

سنتز، شناسایی و بررسی رفتارهای حلال رنگی کمپلکسهای جدید اکسووانادیم

مشتق شده از لیگاندهای شیف باز

ابوالفضل بضاعت پور

اردبیل-دانشگاه محقق اردبیلی-گروه شیمی

تاریخ پذیرش: ۸۷/۷/۸

تاریخ دریافت: ۸۷/۲/۱۰

چکیده

در این کار پژوهشی سنتز، شناسایی و بررسی رفتارهای حلال رنگی کمپلکسهای جدید شیف بازهای چهار دندانه ای نوع N_4 اکسووانادیم (IV) مشتق شده از تراکم ۱،۲- اتیلن دی آمین، مزو-۱،۲-دی فنیل-۱،۲- اتیلن دی آمین و ۱،۳- پروپان دی آمین با ۲-پیریدین کربالدهاید می باشد. کلیه لیگاندهای L^1 ، L^2 و L^3 و کلیه کمپلکسهای VOL^1 ، VOL^2 و VOL^3 طبق روشهای معمول و شناخته شده در منابع سنتز شدند و با تکنیکهای IR، 1HNMR و UV-Vis شناسایی شدند. و محدوده باند کششی گروه ($V=O$) برای کمپلکسهای جدید VOL^1 ، VOL^2 و VOL^3 در محدوده $980-960\text{ cm}^{-1}$ قرار گرفت که نشان دهنده ساختارهای مونومری برای این کمپلکسها بود. کمپلکسهای VOL^1 ، VOL^2 و VOL^3 در محدوده وسیعی از حلالها حل میشدند و رفتار حلال رنگی از خود نشان می دادند. عدد موجی انتقال $^2E(I) \rightarrow ^2B_2$ یک ارتباط خطی با عدد دهندگی حلال نشان می داد

کلید واژه ها: کمپلکسهای شیف باز، کمپلکسهای وانادیل، حلال رنگی، لیگاندهای چهاردندانه ای نوع N_4

مقدمه

عناصر واسطه می تواند کاندیداهای خوبی برای بررسی پدیده حلال رنگی باشند و این بیشتر به وجود و ماهیت اوربیتالهای d موجود در این ترکیبات بر می گردد. در حالت کلی برای ترکیبات کوئوردیناسیون دو نوع حلال رنگ قابل توجه است. یون وانادیل، VO^{2+} بعنوان یک اکسی کاتیون شناخته شده در بین عناصر واسطه است. این گونه تنها یک الکترون منفرد در اوربیتالهای 3d خود دارد و وجود یک مکان کوئوردیناسیون خالی در موقعیت ترانس گروه $V=O$ ، آنرا برای مطالعه ساختاری و تأثیرات گروههای مختلفی از قبیل آنیونها و حلال مورد توجه پژوهشگران قرار داده

سنتز، شناسایی و بررسی رفتارهای حلال رنگی کمپلکسهای جدید

است^{۱۵}. در نتیجه می‌توان مطالعات تئوری میدان بلور و تئوری اوربیتال مولکولی را روی اینگونه از ترکیبات براحتی مورد بررسی قرار داد. مطالعات فراوانی روی تأثیر حلال در ساختار الکترونی مرکز وانادیل انجام شده است. بعنوان مثال مطالعاتی در زمینه تغییرات طیفهای EPR و طیفهای الکترونی وانادیل استیل استونات در حلالهای متفاوت انجام شده است^{۶،۸}. موقعیت ششم ترانس نسبت به اکسیژن گروه وانادیل، مستعد برهم کنش با مولکولهای حلالهای با عدد دهندگی متفاوت می‌باشد. از اینرو تغییر در نوع حلال می‌تواند موقعیت محوری کمپلکسهای وانادیل را از نظر ترازهای انرژی اوربیتالی دستخوش تغییرات جدی کند^{۹،۱۲}. این تغییرات می‌توانند الگوی طیف جذبی را تغییر داده و باعث تغییر رنگ در اثر تغییر حل شوند این تغییرات را می‌توان با استفاده از دیاگرام اوربیتال (مولکولی یون وانادیل که توسط بالهاوزن (Ballhausen) و گری (Gray) ارائه شده است مورد تحلیل قرار داد^{۱۳،۱۵}. جدید شیف باز اکسو وانادیم (IV) و بررسی فعالیت های رفتار حلال رنگی با در نظر گرفتن ویژگیهای فضایی و الکترونی لیگاندهای شیف باز است. لیگاندها و کمپلکسهای وانادیم که در این مطالعه ارایه شده است همه جدید و برای اولین بار گزارش می‌شوند. در بخش بررسی رفتار حلال رنگی این ترکیبات در حضور حلالهای مختلفی با عدد دهندگی (DN) متفاوت نظیر دی کلرو متان، استون، استونیتریل، دی متیل فرمامید، دی متیل سولفوکسید و تتراهیدروفوران و با استفاده از تکنیک اسپکتروسکوپی الکترونی مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد که می‌تواند جزو یک رفتار هوشمند و Smart بشمار آید.

کارهای آزمایشگاهی

طیف های هیدروژن NMR با حلالهای $CDCl_3$ و CD_3SOCD_3 با دستگاه 500 MHz Bruker FT-IR ، طیف IR در قرص KBr با دستگاه Unicam Matson 1000 FT-IR ، نقطه ذوب با دستگاه UV- Visible Spectrophotometer BUCHI Metting Point B - 540 و طیف الکترونی با دستگاه CARY 100 Bio اندازه گیری شدند. ۱،۲ - مزو- دی فنیل اتیلن دی آمین به صورت خالص و بلوری در آزمایشگاه سنتز شد. ۲-پیریدین کربالدهید، ۱،۳- دی آمینو پروپان، ۱،۲- اتیلن دی آمین و ۱،۲- فنیلن دی آمین از منابع فلوکا و مرک خریداری شدند. حلالهای اتانول، متانول، استونیتریل، دی اتیل اتر ، پترولیوم اتر، کلروفرم، تترا هیدروفوران، و استون قبل از استفاده خالص سازی شدند و حلالهای دی متیل فرمامید و دی متیل سولفوکسید به همان شکل خالصی که در آزمایشگاه وجود داشت استفاده شد. وانادیل استیل استونات $VO(acac)_2$ توسط روش ارائه شده در منابع در آزمایشگاه به صورت بلوری و خالص تهیه شد. ترکیب وانادیل پرکلرات در آزمایشگاه سنتز شد.

سنتز لیگاندهای L^x ($x=1,2,3$)

بطور کلی شیف بازهایی که در این مطالعات مورد بررسی قرار گرفت به صورت متقارن انتخاب شدند. در حالت کلی شیف بازها از طریق واکنش تراکم آلدولی گروه عاملی آمین نوع اول (NH_2) و ۲-پیریدین کربآلدهید تهیه می شوند.

سنتز لیگاند L^1

به ۲/۰ میلی مول (۰/۹۳ g) ۲-پیریدین کربآلدهید حل شده در ۴۰ میلی لیتر حلال اتانول که در حال هم زدن بود مقدار ۱/۰ میلی مول اتیلن دی آمین که در ۱۵ میلی لیتر حلال اتانول حل شده بود به صورت قطره قطره اضافه شد. رنگ محلول به صورت زرد متمایل به قهوه ای تغییر کرد بعد از ۴۵ دقیقه بازروانی حلال واکنش توسط روتاری خارج شد و به مدت ۲ روز در جای خنک قرار داده شد کریستالهای قهوه‌ای ایجاد شد سپس رسوب به دست آمده تبلور مجدد شده و صاف و توسط اتانول شستشو داده شد و در معرض هوا خشک شد. بازده واکنش (۰/۸۶٪ و ۰/۲۲ g) به دست آمد L^1 با فرمول مولکولی $C_{14}H_{14}N_4$ و $F.W. = 258 \text{ g/mol}$ داده های طیفی انتخاب شده IR بر حسب cm^{-1} از قرص KBr: 3444 (OH), 1615(C=N), جابجایی شیمیایی پروتون (1H NMR) δ بر حسب ppm در حلال $CDCl_3$: 4.2(s, 4H, CH_2), 6.8-7.8(m, 8H, aromatic), 8.3(s, 2H, CH=N) (شکل ۱)

سنتز لیگاند L^2

به ۲/۰ میلی مول (۰/۹۳ g) ۲-پیریدین کربآلدهید حل شده در حلال اتانول (۴۰ میلی لیتر) که در حال هم زدن بود مقدار ۱/۰ میلی مول (۰/۲۱۲ گرم) مزواستیلین دی آمین که در ۲۰ میلی لیتر حلال اتانول حل شده بود به صورت قطره قطره اضافه شد. رنگ محلول به صورت زرد روشن تغییر کرد بعد از ۷۵ دقیقه بازروانی، رسوبهای بلوریزرد رنگ ایجاد شده صاف و توسط اتانول شستشو داده شد و در معرض هوا خشک شد. بازده واکنش (۰/۷۳٪ و ۰/۲۸۵ g) به دست آمد. L^2 با فرمول مولکولی $C_{26}H_{22}N_4$ و $F.W. = 390 \text{ g/mol}$ داده های طیفی انتخاب شده IR بر حسب cm^{-1} از قرص KBr: 3454 (OH), 1630(C=N), جابجایی شیمیایی پروتون (1H NMR) δ بر حسب ppm در حلال $CDCl_3$: 4.6(s, 2H, CH_2), 6.9-7.8(m, 18H, aromatic), 8.1(s, 2H, CH=N) (شکل ۱)

سنتز لیگاند L^3

به ۲/۰ میلی مول (۰/۹۳ g) ۲-پیریدین کربآلدهید حل شده در حلال اتانول (۳۰ میلی لیتر) که در حال هم زدن بود مقدار ۱ میلی مول (۰/۱۵۸ g) ۱،۳-دی آمینو پروپان که در ۲۰ میلی لیتر حلال اتانول حل شده بود به صورت قطره قطره اضافه شد. رنگ محلول به صورت زرد روشن تغییر کرد بعد از ۶۰ دقیقه بازروانی، حجم حلال تحت خلا تا ۳۰

سنتز، شناسایی و بررسی رفتارهای حلال رنگی کمپلکسهای جدید

میلی لیتر کاسته شد و به مدت ۳ روز در جای خنک نگهداری شد سپس رسوب ایجاد شده صاف و توسط اتانول شستشو داده شد و در معرض هوا خشک شد. بازده واکنش (۶۸٪ و ۰/۱۸۵ g) به دست آمد. L^3 با فرمول مولکولی $C_{15}H_{16}N_4$ و $F.W. = 272 \text{ g/mol}$ داده های طیفی انتخاب شده IR بر حسب cm^{-1} از قرص $CDCl_3$ $1635(C=N)$, $3443 (OH):KBr$ جابجایی شیمیایی پروتون (1H NMR) δ بر حسب ppm در حلال $8.5(s, 2H, CH=N)$, $6.7-7.8(m, 8H, aromatic)$, $4.2(t, 4H, \alpha-CH_2)$, $2.2(m, 2H, \beta-CH_2)$:
(شکل ۱)

سنتز کمپلکسهای شیف باز چهار دندانه ای N_4 وانادیل ($X = 1-3$) $[VOL^X](ClO_4)_2$

مقادیر استوکیومتری از $VO(ClO_4)_2$ در ۴۰-۳۰ میلی لیتر متانول داغ حل شد. سپس به نسبت استوکیومتری از لیگاند L^x ($x = 1$ و $2, 3$) به مخلوط واکنش اضافه شد مخلوط واکنش حدود ۲ ساعت در دمای بازروانی متانول هم زده شد. با تبخیر حلال در خلاء و تغلیظ و پس از سرد کردن مخلوط واکنش در زمانهای مختلف کمپلکسهای مورد نظر تهیه شد.

سنتز کمپلکس VOL^1 :

مقدار ۱ میلی مول (۰/۲۵۸ g) لیگاند شیف باز L^1 در داخل ۶۰ میلی لیتر محلول اتانول تهیه شده از ۱ میلی مول وانادیل پرکلرات اضافه شد و به مدت ۱۲۰ دقیقه بازروانی شد، حجم مخلوط واکنش توسط خلا تا ۲۰ میلی لیتر کاهش یافت و پس از ۶ روز کریستال قهوه ای مایل به سبز تشکیل شده صاف و توسط مقدار اضافی اتانول شستشو داده شد و در معرض هوا خشک شد. بازده واکنش ۴۳٪ (۰/۲۳۸ g) بود. $[VOL^1](ClO_4)_2$ با فرمول مولکولی $C_{14}H_{14}N_4 VO_5Cl \cdot 1.5 H_2O$ و $F. W. = 552 \text{ g/mol}$ داده های طیفی انتخاب شده IR بر حسب cm^{-1} از قرص $UV-Vis$ شده $1606(C=N)$, $976 (V=O)$, $1100(ClO_4^-): KBr$ DMSD بر حسب nm : 732, 533 (شکل ۱)

سنتز کمپلکس VOL^2 :

مقدار ۱ میلی مول (۰/۳۹۰ g) لیگاند شیف باز L^2 در داخل ۷۰ میلی لیتر محلول اتانول تهیه شده از ۱ میلی مول وانادیل پرکلرات اضافه شد و به مدت ۱۰۰ دقیقه بازروانی شد، حجم مخلوط واکنش توسط خلا تا ۲۰ میلی لیتر کاهش یافت و پس از ۳ روز کریستال پودری سبز تیره تشکیل شده صاف و توسط مقدار اضافی اتانول شستشو داده

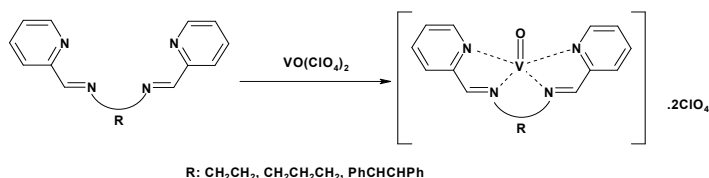
شد و در معرض هوا خشک شد. بازده واکنش ۵۶٪ (g ۰/۳۲۱) بود. $[\text{VOL}^2](\text{ClO}_4)_2$ با فرمول مولکولی $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{VO}_5\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ و $F. W. = 574$ g/mol. داده های طیفی انتخاب شده IR بر حسب cm^{-1} از قرص $1615(\text{C}=\text{N})$, $990 (\text{V}=\text{O})$, $1100(\text{ClO}_4^-)$: KBr. داده های طیفی انتخاب شده UV- Vis در حلال DMSD بر حسب nm : 757,550 (شکل ۱)

سنتز کمپلکس VOL^3 :

مقدار ۱ میلی مول (g ۰/۲۷۲) لیگاند شیف باز L^3 در داخل ۷۰ میلی لیتر محلول اتانول تهیه شده از ۱ میلی مول وانادیل پرکلرات اضافه شد و به مدت ۱۰۰ دقیقه بازروانی شد، حجم مخلوط واکنش توسط خلا تا ۲۰ میلی لیتر کاهش یافت و پس از ۷ روز کریستال پودری سبز تیره مایل به قهوه ای تشکیل شده صاف و توسط مقدار اضافی اتانول شستشو داده شد و در معرض هوا خشک شد. بازده واکنش ۵۸٪ (g ۰/۲۶۵) بود. $[\text{VOL}^3](\text{ClO}_4)_2$ با فرمول مولکولی $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{VO}_5\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ و $F. W. = 456$ g/mol. داده های طیفی انتخاب شده IR بر حسب cm^{-1} از قرص $1619(\text{C}=\text{N})$, $984 (\text{V}=\text{O})$, $1100(\text{ClO}_4^-)$: KBr. داده های طیفی انتخاب شده UV- Vis در حلال DMSD بر حسب nm : 760,532 (شکل ۱)

بررسی رفتار حلال رنگی کمپلکسهای شیف باز وانادیل پرکلرات (IV)

رفتار حلال رنگی کمپلکسهای شیف باز وانادیل در حلالهای با عدد دهندگی متفاوت بررسی شد حلالهای دی متیل سولفوکسید، دی متیل فرمامید، تترا هیدرو فوران، استونیتریل، استون، پیریدین و دی کلرومتان قبل از استفاده خالص سازی شدند. رفتار حلال رنگی کمپلکسهای شیف باز وانادیل در دمای محیط و با استفاده از تکنیک اسپکتروسکوپی الکترونی مورد مطالعه قرار گرفت. کمپلکسهای شیف باز وانادیل VOL^x ($x = 1-3$) رفتارهای حلال رنگی را در محدوده مختلف از حلال نشان دادند که نتایج آن در جدول ۱ ارائه شده است



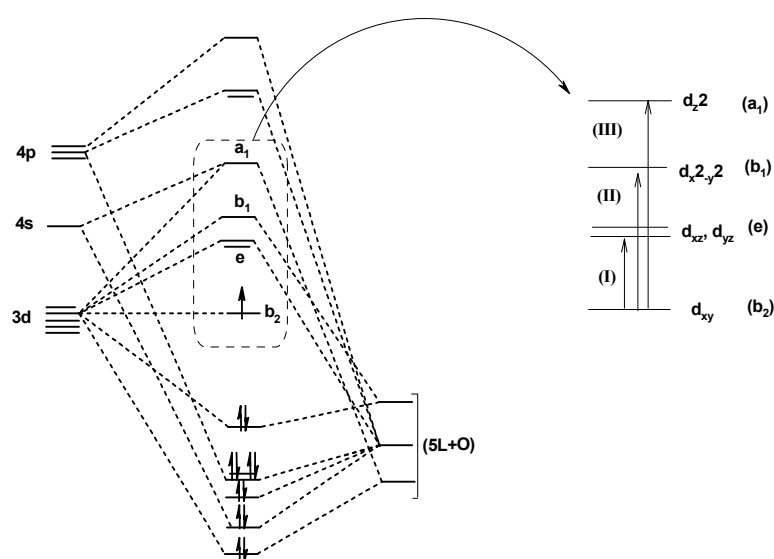
شکل ۱: ساختار کمپلکسهای $\text{VOL}^{1,2,3}$

حلال	$\nu \text{ cm}^{-1}$ (ϵ_{max} , l mol- 1cm-1) VOL ¹	$\nu \text{ cm}^{-1}$ (ϵ_{max} , l mol- 1cm-1) VOL ¹	cm^{-1} (ϵ_{max} , l mol- 1cm-1) VOL ¹
	13,150 (170)	13,170 (140)	13,182 (154)
DMSO	17,780 (270)	17,730 (250)	17,660 (301)
	24,301 (5460)	24,330 (5600)	24,200 (5725)
DMA	13,400 (250)	13,430 (170)	13,440 (163)
	18, 211 (390)	18,121 (290)	17,900 (340)
	23,355 (5739)	23,055 (5693)	23,405 (5730)
THF	13,890 (173)	13,985 (150)	13,990 (110)
	17,650 (407)	17,400 (302)	17,500 (299)
	24,733 (~5735)	24,700 (5555)	24,700 (5700)
Acetone	14,500 (153)	14,505 (160)	14,510 (180)
	17,550 (436)	17,421 (285)	17,399 (307)
	24,138 (5049)	24,630 (5793)	24,515 (5456)
Acetonitrile	14,200 (202)	14,213 (184),	14,219 (201),
	17, 241 (290)	17,421 (276),	17,389 (289),
	24,590 (5777)	24,509 (~5566)	24,526 (5566)
DMF	13, 600 (146)	13,640 (173),	13,645 (180),
	17,469 (520)	17,500 (250),	17,710 (307),
	24,555 (5560)	24,600 (5800)	24,520 (5750)
CH ₃ Cl	-	16,700 (390),	16,510 (400),
		24,505 (5777)	24,700 (5872)
Py	13, 065 (143)	13,080 (316),	13,073(300),
	17,605 (440)	17,800 (400),	17,500 (480),
	24,230 (5744)	24,200 (5714)	24,500 (5800)

جدول ۱ داده‌های طیف الکترونی کمپلکسهای وانادیل VOL^{1,2,3} در حلالهای مختلف

بحث و نتیجه گیری

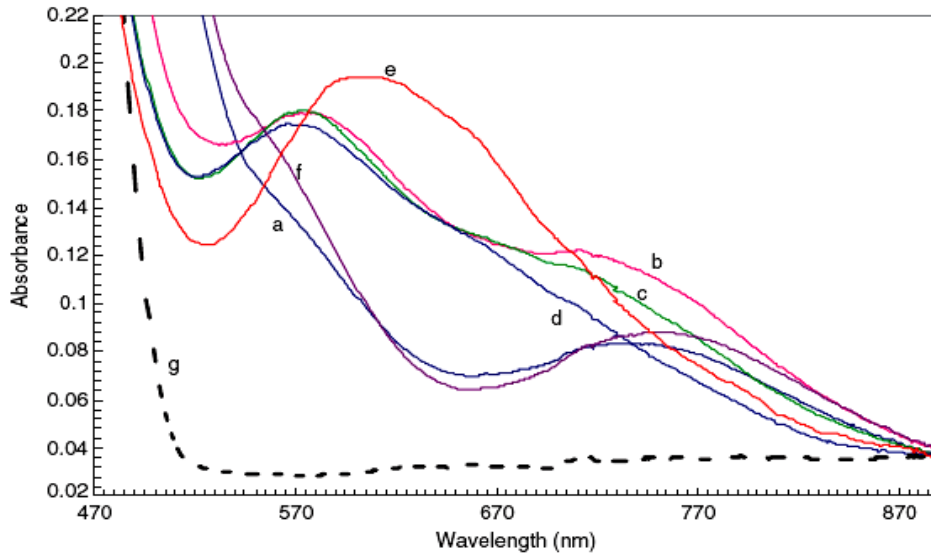
مطالعه رفتار حلال رنگی کمپلکسهای شیف باز وانادیم (IV) با استفاده از حلالهای با عدد دهندگی متفاوت انجام شد. بطور کلی برای فلز مرکزی وانادیم با آرایش d^1 که در میدان بلوری با تقارن موضعی C_{4v} یا C_{2v} قرار دارد سه جهش $d-d$ را میتوان در نظر گرفت که در شکل ۲ نشان داده شده است. اکسیژن و وانادیم سطوح انرژی اوربیتالهای d_{xz} و d_{yz} پائین تر خواهد آمد و کاملاً منطقی بنظر می رسد که انرژی جهش اول ${}^2E \rightarrow {}^2B_2$ که مربوط به جهش $d_{xy} \rightarrow d_{xz}, d_{yz}$ می باشد به سمت انرژیهای کمتر و طول موجهای بیشتر جابجا خواهد شد. از جمله عواملی که باعث می شود طول پیوند $V = O$ در ساختار کمپلکس بلندتر شده و بر هم کنش بین وانادیم و اکسیژن کمتر شود کوئوردینه شدن حلال با عدد دهندگی بالا از محل ششم فضای کوئوردیناسیون می باشد هر چقدر حلال عدد دهندگی بالاتری داشته باشد براحتی کوئوردینه شده و باعث ازدیاد طول پیوند $V = O$ می شود. بنابراین سطوح انرژی اوربیتالهای d_{xz} و d_{yz} به دلیل کاهش بر هم کنش با اوربیتالهای p_x و p_y اتم اکسیژن، پائین تر آمده و جهش اول به سمت طول موجهای بلندتر و انرژی کمتر جابجا خواهد شد. در واقع با الگو گرفتن از نظری میدان بلور می توان نتیجه گرفت که دور شدن اکسیژن از سمت وانادیم باعث می شود که لیگاندهای پیرامون وانادیم با نزدیک شدن به سمت وانادیم برهم کنش شدیدتری با اوربیتالهای $d_{x^2-y^2}$ داشته باشند هر چند که این برهم کنش ضعیف باشد. بنابراین تراز انرژی اوربیتال $d_{x^2-y^2}$ اندکی بالاتر رفته و جهش دوم خیلی از موارد با جابجایی کمی به سمت طول موجهای کوچکتر و انرژی بیشتر همراه خواهد بود [۲۰-۱۶].



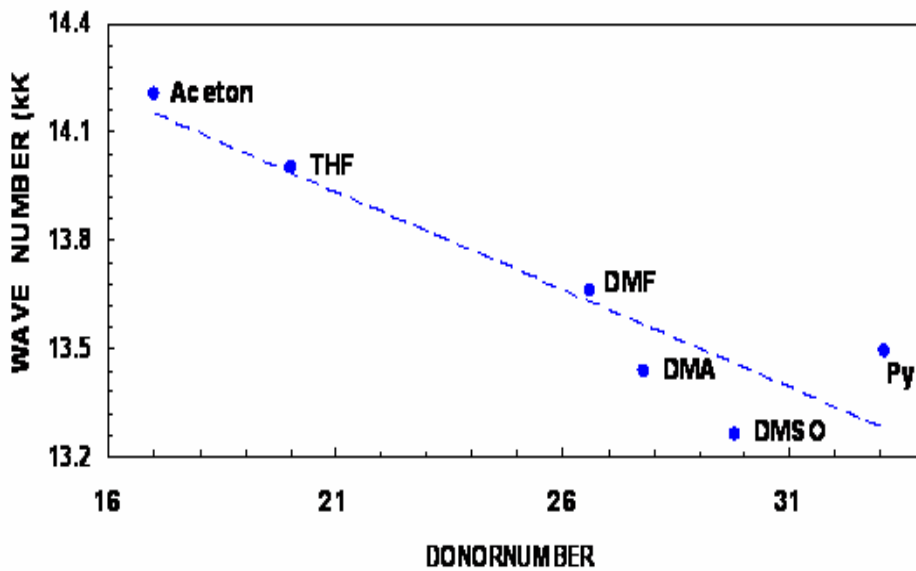
شکل ۲: جهشهای مربوط به کمپلکسهای وانادیل با تقارن موضعی C_{4v}

سنتز، شناسایی و بررسی رفتارهای حلال رنگی کمپلکسهای جدید

کمپلکسهای^{1,2 and 3} VOL در حلال DMSO مطالعات طیف الکترونی وجود سه جهش را نشان می‌داد. این سه ناحیه جذبی به ترتیب مربوط به جذب I، II و II مربوط می‌شد. پیک جذبی کمپلکس VOL² (شکل ۱) مذکور در حلال DMA با عدد دهندگی (۲۷/۸) سه جذب مورد نظر را نواحی 13430 cm^{-1} ، 18121 cm^{-1} و 23055 cm^{-1} نشان می‌داد. همانگونه که ملاحظه می‌شود با تغییر عدد دهندگی حلال از ۲۹/۸ به ۲۷/۸ جذب مربوط به جهش I از 13170 cm^{-1} به 13430 cm^{-1} جابجا شده است در واقع جهش I به سمت انرژیهای بالاتر جابجا شده است. پیک جذبی کمپلکس VOL² در حلال دی متیل فرمامید (DMF) مورد بررسی قرار گرفت. عدد دهندگی حلال DMF برابر ۲۶/۶ بود و به تعداد سه جذب الکترونی در نواحی 13640 cm^{-1} ، 17500 cm^{-1} و 24600 cm^{-1} مشاهده شد که به ترتیب به جهشهای I، II، III (یا انتقال‌های بار لیگاند) مربوط می‌شد. همانطوری که ملاحظه می‌شود کاهش قدرت کوئوردینه شونده حلال DMF نسبت به DMSO و DMA باعث شده است تا سطوح انرژی اوربیتالهای d_{yz} و d_{xz} نسبت به DMSO و DMA بالاتر رود و انرژی جهش افزایش یافته و در انرژیهای بالاتری ظاهر شود. انتقالات II که مربوط به $d_{x^2-y^2}$ می‌باشد روند کاهش انرژی جهش البته بصورت کم مشاهده می‌شود که ناشی از پائین رفتن ترازهای $d_{x^2-y^2}$ می‌باشد. با حل کردن کمپلکس VOL² در حلال استونیتریل با عدد دهندگی ۱۴/۱ سه جهش در نواحی 14213 cm^{-1} ، 17421 cm^{-1} و 24509 cm^{-1} مشاهده شد که باز مثل موارد اشاره شده قبلی جذب مربوط به جهش I به سمت طول موجهای کمتر و انرژی بیشتر جابجا شده بود و جذب دوم هم تقریباً به سمت انرژیهای کمتر و طول موجهای بیشتر جابجا شده بود. با حل کردن کمپلکس در حلال کلروفرم با عدد دهندگی بسیار پایین دو جهش I و II در ناحیه نزدیک بهم در ناحیه 16700 cm^{-1} مشاهده می‌شد به طوری که دو جهش بصورت یک جهش به نظر می‌آمد. جهش سوم در ناحیه 24505 cm^{-1} مشاهده می‌شد. رنگ محلول کمپلکس در کلروفرم به رنگ سبز روشن بود که در مقایسه با محلول دی متیل سولفوکسید و دی متیل فرمامید که به رنگ نارنجی بودند تفاوت زیادی داشت. همانگونه که در شکل ۴ ارایه شده است یک ارتباط خطی بین عدد دهندگی حلال و انرژیهای جذب I وجود دارد که حاکی از وجود رفتار حلال رنگی در ترکیبات سنتز شده است.



