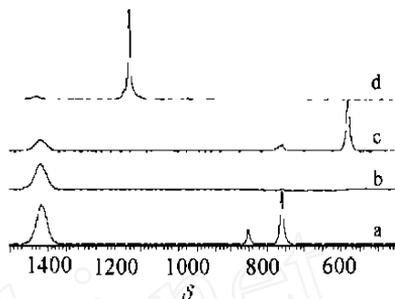


图2 不同配比的反应物 $(NH_4)_3VS_4/Et_3NBr/CuBr/PPh_3$ 在 $CH_2Cl_2$ 中的 $^{51}V$  NMR谱  
Fig. 2  $^{51}V$  NMR spectra with various molar ratios of  $(NH_4)_3VS_4/Et_3NBr/CuBr/PPh_3$  in  $CH_2Cl_2$  solvent  
(a) 1: 1: 2: 1; (b) 1: 1: 4: 1; (c) 1: 1: 4: 2; and (d) 1. 5: 6: 1: 4

表1  $[VS_4-Cu_n]$ 簇合物的分子式及缩写、 $^{51}V$ 化学位移和计算所得V原子净电荷

Table 1 The abbreviated forms, molecular formulas,  $^{51}V$  chemical shifts and calculated net charges for vanadium of  $[VS_4-Cu_n]$  clusters

Abbreviated form	Molecular formula	$^{51}V$ Chemical shift	Net charge of vanadium
$[VS_4]^{3-}$	$(NH_4)_3VS_4$	1360	1. 196
$[VS_4-Cu_3]$	$VS_4Cu_3(PPh_3)_4$	903	1. 024
$[VS_4-Cu_4]$	$VS_4(CuPPh_3)_4Br$	801	0. 974
$[VS_4-Cu_5]$	$VS_4(CuPPh_3)_5Br_2$	717	0. 950
$[VS_4-Cu_6]$	$VS_4(CuPPh_3)_5(CuCl)Br_2$	530	0. 906

在上述反应体系平衡后,将CuBr的量增加一倍, $[VS_4-Cu_3]$ 的特征峰很快减弱,同时出现 $[VS_4-Cu_4]$ 和 $[VS_4-Cu_5]$ 的特征峰(见图2a).反应体系平衡后(约10 h),除 $[VS_4]^{3-}$ 峰外,仍只观察到 $[VS_4-Cu_3]$ 的特征峰.此时将CuBr的量增加到最初的四倍,原有 $[VS_4-Cu_3]$ 的 $^{51}V$  NMR特征峰很快消失.不仅如此,在530 - 1300范围内观察不到 $^{51}V$  NMR信号,如图2b所示.这可能是由于过多的CuBr使 $[VS_4-Cu_n]$ 簇解离,并使V变成顺磁价态,以至观测不到NMR信号.与Br相比,PPh<sub>3</sub>是较好的电子受体,是占优势的-酸配体,有利于形成稳定的簇.而Br作为-酸配体不足以使 $[VS_4-Cu_n]$ 簇稳定.当Br取代PPh<sub>3</sub>作为Cu的配体时,导致簇解离.为了验证上述推测,我们将上述体系PPh<sub>3</sub>的量增加一倍,发现 $[VS_4-Cu_6]$ 和 $[VS_4-Cu_5]$ 的530和707特征峰再度出现(如图2c所示).反应体系平衡后,除 $[VS_4]^{3-}$ 峰外,仍只观察到 $[VS_4-Cu_3]$ 的特征峰.所有这些说明,PPh<sub>3</sub>与Br作为-酸配体有一定的竞争关系,并且PPh<sub>3</sub>作为配体更有利于形成稳定的 $[VS_4-Cu_n]$ 簇.因此PPh<sub>3</sub>配体比例的增加促进了

[VS<sub>4</sub>-Cu<sub>n</sub>]簇合物的重新生成. 另外, 我们还在核磁管中模拟了反应物比例为 4:1:2:2 时的情况, 也未在比[VS<sub>4</sub>-Cu<sub>3</sub>]更低场的位置观察到新的<sup>51</sup>V NMR 信号.

