



دانشکده علوم

گزارش پایانی طرح پژوهشی

عنوان:

سنتز، شناسایی و بررسی رفتارهای حلال رنگی کمپلکسهای جدید  
اکسووانادیم (IV) مشتق شده از لیگاندهای شیف باز چهاردندانه‌های نوع

$N_4$

پژوهشگر:

ابوالفضل بضاعت پور

همکار:

غلامحسین ایمانزاده کرکوق

اردیبهشت ۱۳۸۸

دانشگاه محقق اردبیلی

دانشکده علوم

گزارش پایانی طرح پژوهشی

عنوان:

سنتز، شناسایی و بررسی رفتارهای حلال رنگی کمپلکسهای جدید  
اکسوانادیم(IV) مشتق شده از لیگاندهای شیف باز چهاردندانه‌های نوع

$N_4$

پژوهشگر:

ابوالفضل بضاعت پور

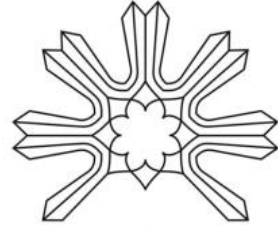
همکار:

غلامحسین ایمانزاده کرکوق

ماه و سال

اردیبهشت ۱۳۸۸

بسمه تعالی



دانشگاه محقق اردبیلی

دانشکده علوم

پرسشنامه درخواست انجام طرح پژوهشی

تاریخ تنظیم پرسشنامه : ۸۶/۱۱/۳۰

نام و نام خانوادگی طرح دهنده: ابوالفضل بضاعت پور

نام: ابوالفضل	نام خانوادگی: بضاعت پور
<p>عنوان طرح پژوهشی و نوع طرح: الف - عنوان به فارسی: سنتز، شناسایی و بررسی رفتارهای حلال رنگی کمپلکسهای جدید اکسووانادیم (IV) مشتق شده از لیگاندهای شیف باز چهاردندانه ای نوع N<sub>4</sub> ب - عنوان به یکی از زبانهای خارجی <b>Synthesis, characterization and solvatochromism investigation of novel oxovanadium(IV) complexes derived from Tetradentate N<sub>4</sub> type schiff base ligands</b></p>	
اسامی همکاران طرح: غلامحسین ایمانزاده کرکوق	
گروه: شیمی	دانشگاه: محقق اردبیلی
تعداد صفحه: ۴۳	تاریخ خاتمه طرح: ۸۸/۲/۳
کلید واژه ها: کمپلکسهای شیف باز، کمپلکسهای وانادیل، حلال رنگی، لیگاندهای چهاردندانه ای نوع N <sub>4</sub>	
<p><b>چکیده</b></p> <p>این طرح پژوهشی در مورد سنتز، شناسایی و بررسی رفتارهای حلال رنگی کمپلکسهای جدید شیف بازهای چهار دندانه ای نوع N<sub>4</sub> اکسو وانادیم (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<sup>1</sup>، L<sup>2</sup> و L<sup>3</sup> و کلیه کمپلکسهای VOL<sup>1</sup>، VOL<sup>2</sup> و VOL<sup>3</sup> طبق روشهای معمول و شناخته شده در منابع سنتز شدند و با تکنیکهای IR، <sup>1</sup>HNMR و UV-Vis شناسایی شدند. و محدوده باند کششی گروه (V=O) برای کمپلکسهای جدید VOL<sup>1</sup>، VOL<sup>2</sup> و VOL<sup>3</sup> در محدوده ۹۶۰-۹۸۰ cm<sup>-1</sup> قرار گرفت که نشان دهنده ساختارهای مونومری برای این کمپلکسها بود. کمپلکسهای VOL<sup>1</sup>، VOL<sup>2</sup> و VOL<sup>3</sup> در محدوده وسیعی از حلالها حل میشدند و رفتار حلال رنگی از خود نشان می دادند. عدد موجی انتقال 2E(I) → 2B<sub>2</sub> یک ارتباط خطی با عدد دهندگی حلال نشان می داد</p>	

## چکیده

این طرح پژوهشی در مورد سنتز، شناسایی و بررسی رفتارهای حلال رنگی کمپلکسهای جدید شیف بازهای چهار دندانه ای نوع  $N_4$  اکسو وانادیم (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،  $^1H-NMR$  و UV-Vis شناسایی شدند. و محدوده باند کششی گروه (V=O) برای کمپلکسهای جدید  $VOL^1$ ،  $VOL^2$  و  $VOL^3$  در محدوده  $960-980\text{ cm}^{-1}$  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  $^2B_2 \rightarrow ^2E(I)$  یک ارتباط خطی با عدد دهندگی حلال نشان می داد