شکل ۳: طیف الکترونی کمپلکس VOL^2 در حلالهای مختلف، a: دی متیل فرمامید b: تتراهیدروفوران c: استون d: استونیتریل e: کلروفرم f: دی متیل سولفوکسید و طیف الکترونی لیگاند (g):



شکل ۴: ارتباط خطی بین عدد دهندهگی حلال و عدد موجی

مراجع:

- 1- L. Farmer Richard, F. L. Urbach, *Inorg. Chem.* 1974, 13, 587.
- 2- M. Tsuchimoto, G. Hoshina, N. Yoshioka, H. Inoue, K. Nakajima, M. Kamishima, M. Kojima and S. Ohba, *J. Sol. Stat. Chem.* 2000,153, 915.
- 3- M. Kojima, K. Nakajima, M. Tsuchimoto, P. M. Treichel, S. Kashino, and Y. Yoshikawa, *Proc. Jpn. Acad. Ser.* 1995, B 71, 175.
- 4- D. W. J. Kwong, O. Y. Chan, R. N. S. Wong, S. M. Musser,| L. Vaca and S. I. Chan, *Inorg. Chem.* 1997, 36, 1276.
- 5- D. Rehder , *Coord. Chem. Rev.* 1999,182,297.
- 6- J. O. Nriagu, *Vanadium in the Enviroment, Part One : Chemistry and Biochemistry*, J. O. Nriagu, Eds; John Wiley & Sons,New York, 1998,Chapter 1.
- 7- D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, Ed. 72nd Edition, 1991-1992.
- 8- D. Rehder, *Angew. Chem. Int. Ed .Engl.* 1991, 30, 148.
- 9- H. Vilter, *Phytochemistry*, 1984, 23, 1387.
- 10- (a) H. Vilter, *Met. Ions Biol. Syst.* 1995, 31, 325. (b) R. R. Everett, A. Butler, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 395.
- 11- V. Conte, F. DiFuria, S. Moro, *J. Mol. Cat. A.* 1995,104,159.
- 12- D. Rehder, C. Weidemann, A. Duch, W. Pribsch, *Inorg. Chem.* 1988, 27, 584.
- 13- A. Butler, C. Carrano, *J. Coord. Chem. Rev.* 1991, 109, 61.
- 14- E. M. Page, *Coord. Chem. Rev.* 1998, 172, 111.
- 15- J. Emsley, *The Elements*, Clarendon Press, Oxford, 1989.
- 16- E. tsuchida,K. Yamamoto, K. Oyaizu, N. Iwasaki and Fred C. Anson. *Inorg. Chem.* 1994, 33, 1056.
- 17- D. Rehder, C. Weidemann, A. Duch, W. Pribsch, *Inorg. Chem.* 1988, 27, 584.
- 18- J. Malito. *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. A.* 1999, 95, 117.
- 19- G. Mlcera, D. Sanna, *Adv, Environ. Sci. Technol.* 1998, 30, 131.
- 20- M. E. Welk, A. J. Norquest, C. L. Stern and K. R. Poepelmeier, *Inorg. Chem.* 2000, 39, 3946.