当反应体系(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>VS<sub>4</sub>/Et<sub>4</sub>NBr/CuBr/PPh<sub>3</sub>的物质的量比为 1.5:6:1:4 时, 除位于 1360 处的[VS<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>峰外, 在约 1118 处出现一新的强<sup>51</sup>V NMR 信号(如图 2d 所示), 表明该溶液中至少有两种含钒化合物. 由于该峰与[VS<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>和[VS<sub>4</sub>-Cu<sub>3</sub>]的<sup>51</sup>V 化学位移值分别相差 242 和 215, 因此难以确定该未知簇合物是[VS<sub>4</sub>-Cu<sub>2</sub>]还是[VS<sub>4</sub>-Cu]. 考虑到其它配合物的<sup>51</sup>V NMR 化学位移也可能正好落在这个范围内, 因此要完全确定本反应的产物还须其它实验验证. 目前我们正在培养单晶, 以期利用 X 射线衍射加以表征. 此外, 当(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>VS<sub>4</sub>/Et<sub>4</sub>NBr/CuBr/PPh<sub>3</sub>的物质的量比为 1:6:1:4 或 2.5:6:1:4 时, 在 1110 附近也观察到<sup>51</sup>V NMR 信号. 我们在实验中还发现较高浓度的 Et<sub>4</sub>NBr 有利于形成该未知簇合物, 这可能是由于过量的 Et<sub>4</sub>NBr 影响了 V-S 键的电荷分布所致<sup>[21]</sup>.

### 3 结论

通过在核磁管内模拟(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>VS<sub>4</sub>/Et<sub>4</sub>NBr/CuBr/PPh<sub>3</sub>体系在 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中的反应过程, 利用<sup>51</sup>V NMR 技术研究反应物不同配比对中间产物的影响, 可提供有关该反应体系在 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液中成簇机理的信息. 虽然在模拟反应体系溶液中因配体效应和溶剂效应等的影响, 使得这些簇合物的<sup>51</sup>V 化学位移与单一化合物相比略有不同, 但利用<sup>51</sup>V NMR 跟踪监测该类含 V 簇合物在溶液中的成簇过程还是有效的. 所得结果可总结为下述三点: (1) 当反应体系(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>VS<sub>4</sub>/Et<sub>4</sub>NBr/CuBr/PPh<sub>3</sub>的物质的量比为 1:1:1:1 时, 从 NMR 时标来看, 反应是先生成高核的[VS<sub>4</sub>-Cu<sub>n</sub>]簇合物, 然后高核[VS<sub>4</sub>-Cu<sub>n</sub>]簇合物再进一步与[VS<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>反应, 逐步生成低核[VS<sub>4</sub>-Cu<sub>n</sub>]簇合物, 最终得到[VS<sub>4</sub>-Cu<sub>3</sub>]簇合物. 另外, 过量的[VS<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>也不能促使[VS<sub>4</sub>-Cu<sub>3</sub>]向[VS<sub>4</sub>-Cu<sub>2</sub>]或[VS<sub>4</sub>-Cu]转化. (2) 当反应体系中 CuBr 与 PPh<sub>3</sub>的物质的量比等于 4:1 时, 在 530 - 1300 范围内, 观察不到<sup>51</sup>V NMR 信号, 原有的[VS<sub>4</sub>-Cu<sub>n</sub>](n = 6)簇核受到破坏, 甚至 V 变成顺磁价态. 但只要加入足够量的 PPh<sub>3</sub>, 又可重新生成[VS<sub>4</sub>-Cu<sub>n</sub>](n = 3, 4, 5, 6)簇合物, 说明上述过程是可逆的. (3) 当反应体系(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>VS<sub>4</sub>/Et<sub>4</sub>NBr/CuBr/PPh<sub>3</sub>的物质的量比为 1.5:6:1:4 时, 在约 1118 处观察到一强的<sup>51</sup>V NMR 信号峰. 这一新的簇合物的结构和性质有待于结合其它方法加以确定和表征.

本文的方法还可用于指导一些条件难以确定(溶剂、温度、酸碱度等)的含钒簇合物如低核数及更高核数 V-Cu-S 簇合物的合成. 下一步, 我们将尝试把该方法应用于固体体系如[VS<sub>4</sub>-Cu<sub>n</sub>]簇合物的固相低温合成和含钒催化剂的准原位研究, 以扩展本方法的应用范围.