کلیدواژه ها:

کمپلکسهای شیف باز، کمپلکسهای وانادیل، حلال رنگی، لیگاندهای چهاردندانه ای نوع  $N_4$

# فهرست مطالب

۱	مقدمه
۳	بررسی منابع (پایه های نظری و پیشینه پژوهش)
۳	تاریخچه وانادیم
۳	گونه های وانادیم
۴	شیمی کوئوردیناسیون وانادیم
۱۰	طیف های الکترونی کمپلکسهای اکسوانادیم
۱۱	موضوعات و اهداف کلی طرح پژوهشی

۱۳	کارهای آزمایشگاهی
۱۳	تجهیزات و دستگاههای آزمایشگاهی
۱۳	مواد آزمایشگاهی
۱۵	سنتز لیگاندهای شیف باز چهار دندانه‌ای از نوع $N_4$
	سنتز لیگاند شیف باز $L^1$
	۱۵ سنتز لیگاند شیف باز $L^2$
۱۶	
	سنتز لیگاند شیف باز $L^3$
۱۷	
۱۸	سنتز کمپلکسهای شیف باز چهار دندانه‌ای $N_4$ و انادیل $[VOL^X](ClO_4)_2, (X = 1-3)$
	سنتز کمپلکس $VOL^1$
۱۸	
	سنتز کمپلکس $VOL^2$
۱۹	
	سنتز کمپلکس $VOL^3$
۲۰	
۲۱	بررسی رفتار حلال رنگی کمپلکسهای شیف باز و انادیل پرکلرات (IV)

۲۵	VOL <sup>1</sup> بررسی رفتار حلال رنگی کمپلکس
۲۶	VOL <sup>2</sup> بررسی رفتار حلال رنگی کمپلکس
۲۷	VOL <sup>3</sup> بررسی رفتار حلال رنگی کمپلکس
۳۳	بحث و نتیجه گیری
۳۳	تحلیل و بررسی رفتار حلال رنگی در کمپلکسهای VOL <sup>x</sup> (x=1,2,3)
۳۳	VOL <sup>1</sup> بررسی و تحلیل رفتار حلال رنگی در کمپلکس
۳۵	VOL <sup>2</sup> بررسی و تحلیل رفتار حلال رنگی در کمپلکس
۳۷	VOL <sup>3</sup> بررسی و تحلیل رفتار حلال رنگی در کمپلکس
۴۰	منابع

## مقدمه

عنصر وانادیم با توجه به ویژگیهای الکترونی خود می تواند اعداد اکسایش متنوعی را در ترکیبات داشته باشد و همین ویژگی باعث می شود تا ویژگیهای شیمیایی مختلفی در ترکیبات این عنصر وجود داشته باشد که از جمله این ویژگیها می توان به رفتار کاتالیستی کمپلکسهای وانادیم در فرایندهای اکسایشی اشاره کرد. همانگونه که به نظر می رسد اکسایش انتخابی و کنترل شده هیدروکربنها تحت شرایط ملایم در تهیه و تولید ترکیبات حدواسطهای مهم شیمیایی به عنوان مولکولهای آغازگر واکنشها، بویژه اپوکسیدها نقش مؤثری دارند. اخیراً استفاده از اکسیژن مولکولی



به عنوان اکسنده از نظر اقتصادی، سلامتی محیط زیست و دسترسی آسان، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. شیمیدانها با هدف گسترش فناوری جدید در کنترل و اکسایش انتخابی هیدروکربنها که از نظر صنعتی، شیمیایی و اقتصادی مورد توجه است به پژوهش در زمینه اکسایش هیدروکربنها ترغیب شده‌اند [۱-۳]. از جمله ویژگیهای دیگری که می‌توان برای کمپلکسهای وانادیم اشاره کرد رفتار حلال رنگی<sup>۱</sup> کمپلکسهای این ترکیبات است و مورد توجه بسیاری از پژوهشگران می‌باشد. در واقع کمپلکسهای اکسو وانادیم (IV) به واسطه تک الکترونی که در تراز اوربیتال d خود دارند در حلالهای با قدرت کوئوردینه شونده متغیبت، طیفهای الکترونی متفاوتی را نشان می‌دهند [۱] که منشأ تغییرات در این ترکیبات است و می‌تواند به عنوان یک رفتار هوشمند بشمار آید. در ادامه ویژگیهای ترکیبات وانادیم می‌توان به ویژگیهای دمارنگی و مکانو- شیمیایی تعداد متعددی از ترکیبات عذصر وانادیم در شکل وانادیل  $VO^{2+}$  اشاره کرد [۲، ۳]. به عنوان مثال خاصیت مکانو- شیمیایی این ترکیبات می‌تواند افق‌های بسیار خوبی را در زمینه مغناطیسهای تک زنجیره‌ای روشن سازد که اخیراً جزو مباحث بسیار مهم پژوهشگران بوده است. از جمله ویژگیهای دیگر ترکیبات وانادیم می‌توان به ویژگیهای بیولوژیکی آنها اشاره کرد که فعالیت در این زمینه به سرعت در حال پیشرفت است و در درمان قند خون و بیماریهای در ارتباط با فشار خون مورد پژوهش قرار گرفته است. وجود خاصیت ضد سرطانی بعضی از ترکیبات اکسو وانادیم در مراحل ابتدایی تحقیقات رضایتبخش بوده و توجه بسیاری از بیوشیمیست ها را جلب کرده است [۴].

## بررسی منابع (پایه های نظری و پیشینه پژوهش)

تاریخچه وانادیم:

برای نخستین بار یک معدن شناس در سال ۱۸۰۲ فلزی مشابه با کرم و اورانیم در معدن سرب قهوه ای مکزیک کشف کرد [۵، ۶]. بعلاوه رنگهای متنوع نمکهای آن در ابتدا نام نیکرومیوم و بعدها نام اریترونیوم به معنی قرمز ناشی از اثراسیدها بر نمک آن اطلاق شد [۶]. بعد از ۲۹ سال یک

شیمیدان سوئدی در معادن آهن آنرا کشف کرد و به دلیل زیبایی ناشی از چند رنگی بودن، آنرا و نادین نام‌گذاری کرد [۷]. مهمترین منابع این فلز، معادن کارنولیت  $[K_2(VO_2)_2(VO_4)_2]$  و وانادیت  $[Pb(VO_4)_3Cl]$  و نفت خام به شکل کمپلکسهای آلی می‌باشد [۸]. در سال ۱۹۸۳ ترکیباتی از وانادیم در آنزیمها مانند وانادیم برمواکسیداز (V-BrPO) در جلبکهای آبی قهوه‌ای اسکوفیلیوم [۹] و بعداً چند وانادیم هالو پراکسید از انواع جلبکها [۱۰] بخصوص جلبکها و علفهای دریایی قرمز و قهوه‌ای یافت شده اند [۱۱، ۱۲].

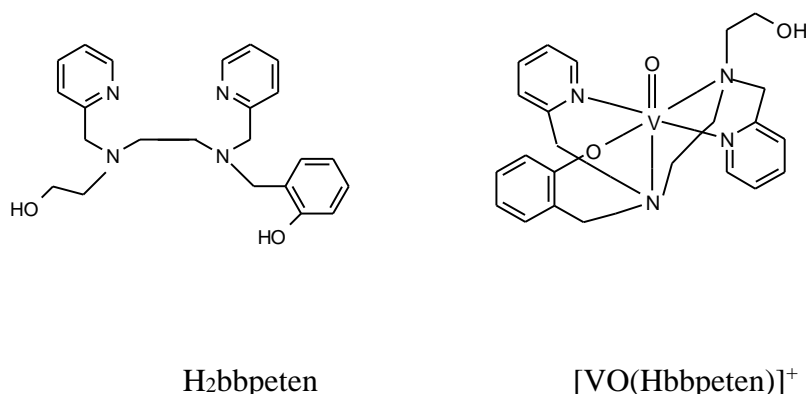
## گونه‌های وانادیم:

وانادیم در هشت حالت اکسایشی از ۳- تا ۵+ به استثنای ۲- وجود دارد. حالات اکسایشی III و II و V در سیستمهای بیولوژیکی اهمیت دارند و تحت شرایط معمولی حالت‌های اکسایش IV و V بیشترین پایداری را دارند [۱۳ و ۱۴]. اکثر ترکیبات وانادیم (IV) شامل واحد  $VO^{+2}$  (وانادیل) می‌باشند. این کمپلکسها عموماً به شکل هندسی هرم مربع القاعده یا دوهرم مربع القاعده (هشت وجهی) می‌باشند. شیمی کوئوردیناسیون ترکیبات وانادیم (V) و (IV) منحصر به کمپلکسهای اکسو مشتمل بر گونه های  $VO^{+2}, VO_2^{+}$  می‌باشند. این محدودیت بعلا شمع کوچک یونهای ۴+ و ۵+ وانادیم که کمتر از شمع یون لیتیم است می‌باشد [۱۵]. گونه های وانادیم (IV) با آرایش الکترونی  $d^1$  با استفاده از اسپکتروسکوپی ESR قابل شناسایی می‌باشند و عموماً به دلیل داشتن اسپین هسته بالا ( $I=7/2$ ) برای هسته های  $^{51}V$  الگوی هشت خطی ناشی از برهم کنشهای ظریف مشاهده می‌شود. وانادیم (V) هم که آرایش الکترونی  $d^0$  داشته و به صورت دیامغناطیس می‌باشد و ترکیبات آن بوسیله اسپکتروسکوپی NMR و بویژه  $^{51}VNMR$  قابل شناسایی است. در این حالت جابجایی شیمیایی به ماهیت فضای کوئوردیناسیون فلز بسیار حساس است [۱۶ و ۱۷].

## شیمی کوئوردیناسیون وانادیم

تاریخچه گونه‌های دیگر وانادیم از جنبه‌های متالورژیکی، رنگدانه و روشهای طیف سنجی جهت تعیین آنها به صورت مقاله مروری مطالعه شده و در منابع موجود می‌باشد [۱۸، ۱۹]. لذا در این قسمت، خلاصه‌ای از شیمی کوئوردیناسیون وانادیم از سال ۱۹۹۵ تا ۲۰۰۷ و در رابطه با ویژگی کاتالیستی، حلال رنگی، دما رنگی، مکانو- شیمیایی و بیولوژیکی آنها ارائه می‌شود.

سریهایی از کمپلکس اکسو وانادیم (IV) سنتز شده و به عنوان معرف ضد سرطان در انسان [۲۰] و به عنوان مدل در بررسی اثرات متقابل پروتئین- وانادیم آزمایش شده اند [۲۱]. اولین کمپلکس وانادیل از یک لیگاند شش دندانه‌ای نامتقارن چند عاملی با دهنده‌های N و O با ساختارهای نشان داده شده در شکل ۱ تهیه و شناسایی شده‌اند [۲۲].



شکل ۱: اولین لیگاند و کمپلکس شش دندانه‌ای وانادیل

اکسو بیس (۵،۷- دی کلرو-۸- هیدروکسی کینولین اتر) وانادیم (IV) به عنوان اولین شاهد مستقیم تشکیل زنجیره‌ای (---V=O---V=O---) پلیمری در کمپلکسهای اکسو وانادیم گزارش شده است [۲۳]. البته تشکیل این پلیمرهای زنجیره‌ای در ترکیبات شیف‌باز وانادیل هم در سالهای اخیر به وسیله ی ناکاجیما و همکارانش ارائه شده است [۲۴]. کمپلکسهای دیمری از وانادیم از واکنش لیگاند ۳ هیدروکسی-۳- متیل گلوکانات با VO(SO<sub>4</sub>) به دست می‌آید که دارای فرمول مولکولی Na<sub>2</sub>(VOL)<sub>2</sub>

می‌باشد [۲۵]. کمپلکسهای چند هسته‌ای از وانادیم به فرمول مولکولی  $[V_4O_{12}(EtCO_2)_7(bpy)_2][ClO_4]$  به عنوان ترکیباتی با ویژگی مگنت های تک مولکولی گزارش شده است [۲۶].

### کمپلکسهای شیف‌باز اکسو وانادیم (IV) و $VO^{2+}$

تعداد زیادی از کمپلکسهای وانادیل با لیگاندهای شیف‌باز حاصل از تراکم سالیسیل آلدهید و دی‌پیتیدهای ساده، گلیسین، گلیسین سارکورزین، آنالین گلیسین و سریل گلیسین سنتز شده‌اند [۲۷]. مطالعات حالت جامد کمپلکسهای شیف‌باز وانادیل و تبدیل شکل مونومر آنها به شکل پلیمری از طریق تشکیل زنجیره‌های  $(---V=O---V=O---)$  با استفاده از مشتقات ۵-نیتروسالیسیل آلدهید و دی‌آمینهای مختلف در سالهای اخیر گزارش شده است [۲۸]. کمپلکسهای ایمیدو دی‌فسفین سلنید  $[VO(V(SePpH_2))_2]$  با فضای کوئوریناسیون هرمی به وسیله ی epr مطالعه شده‌اند [۲۹].

برخی از کمپلکسهای جدید وانادیم (IV) و اکسو وانادیم (IV) حاصل از لیگاندهای بتادی‌کتون، اتانول آمین یا اورتوآمینو فنل فعالیت کاتالستی قابل ملاحظه‌ای در اکسایش پارا فنیلن دی‌آمین به وسیله ی هوا دارند. یک رابطه خوب بین فعالیت و قدرت اسید لوئیزی یون وانادیم به عنوان تابعی از ویژگی دهندگی لیگاند وجود دارد [۳۰]. کمپلکسهای ماکروسیکل ۱۴-عضوی از وانادیل گزارش شده است [۳۱].

شیف‌بازهای حاصل از تراکم ۲-آمینو بنزآلدهید با ۱،۲-دی‌آمینو اتان، ۱،۲-دی‌آمینو پروپان و ۱،۳-دی‌آمینو پروپان سنتز شده‌اند [۳۲ و ۳۳].

ساختار بلوری این کمپلکسها به وسیله ی X-ray گزارش شده است [۳۴]. ساختارهای شکل مونومری (سبز رنگ) و پلیمری (نارنجی رنگ) کمپلکسهای وانادیل به وسیله دما و با تغییر حلال به هم تبدیل می‌شوند [۳۵، ۲۸]. نوع مشابهی از درون تبادلی در کمپلکسهای شیف‌باز  $[VO(3-X-Sal-2,4-Pn)]$

با (X= Eto , MeO , H) نیز مشاهده شده است. تبدیل بین بلورهای نارنجی رنگ و گونه‌های سبز رنگ (مونومر) با حرارت یا حذف آب از ساختار بلور، انجام پذیرفته است [۳۶].

## حلال رنگی در ترکیبات عناصر واسطه و وانادیوم

عناصر واسطه می‌تواند کاندیداهای خوبی برای بررسی پدیده حلال رنگی باشند و این بیشتر به وجود و ماهیت اوربیتالهای d موجود در این ترکیبات بر می‌گردد. در حالت کلی برای ترکیبات کوئوردیناسیون دو نوع حلال رنگ قابل توجه است.

الف) حلال رنگی که در اثر برهم کنش های حلال- ماده حل شدنی، معمولا در فضای کوئوردیناسیون دوم ایجاد می‌شود، مانند حلال رنگی در کمپلکس  $[Fe(bipy)_2]$  (bipy = bipyridyl)  $CN_2$  که در آن مولکولهای حلال با لیگاندهای CN برهم کنش دادند [۳۷]. این برهم کنش به عدد پذیرندگی  $^2(AN)$  حلال بستگی دارد.

ب) حلال رنگی که در اثر تغییر در ساختار فضایی کوئوردیناسیون اولیه فلز مرکزی ایجاد می‌شود مانند حلال رنگی در کمپلکس  $[Cu(acac)(tmen)]ClO_4$  (acac = استیل استونات ، tmen = ترا متیلن دی آمین) که در آن مولکولهای حلال در فضای کوئوردیناسیون اولیه وارد می‌شوند [۳۸]. این برهم کنش به عدد دهندگی  $^3(DN)$  حلال بستگی دارد.

بررسیهای حلال رنگی در گستره‌ی قابل توجهی از کمپلکسهای عناصر واسطه مانند کروم، آهن، کبالت ، نیکل و وانادیم انجام شده است. به عنوان مثال کمپلکس هگزا تیوسیانات کرومات (III) در محلولهای خود دارای حلال رنگی است [۳۹] و شدتهای دو نوار جذبی در ناحیه مرئی برای این کمپلکس، وابستگی قابل توجهی به ماهیت دهندگی مولکول حلال از خود نشان می‌دهد. نتایج نشان

---

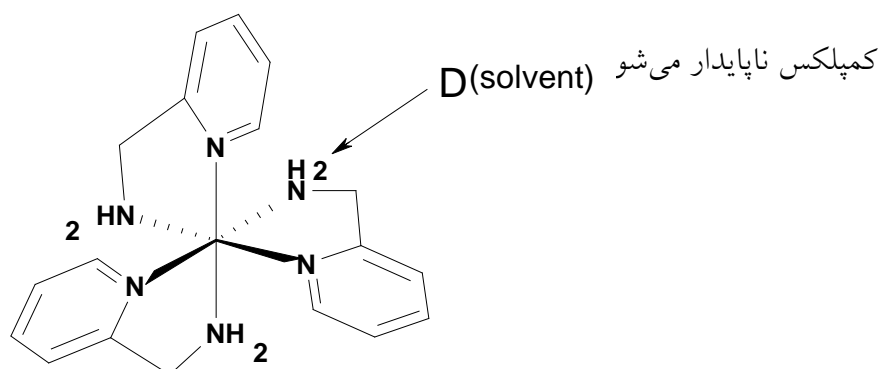
- Acceptor Number<sup>r</sup>

- Donor Number<sup>r</sup>

داده است که حلال رنگی این کمپلکس در نتیجه تغییر طول پیوند Cr-N است که در نتیجه برهم کنش مولکولهای حلال با لیگاند SCN پدید می آید.

همچنین رفتار حلال رنگی در کمپلکسهای متعددی از آهن با اعداد اکسایش +۲ گزارش شده است. ترکیبات آهن با اعداد اکسایش +۲ و +۳ می تواند تعادل اسپینی بین حالت کم اسپین و پر اسپین نشان دهند [۴۰].

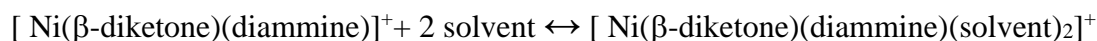
از طرفی انتقالات اسپینی را می توان هم با تغییر در نوع حلال و هم با تغییر در درجه حرارت محلول بوجود آورد [۴۱-۴۴]. کمپلکس تریس (۲-آمینو متیل) پیریدین آهن (II) اولین ترکیب آهن II است که شکل پر اسپین آن از نظر سینتیکی تغییر پذیر است. در این ترکیب نسبت جمعیت حالتیهای پر اسپین و کم اسپین بطور خطی با افزایش عدد دهندگی (DN) حلال تغییر می کند همانگونه که در شکل ۲ ملاحظه می شود در اثر حمله مولکولهای حلال بر روی پروتونهای آمینی، طول پیوند Fe-N (نیترژنهای آمینی) که تا حدت شده و در نتیجه قدرت میدان لیگاند افزایش می یابد و حالت پر اسپین



شکل ۲: طرح واره حلال رنگی

حلال رنگی برای کمپلکسهای نیکل هم گزارش شده است. به عنوان مثال محلول پرکلرات نیکل در آب گرم، سبز رنگ است ولی با افزایش نمکهایی از آمونیوم به آن محلول حاصل به رنگ آبی تیره در می آید [۴۵] کمپلکسهای Ni(II) نیز با لیگاندهای مختلط دی آمین و بتا دی کتون اثر حلال رنگی

نشان دادند و کوئوردیناسیون مولکولهای حلال به اتم مرکزی علت این حلال رنگی است [۴۶].  
تعادل زیر برای این نوع حلال رنگی پیشنهاد شده است:



به علت کوئوردینه شدن حلالهای دهنده به اتم مرکزی، طول پیوندها و زوایا و هم چنین توزیع الکترونی در کمپلکسها تغییر می کند و باعث تغییر در فرکانسهای جذبی طیفهای الکترونی و ارتعاشی می شود.

حلال رنگی در کمپلکسهای Cu (II) مشتق شده از لیگاندهای دی آمین و بتا کتون گزارش شده است. قدرت دهندگی لیگاندهای اطراف کاتیون مرکزی عامل اصلی حلال رنگی می باشد. بنابراین چنین کمپلکسهایی را می توان برای آشکارسازی حلالها یا مخلوط آنها مورد استفاده قرار داد. کمپلکس  $[\text{Cu}(\text{tmen})(\text{acac})]^+$  از جمله این کمپلکسها محسوب می شود که خاصیت حلال رنگی نشان می دهد و طول موج جذبی کمپلکس با عدد دهندگی حلال مرتبط است [۴۷].

یون وانادیل،  $\text{VO}^{2+}$  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  $\text{V}=\text{O}$ ، آنرا برای مطالعه ساختاری و تأثیرات گروههای مختلفی از قبیل آنیونها و حلال مورد توجه پژوهشگران قرار داده است [۴۸]. در نتیجه می توان 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 [۴۹].

$\text{VO}(\text{acac})_2$  یک گونه پایدار می باشد که در گستره وسیعی از حلالهای غیر آبی حل می شود و برای خیلی از مطالعات گونه مناسبی محسوب می شود [۴۹]. در این ترکیب دو لیگاند استیل استونات

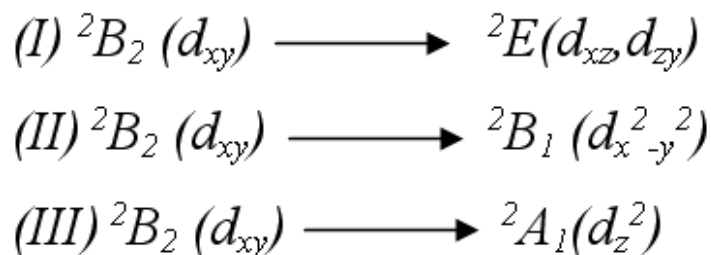


به صورت مسطح در اطراف  $V^{4+}$  قرار دارند و موقعیت پنجم اطراف فلز وانادیم به وسیله ی لیگاند اکسیژن (اکسو) اشغال شده است. موقعیت ششم ترانس نسبت به اکسیژن گروه وانادیل، مستعد برهم کنش با مولکولهای حلالهای با عدد دهندگی متفاوت می باشد. از اینرو تغییر در نوع حلال می تواند موقعیت محوری کمپلکسهای وانادیل را از نظر ترازهای انرژی اوربیتالی دستخوش تغییرات جدی کند. این تغییرات می تواند الگوی طیف جذبی را تغییر داده و باعث تغییر رنگ در اثر تغییر حل شوند این تغییرات را می توان با استفاده از دیاگرام اوربیتال (مولکولی یون وانادیل که توسط بالهاوزن (Ballhausen) و گری (Gray) ارائه شده است مورد تحلیل قرار داد.

### طیف های الکترونی کمپلکسهای اکسووانادیم

بسیاری از گزارشات منتشر شده درباره اوربیتال مولکولی بر پایه طیف های الکترونی و EPR می باشد. نمودار ترازهای انرژی  $VO(H_2O)_5^{2+}$  (با فرض تقارن  $C_{4v}$ ) توسط گری و بالهاوزن<sup>۴</sup> ارائه شد [۴۹]. با استناد به همین نمودارهای انرژی و با در نظر گرفتن تقارن موضعی، می توان از این نمودار برای تفسیر داده های طیفی شیف بازها استفاده کرد الکترون منفرد در تراز اوربیتال مولکولی اغلب بر روی اوربیتال غیر پیوندی  $d_{xy}$  قرار دارد (اگر محور  $Z$ ، پیوند  $V=O$  را در برگیرد). معمولاً در طیف الکترونی وانادیل در تقارن  $C_{4v}$  سه جهش معین شده است.

جهش اول که در ناحیه بین (۶۰۰ - ۵۵۰) نانومتر ظاهر می‌شود و جهش دوم بیشتر خودش را به عنوان شانه نشان می‌دهد که در حدود (۵۰۰ - ۴۷۰) نانومتر است و جهش سوم که معمولاً در ناحیه انتقال بار است و در ناحیه (۲۰۰ - ۱۲۵) نانومتر ظاهر می‌شود. این جهشها در شکل ۳ ارایه شده است.



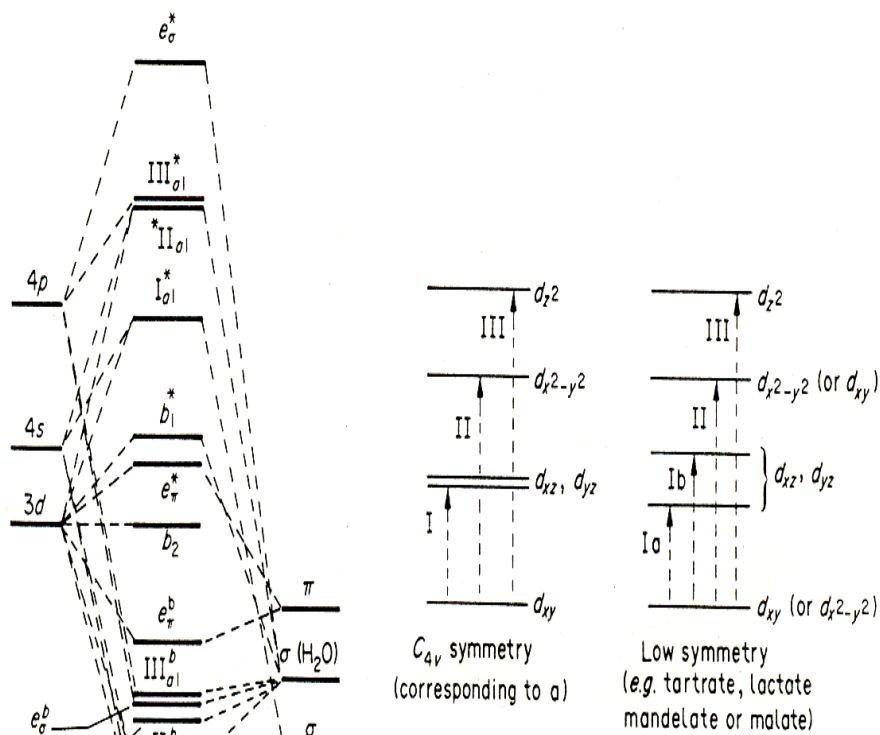
شکل ۳: جهشهای الکترونی کمپلکسهای شیف باز وانادیل

البته برای یکسری از کمپلکسها به دلیل کاهش تقارن ممکن است که ۴ نوار جذبی، مشخص

شود که دلیل آن شکافتگی  $d_{xz}$  و  $d_{yz}$  می‌باشد (شکل ۴).

موضوعات و اهداف کلی طرح پژوهشی:

هدف گسترش دادن شیمی کوئوردیناسیون عنصر وانادیم از طریق سنتز و شناسایی کمپلکسهای



#### شکل ۴: دیاگرام اوربیتال مولکولی وانادیل با تقارن C<sub>4v</sub>

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 طرح پژوهشی ارایه شده است همه جدید و برای اولین بار گزارش می شوند. 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 می گیرد که می تواند جزو یک رفتار هوشمند و Smart بشمار آید.

تعداد پنج لیگاند شیف باز نوع N<sub>4</sub> و پنج کمپلکس جدید اکسووانادیم (IV) با شیف بازهای فرم N<sub>4</sub> تهیه شدند لیگاندها توسط تکنیک IR و NMR مورد تایید قرار گرفتند و کمپلکسها توسط تکنیک IR و هدایت سنجی مورد تایید قرار گرفتند رفتار حلال رنگی این کمپلکسها در حضور حلالهای مختلفی مانند دی متیل سولفوکسید، دی متیل فرمامید، استن، اتانول، پیریدین، تتراهیدرو فوران و کلروفرم مورد بررسی قرار گرفتند.

## **Abstract:**

This project describes the synthesis, characterization and investigation of solvatochromic behavior of novel oxovanadium(IV) complexes containing tetradentate N<sub>4</sub> type Schiff base ligands derived from condensation of 1,2-ethylenediamine, meso-1,2-diphenyl-1,2-ethylenediamine and 1,3-propanediamine with 2-pyridinecarbaldehyde. All of the ligands (L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup> and L<sup>3</sup>) and complexes (VOL<sup>1</sup>, VOL<sup>2</sup> and VOL<sup>3</sup>) were synthesized according to the well-known literature procedure and were characterized with IR, <sup>1</sup>HNMR, UV-Vis methods. The novel VOL<sup>1</sup>, VOL<sup>2</sup> and VOL<sup>3</sup> complexes were obtained with (V=O) stretching band about 960-980 cm<sup>-1</sup>. All of the complexes characterized in monomeric structure. The complex VOL<sup>x</sup> (X = 1, 2 and 3) is considerably soluble in a wide variety of solvents and shows solvatochromic behavior. The <sup>2</sup>B<sub>2</sub> → <sup>2</sup>E(I) transition wavenumber shows a linear correlation to the D.N. of the solvents.

### *Key words:*

Schiff base complexes, Vanadyl complexes, Solvatochromism, N<sub>4</sub> type tetradentate ligands.