### 参 考 文 献

- 1 Jeannin Y, Secheresse F, Bernes S, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, **200**: 493
- 2 Wan H L, Yuan Y Z, Gao J X, et al. *Chem. J. Chinese U.*, **1997**, **18**(7):1185  
[万惠霖, 袁友珠, 高景星等. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1997**, **18**(7):1185]
- 3 Zhu H P, Liu Q T, Huang X Y, et al. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**(11): 2678
- 4 Scott C E, Embaid B P, ConzalezJimenez F, et al. *J. Catal.*, **1997**, **166**(2): 333
- 5 Scattergood C D, Bonney P G, Slater J M, et al. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1987**, (23): 1749
- 6 Muller A, Schimanski J, Bogge H. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, **1987**, **544**(1): 107

- 7 Liu Q T, Yang Y, Huang L, *et al.* *Inorg. Chem.*, **1995**, **34**(7) : 1884
- 8 Zheng Fakun, Yu Xiufen. *Chin. J. Struct. Chem.*, **1994**, **13**(3) :397  
[郑发鲲,余秀芬. 结构化学(*Jiegou Huaxue*), **1994**, **13**(3) :397]
- 9 Yu Xiufen, Zheng Fakun. *Acta Chem. Sinica*, **1995**, **53**(8) :775  
[余秀芬,郑发鲲. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), **1995**, **53**(8) :775]
- 10 Yu X F, Zheng F K, Huang L R. *Polyhedron*, **1995**, **14**(23-24) : 3599
- 11 Yu Xiufen, Zheng Fakun, Huang Jinshun. *Sci. China, Ser. B*, **1996**, **39**(4) :433  
[余秀芬,郑发鲲,黄锦顺. 中国科学B辑(*Zhongguo Kexue B*), **1996**, **39**(4) :433]
- 12 Do Y, Simhon E D, Holm R H. *Inorg. Chem.*, **1985**, **24**(26) : 4635
- 13 Van Philipsborn W. *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, **28**(2) : 95
- 14 Harrison A T, Howarth O W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, (7) : 1405
- 15 Chen Z, Cai S H, Ye J L, *et al.* *Polyhedron*, **1999**, **18**(8-9) : 1337
- 16 Ye Jianliang, Chen Zhong, Chen Zhiwei, *et al.* *Chem. J. Chinese U.*, **1999**, **20**(S) :580  
[叶剑良,陈忠,陈志伟等. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1999**, **20**(S) :580]
- 17 Chen Zhong, Ye Jianliang, Cai Shuhui, *et al.* *Chin. J. Struct. Chem.*, **1998**, **17**(2) :89  
[陈忠,叶剑良,蔡淑惠等. 结构化学(*Jiegou Huaxue*), **1998**, **17**(2) :89]
- 18 Hall M B, Fenske R F. *Inorg. Chem.*, **1972**, **11**(4) : 768
- 19 Mulliken R S. *J. Chem. Phys.*, **1955**, **23**(10) : 1833
- 20 Do Y, Simhon E D, Holm R H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, **105**(22) : 6731
- 21 Zhang Y P, Holm R H. *Inorg. Chem.*, **1988**, **27**(21) : 3875

## Probing Self-assembling Process of $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$ ( $n = 6$ ) Clusters by $^{51}\text{V}$ NMR\*

Chen Zhong Ye Jianliang Cai Shuhui<sup>1</sup> Zhou Xingwang Wan Huilin Zheng Fakun<sup>2</sup> Huang Jinshun<sup>2</sup>  
(*Department of Chemistry*,<sup>1</sup>*Department of Physics*, *State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005*;<sup>2</sup>*Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, the Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Structure Chemistry, Fuzhou 350002*)

**Abstract**  $^{51}\text{V}$  NMR was used as a new pseudo in situ and nondestructive analytical tool to monitor and identify possible products of  $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$  ( $n = 6$ ) clusters. The reaction of  $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4/\text{Et}_4\text{NBr}/\text{CuBr}/\text{PPh}_3$  systems with various molar ratios in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  were mimicked in NMR tubes. The reaction conditions for the formation of the  $[\text{VS}_4\text{-Cu}_n]$  clusters with different coordinate number of copper atoms  $n$  were studied. The results show the influence of the ratio among the reactants on the products and reveal the reaction mechanism in solution. This method not only provides some information about reaction mechanism, but also provides a guide in the synthesis of some clusters such as V-Cu-S clusters with less or more coordinate copper number whose reaction conditions (solvent, temperature, pH *etc.*) are difficult to be determined.

**Key words :**  $^{51}\text{V}$  NMR, V-Cu-S clusters, Self-assemble, Reaction process

\* Received 1999-08-09, revised 1999-11-03. Correspondent: Chen Zhong, (E-mail: chenz\_jingxian.xmu.edu.cn).

\*The Projects Supported by NSFC(29832020 and 19605004), State Key Laboratory of Structure Chemistry and State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface