

*Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego*

mgr Marta Karman

**NOWE CHIRALNE HOMOGENICZNE I HETEROGENICZNE  
KATALIZATORY OPARTE NA KOMPLEKSACH  
WANADU I MOLIBDENU**

Promotor:  
dr hab. Grzegorz Romanowski

*Praca doktorska wykonana w Katedrze Chemii Analitycznej,  
Pracowni Chemii i Analityki Kosmetyków*

**Gdańsk 2022**

*Pragnę serdecznie podziękować promotorowi  
dr hab. Grzegorzowi Romanowskiemu  
za poświęcony czas i pomoc otrzymaną  
przy realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej.*

*Dziękuję również rodzicom oraz chłopakowi za wiarę i wsparcie  
oraz motywację w gorszych chwilach.*

## Spis treści

STRESZCZENIE PRACY .....	5
ABSTRACT.....	6
1. WPROWADZENIE .....	7
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	10
2.1. Wanad .....	10
2.1.1. Właściwości chemiczne i fizyczne wanadu.....	10
2.1.2. Właściwości biologiczne wanadu.....	11
2.2. Molibden .....	14
2.2.1. Właściwości chemiczne i fizyczne molibdenu .....	14
2.2.2. Właściwości biologiczne molibdenu .....	14
2.3. Zasady Schiffa.....	17
2.3.1. Właściwości chemiczne zasad Schiffa .....	17
2.3.2. Właściwości biologiczne zasad Schiffa.....	18
2.4. Reakcje sulfoksydacji organicznych siarczków.....	20
2.5. Reakcje utleniania olefin i monoterpenu.....	21
2.5.1. Olefiny .....	21
2.5.2. Monoterpeny .....	22
2.6. Właściwości katalityczne kompleksów molibdenu i wanadu.....	24
2.7. Heterogenizacja katalizatorów .....	30
2.7.1. Metody heterogenizacji.....	30
2.7.2. Kompleksy z zasadami Schiffa enkapsulowane w zeolitach.....	32
3. CEL PRACY .....	35
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	36
4.1. Aparatura i metodyka pomiarów.....	36
4.2. Odczynniki .....	38
4.3. Synteza i charakterystyka wykorzystywanych kompleksów .....	39
4.3.1. Synteza i charakterystyka kompleksów wanadu(V) z trójkoordynacyjnymi chiralnymi zasadami Schiffa, pochodnymi aminokwasów.....	39
4.3.2. Synteza i charakterystyka kompleksów molibdenu(VI) z trójkoordynacyjnymi chiralnymi zasadami Schiffa, pochodnymi aminoalkoholi.....	41

4.3.3. Synteza i charakterystyka kompleksów wanadu(V) z trójkoordynacyjnymi chiralnymi zasadami Schiffa, pochodnymi aminoalkoholi.....	44
4.3.4. Synteza i charakterystyka kompleksów wanadu(V) z czterokoordynacyjnymi chiralnymi zasadami Schiffa, pochodnymi aminoalkoholi.....	47
4.3.5. Synteza i charakterystyka kompleksów molibdenu(VI) z czterokoordynacyjnymi chiralnymi zasadami Schiffa, pochodnymi aminoalkoholi	52
4.3.6. Synteza i charakterystyka trójkoordynacyjnych zasad Schiffa, pochodnych aminocukrów .....	56
4.3.7. Synteza enkapsulowanych w nanowętkach zeolitu Y kompleksów wanadu(V) z trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa, .....	57
5. DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI.....	59
5.1. Charakterystyka spektroskopowa kompleksów wanadu(V) oraz molibdenu(VI) z trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa.....	59
5.2. Charakterystyka spektroskopowa kompleksów wanadu(V) i molibdenu(VI) z czterokoordynacyjnymi zasadami Schiffa.....	71
5.2.1. Analiza rentgenostrukturalna związku $\text{MoO}_2(\text{HL}^{36})(\text{CH}_3\text{OH})$ .....	81
5.3. Charakterystyka spektroskopowa zasad Schiffa, pochodnych aminocukrów..	86
5.4. Charakterystyka heterogenicznych katalizatorów.....	93
5.5. Aktywność katalityczna homogenicznych i heterogenicznych katalizatorów opartych na związkach wanadu i molibdenu .....	102
5.5.1. Reakcja sulfoksydacji organicznych siarczków .....	102
5.5.2. Reakcja utleniania styrenu .....	111
5.5.3. Reakcja utleniania cykloheksenu .....	121
5.5.4. Reakcja utleniania monoterpenu: <i>S</i> (-)-limonenu oraz (-)- $\alpha$ -pinenu .....	129
6. PODSUMOWANIE .....	143
7. LITERATURA .....	145

## STRESZCZENIE PRACY

Celem prezentowanej rozprawy doktorskiej było zaprojektowanie nowych homogenicznych katalizatorów, opartych na chiralnych kompleksach wanadu(V) i molibdenu(VI) z trójkoordynacyjnymi oraz czterokoordynacyjnymi zasadami Schiffa, produktami monokondensacji aldehydu salicylowego i jego pochodnych z optycznie czynnymi aminokwasami i aminoalkoholami, oraz chiralnych zasadach Schiffa, pochodnych aminocukrów. Wybrane kompleksy były poddane heterogenizacji w reakcji enkapsulacji w nanonękach zeolitu Y. Kolejnym ważnym celem było zbadanie ich aktywności katalitycznej w asymetrycznym utlenianiu prochiralnych prostych siarczków oraz utlenianiu organicznych alkenów i monoterenów, po optymalizacji warunków reakcji i określeniu wydajności, selektywności i nadmiarów enancjomerycznych produktów. Głównym celem heterogenizacji chiralnych katalizatorów homogenicznych jest połączenie pozytywnych aspektów katalizatora homogenicznego (np. wysoka aktywność i enancjoselektywność czy dobra odtwarzalność) z cechami katalizatora heterogenicznego (np. łatwość separacji, stabilność i możliwość ponownego użycia).

Homogeniczne katalizatory zostały poddane analizie elementarnej oraz scharakteryzowane za pomocą technik spektroskopowych, tj. IR, UV-Vis oraz CD, ale także 1D NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  i  $^{51}\text{V}$ ) oraz 2D NMR (COSY, HSQC i NOESY) oraz analizie rentgenostrukturalnej monokryształu. Po heterogenizacji wybranych katalizatorów wanadu(V) została wykonana ich analiza termogravimetryczna, dyfrakcja proszkowa oraz widma EPR. Ponadto, określono powierzchnię właściwą heterogenicznych katalizatorów metodą BET oraz wykonano obrazy powierzchni z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM).

Optycznie czynne kompleksy wanadu(V) i molibdenu(VI) oraz chiralne zasady Schiffa, pochodne aminocukrów w obecności  $\text{VO}(\text{acac})_2$  lub  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ , zostały zbadane pod kątem ich aktywności katalitycznych w procesach asymetrycznego utleniania prostych prochiralnych organicznych siarczków do odpowiednich sulfotlenków oraz utleniania alkenów, tj. styrenu oraz cykloheksenu, ale również monoterenów, przy użyciu 30% nadtlenku wodoru lub wodoronadtlenku *tert*-butylu (TBHP) jako utleniaczy.

## ABSTRACT

The purpose of the presented doctoral dissertation was design of novel chiral homogeneous catalysts based on chiral vanadium(V) and molybdenum(VI) tridentate and tetradentate Schiff base complexes, monocondensation products of salicylaldehyde and its derivatives with optically active amino acids and amino alcohols, and moreover sugar-based chiral Schiff bases. Some of these complexes have been heterogenized by the reactions of encapsulation in zeolite-Y nanocavities. Another important objective was to examine their catalytic activity in asymmetric oxidation of prochiral simple sulfides and the oxidation of organic alkenes and monoterpenes, after optimization of reaction conditions and the determination of the efficiency, selectivity and enantiomeric excesses of the products. The main goal of heterogenization of chiral homogeneous catalysts is to combine the positive aspects of a homogeneous catalyst (*e.g.* high activity and enantioselectivity or good reproducibility) with those of a heterogeneous catalyst (*e.g.* ease of separation, stability and reusability).

Homogeneous catalysts have been also characterized by elemental analysis and different spectroscopic techniques, *e.g.* IR, UV-Vis and CD, but also by 1D NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{51}\text{V}$ ) and 2D NMR (COSY, HSQC, NOESY) techniques and single-crystal X-ray diffraction. After heterogenization of selected homogeneous vanadium(V) catalysts, their characterization has been carried out by thermogravimetric analysis, powder X-ray diffraction method and EPR spectroscopy. Furthermore, porous material of the heterogeneous catalysts has been also studied by BET method to determine specific surface area and its pore sizes, and their surface images were made by scanning electron microscopy (SEM).

Optically active vanadium(V) and molybdenum(V) Schiff base complexes and chiral sugar-based Schiff bases in the presence of  $\text{VO}(\text{acac})_2$  or  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ , have been used to study their catalytic activity in the asymmetric oxidation process of simple prochiral sulfides to the corresponding sulfoxides and oxidation of alkenes, *e.g.* styrene and cyclohexene, but also monoterpenes by 30% hydrogen peroxide or *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP) as the terminal oxidant.

# 1. WPROWADZENIE

Wanad i molibden należą do pierwiastków śladowych, których właściwości są w niektórych aspektach podobne. Oba są bardzo ważne dla organizmów żywych, gdyż znajdują się w centrach aktywnych w wielu naturalnie występujących w przyrodzie enzymach roślinnych, zwierzęcych oraz ludzkich.

Wanad jako metal centralny znajduje się w centrach aktywnych dwóch typów enzymów, tj. nitrogenazach obecnych w bakteriach azotowych *Azotobacter*, biorących udział w wiązaniu azotu atmosferycznego przez niektóre rośliny oraz haloperoksydazach wanadowych występujących w porostach, grzybach czy algach morskich. Te ostatnie enzymy są odpowiedzialne za utlenianie halogenków do kwasów podhalogenkowych. Chloroperoksydazy wanadowe obecne m.in. w grzybie pasożytniczym *Curvularia inaequalis*, biorą udział w utlenianiu chlorków, bromków oraz jodków. Bromoperoksydazy zawdzięczają swoją nazwę katalizując utlenianie tylko bromków i jodków, a jodoperoksydazy biorą czynny w utlenianiu wyłącznie jodków [1]. W badaniach nad aktywnością katalityczną bromo- i chloroperoksydaz wanadowych wykazano, że enzymy te znakomicie sprawdzają się w enancjoselektywnym utlenianiu organicznych siarczków [2a], a ponadto wcześniej wspomniana chloroperoksydaza katalizuje reakcje halogenowania fenoli czy bromocyklizację allenoli [2b].

Z kolei molibden występuje w przynajmniej 50 enzymach katalizujących rozmaite organiczne transformacje. Jego obecność w nitrogenazach bakteryjnych, podobnie jak wanadu, pozwala wielu roślinom motylkowym wiązać azot atmosferyczny, a reduktaza azotanowa go asymilować [3]. Kofaktor FeMoco obecny w nitrogenazie bakteryjnej jest jedynym naturalnie występującym kompleksem, w którym molibden jest bezpośrednio połączony z łańcuchami bocznymi aminokwasów białkowych. Połączenie molibdenu z trójpierścieniowym kompleksem pteryiny nosi nazwę kofaktora molibdenowego (Moco), który występuje w kilku enzymach i jest niezbędny do prawidłowego funkcjonowania ludzkiego organizmu [4].

Podobieństwo właściwości chemicznych molibdenu i wanadu sprawia, że w niektórych przypadkach wanad może zastąpić molibden w kofaktorze FeMoco. Ponadto niektóre bakterie diazotroficzne syntezują wspomniane nitrogeny wanadowe, zamiast molibdenowych przy niedoborze molibdenu [5].

Wyżej wspomniane właściwości wanadu i molibdenu wywołały duże zainteresowanie ich kompleksami jako związkami modelowymi wspomnianych enzymów oraz potencjalnymi katalizatorami różnych reakcji chemicznych. Skłoniło mnie to do przeprowadzenia własnych badań w tym kierunku.

Właściwości naturalnych haloperoksydaz wanadowych pozwalające na katalityczne asymetryczne utlenianie prochiralnych siarczków do optycznie czynnych sulfotlenków posiadają również kompleksy wanadu i molibdenu z zasadami Schiffa. Kompleksy te już od jakiegoś czasu cieszą się dużym zainteresowaniem, ponieważ reakcje otrzymywania optycznie czynnych sulfotlenków cechują się wysokimi wydajnościami oraz dobrą enancjoselektywnością [6,7]. Chiralne sulfotlenki są ważną klasą związków, gdyż wykorzystywane są jako substraty w wielu reakcjach np. redukcji  $\beta$ -ketosulfotlenków, tworzeniu wiązania C–C przy użyciu karboanionów, addycji Michaela czy reakcjach Dielsa–Aldera sulfotlenków winylowych [8, 9]. Ponadto wiele substancji leczniczych w swojej budowie zawiera ugrupowanie sulfotlenkowe lub siarczkowe, które może być metabolizowane do sulfotlenków [10]. Najbardziej popularnym sulfotlenkowym farmaceutykiem jestesomeprazol, który jest enancjomerem S omeprazolu będącego inhibitorem pompy protonowej i wykorzystywanym m.in. przy leczeniu choroby refluksowej.

Epoksydy są kolejną grupą związków o rosnącym zainteresowaniu naukowców ze względu na ich szerokie zastosowanie jako wyjściowych substratów w wielu reakcjach organicznych, dzięki możliwości w kolejnych etapach przemian chemicznych otwarcia pierścienia epoksydowego, co umożliwia tworzenie nowych wiązań węgiel–węgiel [11]. Związki te można m.in. otrzymywać w wyniku epoksydacji alkenów przy użyciu także związków kompleksowych wanadu i molibdenu z zasadami Schiffa jako homogenicznych katalizatorów.

Kolejnym kierunkiem moich badań była również próba heterogenizacji takich homogenicznych katalizatorów, by mogły one znaleźć praktyczne zastosowanie w przemyśle. Heterogenizacja polega na unieruchomieniu katalizatora w/na nośniku, którego zadaniem jest zwiększenie powierzchni fazy aktywnej oraz wytrzymałości mechanicznej i termicznej. Ponadto, heterogeniczne katalizatory umożliwiają opracowanie technologii przyjaznych dla środowiska. Pomimo, że kompleksy metali przejściowych uznaje się za doskonałe homogeniczne katalizatory w wielu reakcjach, gdyż wykazują wysoką aktywność, selektywność i powtarzalność reakcji w łagodnych warunkach, to heterogeniczne katalizatory są pozbawione ich wad, czyli problemu



z zanieczyszczeniem produktów reakcji, trudnościami w ich separacji czy korozji. Poza tym homogeniczne katalizatory występują w jednej fazie z substratami i produktami przemian chemicznych przez co praktycznie niemożliwe jest ich odzyskanie z mieszaniny poreakcyjnej.

Spośród różnych metod heterogenizacji homogenicznych katalizatorów, tj. poprzez wiązanie kowalencyjne, adsorpcję, oddziaływania elektrostatyczne czy enkapsulację, czyli unieruchomienie w stałym nośniku, ta ostatnia to jedyna metoda immobilizacji katalizatora, która ma niewielki wpływ na modyfikacje w strukturze elektronowej centrum aktywnego katalizatorów, a przez co, na różnice w aktywności katalitycznej w porównaniu do katalizatorów homogenicznych, gdyż nie wymaga oddziaływania między katalizatorem a nośnikiem.

Biorąc pod uwagę powyższe fakty postanowiłam podjąć próbę otrzymania heterogenicznych katalizatorów tj. „pułapkowanych” kompleksów wanadu z wybranymi chiralnymi zasadami Schiffa w nanonęce zeolitu Y, które wykazywałyby nie tylko aktywność i selektywność porównywalną lub lepszą od homogenicznych odpowiedników, lecz także będące łatwe do odzyskania z mieszaniny poreakcyjnej oraz zachowujących jak najlepszą aktywność katalityczną po wielokrotnym użyciu w kolejnych cyklach katalitycznych.

## 2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

### 2.1. Wanad

#### 2.1.1. Właściwości chemiczne i fizyczne wanadu

Wanad jest pierwiastkiem określanym symbolem V o liczbie atomowej 23 i należącym do grupy metali przejściowych. Jest to srebrzysty, niemagnetyczny, jednocześnie wytrzymały i ciągliwy metal o gęstości  $6,09 \text{ g/cm}^3$ .

Wanad jest metalem nieszlachetnym i może reagować z różnymi niemetalami. Jeśli ma być przechowywany przez długi czas, musi być zamknięty w atmosferze argonu, aby zapobiec pokrywaniu się tlenkami. Podczas spalania jest utleniany przez tlen tworząc tlenek wanadu. Węgiel i azot reagują z wanadem tylko mocno rozgrzane, jednak reakcja z chlorem oraz fluorem zachodzi nawet na zimno. W reakcjach z kwasami i zasadami, wanad jest generalnie stabilny w temperaturze pokojowej dzięki pasywującej warstwie tlenku. Roztworza go tylko kwas fluorowodorowy i silne kwasy utleniające, jak kwas azotowy na gorąco, woda królewska lub stężony kwas siarkowy.

Pierwsze odkrycie wanadu datuje się na rok 1801, kiedy to Andrés Manuel del Río, hiszpański mineralog, odkrył go w rudzie ołowiu z Meksyku, która później została nazwana wanadynitem. Nowo odkryty pierwiastek nazwał „panchromium” z powodu jego wielobarwności, lecz później zmienił nazwę na „erythronium”, gdyż w środowisku kwaśnym jego sole uzyskiwały czerwoną barwę. Próbkę uzyskaną przez del Río zostały zawiezione do Paryża przez niemieckiego przyrodnika Alexandra von Humboldta, gdzie francuski chemik Hippolyte–Victor Collet–Descotils uznał, że nie jest to nowy pierwiastek, lecz zanieczyszczony chrom, gdyż ma identyczne właściwości. Jak się później okazało Collet–Descotils niezbyt rzetelnie przeprowadził analizę próbki z Meksyku.

W 1830 r. wanad „odkryto ponownie”. Dokonał tego szwedzki chemik Nils Gabriel Sefström, który w trakcie badań nad rudami żelaza w kopalni na górze Taberg w Szwecji uzyskał nieznaną wcześniej pierwiastek przypominający uran lub chrom, jednak nie będący żadnym z nich. Sefström nadał mu nazwę *Vanadis* czyli od innego imienia Freji – nordyckiej bogini piękna i płodności. Wybrał taką nazwę, gdyż wanad tworzy wielobarwne związki chemiczne na różnych stopniach utlenienia. W tym samym roku Friedrich Wöhler, udowodnił tożsamość nowego pierwiastka wanadu pochodzącego ze Szwecji i „erytronium” odkrytego wcześniej przez del Río [12].

Jako pierwszy metaliczny wanad otrzymał Henry Enfield Roscoe w 1867 roku poprzez redukcję chlorku wanadu(III)  $VCl_3$  wodorem. Natomiast pierwsze przemysłowe wykorzystanie wanadu na dużą skalę miało miejsce w roku 1905, gdy Henry Ford stworzył ze stali wzbogaconej wanadem podwozie samochodu inspirowanego francuskimi samochodami wyścigowymi – Forda T. Zastosowanie stali wanadowej pozwoliło na zmniejszenie wagi oraz zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie tego elementu.

Związki wanadu występują na stopniach utlenienia od –I do V, dzięki czemu mają szerokie zastosowanie jako katalizatory w rozmaitych reakcjach organicznych.

### 2.1.2. Właściwości biologiczne wanadu

Wanad jest pierwiastkiem powszechnie występującym zarówno w otoczeniu jak i w organizmie człowieka. Potencjalnie jest uznawany za niezbędny mikroelement. Jest centrum aktywnym enzymów odpowiadających za metabolizm glukozy w organizmie.

Niedługo po odkryciu naukowcy z wielu dziedzin (m.in. chemii, biologii czy medycyny) zainteresowali się wanadem, gdyż okazało się, że jest on pierwiastkiem śladowym niezbędnym dla organizmów żywych. Niedobór wanadu powoduje zahamowanie wzrostu, nadmierną mineralizację kości, problemy z metabolizmem węglowodanów i lipidów oraz zaburzenia w pracy tarczycy czy układu rozrodczego. [13].

W skorupie ziemskiej znajduje się duża ilość wanadu (0,014%), co czyni go tak samo powszechnym, jak np. cynk. Wanad występuje w wielu enzymach. Jako pierwszy enzym zawierający wanad została wyizolowana bromoperoksydaza z brązowej morskiej algi *Ascophyllum nodosum* [14]. Z kolei w 1904 roku odkryto, że wanad ma działanie grzybobójcze [15]. W latach 70-tych udowodniono, że wanad jest niezbędny do syntezy chlorofilu [16], a także bierze udział w rozwoju szczurów oraz kurczaków [17, 18]. Następnie dowiedziono, że jest inhibitorem pompy sodowo-potasowej [19] oraz wielu innych enzymów metabolizujących fosforany [20]. Wszystkie te fakty doprowadziły do uznania wanadu za pierwiastek śladowy o znaczeniu biologicznym. Od czasu, gdy udowodniono, że wanad znajduje się w centrum aktywnym enzymów, zyskał on zainteresowanie wielu naukowców, zwłaszcza zajmujących się chemią bionieorganiczną. Aktualnie poznane są dwa takie enzymy: już wspomniane haloperoksydazy występujące w algach morskich, grzybach i porostach [21, 22] oraz nitrogenazy obecne w bakteriach azotowych *Azotobacter*, które przyłączają wanad zamiast molibdenu do odpowiedniego kofaktora przy niedoborach molibdenu [23].

Enzymy te są odpowiedzialne za katalizowanie utleniania halogenków do kwasów podhalogenkowych.

Tetraedryczny anion wanadanu(V) wykazuje duże podobieństwo do anionu fosforanowego, co sprawia, że może on brać udział w reakcjach w ludzkim organizmie, w których normalnie reaguje anion fosforanowy. Ponadto wanad w środowisku fizjologicznym z łatwością zmienia stopnie utlenienia +III, +V i +VI oraz konfigurację tetraedryczną. Podobne właściwości jonów  $\text{VO}_4^{3-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$  mogą wyjaśniać potencjalne lecznicze zastosowanie związków wanadu. Przykładowo pikolinian lub maltol wanadu(IV) mają właściwości przeciwcukrzycowe [24]. Pierwsze wzmianki o insulinonaśladowczych właściwościach związków wanadu pojawiły się w 1979 roku, gdy badania *in vitro* pokazały wzrost transportu glukozy i jej utleniania w adypocytach, wzmoczoną syntezę glikogenu w wątrobie oraz blokowanie glukoneogenezy w hepatocytach. W kolejnych badaniach okazało się, że związki wanadu korzystnie wpływają na zwierzęta z cukrzycą typu I i II, otyłością, insulinoopornością i hiperinsulinemią [25]. Co ciekawe, w zależności od typu cukrzycy różnił się czas działania związków wanadu – u zwierząt z cukrzycą typu I wystarczyły 3 dni leczenia, by uzyskać optymalny efekt, a przy cukrzycy typu II niezbędne było aż 30 dni. Efektywne działanie u zwierząt pozwoliło na rozpoczęcie badań na ludziach, które wykazały, że dawki około 100 mg dziennie wanadanu lub wanadylu mają pozytywny wpływ u osób chorych na cukrzycę – zwiększają wrażliwość na insulinę oraz zmniejszają poziom cholesterolu w surowicy, a efekt terapeutyczny można zaobserwować jeszcze przez 2 tygodnie od ukończenia kuracji [26]. Insulinonaśladowcze właściwości związków wanadu polegają na zwiększaniu transportu glukozy do komórek dzięki translokacji genu GLUT4 [24].

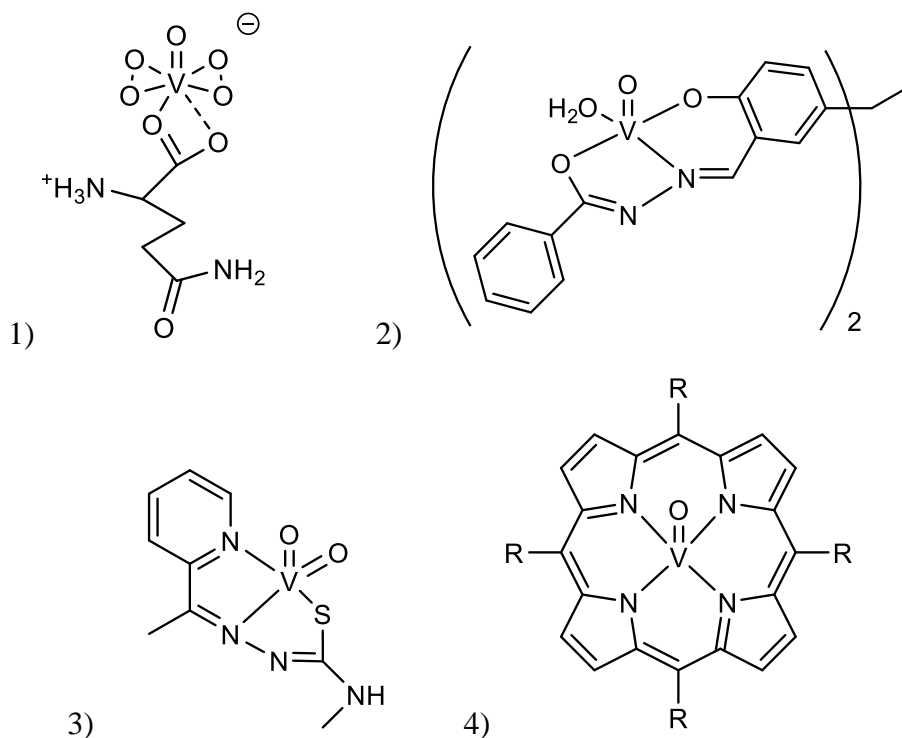
Wanad wykorzystuje się również w leczeniu chorób sercowo–naczyniowych oraz neurologicznych. Niektóre kompleksy wanadu (rys. 1) mają działanie przeciwpasożytnicze i mogą być wykorzystywane w leczeniu chorób tropikalnych (1) i (2), infekcjom bakteryjnym (3) i wirusowym (4) [25].

Jednak w niektórych aspektach anion wanadowy różni się od fosforanowego. Pierwszym z nich jest fakt, że przy fizjologicznych wartościach pH monowanadan istnieje jedynie w formie dwuprotonowej,  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ , a fosforan w formie jednoprotonowej  $\text{HPO}_4^{2-}$  z dwoma ładunkami ujemnymi. Wanad częściej też wykorzystuje orbitale *d* do tworzenia związków o liczbach koordynacyjnych 5, 6 i 7. Ponadto wanad łatwo redukuje się w warunkach

fizjologicznych, a na trzecim i czwartym stopniu utlenienia najczęściej występuje w formach kationowych.

Niestety, wanad i jego związki wykazują toksyczne właściwości dla organizmów żywych. Ponadto właściwości te rosną wraz ze wzrostem wartościowości wanadu, co oznacza, że najbardziej toksyczny jest wanad na piątym stopniu utlenienia V(V). Główne objawy zatrucia to ból oraz zawroty głowy, kaszel, suchość błon śluzowych i spojówek oraz możliwe krwotoki z nosa. Inne objawy to zabarwienie języka na kolor zielony oraz ogólne zmęczenie. Zatrucie wanadem leczy się związkami chelatującymi, a najczęściej stosowana jest kwas L-askorbinowy, czyli popularna witamina C, która nie tylko wiąże wanad i ułatwia jego usuwanie z organizmu, ale też redukuje go z piątego na czwarty stopień utlenienia, co obniża jego toksyczność [13].

Ze względu na wielokierunkową aktywność biologiczną i szerokie oddziaływanie na organizmy ssaków, wanad od wielu lat wzbudza zainteresowanie w medycynie. Uznano, że niektóre związki i kompleksy wanadu mogą mieć potencjalne zastosowanie lecznicze. Liczba badań nad aktywnością farmakologiczną różnych związków wanadu, pozwala przypuszczać, że w niedalekiej przyszłości dostępne będą leki oparte na wanadzie. W ostatnich latach najwięcej uwagi poświęca się projektowaniu związków wanadu, które mogą mieć potencjalne zastosowanie w leczeniu nowotworów.



**Rys 1.** Kompleksy oksowanadowe o właściwościach medycznych [36]

## 2.2. *Molibden*

### 2.2.1. Właściwości chemiczne i fizyczne molibdenu

Molibden jest pierwiastkiem chemicznym o symbolu Mo i liczbie atomowej 42. Molibden nie występuje naturalnie na Ziemi, można go znaleźć tylko w formie różnych związków tworzących minerały np. molibdenit, czyli disiarczek molibdenu.  $\text{MoS}_2$ . Czysty molibden jest srebrzystym metalem o jednej z najwyższych temperatur topnienia wśród wszystkich pierwiastków. Około 80% światowej produkcji molibdenu wykorzystywana jest do produkcji stopów stali, gdyż węgliki molibdenu tworzą stopy o wysokiej wytrzymałości. Nazwa „molibden” pochodzi ze starożytnego greckiego  $\text{Μόλυβδος}$  (molibdos), czyli ołów, ponieważ rudy molibdenu bardzo często były mylone z rudami ołowiu [27]. Molibden w formie minerałów znany był od wieków, jednak czysty pierwiastek został odkryty dopiero w 1778 r. przez Carla Wilhelma Scheele, a po raz pierwszy został wyizolowany w 1781 roku przez Petera Jacoba Hjelmą.

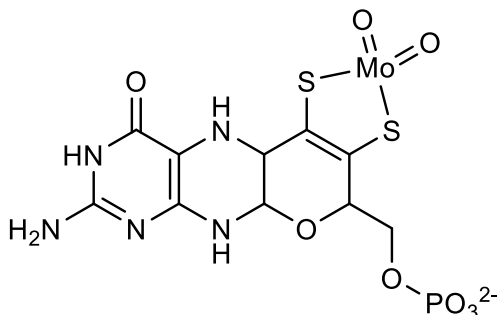
Ponadto molibden, a dokładniej dwusiarczek molibdenu  $\text{MoS}_2$  wykorzystywany jest do produkcji smaru molibdenowego. Właściwości smarne dwusiarczku molibdenu związane są z jego warstwową budową krystaliczną. Niewielkie oddziaływanie sił van der Waalsa między warstwami atomów siarki pozwala na swobodne przemieszczanie się tych warstw względem siebie, co zmniejsza tarcie przesuwanych elementów. Molibden jest związany z siarką za pomocą silnie spolaryzowanego wiązania kowalencyjnego, co sprawia, że smar jest trwały i odporny na czynniki mechaniczne [28, 29].

### 2.2.2. Właściwości biologiczne molibdenu

Molibden jest niezbędnym metalem w prawie 50 naturalnie występujących enzymach katalizujących wiele różnorodnych reakcji redoks w organizmach żywych. Najwięcej z nich wykryto u bakterii, jednak 7 znaleziono w organizmach eukariotycznych. Biorą one udział w wielu ważnych procesach życiowych.

Główną funkcją kofaktorów molibdenowych jest katalizowanie przenoszenia atomu tlenu. Reakcje redukcji lub utleniania polegają na przeniesieniu pary elektronowej, co zmienia stopień utlenienia atomu molibdenu z +IV na +VI lub odwrotnie. Kofaktor molibdenowy, w skrócie „Moco” (rys. 2), występuje w dehydrogenazie i oksydazie ksantynowej oraz oksydoreduktazie ksantynowej, które katalizują reakcje przekształcenia hipoksantyny w ksantynę, ksantyny w kwas moczowy oraz uczestniczą w metabolizmie puryn [30]. Jest obecny również w oksydazie

siarczynowej, która katalizuje utlenianie toksycznego siarczynu(IV) do siarczynu(VI) [31].



**Rys. 2.** Kofaktor molibdenowy (MoCo).

Oksydaza ksantynowa katalizuje reakcje utleniania hipoksantyny do ksantyny i ksantyny do kwasu moczowego. Enzym ten zawiera dwa jony molibdenu(VI) i dwie cząsteczki dinukleotydu flawinoadeninowego (FAD) oraz osiem jonów żelaza tworzących centrum żelazo–siarkowe. Ksantyna i hipoksantyna są źródłem pary elektronowej dla molibdenu [32]. Nieprawidłowe działanie oksydazy ksantynowej, która obecna jest m.in. w wątrobie, nerkach, jelitach czy jamie ustnej może być przyczyną wielu chorób. Najczęściej ich przyczyną jest zbyt duża aktywność opisywanego enzymu, co wiąże się ze zbyt dużą ilością wydzielanego kwasu moczowego i czego skutkiem mogą być choroby takie jak dna moczanowa, hiperurykemia czy zespół Nescha–Nyhana, a także nadciśnienie tętnicze, uszkodzenie nerek czy miażdżyca [33]. W ludzkim organizmie występuje również oksydaza siarczynowa, która katalizuje utlenianie siarczynów do siarczynów. Niedobór molibdenu w organizmie powoduje zmniejszenie jej aktywności, co skutkuje występowaniem zaburzeń neurologicznych.

Molibden bierze udział we wzroście roślin poprzez wiązanie azotu atmosferycznego przez nitrogenazę bakteryjną oraz asymilację azotu przez reduktazę azotanową [34]. Poziom zapotrzebowania na molibden u roślin jest zróżnicowany w zależności od gatunku oraz środowiska, w jakim występują. Reduktaza azotanowa jest katalizatorem w reakcji przenoszenia pary elektronowej z formy zredukowanej dinukleotydu nikotynoamidoadeninowego (NADH) na anion azotanowy(V)  $\text{NO}_3^-$ , tworząc jon azotanowy(III)  $\text{NO}_2^-$ , co sprawia, że pełni ważną rolę w metabolizmie azotowym roślin. Największe zapotrzebowanie na molibden mają rośliny z rodziny motylkowatych np. soja, groch, koniczyna [35]. Niedobór molibdenu u roślin powoduje zmniejszenie aktywności reduktazy azotanowej, co prowadzi do zahamowania wzrostu

rośliny oraz zmian zabarwienia liści czy ich fragmentów na żółte lub rdzawe. Jest to objaw chlorozy, czyli choroby roślin polegającej na zaburzeniu wytwarzania chlorofilu [36].

Różnorodność reakcji katalizowanych przez wymienione enzymy czyni molibden niezbędnym pierwiastkiem śladowym dla wszystkich wyższych organizmów eukariotycznych, w tym ludzi. Niedobór molibdenu może wywołać tachykardię, próchnicę zębów, zahamowanie wzrostu, uszkodzenie stawów czy osteoporozę, a nawet być przyczyną problemów neurologicznych. Objawami niedoboru mogą być również nudności i wymioty oraz bóle głowy czy ślepotą zmierzchowa. Z kolei jego nadmiar w organizmie zmniejsza wchłanianie żelaza i miedzi, co może prowadzić do anemii czy bólu i obrzęku stawów [37].



## 2.3. Zasady Schiffa

### 2.3.1. Właściwości chemiczne zasad Schiffa

Trójkoordynacyjne ligandy z zasadami Schiffa są najczęściej otrzymywane są przez monokondensację pierwszorzędowych amin ze związkami karbonylowymi, tj. aldehydem lub ketonem. Powstałe iminy mogą wiązać się z jonami metali poprzez wolne pary elektronowe na azocie. Zasady Schiffa można zaprojektować pod względem elektronowym jak i sterycznym specjalnie dla danego jonu metalu dzięki wykorzystaniu różnych prekursorów aminowych oraz aldehydowych lub ketonowych. Ich aktywność katalityczna oraz stabilność jest w dużej mierze zależna od metalu, z którym są połączone, a który determinuje właściwości steryczne i elektronowe. Metalami, z którymi tworzy się kompleksy z zasadami Schiffa bardzo często są wanad oraz molibden. Przykładowo grupy w położeniu *orto* do tlenu fenolanowego, w zasadach Schiffa powstałych z aldehydu salicylowego, po skompleksowaniu z jonami metalu, będą położone w niewielkiej odległości od centrum metalu, dzięki czemu można je wykorzystywać przy ustalaniu dopasowania przestrzennego. Z kolei grupy w położeniu *para* wpływają na właściwości elektronowe ligandów bez wpływu na dopasowanie steryczne całego układu.

Warto też wspomnieć, że zasady Schiffa mogą przekazywać właściwości chiralne w trakcie prowadzenia reakcji katalitycznych, dzięki czemu możliwe jest otrzymanie nieracemicznych produktów. By uzyskać takie wyniki, niezbędne jest zastosowanie specjalnych reagentów. Mogą nimi być pochodne aldehydu salicylowego lub inne związki karbonylowe oraz aminy z centrami chiralności. Według artykułów naukowych centra chiralne najczęściej znajdują się w prekursorze aminowym. Niektóre metale, jak wanad lub molibden, gdy są skoordynowane z ligandami typu zasady Schiffa mogą przekazywać właściwości chiralne przez połączoną z centrum kwasowym Lewisa grupę elektrofilową lub przez aktywację grupy nukleofilowej. W badaniach naukowych wykazano, że aktywacja przez grupy nukleofilowe jak i elektrofilowe zachodzi w przypadku wykorzystania kompleksów z zasadami Schiffa. Dlatego też optycznie czynne N-salicylidenoiminy (zasady Schiffa) uznaje się za tzw. „uprzywilejowane ligandy” [38], czyli takie, które można łatwo zsyntetyzować [39] oraz znajdują szerokie zastosowanie jako katalizatory w enancjoselektywnych reakcjach sulfoksydacji organicznych siarczków [40], asymetrycznego alkilowania aldehydów [41], epoksydacji cyklooktenu [42] czy stereoselektywnej syntezy eterów cyklicznych [43,44].

### 2.3.2. Właściwości biologiczne zasad Schiffa

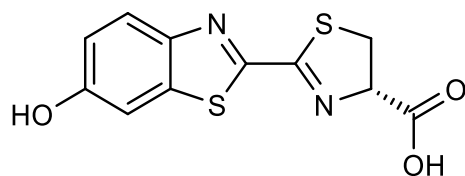
Zasady Schiffa biorą udział w wielu reakcjach zachodzących w organizmach żywych. Należą do nich m.in. dekarboksylacja, transaminacja czy zrywanie wiązań węgiel–węgiel. Szczególne znaczenie dla człowieka, z udziałem zasad Schiffa, mają reakcje dekarboksylacji oraz transaminacji, gdyż biorą udział w biosyntezie związków niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania organizmu: hormonów, neuroprzekazników czy pigmentów [45].

W literaturze opisano trzy klasy białek, w których funkcjonowaniu zasady Schiffa odgrywają istotną rolę. Pierwszą z nich są białka w których kofaktor retinalu (pochodnej witaminy A) wiąże się z apoenzymem przez sprotonowaną zasadę Schiffa. Retinal pełni w nich funkcję chromoforu, który pochłania światło, co skutkuje izomeryzacją retinalu i zapoczątkowuje cykl, w którym reakcja deprotonacji zasady Schiffa jest jego podstawowym fragmentem. Białka te biorą udział w transporcie jonów przez błonę komórkową, który zachodzi dzięki światłu, jak również w ruchach roślin wywoływanych światłem, czyli fototaksjach [46]. Kolejną grupą białek, w których zasady Schiffa pełnią ważną rolę są enzymy zależne od fosforanu pirydoksalu, znanego również jako PLP czy aktywna forma witaminy B<sub>6</sub>. Kofaktor PLP łączy się w nich przez zasadę Schiffa z łańcuchem bocznym lizyny w apoenzymie, a katalizuje na zerwaniu wiązania zasady Schiffa. Dotyczy ona takich reakcji jak transaminacja,  $\alpha$ -dekarboksylacja,  $\beta$ -eliminacja,  $\beta$ -podstawienie, racemizacja oraz reakcje, które zachodzą w wielu szlakach metabolicznych, np. biosynteza aminokwasów [46–48]. Ostatnią, trzecią grupę, tworzą aldolazy, katalizujące rozszczepienie aldolowe podczas glikolizy. W swoim centrum aktywnym zawierają one resztę lizyny. W pierwszym etapie katalizy tworzone jest protonowane wiązanie zasad Schiffa z grupą karbonylową [46].

Zasady Schiffa wykazują również właściwości bakterio- i grzybobójcze czy antywirusowe. Z kolei niektóre ich kompleksy badane są w kierunku właściwości przeciwnowotworowych [49]. Dzięki swojej budowie mogą również kompleksować metale toksyczne czy blokować działanie niektórych enzymów, co wykorzystywane jest w leczeniu takich chorób jak białaczka czy cukrzyca [50].

Zasady Schiffa, bazujące na pochodnych aldehydu salicylowego biorą udział we wzroście roślin, ale wykazują też aktywność przeciwwirusową i przeciwgrzybiczną [1]. Na ich bazie wytwarzane są aktualnie szczepionki na HIV i malarię.

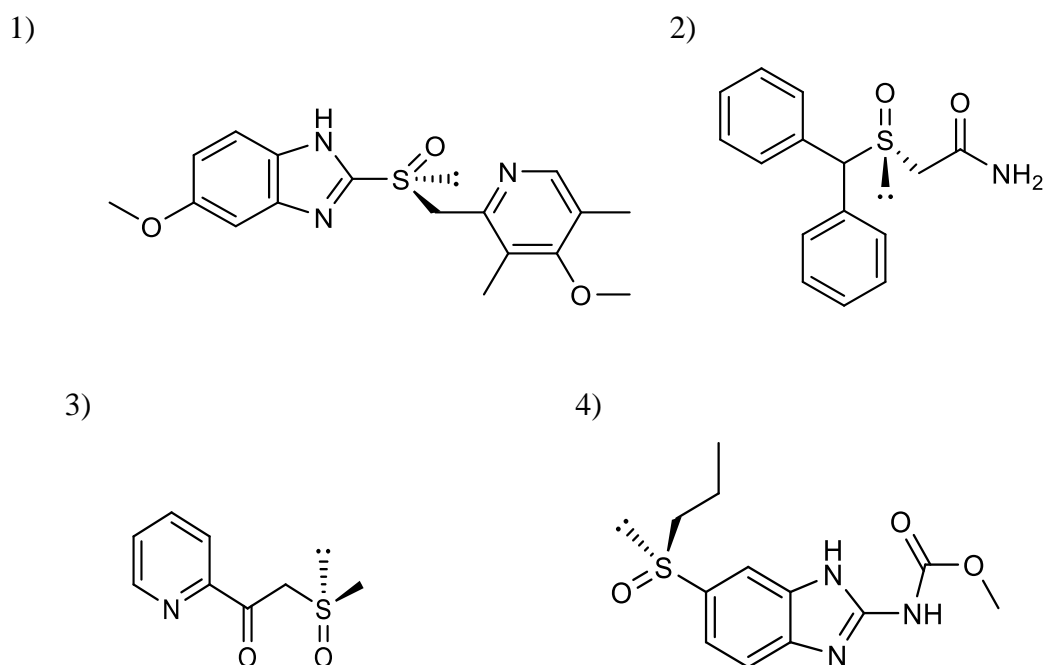
Przykładem ciekawej grupy zasad Schiffa są lucyferyny (rys. 3), które są pigmentami odpowiedzialnymi za bioluminescencję w organizmach żywych np. u robaczków świętojańskich. Lucyferyna „świeci” w skutek reakcji utleniania katalizowanej enzymem – lucyferazą.



**Rys. 3.** Lucyferyna.

## 2.4. Reakcje sulfoksydacji organicznych siarczków

Sulfoksydacja to reakcja utleniania siarczków do sulfotlenków. Sulfotlenki to związki organiczne określane wzorem ogólnym  $R'R''S=O$ . Niektóre są optycznie czynne i są znane od około wieku [51–53]. Najwcześniejsze przykłady optycznie czynnych sulfotlenków zostały po raz pierwszy opisane w 1926 roku [54], a pierwszy sposób syntezy optycznie czynnych sulfotlenków została po raz pierwszy opisany w roku 1962 [55]. Od tego czasu zainteresowanie chemią chiralnych sulfotlenków ciągle rośnie, gdyż związki te znalazły liczne zastosowanie w zwłaszcza w syntezie asymetrycznej [51, 56, 57] i farmacji [58]. Wiele chiralnych sulfotlenków znalazło zastosowanie w medycynie jako skuteczne farmaceutyki. Jednym z najbardziej znanych jest esomeprazol, czyli lek z grupy inhibitorów pompy protonowej, który zmniejsza ilość wydzielanego kwasu żołądkowego i stosowany jest w leczeniu choroby wrzodowej i refluksu. Innymi lekami zawierającymi w sobie ugrupowanie sulfotlenkowe są: armodafinil stosowany do leczenia problemów z sennością w ciągu dnia związanym z bezdechem sennym, narkolepsją czy pracą zmianową; albendazol będący lekiem stosowanym przy infekcjach pasożytniczych czy oksisuran stosowany jako lek immunosupresyjny (rys. 4) [59, 60].



**Rys. 4.** Sulfotlenki znajdujące zastosowanie jako lekami: esomeprazol (1), armodafinil (2), oksisuran (3) i albendazol (4).

## 2.5. Reakcje utleniania olefin i monoterpenu

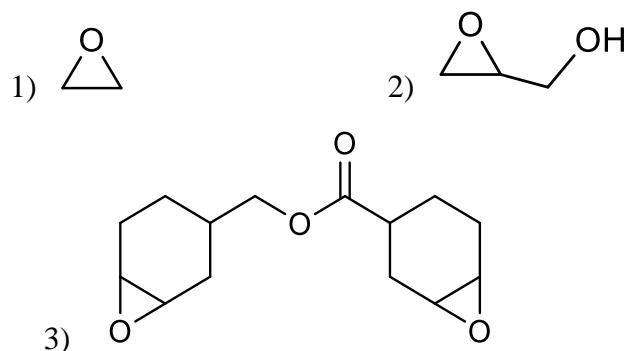
### 2.5.1. Olefiny

Olefiny to ogólny termin określający wszystkie acykliczne i cykliczne nienasycone organiczne związki chemiczne z przynajmniej jednym podwójnym wiązaniem węgiel–węgiel. Olefiny obejmują wszystkie alkeny, cykloalkeny i polieny. Termin „olefiny” najprawdopodobniej pochodzi od francuskiego wyrażenia *gaz oléfiant*, czyli gaz oleisty – określa się tak ze względu na to, iż w jego reakcji z chlorem powstaje oleisty 1,2–dichloroetan.

Bardzo ważną reakcją z ich wykorzystaniem jest utlenianie do epoksydów, stąd też nazwa epoksydacja, gdzie uzyskany produkt jest cyklicznym tlenkiem. Epoksydy bardzo łatwo ulegają degradacji, dzięki czemu mają wiele zastosowań, głównie w syntezie organicznej np. w reakcji polimeryzacji, której produktem są żywice epoksydowe czy otrzymywanie glikoli. Reakcja utleniania może zachodzić z zastosowaniem różnych utleniaczy, jednak najczęściej stosowane są nadtlarki.

Jako katalizatory reakcji epoksydacji głównie stosowane są kompleksy metali z niezapełnioną podpowłoką d, dzięki czemu mogą one przyjmować elektrony od nadtlarków i tworzyć kompleksy nadtlarkowe, co z kolei zwiększa właściwości elektrofilowe tlenu i ułatwia zerwanie podwójnego wiązania z olefin, a następnie ich utleniania. Najczęściej stosowane metale to molibden Mo(VI), wolfram W(VI), ruten Ru(VI) oraz wanad V(V), a utleniacze to wodoronadtlenek *tert*–butylu (TBHP) czy nadtlenek wodoru – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [61, 62].

Epoksydy posiadają wiele różnych zastosowań (rys. 5). Przykładowo tlenek etylenu jest powszechnie stosowany przy produkcji środków myjących w reakcji etylenowania, która zmniejsza właściwości drażniące i wysuszające detergentów, a przy tym pozwala na zachowanie wyjściowych właściwości pianących i czyszczących. Glicydol jest powszechnym półproduktem w syntezie m.in. glicerolu, estrów i eterów glicydydowych, ale znajduje też zastosowanie jako stabilizator olejów i polimerów oraz jako demulgator. 3,4–Epoksycykloheksylometylo–3',4'–epoksycykloheksanokarboksy–lan (ECC) jest cykloalifatyczną żywicą epoksydową o wielu zastosowaniach przemysłowych. Tworzy materiały termoutwardzalne stosowane jako odporne powłoki o dobrej przyczepności [63].



**Rys. 5.** Epoksydy o różnych zastosowaniach: tlenek etylenu (1), glicydol (2), ECC (3).

Epoksydacja styrenu jest jedną z najczęściej wykorzystywanych reakcji utleniania olefin, a jej najbardziej pożądanym produktem jest tlenek styrenu (występujący też pod nazwą epoksystyren), który jest wykorzystywany jako substrat w produkcji m.in. glikolu styrenu i jego pochodnych. Znajduje on też zastosowanie jako plastyfikator czy rozpuszczalnik żywic epoksydowych oraz surowiec do syntezy alkoholu fenytylowego, który imituje zapach róż i jest wykorzystywany w przemyśle kosmetycznym oraz perfumeryjnym. Stosuje się go także w procesie produkcji powłok powierzchniowych, czy odczynników wykorzystywanych w rolnictwie lub obróbce materiałów tekstylnych

Duża grupa związków naturalnych zawiera w swojej budowie cząsteczkę cykloheksenu. Są to np. monoterpeny czy związki steroidowe. Produkty ich utleniania są bardzo cenne ze względu na szerokie zastosowanie. Spolimeryzowany tlenek cykloheksenu często jest stosowany do tworzeniu odpornych i trwałych powłok ochronnych. Wykorzystuje się go również w syntezie leków, barwników czy substancji zapachowych. Można go również stosować w syntezie alicyklicznych materiałów docelowych, pestycydów, leków, perfum oraz różnego rodzaju barwników.

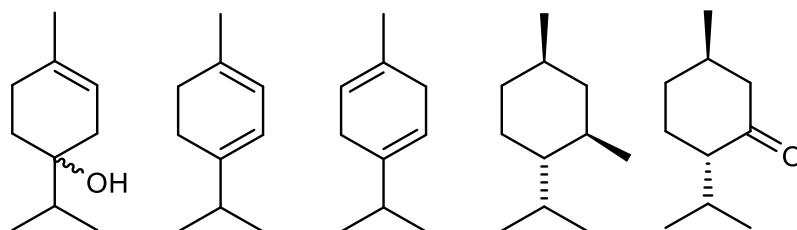
### 2.5.2. Monoterpeny

Monoterpeny są największą klasą roślinnych metabolitów wtórnych. Należy do niej około 30 000 poznanych związków [64], do których zaliczamy ponad 400 monoterpenów [65]. Monoterpeny i terpenoidy, czyli ich formy utlenione są najczęściej substancjami o wyrazistym smaku i zapachu oraz różnorodnych właściwościach biologicznych.

Monoterpeny w ludzkim organizmie mają różne działanie biologiczne (rys. 6) m.in. przenikają do krwi, wpływają na pracę mózgu oraz działają jak różne substancje

lecznicze. Olejki eteryczne, których głównym składnikiem są właśnie monoterpény są często wykorzystywane do leczenia górnych dróg oddechowych, gdyż działają wykrztuśnie oraz przeciwwirusowo i przeciwbakteryjnie czy problemów gastrycznych, gdyż są żółciopędne i spazmolityczne. Wiele olejów eterycznych posiada również właściwości dezynfekujące i aseptyczne przy zastosowaniu na skórę. Jednym z nich jest olejek z drzewa herbacianego, zawierający głównie terpinen-4-ol,  $\gamma$ -terpinen i  $\alpha$ -terpinen. Można go stosować na niewielkie powierzchowne rany, ukąszenia owadów czy pojedyncze wypryski. Niektóre z monoterpénów mogą poprawiać samopoczucie, działają uspokajająco lub wręcz przeciwnie – pobudzająco, a także łagodzić bóle mięśni czy głowy. Przykładowo napar z trawy cytrynowej wykorzystywany w brazylijskiej medycynie ludowej zawiera myrcen o właściwościach przeciwbólowych [66]. Olejek miętowy dzięki zawartości mentolu oraz mentonu jest stosowany przy problemach jelitowych, niestrawności a nawet pomocniczo w zespole jelita drażliwego (IBS) [67].

Utlenione formy monoterpénów, czyli terpenoidy są wykorzystywane w przemyśle farmaceutycznym do produkcji m.in. leków steroidowych [67].



**Rys. 6.** Monoterpeny o właściwościach biologicznie czynnych (od lewej): terpinen-4-ol,  $\alpha$ -terpinen,  $\gamma$ -terpinen, mentol, menton.

## 2.6. Właściwości katalityczne kompleksów molibdenu i wanadu

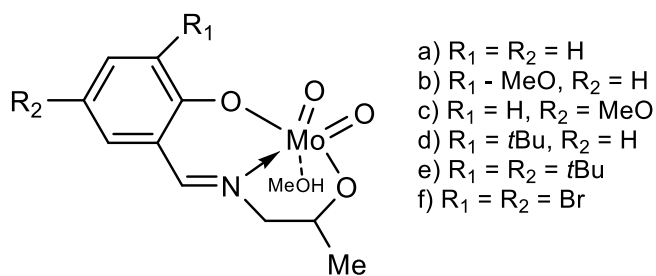
Współczesna kataliza asymetryczna nazywa zasady Schiffa „uprzywilejowanymi ligandami” ze względu na ich właściwości enancjoselektywne, stabilizujące metale na różnych stopniach utlenienia oraz aktywujące syntetyczne katalizatory [68].

Ostatnio coraz większe zainteresowanie wzbudzają chiralne zasady Schiffa, produkty monokondensacji chiralnych aminoalkoholi lub aminokwasów i pochodnych aldehydu salicylowego oraz ich związki kompleksowe z metalami przejściowymi o udowodnionej aktywności katalitycznej np. tytanem, miedzią, wanadem czy molibdenem, ze względu na ich szerokie zastosowanie w reakcjach asymetrycznych, takich jak asymetryczne utlenianie alkenów oraz bromków, stereoselektywna synteza eterów cyklicznych czy asymetryczne alkinylowanie [43, 69]. Ich główne zalety to prosta synteza z naturalnie dostępnych chiralnych aminokwasów [70] oraz łatwa możliwość wpływu na modyfikacje strukturalne i elektronowe.

Różne związki kompleksowe molibdenu były na przestrzeni ostatnich lat badane jako chiralne katalizatory, przydatne w katalitycznych reakcjach enancjoselektywnego utleniania, jednak nie było to zbyt wiele wzmianek literaturowych [71]. Jednak w ostatnich latach pojawia się coraz więcej doniesień o syntezie nowych kompleksów *cis*-dioksdomolibdenu(VI) z trójkoordynacyjnymi i czterokoordynacyjnymi zasadami Schiffa, które z powodzeniem zostały zastosowane jako katalizatory w reakcjach epoksydacji olefin (m.in. styrenu oraz cykloheksenu) [72, 73] czy utleniania siarczków do sulfotlenków [74, 75] z uzyskaniem wysokich wydajności i selektywności. Od niedawna również uwagę zaczęły przykuwać cykliczne monoterpény jak np. limonen czy pinen, które występują w środowisku naturalnym, jak również są produktami ubocznymi w przemyśle np. przy produkcji soków cytrusowych [76] czy celulozy [77].

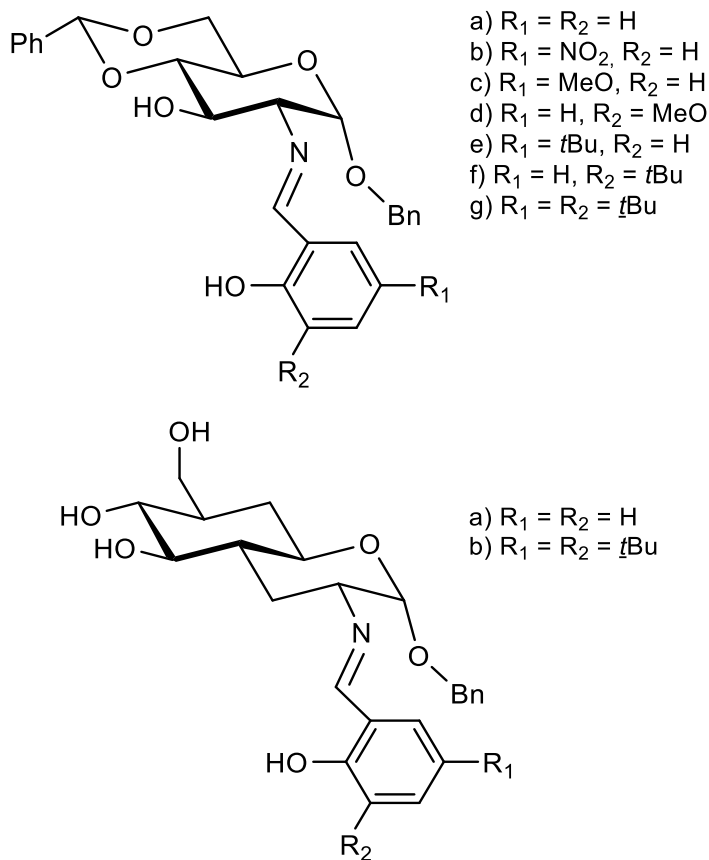
Kompleksy molibdenu(VI) z trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa bazującymi na *S*(+)-1-amino-2-propanolu i pochodnych aldehydu salicylowego (rys. 7), otrzymane przez Romanowskiego i wsp. [78] były zdolne do katalizowania reakcji utleniania tioanizolu i benzylofenylosiarczku do odpowiednich sulfotlenków, przy użyciu 30% wodnego roztworu nadtlenu wodoru  $H_2O_2$ . Uzyskano wydajność od dobrej do doskonałej (73–97%) i słabą enancjoselektywność (3–17% ee) [78].





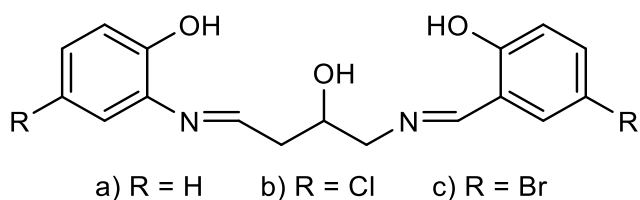
**Rys. 7.** Chiralne kompleksy molibdenu(VI) [78].

Podobne wyniki uzyskano stosując kompleksy molibdenu(VI) z zasadami Schiffa otrzymane z aminocukru, tj. 6-aminoglukozy i pochodnych aldehydu salicylowego (rys. 8). Katalityczne utlenianie tianizolu do odpowiedniego sulfotlenku wykonano metodą *in situ*, co dało lepsze wyniki niż w przypadku zastosowania wcześniej zsyntezowanych kompleksów. Konwersja wynosiła 33% w przypadku wcześniej zsyntezowanych kompleksów, a 48% przy zastosowaniu metody *in situ*, chemoselektywność w obu przypadkach ponad 99%, a nadmiar enancjomeryczny odpowiednio 3% i 10% [79].



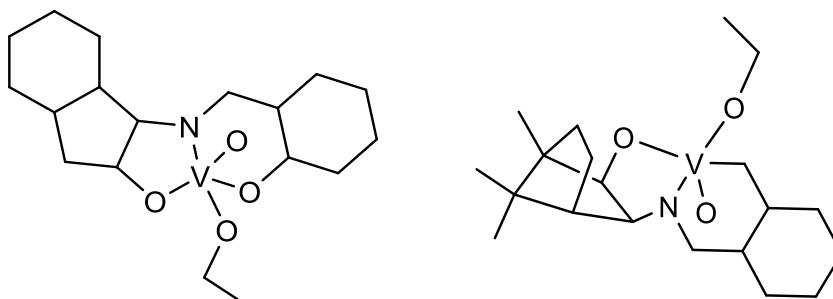
**Rys. 8.** Zasady Schiffa, pochodne aminocukrów [79].

W 2013 Maurya i wsp. [80] otrzymali pięciokoordynacyjne kompleksy dioksomolibdenu(VI) (rys. 9) i wykorzystali je jako katalizatory w reakcjach bromowania styrenu oraz utleniania benzoiny i tioanizolu. W przypadku styrenu uzyskano wysoką wydajność (97–99%) oraz umiarkowaną do dobrej selektywność produktów bromopochodnych (17–54%). W przypadku benzoiny wydajność mieściła się w zakresie 83–97%, a przy tioanizolu wyniosła ona 96–98% oraz uzyskano 67–79% sulfotlenku [80].



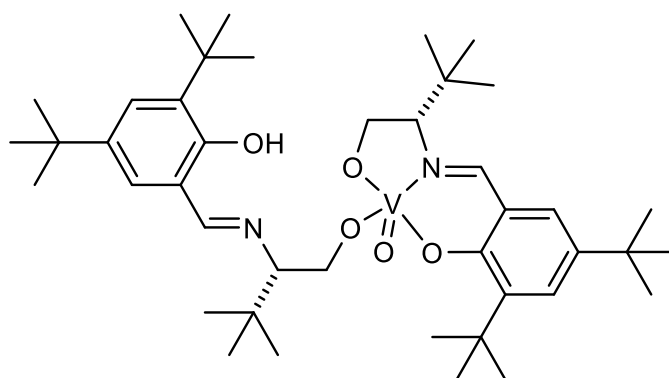
**Rys. 9.** Kompleksy dioksomolibdenu(VI) [80].

Kompleksy wanadu z zasadami Schiffa i chiralnymi ligandami N-salicylo- $\beta$ -aminoalkoholi znajdują zastosowanie jako katalizatory w asymetrycznych reakcjach jak utlenianie tioeterów czy konwersja prochiralnych siarczków do chiralnych sulfotlenków [81–83]. Hartung i wsp. [69] opisali struktury szeregu kompleksów wanadu(V) z trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa (rys. 10). Zbadano właściwości katalityczne tych kompleksów w reakcjach stereoselektywnego utleniania tetrahydrofuranów podstawionych bis(homoallilowymi) alkoholami.



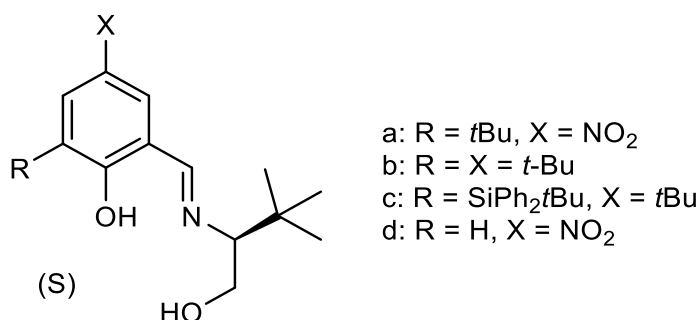
**Rys. 10.** Kompleksy wanadu(V) z trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa [69].

Ellman i wsp. [81] opisali struktury dwóch jednordzeniowych kompleksów wanadu (rys. 11) wykorzystywanych jako katalizatory asymetrycznego utleniania organicznych disiarczków.



**Rys 11.** Jednordzeniowe kompleksy wanadu [81].

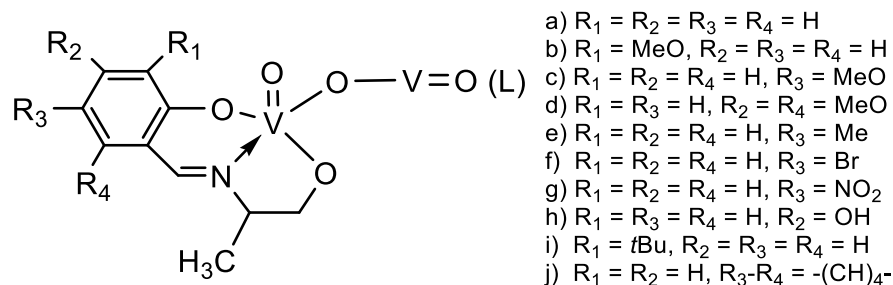
Kompleks  $\text{VO}(\text{acac})_2$  z amonoaloholowymi zasadami Schiffa (rys. 12) został po raz pierwszy udanie zastosowany jako katalizator w reakcji prowadzonej *in situ* w 1995 r. podczas utleniania tioanizolu do odpowiedniego sulfotlenku za pomocą nadtlenu wodoru. Reakcja miała bardzo dobrą enancjoselektywność (85% nadmiar enancjomeryczny) [84] i można ją było prowadzić w otwartych naczyniach (tlen oraz woda z powietrza nie miały na nią wpływu). Ponadto już niewielka ilość katalizatora (0,01 mol%) była wystarczająca do uzyskania wspomnianych wcześniej wyników. Inne z później syntezowanych kompleksów wanadu pozwalały na uzyskanie optycznie czynnych sulfotlenków z wysokimi wydajnościami i nadmiarem enancjomerycznym do 97%. Kolejne badania bazujące na uzyskanym przez Bolma układzie katalitycznym skupiały się głównie na modyfikacjach struktury chiralnych zasad Schiffa [85–87] oraz stosowaniu innych utleniaczy: dodawany porcjami był nadtlenek wodoru  $\text{H}_2\text{O}_2$  [88] lub dwutlenek chloru  $\text{ClO}_2$  [89].



**Rys. 12.** Ligandy zasad Schiffa [84].

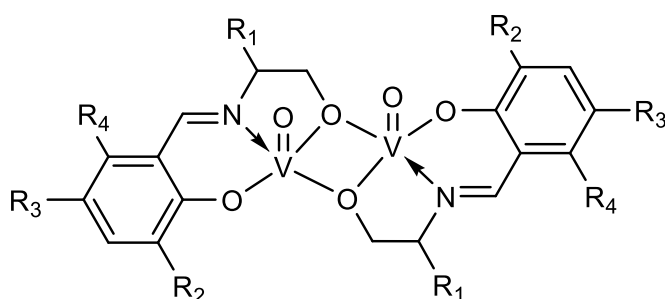
Pomimo wielu badań nad katalizatorami wanadowymi, niewiele z nich opisuje struktury krystaliczne kompleksów oksowanadu(V) z zasadami Schiffa i chiralnymi aminoalkoholami [41, 84–90]. Niedawno pierwszy przykład opisu zarówno struktury

krystalicznej jak i cząsteczkowej dwurdzeniowego kompleksu wanadu(V) z trójkoordynacyjną zasadą Schiffa (rys. 13), bazującą na chiralnym aminoalkoholu, przedstawili Romanowski i Lis [91].

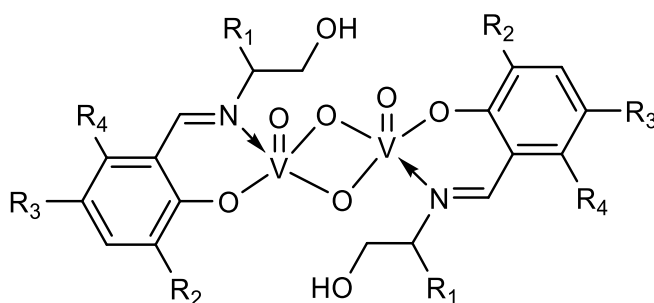


**Rys. 13.** Kompleksy wanadu(V) z trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa [91].

Kompleksy oksowanadu(IV) z aminoalkoholami i aldehydami aromatycznymi otrzymane przez Adao i wsp. Oraz opisane w pracy z 2012 (rys. 14) zostały również zastosowane w reakcjach utleniania tioanizolu do metylofenylosulfotlenku. Do reakcji użyto 1% mol katalizatora, nadtlenek wodoru  $\text{H}_2\text{O}_2$  jako utleniacz oraz dichlorometan  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  jako rozpuszczalnik. Reakcja charakteryzowała się wysoką wydajnością (>90%) i chemoselektywnością (zaledwie 4–6% sulfonu) oraz dobrą enancjoselektywnością (ok. 60% nadmiar enancjomeryczny) [92].



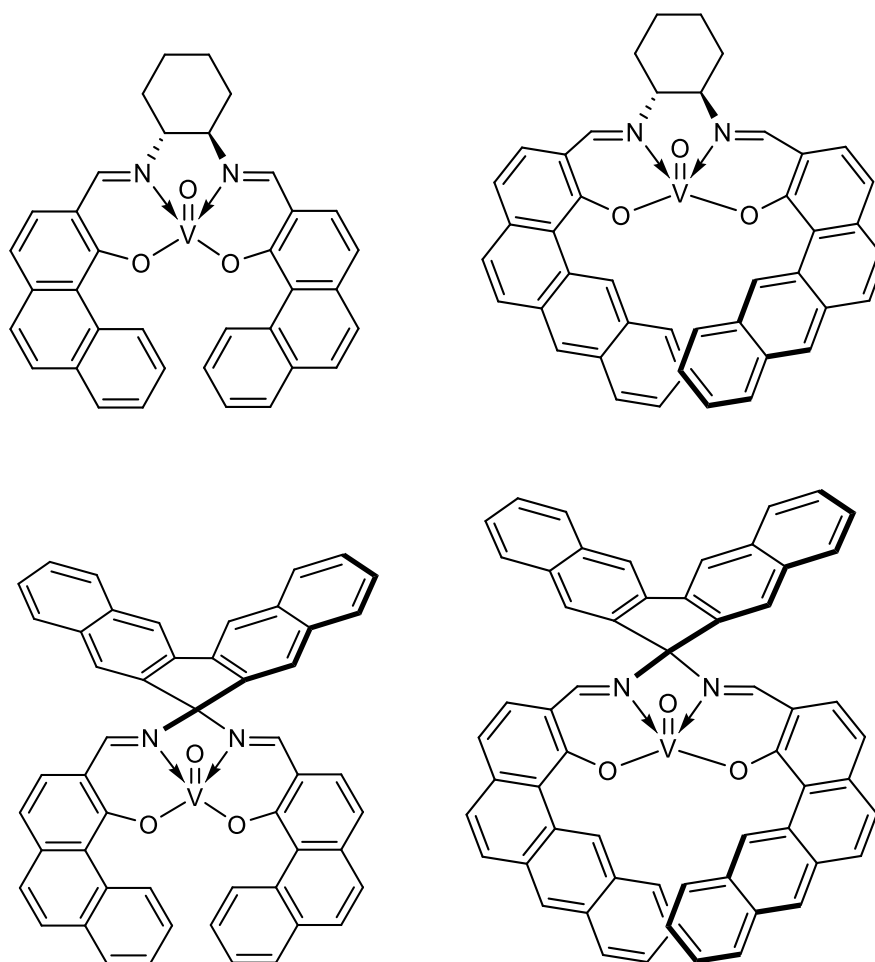
- a)  $R_1 = \text{Bn}, R_2 = H, R_3\text{-}R_4 = \text{-CH(CH)}_2\text{CH-}$   
 b)  $R_1 = \text{Bn}, R_2 = \text{MeO}, R_3 = R_4 = H$



- $R_1 = \text{Bn}, R_2 = H, R_3\text{-}R_4 = \text{-CH(CH)}_2\text{CH-}$

**Rys. 14.** Kompleksy oksowanadu(IV) [92].

Właściwości katalityczne helikalnych kompleksów wanad–salen (rys. 15) otrzymanych przez Barmana w 2013, zbadano w reakcji utleniania metylofenylosiaczku (tioanizolu) za pomocą nadtlenu wodoru i  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Uzyskane chemoselektywności były dobre, jednak enancjoselektywności jedynie od niskich do umiarkowanych (8–33% ee) [93].



**Rys. 15.** Kompleksy wanad–salen [93].

## 2.7. Heterogenizacja katalizatorów

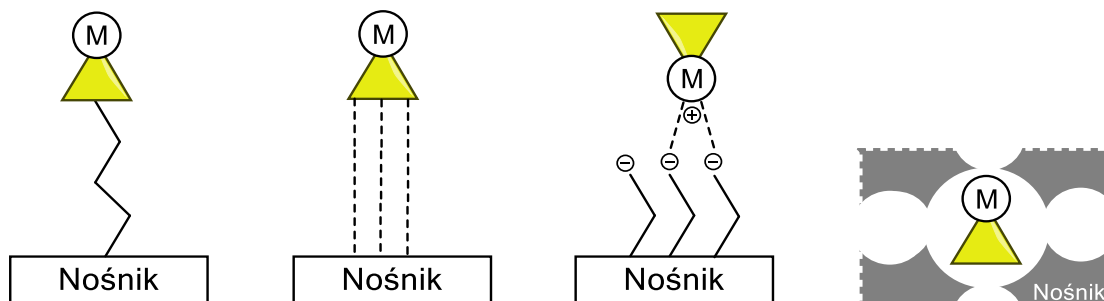
### 2.7.1. Metody heterogenizacji

Jedną z najczęściej stosowanych metod immobilizacji kompleksów jest osadzanie ich na lub w nierozpuszczalnym materiale stałym, który może być nieorganiczny lub organiczny. Istnieje kilka różnych metod połączenia kompleksu z podłożem stałym: na zewnątrz powierzchni lub wewnątrz porów. Są to wiązania kowalencyjne lub oddziaływanie niekowalencyjne (np. sorpcja fizyczna, oddziaływania elektrostatyczne czy też wiązania wodorowe) (rys. 16).

Każda z tych metod unieruchamiania ma swoje zalety oraz wady i ograniczenia w porównaniu do innych. Najczęściej stosowane jest wiązanie kowalencyjne, które zapewnia najsilniejsze wiązanie między kompleksem a powierzchnią. Jest jednak ograniczona ze względów chemicznych – wymagany jest odpowiedni ligand, który może połączyć się z nośnikiem. Z kolei przy immobilizacji niekowalencyjnej kompleksy nie muszą być specjalnie sfunkcjonalizowane. Bardzo łatwą metodą unieruchomienia jest adsorpcja, do której wystarczy impregnacja kompleksu. Minusem tej metody jest jednak niska trwałość połączenia (obecne są jedynie oddziaływania van der Waalsa), które może zerwać rozpuszczalnik i konkurencyjne oddziaływanie. Immobilizacja bazująca na oddziaływaniach elektrostatycznych jest kolejną prostą i powszechną techniką stosowaną zwłaszcza przy heterogenizacji jonowych form kompleksów. Nośnik stały jest w niej w formie jonowej, a kompleks jest adsorbowany przez połączenie jonowe. W tej metodzie często stosowane są zeolity, żywice jonowymienne czy glinki. Przy zastosowaniu tej metody udaje się uzyskać stabilne unieruchomienie, jednak jest ona ograniczona tylko do kompleksów, które mogą być unieruchomione przez oddziaływania elektrostatyczne. Ostatnią metodą jest uwięzienie kompleksu w porach stałej matrycy. Polega ona na uwięzieniu kompleksu o odpowiedniej wielkości w porach ciała stałego. Można to osiągnąć projektując kompleks pasujący do porowatego nośnika lub zsyntezować nośnik wokół kompleksu. W porównaniu do wcześniej opisanych metod, „pułapkowanie” jest bardziej skomplikowane i trudniejsze do zastosowania.

Podsumowując, wybór odpowiedniej metody immobilizacji jest zależny od stosowanego kompleksu. Jedną z najważniejszych właściwości unieruchomionych kompleksów stosowanych jako nierozpuszczalne jest ich łatwe odzyskiwanie.

W większości przypadków możliwe jest to przy zastosowaniu zwykłej filtracji i użyciu ponownie. [94, 95].



**Rys. 16.** Różne metody heterogenizacji kompleksów (od lewej): wiązanie kowalencyjne, adsorpcja, oddziaływania elektrostatyczne, enkapsulacja.

Enkapsulacja to jedyna metoda immobilizacji katalizatora, która nie wymaga oddziaływania między katalizatorem a podłożem, co sprawia, że aktywność katalityczna jest porównywalna do katalizatorów homogenicznych. Inne metody powodują zmiany w strukturze i działaniu katalizatorów – wiązanie kowalencyjne, adsorpcja czy wymiana jonowa mogą mieć wpływ na właściwości elektronowe i konformację ligandów. Enkapsulacji katalizatora na nośniku można dokonać na dwa sposoby: zsyntezować katalizator w porach nośnika albo „zbudować” nośnik wokół katalizatora. Obie metody są efektywne, jednak wybór zależy od ilości etapów syntezy. Jeśli synteza katalizatora jest szybka i łatwa to lepszym wyborem jest enkapsulacja w porach. Z kolei, jeżeli katalizator jest trudny do wytworzenia i jego synteza jest wieloetapowa, ale jest stabilny, to korzystniej będzie utworzyć nośnik wokół katalizatora.

Bardzo często stosowanymi nośnikami stałymi są zeolity. Zeolity to mikroporowate minerały glinokrzemianowe najczęściej stosowane właśnie jako adsorbenty lub katalizatory [96]. Termin „zeolit” po raz pierwszy został wykorzystany w 1756 roku przez szwedzkiego mineraloga Axela Fredrika Cronstedta, który zaobserwował, że gwałtowne ogrzewanie stilbitu należącego do grupy zeolitów, wytworzyło duże ilości pary wodnej i piany – nastąpiło uwolnienie zaadsorbowanej przez zeolit wody. Na podstawie tego doświadczenia nazwał minerał zeolitem, z greckiego ζέω (zēō) = „gotować” i λίθος (lithos) = „kamień”, co razem tworzy „wrzące kamienie” [97]. Zeolity to trójwymiarowe, mikroporowate, krystaliczne ciała stałe o dobrze zdefiniowanej strukturze. W składzie zawierają glin, krzem i tlen,

a w porach mogą być uwięzione kationy i woda. Składowo zeolity przypominają minerały ilaste, gdyż oba są glinokrzemianami. Różnią się strukturą krystaliczną. Zeolity mają sztywną strukturę krystaliczną (podobną do plastra miodu) składającą się z sieci połączonych ze sobą tuneli i klatek. Woda może swobodnie „wchodzić i wychodzić” tych porów, a szkielet zeolitów pozostaje niezmieniony. Ponadto rozmiar porów jest prawie jednakowy, dzięki czemu zeolity mogą pełnić rolę sit molekularnych. Porowaty zeolit może adsorbować cząsteczki wody oraz jony potasu i wapnia, a także wiele innych dodatnio naładowanych jonów, jednak tylko jeśli mają one odpowiednią wielkość.

Zeolity posiadają wewnętrzne wnęki dostępne dla niewielkich kompleksów, które można zamknąć we wnęce bez obaw o „ucieczkę” przez dyfuzję, gdyż jest ona mało prawdopodobne za względu na małą wielkość porów. Jedną z zalet katalizatorów uwięzionych w zeolitach jest ich selektywność wynikająca z faktu, że nadają one kształt układowi katalitycznemu. Takie katalizatory będą katalizować tylko reakcje, w których będą brać udział substraty o odpowiednich wielkościach i kształcie. Katalizatory immobilizowane w porach zeolitów są bardziej stabilne, jednak może to też prowadzić do zmniejszenia enancjoselektywności w stosunku do homogenicznego katalizatora. Przypuszcza się, że jest to spowodowane wpływem przestrzennym ścian porów, które zapobiegają zmianom geometrii liganda podczas reakcji.

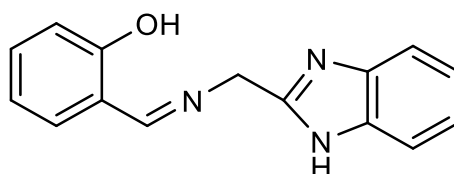
### 2.7.2. Kompleksy z zasadami Schiffa enkapsulowane w zeolitach

W ciągu ostatnich kilkunastu lat zainteresowanie kompleksami metali zamkniętymi w zeolitach rosło. Kompleksy takie mają szerokie zastosowanie jako katalizatory ze względu na to, że zachowują właściwości katalizatorów homogenicznych. Łatwe otrzymywanie, różnorodność i możliwy do dopasowania charakter ligandów salenowych [salen = N,N'-bis(salicylideno)etylenodiamina] pozwoliły na enkapsulację różnych kompleksów metali przejściowych w nanownękach zeolitów i ustalenie warunków dla różnych reakcji katalitycznych. Poltowicz i wsp. enkapsulowali kompleksy salenu z różnymi metalami {np. [Fe(salen)], [Mn(salen)], [Cu-(salen)] i [Co(salen)]} w zeolicie-X i badali ich aktywność katalityczną w reakcjach utleniania cyklooktanu [98]. Ratnasamy i wsp. zsyntezowali kompleksy miedzi(II) i manganu(III) z pochodnymi salenu enkapsulowane we wnękach zeolitów X i Y i wykorzystali jako katalizatory w reakcjach utleniania styrenu przy użyciu wodoronadtlenku *tert*-butylu TBHP jako utleniacza. Wydajność kompleksów



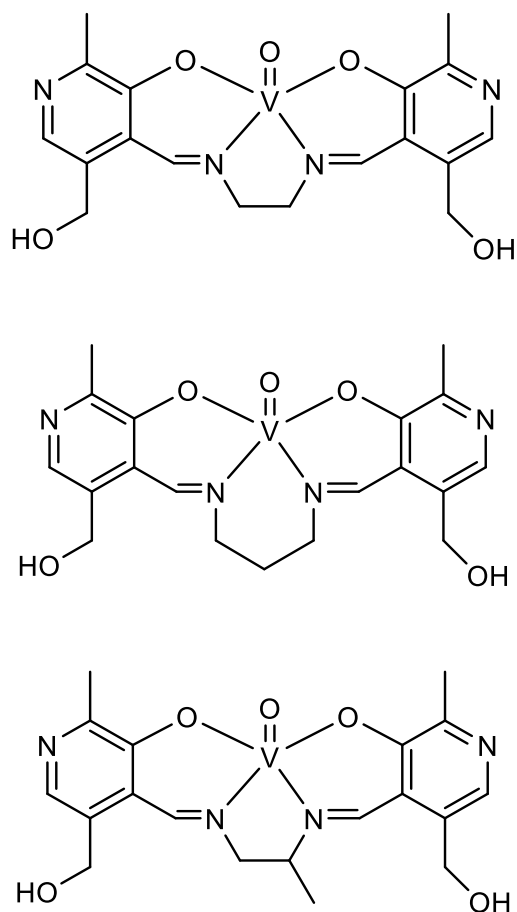
heterogenicznych była znacznie wyższa niż homogenicznych. Okazało się, że podstawniki elektronodonorowe, np. Cl, Br czy NO<sub>2</sub> w pierścieniu aromatycznym, zwiększają szybkość utleniania [99,100]. Kompleksy miedzi(II) i wanadylu(IV) z N,N-bis(salicylideno)-cykloheksano-1,2-diaminami enkapsulowane w zeolitach-Y są skuteczne w katalizowaniu reakcji utleniania styrenu, cykloheksenu i cykloheksanu [101].

Maurya i wsp. [102] otrzymali homogeniczne kompleksy wanadu(IV) i miedzi(II) z ligandami bazującymi na aldehydzie salicylowym i 2-aminometylobenzimidazolu (rys. 17) oraz ich heterogeniczne odpowiedniki enkapsulowane w zeolicie Y. Wykorzystano je w reakcjach epoksydacji styrenu oraz sulfoksydacji. W przypadku epoksydacji styrenu zdecydowanie wyższe wydajności reakcji zaobserwowano przy zastosowaniu katalizatorów heterogenicznych – 97% w przypadku wanadu(IV) oraz 57% przy zastosowaniu miedzi miedzi(II) oraz odpowiednio 92,5% i 37% wydajności dla katalizatorów homogenicznych.



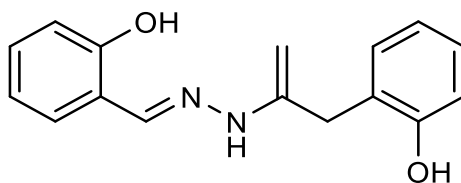
**Rys. 17.** Ligand z 2-aminometylobenzimidazolem [102].

Kolejnymi katalizatorami heterogenicznymi uzyskanymi przez zespół Mauryi były kompleksy oksowanadu(IV) z czterokoordynacyjnymi zasadami Schiffa powstałymi z pochodnych pirydoksyli i alifatycznych diamin (rys. 18). Uzyskane kompleksy wykorzystano do utleniania styrenu, cykloheksenu i tioanizolu. Maksymalna wydajność w przypadku reakcji ze styrenem wyniosła 86% (75% benzaldehydu), cykloheksenem 96%, natomiast utlenianie tioanizolu z 86% maksymalną wydajnością prowadziło do ok. 80% selektywności w kierunku sulfotlenku. Enkapsulowane katalizatory były znacznie bardziej aktywne niż ich czyste odpowiedniki. Ich kolejną zaletą jest fakt, że nadają się do recyklingu [103].



**Rys. 18.** Czterokoordynacyjne kompleksy oksowanadu(IV), pochodne pirydoksalu [103]

Rao i wsp. [104] wykorzystali enkapsulowane w zeolitach-Y kompleksy molibdenu(VI) z aldehydem salicylowym i 2-hydroksybenzohydrazidem (rys. 19) w reakcji utleniania cyklooktenu, którego wydajność wyniosła 75%.



**Rys. 19.** Ligand wykorzystany przy enkapsulacji kompleksów molibdenu(VI) [101]

### 3. CEL PRACY

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej była:

- synteza nowych katalizatorów bazujących na kompleksach wanadu(V) i molibdenu(VI) z chiralnymi trój- oraz czterokoordynacyjnymi zasadami Schiffa, powstałymi w reakcji monokondensacji aldehydu salicylowego i jego pochodnych z optycznie czynnymi aminokwasami oraz aminoalkoholami,
- analiza elementarna oraz charakterystyka homogenicznych katalizatorów przy zastosowaniu technik spektroskopowych (IR, UV-Vis oraz CD), a także dla wybranych związków przy użyciu spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) oraz analizy rentgenostrukturalnej monokryształu (XRD).
- heterogenizacja wybranych kompleksów wanadu(V) z chiralnymi zasadami Schiffa metodą enkapsulacji w nanonędkach zeolitu Y,
- charakterystyka heterogenicznych katalizatorów przy zastosowaniu analizy termogravimetrycznej z uzyskaniem krzywych TG i DTG, dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego metodą proszkową, niskotemperaturowej adsorpcja azotu metodą BET oraz wykonanie zdjęć ich powierzchni za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM),
- zbadanie aktywności katalitycznej chiralnych homo- i heterogenicznych katalizatorów w reakcjach enancjoselektywnej sulfoksydacji prochiralnych organicznych siarczków oraz utleniania wybranych alkenów i monoterpenów, także przy zastosowaniu różnych utleniaczy,
- szczegółowa charakterystyka spektroskopowa (IR oraz NMR) nowych zasad Schiffa, pochodnych aminocukrów, tj. anomerów 3-amino-2,3-dideoksy-D-arabino-heksopiranozydu metylu oraz zbadanie ich aktywności katalitycznej w reakcjach prowadzonych *in situ*, w obecności VO(acac)<sub>2</sub> i MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>.

Wymienione badania polegają na zaprojektowaniu nowych chiralnych homogenicznych i heterogenicznych katalizatorów, aby mogły być z powodzeniem zastosowane w przemyśle chemicznym. Heterogenizacja homogenicznych chiralnych katalizatorów ma na celu połączenie pozytywnych aspektów homogenicznych katalizatorów oraz związanych z katalizatorami heterogenicznymi.

## 4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 4.1. Aparatura i metodyka pomiarów

Analizę elementarną na zawartość węgla, wodoru i azotu wykonano na aparacie Carlo Erba Elemental Analyzer MOD 1106.

Widma w podczerwieni kompleksów wanadu(V) i molibdenu(VI) zarejestrowano na spektrofotometrze Bruker IFS 66 w pastylkach KBr. Z kolei widma zasad Schiffa, pochodnych aminocukrów techniką ATR wykorzystująca zjawisko osłabionego całkowitego odbicia promieniowania podczerwonego (IR).

Absorpcyjne widma elektronowe w roztworze oraz widma refleksyjne zarejestrowano na spektrofotometrze Perkin–Elmer LAMBDA 18, natomiast widma dichroizmu kołowego zarejestrowano na spektrofotometrze Jasco J–815.

Widma jednowymiarowe  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  i  $^{51}\text{V}$  NMR oraz dwuwymiarowe COSY, HSQC, NOESY i EXSY zarejestrowano na spektrofotometrach Bruker AVANCE III (400, 500 i 700 MHz) stosując jako wzorce: wewnętrzny – TMS ( $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$ ) oraz zewnętrzny –  $\text{VOCl}_3$  ( $^{51}\text{V}$ ).

Analizę rentgenostrukturalną wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim Gemini R Ultra z detektorem Ruby CCD firmy Oxford Diffraction wyposażonym w monochromator grafitowy wykorzystując promieniowanie  $\text{Mo K}\alpha$  o długości fali 0,71073 Å w temperaturze w 293(2)K.

Pomiary rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej wykonano na dyfraktometrze STADI MP firmy STOE z bezszumowym detektorem Mythen 1K.

Pomiary elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) wykonano na spektrometrze Bruker ELEXSYS E 580.

Pomiary powierzchni właściwej oraz rozmiar porów zeolitu Y wykonaną techniką niskotemperaturowej absorpcji azotu metodą BET na analizatorze Autosorb–IQ–MP firmy Quantachrome Instruments.

Analiza termogravimetryczna, tj. krzywe TG, DTA i DTG zostały wykonane na analizatorze firmy Netzsch STA 409 PC Luxx.

Zdjęcia mikroskopowe powierzchni zeolitu wykonano przy użyciu mikroskopu elektronowego Zeiss (LEO) 1530 Gemini FESEM z detektorem InLens SE.

Reakcje sulfoksydacji katalizowane przez homogeniczne lub heterogeniczne katalizatory oparte na związkach wanadu(V) lub molibdenu(VI) prowadzono według

następującej procedury. Do 0,01 mmola odpowiedniego katalizatora w 5 cm<sup>3</sup> mieszaniny rozpuszczalników: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i CH<sub>3</sub>OH w proporcji 7:3, dodawano 1 mmol siarczku oraz 1,1 mola utleniacza, tj. 30% wodnego roztworu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lub TBHP. Następnie reakcję prowadzono w zoptymalizowanym czasie reakcji (30–90 min) w temperaturze 25 °C (oraz dla porównania nadmiaru enancjomerycznego uzyskanego sulfotlenku w temperaturze –20 °C, czas reakcji to 3–5 godzin). W celu zakończenia reakcji utleniacz wygaszano dodając 3 cm<sup>3</sup> 0,1 M wodnego roztworu siarczanu(IV) sodu, ekstrahowano octanem etylu i odparowywano do sucha (w przypadku reakcji prowadzonej *in situ* z aminocukrowymi zasadami Schiffa i VO(acac)<sub>2</sub> lub MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> reakcje prowadzono w CDCl<sub>3</sub>). Nadmiar enancjomeryczny określono na podstawie widma <sup>1</sup>H NMR z dodatkiem odczynnika przesunięcia chemicznego Eu(hfc)<sub>3</sub> [105].

Reakcje utleniania alkenów i monoterpenu w obecności katalizatorów przeprowadzono według następującej procedury. Do 0,01 mmola odpowiedniego katalizatora w 5 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika: acetonitrylu, w przypadku kompleksów wanadu(V), lub 1,2-dichloroetanu (kompleksy molibdenu(VI), dodawano 1 mmol substratu oraz odpowiednią zoptymalizowaną ilość utleniacza (od 2 do 3 mmoli). Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 80 °C w zoptymalizowanym czasie reakcji (5–6 h). Porcje mieszaniny reakcyjnej pobierano (objętość próbki: 0,1 cm<sup>3</sup>) i analizowano na chromatografii gazowej Shimadzu GC–2025 przy szybkości przepływu 1,0 cm<sup>3</sup>/min na średniopolarnej kolumnie analitycznej Zebron ZB–5 (30 m × 0,25 mm × 0,25 mm) z zastosowaniem detektora FID. Identyfikacji produktów utleniania dokonano za pomocą techniki sprzężonej GC–MS na aparaturze Shimadzu GCMS–QP2010 SE.

## 4.2. Odczynniki

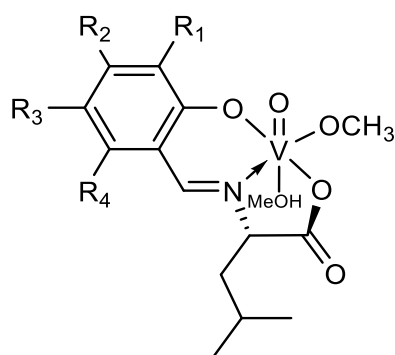
acetonitryl do HPLC	Sigma Aldrich
aldehyd 2,4-dihydroksybenzoesowy	Sigma Aldrich
aldehyd 2-hydroksy-1-naftoesowy	Sigma Aldrich
aldehyd 2-hydroksy-3,5-di- <i>tert</i> -butylobenzoesowy	Sigma Aldrich
aldehyd 2-hydroksy-3-metoksybenzoesowy	Sigma Aldrich
aldehyd 2-hydroksy-3- <i>tert</i> -butylobenzoesowy	Sigma Aldrich
aldehyd 2-hydroksy-4,6-dimetoksybenzoesowy	Sigma Aldrich
aldehyd 2-hydroksy-5-bromobenzoesowy	Sigma Aldrich
aldehyd 2-hydroksy-5-metoksybenzoesowy	Sigma Aldrich
aldehyd 2-hydroksy-5-metylobenzoesowy	Sigma Aldrich
aldehyd 2-hydroksy-5-nitrobenzoesowy	Sigma Aldrich
aldehyd 2-hydroksybenzoesowy cz.	POCh
1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> -(-)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanodiol	Sigma Aldrich
1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> -(+)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanodiol	Sigma Aldrich
<i>R</i> (+)-3-amino-1,2-propanodiol	Sigma Aldrich
1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> -(+)-2-amino-1-(4-nitrofenyl)-1,3-propanodiol	Sigma Aldrich
benzylofenyl siarczek	Sigma Aldrich
bis(acetyloacetonian)dioksomolibdenu(VI) – MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	Sigma Aldrich
chlerek metylenu, cz.d.a	Pol-Aura
cykloheksen	Sigma Aldrich
1,2-dichloroetan cz.d.a. (DCE)	Pol-Aura
dimetylosulfotlenek, do spektroskopii	Sigma Aldrich
L-leucyna	Reanal Hungary
metanol cz.d.a.	POCh
nadtlenek wodoru, roztwór 30%	Chempur
NaY, zeolit cz.	Sigma Aldrich
octan etylu cz.	POCh
octan sodu cz.	POCh
<i>S</i> (-)-limonen	Sigma Aldrich
<i>S</i> (+)-leucinol	Sigma Aldrich
(-)- $\alpha$ -pinen	Sigma Aldrich
sodu siarczyn cz.	POCh
styren	Sigma Aldrich
tetrahydrofuran cz.	POCh
tioanizol	Sigma Aldrich
L-walina	Reanal Hungary
<i>S</i> (+)-walinol	Sigma Aldrich
wanadan(V) tripropylu	Sigma Aldrich
wanadu(IV) siarczan pięciowodny	Pol-Aura
wanadu(IV) acetyloacetonian – VO(acac) <sub>2</sub>	Sigma Aldrich
wodoronadtlenek <i>tert</i> -butylu, 5,5 M r-r w <i>n</i> -dekanie (TBHP)	Sigma Aldrich

### 4.3. Synteza i charakterystyka wykorzystywanych kompleksów

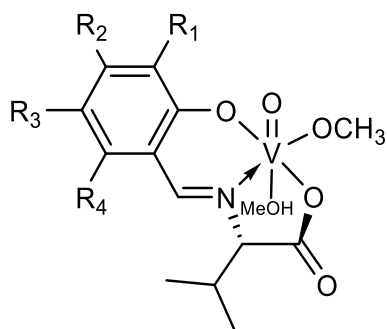
#### 4.3.1. Synteza i charakterystyka kompleksów wanadu(V) z trójkoordynacyjnymi chiralnymi zasadami Schiffa, pochodnymi aminokwasów

Wszystkie kompleksy wanadu(V) z trójkoordynacyjnymi chiralnymi zasadami Schiffa, pochodnymi otrzymano wykorzystując niżej opisaną procedurę.

Do aminokwasu: L-leucyny lub L-waliny (1 mmol) dodano odpowiedni aldehyd (2-hydroksybenzaldehyd, 2-hydroksy-3-metoksybenzaldehyd, 2-hydroksy-5-metoksybenzaldehyd, 2-hydroksy-5-metylobenzaldehyd, 5-bromo-2-hydroksybenzaldehyd, 2-hydroksy-5-nitrobenzaldehyd, 2,4-dihydroksybenzaldehyd lub 2-hydroksy-1-naftaldehyd) (1 mmol), siarczynu wanadu(IV) (1 mmol) i octanu sodu (2 mmole), następnie rozpuszczono w mieszaninie metanol/woda 2:1 (30 cm<sup>3</sup>). Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 2 godziny. Po upływie czasu mieszaninę reakcyjną odparowano do sucha, dodano tetrahydrofuran (25 cm<sup>3</sup>) i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez kolejne 1,5 godziny. Roztwór przesączono przez sączek na gorąco i pozostawiono do krystalizacji w lodówce. Następnie wykonano kilkukrotną rekrystalizację i odstawiono do wysuszenia.



Związek	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
VOL <sup>1</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	OCH <sub>3</sub>	H	H	H
VOL <sup>2</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	H	H	CH <sub>3</sub>	H
VOL <sup>3</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	H	H	Br	H
VOL <sup>4</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	H	H	NO <sub>2</sub>	H
VOL <sup>5</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	H	OH	H	H
VOL <sup>6</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	H	H	-(CH) <sub>4</sub> -	



Związek	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
VOL <sup>7</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	H	H	H	H
VOL <sup>8</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	OCH <sub>3</sub>	H	H	H
VOL <sup>9</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
VOL <sup>10</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	H	H	CH <sub>3</sub>	H
VOL <sup>11</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	H	H	Br	H
VOL <sup>12</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	H	H	-(CH) <sub>4</sub> -	

**Tabela 1.** Wzory sumaryczne, wydajność i analiza elementarna kompleksów wanadu(V), pochodnych aminokwasów: L-leucyny oraz L-waliny.

Związek	Wzór Sumaryczny	Wydajność [%]	Skład elementarny <sup>a</sup>		
			C	H	N
VOL <sup>1</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>6</sub> V · CH <sub>3</sub> OH	64	48,8	6,1	3,5
			(48,9)	(6,2)	(3,6)
VOL <sup>2</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>5</sub> V · CH <sub>3</sub> OH	67	50,8	6,3	3,7
			(50,9)	(6,4)	(3,7)
VOL <sup>3</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	BrC <sub>14</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>5</sub> V · CH <sub>3</sub> OH	66	40,7	4,7	3,3
			(40,7)	(4,8)	(3,2)
VOL <sup>4</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> V · CH <sub>3</sub> OH	61	44,0	5,1	6,9
			(44,1)	(5,2)	(6,9)
VOL <sup>5</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>6</sub> V · CH <sub>3</sub> OH	69	47,6	5,9	3,6
			(47,5)	(5,9)	(3,7)
VOL <sup>6</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>5</sub> V · CH <sub>3</sub> OH	72	55,3	5,8	3,3
			(55,2)	(5,9)	(3,4)
VOL <sup>7</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>5</sub> V · CH <sub>3</sub> OH	64	48,1	5,9	3,9
			(48,2)	(5,8)	(4,0)
VOL <sup>8</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>6</sub> V · CH <sub>3</sub> OH	69	47,4	6,0	3,7



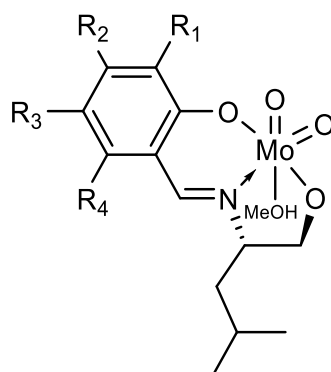
			(47,5)	(5,9)	(3,7)
<b>VOL<sup>9</sup>(OCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)</b>	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>6</sub> V · CH <sub>3</sub> OH	71	47,5	5,8	3,6
			(47,5)	(5,9)	(3,7)
<b>VOL<sup>10</sup>(OCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)</b>	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>5</sub> V · CH <sub>3</sub> OH	65	49,7	6,0	3,9
			(49,6)	(6,1)	(3,9)
<b>VOL<sup>11</sup>(OCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)</b>	BrC <sub>13</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>5</sub> V · CH <sub>3</sub> OH	73	39,2	4,4	3,4
			(39,3)	(4,5)	(3,3)
<b>VOL<sup>12</sup>(OCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)</b>	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>5</sub> V · CH <sub>3</sub> OH	78	54,1	5,5	3,5
			(54,1)	(5,6)	(3,5)

<sup>a</sup> w nawiasach podano skład obliczony

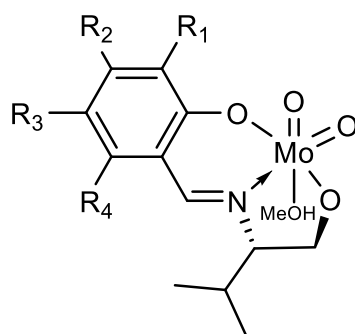
#### 4.3.2. Synteza i charakterystyka kompleksów molibdenu(VI) z trójkoordynacyjnymi chiralnymi zasadami Schiffa, pochodnymi aminoalkoholi

Wszystkie kompleksy molibdenu(VI) z trójkoordynacyjnymi chiralnymi zasadami Schiffa otrzymano wykorzystując niżej opisaną procedurę.

Do roztworu odpowiedniego aminoalkoholu tj. 5 mmoli *S*(+)-leucynolu lub *S*(+)-walinolu rozpuszczonego w 10 cm<sup>3</sup> metanolu dodano mieszając 5 mmoli odpowiedni aldehydu (2-hydroksybenzaldehyd, 2-hydroksy-3-metoksybenzaldehyd, 2-hydroksy-5-metoksybenzaldehyd, 2-hydroksy-5-metylobenzaldehyd, 5-bromo-2-hydroksybenzaldehyd, 2-hydroksy-5-nitrobenzaldehyd, 2,4-dihydroksybenzaldehyd, 2-hydroksy-3-*tert*-butylobenzaldehyd, 2-hydroksy-3,5-di-*tert*-butylobenzaldehyd lub 2-hydroksy-1-naftaldehyd) w 20 cm<sup>3</sup> metanolu i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 1 h. Następnie dodano bis(acetyloacetonian)molibdenu(VI) (5 mmoli) i mieszano pod chłodnicą zwrotną przez kolejną godzinę. Po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej, otrzymany osad odsączono i przemyto dwukrotnie metanolem.



Związek	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
MoO <sub>2</sub> L <sup>13</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	H	H	H	H
MoO <sub>2</sub> L <sup>14</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	OCH <sub>3</sub>	H	H	H
MoO <sub>2</sub> L <sup>15</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
MoO <sub>2</sub> L <sup>16</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	H	H	CH <sub>3</sub>	H
MoO <sub>2</sub> L <sup>17</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	H	H	Br	H
MoO <sub>2</sub> L <sup>18</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	H	H	NO <sub>2</sub>	H
MoO <sub>2</sub> L <sup>19</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	H	OH	H	H
MoO <sub>2</sub> L <sup>20</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H
MoO <sub>2</sub> L <sup>21</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
MoO <sub>2</sub> L <sup>22</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	H	H	-(CH) <sub>4</sub> -	



Związek	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
MoO <sub>2</sub> L <sup>24</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	H	H	H	H
MoO <sub>2</sub> L <sup>25</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	OCH <sub>3</sub>	H	H	H
MoO <sub>2</sub> L <sup>26</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
MoO <sub>2</sub> L <sup>27</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	H	H	CH <sub>3</sub>	H
MoO <sub>2</sub> L <sup>28</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	H	H	Br	H
MoO <sub>2</sub> L <sup>29</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	H	H	NO <sub>2</sub>	H
MoO <sub>2</sub> L <sup>30</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	H	OH	H	H
MoO <sub>2</sub> L <sup>31</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H
MoO <sub>2</sub> L <sup>32</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
MoO <sub>2</sub> L <sup>33</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	H	H	-(CH) <sub>4</sub> -	

**Tabela 2.** Wzory sumaryczne, wydajność i analiza elementarna kompleksów molibdenu(VI) pochodnych aminoalkoholi: *S*(+)-leucynolu lub *S*(+)-walinolu.

Związek	Wzór sumaryczny	Wydajność [%]	Skład elementarny <sup>a</sup>		
			C	H	N
MoO <sub>2</sub> L <sup>13</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> Mo · CH <sub>3</sub> OH	85	44,2	5,6	3,8
			(44,3)	(5,6)	(3,7)
MoO <sub>2</sub> L <sup>14</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>5</sub> Mo · CH <sub>3</sub> OH	88	44,2	5,6	3,5
			(44,0)	(5,7)	(3,4)
MoO <sub>2</sub> L <sup>15</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>5</sub> Mo · CH <sub>3</sub> OH	82	44,1	5,7	3,3
			(44,0)	(5,7)	(3,4)
MoO <sub>2</sub> L <sup>16</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub> Mo · CH <sub>3</sub> OH	84	45,9	5,8	3,5
			(45,8)	(5,9)	(3,6)
MoO <sub>2</sub> L <sup>17</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	BrC <sub>13</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>4</sub> Mo · CH <sub>3</sub> OH	80	36,6	4,3	3,2
			(36,7)	(4,4)	(3,1)
MoO <sub>2</sub> L <sup>18</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Mo · CH <sub>3</sub> OH	86	39,5	4,8	6,6
			(39,6)	(4,8)	(6,6)
MoO <sub>2</sub> L <sup>19</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>5</sub> Mo · CH <sub>3</sub> OH	91	42,4	5,3	3,5
			(42,5)	(5,4)	(3,5)
MoO <sub>2</sub> L <sup>20</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub> Mo · CH <sub>3</sub> OH	88	49,5	6,8	3,3
			(49,7)	(6,7)	(3,2)
MoO <sub>2</sub> L <sup>21</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>21</sub> H <sub>33</sub> NO <sub>4</sub> Mo · CH <sub>3</sub> OH	79	53,7	7,6	3,0
			(53,8)	(7,6)	(2,9)
MoO <sub>2</sub> L <sup>22</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub> Mo · CH <sub>3</sub> OH	84	50,5	5,4	3,3
			(50,4)	(5,4)	(3,3)
MoO <sub>2</sub> L <sup>24</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>4</sub> Mo · CH <sub>3</sub> OH	81	42,7	5,1	3,9
			(42,8)	(5,2)	(3,8)
MoO <sub>2</sub> L <sup>25</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>5</sub> Mo · CH <sub>3</sub> OH	85	42,4	5,4	3,6
			(42,5)	(5,4)	(3,5)
MoO <sub>2</sub> L <sup>26</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>5</sub> Mo · CH <sub>3</sub> OH	83	42,5	5,3	3,5
			(42,5)	(5,4)	(3,5)
MoO <sub>2</sub> L <sup>27</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> Mo · CH <sub>3</sub> OH	92	44,1	5,5	3,8
			(44,3)	(5,6)	(3,7)
MoO <sub>2</sub> L <sup>28</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	BrC <sub>12</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>4</sub> Mo · CH <sub>3</sub> OH	83	35,1	4,0	3,3
			(35,2)	(4,1)	(3,2)
MoO <sub>2</sub> L <sup>29</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Mo · CH <sub>3</sub> OH	78	38,3	4,4	6,7

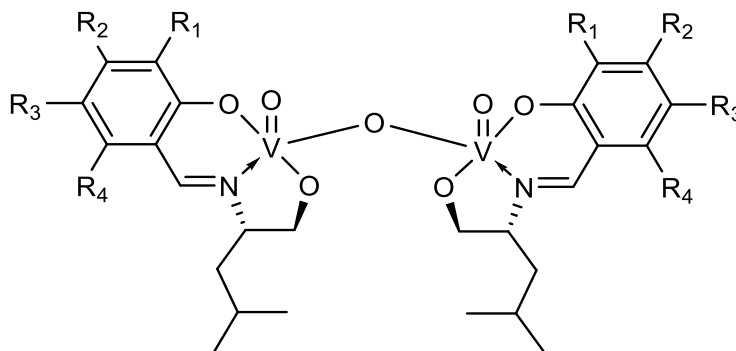
			(38,1)	(4,4)	(6,8)
$\text{MoO}_2\text{L}^{30}(\text{CH}_3\text{OH})$	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_5\text{Mo} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	87	40,2	5,0	3,6
			(40,1)	(5,0)	(3,7)
$\text{MoO}_2\text{L}^{31}(\text{CH}_3\text{OH})$	$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{Mo} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	81	48,5	6,5	3,3
			(48,5)	(6,5)	(3,3)
$\text{MoO}_2\text{L}^{32}(\text{CH}_3\text{OH})$	$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{Mo} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	80	52,6	7,5	2,9
			(52,8)	(7,4)	(2,9)
$\text{MoO}_2\text{L}^{33}(\text{CH}_3\text{OH})$	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{Mo} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	87	49,1	5,2	3,5
			(49,2)	(5,1)	(3,4)

<sup>a</sup> w nawiasach podano skład obliczony

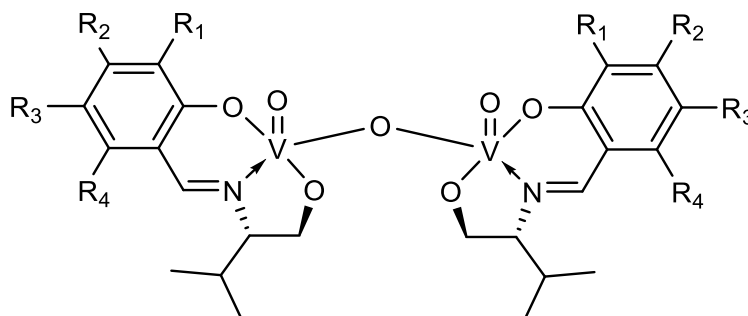
#### 4.3.3. Synteza i charakterystyka kompleksów wanadu(V) z trójkoordynacyjnymi chiralnymi zasadami Schiffa, pochodnymi aminoalkoholi

Wszystkie kompleksy wanadu(V) z trójkoordynacyjnymi chiralnymi zasadami Schiffa, pochodnymi aminoalkoholi otrzymano wykorzystując niżej opisaną procedurę.

Do roztworu odpowiedniego aminoalkoholu tj. 5 mmoli *S*(+)-leucynolu lub *S*(+)-walinolu rozpuszczonego w 10 cm<sup>3</sup> metanolu dodano mieszając 5 mmoli odpowiedni aldehydu (2-hydroksybenzaldehyd, 2-hydroksy-3-metoksybenzaldehyd, 2-hydroksy-5-metoksybenzaldehyd, 4,6-dimetoksy-2-hydroksybenzaldehyd, 2-hydroksy-5-metylobenzaldehyd, 5-bromo-2-hydroksybenzaldehyd, 2,4-dihydroksybenzaldehyd lub 2-hydroksy-1-naftaldehyd) w 20 cm<sup>3</sup> metanolu i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 1 h. Następnie dodano wanadanu(V) tripropylu (5 mmoli) i mieszano pod chłodnicą zwrotną przez kolejną godzinę. Po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej, powstały osad odsączono i przemyto dwukrotnie metanolem.



Związek	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
(VOL <sup>13</sup> ) <sub>2</sub> O	H	H	H	H
(VOL <sup>14</sup> ) <sub>2</sub> O	OCH <sub>3</sub>	H	H	H
(VOL <sup>15</sup> ) <sub>2</sub> O	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
(VOL <sup>16</sup> ) <sub>2</sub> O	H	H	CH <sub>3</sub>	H
(VOL <sup>17</sup> ) <sub>2</sub> O	H	H	Br	H
(VOL <sup>19</sup> ) <sub>2</sub> O	H	OH	H	H
(VOL <sup>22</sup> ) <sub>2</sub> O	H	H	-(CH) <sub>4</sub> -	
(VOL <sup>23</sup> ) <sub>2</sub> O	H	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>



Związek	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
(VOL <sup>24</sup> ) <sub>2</sub> O	H	H	H	H
(VOL <sup>25</sup> ) <sub>2</sub> O	OCH <sub>3</sub>	H	H	H
(VOL <sup>26</sup> ) <sub>2</sub> O	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
(VOL <sup>27</sup> ) <sub>2</sub> O	H	H	CH <sub>3</sub>	H
(VOL <sup>28</sup> ) <sub>2</sub> O	H	H	Br	H
(VOL <sup>30</sup> ) <sub>2</sub> O	H	OH	H	H
(VOL <sup>33</sup> ) <sub>2</sub> O	H	H	-(CH) <sub>4</sub> -	
(VOL <sup>34</sup> ) <sub>2</sub> O	H	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>

**Tabela 3.** Wzory sumaryczne, wydajność i analiza elementarna kompleksów wanadu(V), pochodnych aminoalkoholi: S(+)-leucynolu lub S(+)-walinolu.

Związek	Wzór sumaryczny	Wydajność [%]	Skład elementarny <sup>a</sup>		
			C	H	N
(VOL <sup>13</sup> ) <sub>2</sub> O	C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> V <sub>2</sub>	68	52,9	5,8	4,7
			(53,1)	(5,8)	(4,8)
(VOL <sup>14</sup> ) <sub>2</sub> O	C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> V <sub>2</sub>	76	52,0	6,0	4,3
			(51,9)	(5,9)	(4,3)
(VOL <sup>15</sup> ) <sub>2</sub> O	C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> V <sub>2</sub>	82	52,0	5,8	4,2
			(51,9)	(5,9)	(4,3)
(VOL <sup>16</sup> ) <sub>2</sub> O	C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> V <sub>2</sub>	74	54,8	6,3	4,4
			(54,6)	(6,2)	(4,5)
(VOL <sup>17</sup> ) <sub>2</sub> O	Br <sub>2</sub> C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> V <sub>2</sub>	90	41,9	4,3	3,7
			(41,9)	(4,3)	(3,8)
(VOL <sup>19</sup> ) <sub>2</sub> O	C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> V <sub>2</sub>	80	50,4	5,6	4,5
			(50,3)	(5,5)	(4,5)
(VOL <sup>22</sup> ) <sub>2</sub> O	C <sub>34</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> V <sub>2</sub>	77	59,3	5,7	4,2
			(59,3)	(5,6)	(4,1)
(VOL <sup>23</sup> ) <sub>2</sub> O	C <sub>30</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub> V <sub>2</sub>	78	50,8	5,9	4,1
			(50,9)	(6,0)	(4,0)
(VOL <sup>24</sup> ) <sub>2</sub> O	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> V <sub>2</sub>	72	51,5	5,3	5,1
			(51,4)	(5,4)	(5,0)
(VOL <sup>25</sup> ) <sub>2</sub> O	C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> V <sub>2</sub>	76	50,1	5,6	4,6
			(50,3)	(5,5)	(4,5)
(VOL <sup>26</sup> ) <sub>2</sub> O	C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> V <sub>2</sub>	83	50,4	5,4	4,5
			(50,3)	(5,5)	(4,5)
(VOL <sup>27</sup> ) <sub>2</sub> O	C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> V <sub>2</sub>	75	53,0	5,8	4,9
			(53,1)	(5,8)	(4,8)
(VOL <sup>28</sup> ) <sub>2</sub> O	Br <sub>2</sub> C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> V <sub>2</sub>	81	40,2	4,0	3,8
			(40,1)	(3,9)	(3,9)
(VOL <sup>30</sup> ) <sub>2</sub> O	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> V <sub>2</sub>	74	48,8	5,0	4,6
			(48,7)	(5,1)	(4,7)
(VOL <sup>33</sup> ) <sub>2</sub> O	C <sub>32</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> V <sub>2</sub>	76	58,0	5,1	4,2
			(58,2)	(5,2)	(4,2)

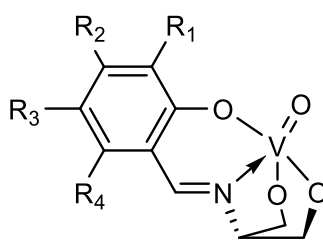
(VOL <sup>34</sup> ) <sub>2</sub> O	C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub> V <sub>2</sub>	66	49,6	5,5	4,0
			(49,4)	(5,6)	(4,1)

<sup>a</sup> w nawiasach podano skład obliczony

#### 4.3.4. Synteza i charakterystyka kompleksów wanadu(V) z czterokoordynacyjnymi chiralnymi zasadami Schiffa, pochodnymi aminoalkoholi

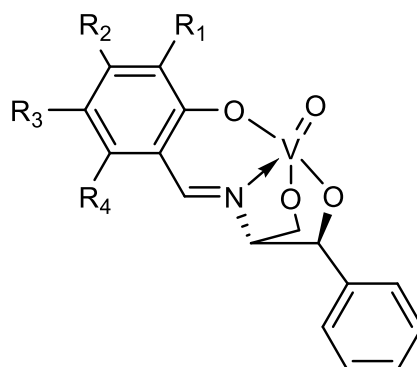
Wszystkie kompleksy wanadu(V) z czterokoordynacyjnymi chiralnymi zasadami Schiffa otrzymano wykorzystując niżej opisaną procedurę.

Do roztworu odpowiedniego aminoalkoholu tj. 5 mmoli *R*(+)-3-amino-1,2-propanodiolu, 1*R*,2*R*-(-)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanodiol, 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanodiolu lub 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-(4-nitrofenyl)-1,3-propanodiolu rozpuszczonego w 10 cm<sup>3</sup> metanolu dodano mieszając 5 mmoli odpowiedniego aldehydu (2-hydroksybenzaldehyd, 2-hydroksy-3-metoksybenzaldehyd, 2-hydroksy-5-metoksybenzaldehyd, 2-hydroksy-5-metylobenzaldehyd, 5-bromo-2-hydroksybenzaldehyd, 2-hydroksy-5-nitrobenzaldehyd, 2,4-dihydroksybenzaldehyd, 2-hydroksy-3-*tert*-butylobenzaldehyd, 2-hydroksy-3,5-di-*tert*-butylobenzaldehyd lub 2-hydroksy-1-naftaldehyd) w 20 cm<sup>3</sup> metanolu i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 1 h. Następnie dodano 5 mmoli wanadanu(V) tripropylu i mieszano pod chłodnicą zwrotną przez kolejną godzinę. Po oziębieniu mieszaniny reakcyjnej, powstały osad odsączono i przemyto dwukrotnie metanolem oraz wysuszono do rekryształizacji.

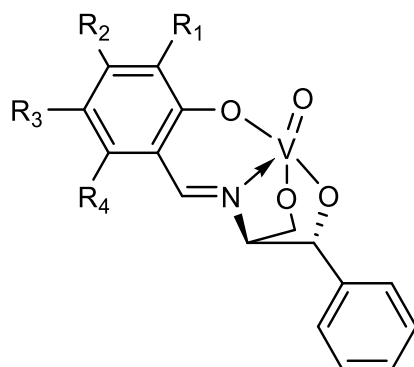


Związek	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
VOL <sup>35</sup>	H	H	H	H
VOL <sup>36</sup>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H
VOL <sup>37</sup>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
VOL <sup>38</sup>	H	H	CH <sub>3</sub>	H
VOL <sup>39</sup>	H	H	Br	H
VOL <sup>40</sup>	H	H	NO <sub>2</sub>	H

VOL <sup>41</sup>	H	OH	H	H
VOL <sup>42</sup>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H
VOL <sup>43</sup>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
VOL <sup>44</sup>	H	H	-(CH) <sub>4</sub> -	



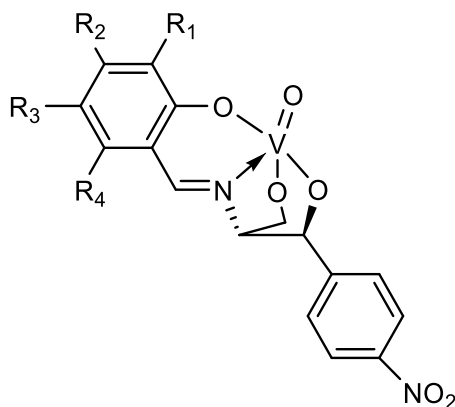
Związek	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
VOL <sup>47</sup>	H	H	H	H
VOL <sup>48</sup>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
VOL <sup>49</sup>	H	H	Br	H
VOL <sup>50</sup>	H	H	NO <sub>2</sub>	H



Związek	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
VOL <sup>54</sup>	H	H	H	H
VOL <sup>55</sup>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H
VOL <sup>56</sup>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
VOL <sup>57</sup>	H	H	CH <sub>3</sub>	H
VOL <sup>58</sup>	H	H	Br	H
VOL <sup>59</sup>	H	H	NO <sub>2</sub>	H
VOL <sup>60</sup>	H	OH	H	H



VOL <sup>61</sup>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H
VOL <sup>62</sup>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
VOL <sup>63</sup>	H	H	-(CH) <sub>4</sub> -	



Związek	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
VOL <sup>64</sup>	H	H	H	H
VOL <sup>65</sup>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H
VOL <sup>66</sup>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
VOL <sup>68</sup>	H	H	CH <sub>3</sub>	H
VOL <sup>69</sup>	H	H	Br	H
VOL <sup>70</sup>	H	H	NO <sub>2</sub>	H
VOL <sup>71</sup>	H	OH	H	H
VOL <sup>72</sup>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H
VOL <sup>73</sup>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H
VOL <sup>74</sup>	H	H	-(CH) <sub>4</sub> -	

**Tabela 4.** Wzory sumaryczne, wydajność i analiza elementarna kompleksów wanadu(V), pochodnych *R*(+)-3-amino-1,2-propanodiolu, 1*R*,2*R*-(-)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanodiolu, 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanodiolu oraz 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-(4-nitrofenyl)-1,3-propanodiolu.

Związek	Wzór Sumaryczny	Wydajność [%]	Skład elementarny <sup>a</sup>		
			C	H	N
VOL <sup>35</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>4</sub> V	80	46,5	3,9	5,5
			(46,4)	(3,9)	(5,4)
VOL <sup>36</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>5</sub> V	83	45,8	4,1	4,8

			(45,7)	(4,2)	(4,8)
<b>VOL<sup>37</sup></b>	<b>C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>5</sub>V</b>	<b>78</b>	<b>45,7</b>	<b>4,3</b>	<b>4,7</b>
			(45,7)	(4,2)	(4,8)
<b>VOL<sup>38</sup></b>	<b>C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>4</sub>V</b>	<b>83</b>	<b>48,2</b>	<b>4,5</b>	<b>5,1</b>
			(48,4)	(4,4)	(5,1)
<b>VOL<sup>39</sup></b>	<b>BrC<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub>V</b>	<b>79</b>	<b>35,6</b>	<b>2,7</b>	<b>4,0</b>
			(35,5)	(2,7)	(4,1)
<b>VOL<sup>40</sup></b>	<b>C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>V</b>	<b>88</b>	<b>39,4</b>	<b>3,1</b>	<b>9,3</b>
			(39,5)	(3,0)	(9,2)
<b>VOL<sup>41</sup></b>	<b>C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>5</sub>V</b>	<b>92</b>	<b>43,8</b>	<b>3,7</b>	<b>5,1</b>
			(43,7)	(3,7)	(5,1)
<b>VOL<sup>42</sup></b>	<b>C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>4</sub>V</b>	<b>86</b>	<b>53,2</b>	<b>5,9</b>	<b>4,4</b>
			(53,3)	(5,8)	(4,4)
<b>VOL<sup>43</sup></b>	<b>C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>4</sub>V</b>	<b>80</b>	<b>58,2</b>	<b>7,0</b>	<b>3,8</b>
			(58,2)	(7,1)	(3,8)
<b>VOL<sup>44</sup></b>	<b>C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>4</sub>V</b>	<b>86</b>	<b>54,5</b>	<b>3,8</b>	<b>4,4</b>
			(54,4)	(3,9)	(4,5)
<b>VOL<sup>47</sup></b>	<b>C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>4</sub>V</b>	<b>82</b>	<b>57,2</b>	<b>4,1</b>	<b>4,2</b>
			(57,3)	(4,2)	(4,2)
<b>VOL<sup>48</sup></b>	<b>C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>5</sub>V</b>	<b>80</b>	<b>55,8</b>	<b>4,3</b>	<b>3,7</b>
			(55,9)	(4,4)	(3,8)
<b>VOL<sup>49</sup></b>	<b>BrC<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>V</b>	<b>86</b>	<b>46,4</b>	<b>3,1</b>	<b>3,4</b>
			(46,4)	(3,2)	(3,4)
<b>VOL<sup>50</sup></b>	<b>C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>V</b>	<b>82</b>	<b>50,6</b>	<b>3,4</b>	<b>7,5</b>
			(50,5)	(3,5)	(7,4)
<b>VOL<sup>54</sup></b>	<b>C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>4</sub>V</b>	<b>78</b>	<b>57,3</b>	<b>4,1</b>	<b>4,2</b>
			(57,3)	(4,2)	(4,2)
<b>VOL<sup>55</sup></b>	<b>C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>5</sub>V</b>	<b>85</b>	<b>55,8</b>	<b>4,5</b>	<b>3,9</b>
			(55,9)	(4,4)	(3,8)
<b>VOL<sup>56</sup></b>	<b>C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>5</sub>V</b>	<b>87</b>	<b>55,9</b>	<b>4,3</b>	<b>3,8</b>
			(55,9)	(4,4)	(3,8)
<b>VOL<sup>57</sup></b>	<b>C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>4</sub>V</b>	<b>82</b>	<b>58,6</b>	<b>4,5</b>	<b>4,0</b>
			(58,5)	(4,6)	(4,0)
<b>VOL<sup>58</sup></b>	<b>BrC<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>V</b>	<b>78</b>	<b>46,6</b>	<b>3,1</b>	<b>3,4</b>

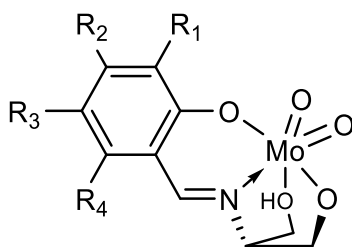
			(46,4)	(3,2)	(3,4)
<b>VOL<sup>59</sup></b>	<b>C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>V</b>	<b>89</b>	<b>50,4</b>	<b>3,4</b>	<b>7,5</b>
			(50,5)	(3,5)	(7,4)
<b>VOL<sup>60</sup></b>	<b>C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>5</sub>V</b>	<b>90</b>	<b>54,6</b>	<b>3,9</b>	<b>4,0</b>
			(54,7)	(4,0)	(4,0)
<b>VOL<sup>61</sup></b>	<b>C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>NO<sub>4</sub>V</b>	<b>83</b>	<b>61,6</b>	<b>5,8</b>	<b>3,5</b>
			(61,4)	(5,7)	(3,6)
<b>VOL<sup>62</sup></b>	<b>C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>4</sub>V</b>	<b>81</b>	<b>64,3</b>	<b>6,7</b>	<b>3,0</b>
			(64,4)	(6,8)	(3,1)
<b>VOL<sup>63</sup></b>	<b>C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>4</sub>V</b>	<b>84</b>	<b>62,5</b>	<b>4,2</b>	<b>3,6</b>
			(62,4)	(4,2)	(3,6)
<b>VOL<sup>64</sup></b>	<b>C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>V</b>	<b>80</b>	<b>50,6</b>	<b>3,6</b>	<b>7,3</b>
			(50,5)	(3,5)	(7,4)
<b>VOL<sup>65</sup></b>	<b>C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>V</b>	<b>86</b>	<b>49,7</b>	<b>3,6</b>	<b>6,9</b>
			(49,8)	(3,7)	(6,8)
<b>VOL<sup>66</sup></b>	<b>C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>V</b>	<b>92</b>	<b>49,8</b>	<b>3,8</b>	<b>6,8</b>
			(49,8)	(3,7)	(6,8)
<b>VOL<sup>68</sup></b>	<b>C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>V</b>	<b>90</b>	<b>51,9</b>	<b>3,7</b>	<b>7,0</b>
			(51,8)	(3,8)	(7,1)
<b>VOL<sup>69</sup></b>	<b>BrC<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>V</b>	<b>87</b>	<b>41,8</b>	<b>2,7</b>	<b>6,0</b>
			(41,9)	(2,6)	(6,1)
<b>VOL<sup>70</sup></b>	<b>C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>V</b>	<b>81</b>	<b>45,1</b>	<b>2,9</b>	<b>10,0</b>
			(45,2)	(2,8)	(9,9)
<b>VOL<sup>71</sup></b>	<b>C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>V</b>	<b>83</b>	<b>48,5</b>	<b>3,4</b>	<b>7,1</b>
			(48,5)	(3,3)	(7,1)
<b>VOL<sup>72</sup></b>	<b>C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>V</b>	<b>86</b>	<b>55,0</b>	<b>4,9</b>	<b>6,3</b>
			(55,1)	(4,9)	(6,4)
<b>VOL<sup>73</sup></b>	<b>C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>V</b>	<b>82</b>	<b>58,7</b>	<b>5,8</b>	<b>5,7</b>
<b>Anppd-35tbut</b>			(58,5)	(5,9)	(5,7)
<b>VOL<sup>74</sup></b>	<b>C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>V</b>	<b>88</b>	<b>55,9</b>	<b>3,4</b>	<b>6,6</b>
<b>Anppd-naph</b>			(55,8)	(3,5)	(6,5)

<sup>a</sup> w nawiasach podano skład obliczony

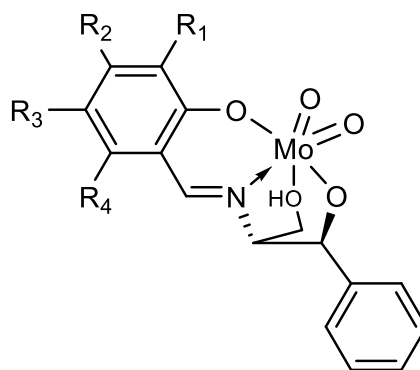
#### 4.3.5. Synteza i charakterystyka kompleksów molibdenu(VI) z czterokoordynacyjnymi chiralnymi zasadami Schiffa, pochodnymi aminoalkoholi

Wszystkie kompleksy molibdenu(VI) z czterokoordynacyjnymi chiralnymi zasadami Schiffa otrzymano wykorzystując niżej opisaną procedurę.

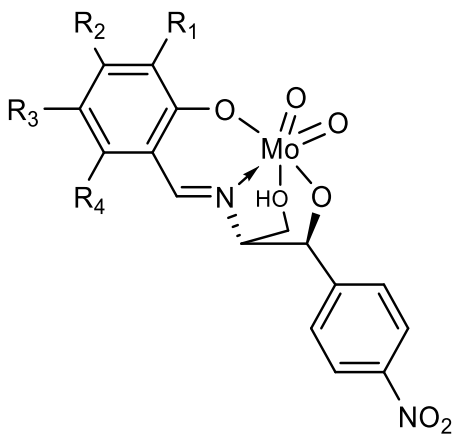
Do roztworu odpowiedniego aminoalkoholu tj. 5 mmoli *R*(+)-3-amino-1,2-propanodiolu, 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanodiolu lub 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-(4-nitrofenyl)-1,3-propanodiolu rozpuszczonego w 10 cm<sup>3</sup> metanolu dodano mieszając 5 mmoli odpowiedniego aldehydu (2-hydroksybenzaldehyd, 2-hydroksy-3-metoksybenzaldehyd, 2-hydroksy-5-metoksybenzaldehyd, 2-hydroksy-5-metylobenzaldehyd, 5-bromo-2-hydroksybenzaldehyd, 2-hydroksy-5-nitrobenzaldehyd, 2,4-dihydroksybenzaldehyd, 2-hydroksy-3-*tert*-butylobenzaldehyd, 2-hydroksy-3,5-di-*tert*-butylobenzaldehyd lub 2-hydroksy-1-naftaldehyd) w 10 cm<sup>3</sup> metanolu i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 1 h. Następnie dodano 5 mmoli bis(acetyloacetonianu)molibdenu(VI) i mieszano pod chłodnicą zwrotną przez kolejną godzinę. Powstały osad odsączono i przemyto dwukrotnie metanolem.



Związek	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>35</sup> )	H	H	H	H
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>36</sup> )(CH <sub>3</sub> OH)	OCH <sub>3</sub>	H	H	H
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>37</sup> )	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>38</sup> )	H	H	CH <sub>3</sub>	H
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>39</sup> )	H	H	Br	H
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>40</sup> )	H	H	NO <sub>2</sub>	H
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>41</sup> )	H	OH	H	H
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>44</sup> )	H	H	-(CH) <sub>4</sub> -	
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>45</sup> )	H	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>46</sup> )	H	Br	H	Br



Związek	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>47</sup> )	H	H	H	H
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>48</sup> )	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>49</sup> )	H	H	Br	H
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>50</sup> )	H	H	NO <sub>2</sub>	H
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>51</sup> )	H	OH	H	H
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>52</sup> )	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>53</sup> )	H	H	-(CH) <sub>4</sub> -	



Związek	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>64</sup> )	H	H	H	H
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>65</sup> )	OCH <sub>3</sub>	H	H	H
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>66</sup> )	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>67</sup> )	H	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>68</sup> )	H	H	CH <sub>3</sub>	H
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>69</sup> )	H	H	Br	H
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>70</sup> )	H	H	NO <sub>2</sub>	H

MoO <sub>2</sub> (HL <sup>71</sup> )	H	OH	H	H
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>72</sup> )	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>74</sup> )	H	H	-(CH) <sub>4</sub> -	

**Tabela 5.** Wzory sumaryczne, wydajność i analiza elementarna kompleksów molibdenu(VI), pochodnych *R*(+)-3-amino-1,2-propanodiolu, 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanodiolu oraz 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-(4-nitrofenyl)-1,3-propanodiolu.

Związek	Wzór sumaryczny	Wydajność [%]	Skład elementarny <sup>a</sup>		
			C	H	N
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>35</sup> )	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>5</sub> Mo	81	37,3 (37,4)	3,4 (3,5)	4,5 (4,4)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>36</sup> )(CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>6</sub> Mo · CH <sub>3</sub> OH	82	37,6 (37,6)	4,4 (4,5)	3,7 (3,7)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>37</sup> )	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>6</sub> Mo	84	37,5 (37,6)	3,8 (3,7)	3,9 (4,0)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>38</sup> )	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>5</sub> Mo	79	39,3 (39,4)	4,0 (3,9)	4,1 (4,2)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>39</sup> )	BrC <sub>10</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>5</sub> Mo	79	30,1 (30,0)	2,4 (2,5)	3,6 (3,5)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>40</sup> )	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Mo	80	32,7 (32,8)	2,8 (2,8)	7,6 (7,7)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>41</sup> )	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>6</sub> Mo	87	35,5 (35,6)	3,2 (3,3)	4,2 (4,2)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>44</sup> )	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>5</sub> Mo	78	45,4 (45,3)	3,4 (3,5)	3,8 (3,8)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>45</sup> )	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>7</sub> Mo	81	37,7 (37,8)	4,0 (4,0)	3,7 (3,7)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>46</sup> )	Br <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>5</sub> Mo	76	25,0 (25,1)	1,8 (1,9)	3,0 (2,9)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>47</sup> )	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>5</sub> Mo	82	48,3 (48,4)	3,7 (3,8)	3,5 (3,5)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>48</sup> )	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>6</sub> Mo	86	47,7 (47,8)	3,9 (4,0)	3,3 (3,3)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>49</sup> )	BrC <sub>6</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>5</sub> Mo	77	40,2	3,1	3,0

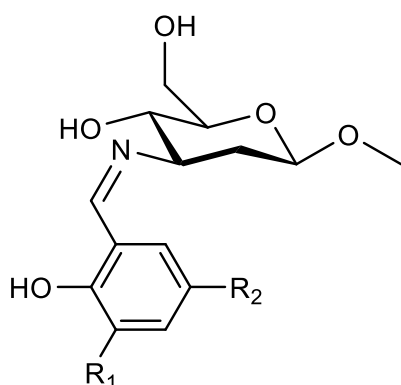
			(40,4)	(3,0)	(2,9)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>50</sup> )	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Mo	83	43,6	3,3	6,3
			(43,5)	(3,2)	(6,3)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>51</sup> )	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>6</sub> Mo	77	46,5	3,8	3,5
			(46,5)	(3,7)	(3,4)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>52</sup> )	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>5</sub> Mo	81	53,2	5,0	3,0
			(53,0)	(5,1)	(3,1)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>53</sup> )	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>5</sub> Mo	80	53,5	3,7	3,2
			(53,7)	(3,8)	(3,1)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>64</sup> )	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Mo	85	43,3	3,3	6,3
			(43,5)	(3,2)	(6,3)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>65</sup> )	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Mo	87	43,0	3,4	6,0
			(43,2)	(3,4)	(5,9)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>66</sup> )	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Mo	83	43,3	3,5	5,9
			(43,2)	(3,4)	(5,9)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>67</sup> )	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> Mo	79	43,1	3,7	5,6
			(43,0)	(3,6)	(5,6)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>68</sup> )	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Mo	82	44,9	3,4	6,1
			(44,8)	(3,5)	(6,1)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>69</sup> )	BrC <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Mo	84	36,7	2,4	5,5
			(36,9)	(2,5)	(5,4)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>70</sup> )	C <sub>136</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub> Mo	86	39,5	2,6	8,6
			(39,4)	(2,7)	(8,6)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>71</sup> )	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Mo	82	41,8	3,0	6,2
			(41,9)	(3,1)	(6,1)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>72</sup> )	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Mo	78	48,3	4,6	5,5
			(48,2)	(4,5)	(5,6)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>74</sup> )	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Mo	81	48,7	3,5	5,8
			(48,8)	(3,3)	(5,7)

<sup>a</sup> w nawiasach podano skład obliczony

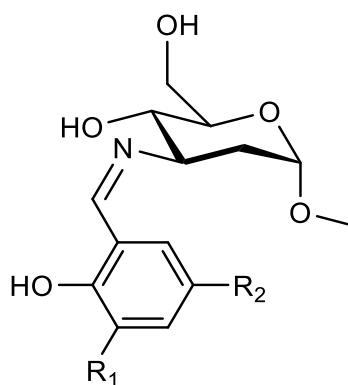
#### 4.3.6. Synteza i charakterystyka trójkoordynacyjnych zasad Schiffa, pochodnych aminocukrów

Wszystkie zasady Schiffa, **HL**<sup>75</sup> – **HL**<sup>84</sup>, produkty monokondensacji pochodnych aldehydu salicylowego i obu anomerów ( $\alpha$  oraz  $\beta$ ) 3-amino-2,3-dideoksy-D-arabino-heksopiranozydu metylu otrzymano w Katedrze Chemii Bionieorganicznej przez dr. hab. Aleksandrę Dąbrowską, prof. UG, według poniższej procedury.

Do 0,4 mmola odpowiedniego aldehydu (2-hydroksybenzaldehyd, 2-hydroksy-5-metoksybenzaldehyd, 5-bromo-2-hydroksybenzaldehyd, 2-hydroksy-5-nitrobenzaldehyd, 2-hydroksy-3,5-di-*tert*-butylobenzaldehyd) w 10 cm<sup>3</sup> metanolu dodano mieszając roztwór świeżo otrzymanego aminocukru, tj. 3-amino-2,3-dideoksy-D-arabino-heksopiranozydu metylu (0,4 mmola  $\alpha$ -anomeru lub  $\beta$ -anomeru) w 10 cm<sup>3</sup> metanolu i następnie cały roztwór mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 h. Następnie usunięto rozpuszczalnik, przesączono powstały żółty osad, przekrystalizowano z metanolu i wysuszono pod próżnią.



Związek	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>HL</b> <sup>75</sup>	H	H
<b>HL</b> <sup>77</sup>	H	OCH <sub>3</sub>
<b>HL</b> <sup>79</sup>	H	Br
<b>HL</b> <sup>81</sup>	H	NO <sub>2</sub>
<b>HL</b> <sup>83</sup>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>



Związek	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>HL</b> <sup>76</sup>	H	H
<b>HL</b> <sup>78</sup>	H	OCH <sub>3</sub>
<b>HL</b> <sup>80</sup>	H	Br
<b>HL</b> <sup>82</sup>	H	NO <sub>2</sub>
<b>HL</b> <sup>84</sup>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

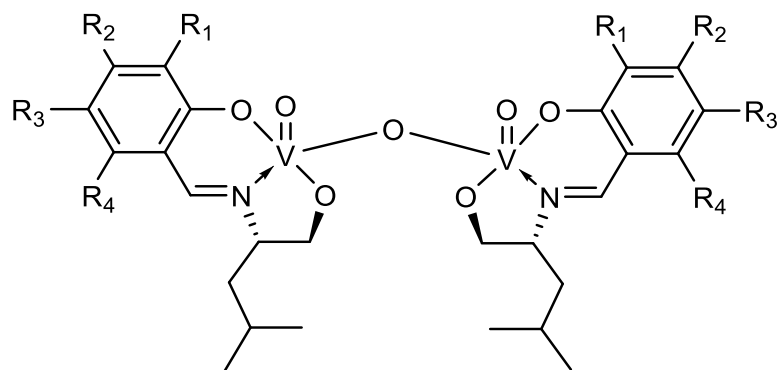


#### 4.3.7. Synteza enkapsulowanych w nanownękach zeolitu Y kompleksów wanadu(V) z trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa,

W przedstawionej rozprawie podjęto również próby heterogenizacji wybranych kompleksów wanadu(V) z chiralnymi trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa,  $(\text{VOL}^{13})_2\text{O}$ ,  $(\text{VOL}^{17})_2\text{O}$ ,  $(\text{VOL}^{19})_2\text{O}$  oraz  $(\text{VOL}^{22})_2\text{O}$ , w wyniku czego otrzymano heterogeniczne katalizatory enkapsulowane w nanownękach zeolitu Y wykorzystując niżej opisaną dwuetapową procedurę: a) wymiana jonów sodowych zawartych w zeolicie na jony  $\text{VO}^{2+}$  oraz b) reakcja wanadylowanego zeolitu Y,  $\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}@\text{NaY}$ , z chiralnymi trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa w rezultacie, której otrzymano następujące związki:  $(\text{VOL}^{13})_2\text{O}@\text{NaY}$ ,  $(\text{VOL}^{17})_2\text{O}@\text{NaY}$ ,  $(\text{VOL}^{19})_2\text{O}@\text{NaY}$  oraz  $(\text{VOL}^{22})_2\text{O}@\text{NaY}$ .

Siarczan wanadylu  $\text{VOSO}_4$  (9 g, 36 mmol) rozpuszczono w  $100 \text{ cm}^3$  wody destylowanej i dodano do 15 g zawiesiny zeolitu Na–Y w  $800 \text{ cm}^3$  wody. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano przez 24 h w temp.  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . Powstały nierozpuszczalny, jasnozielony produkt przesączono, następnie przemywano gorącą wodą destylowaną w celu pozbycia się nadmiaru nieprzereagowanego  $\text{VOSO}_4$  i suszono 24 h w  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Następnie 1,5 grama wanadylowanego zeolitu Y,  $\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}@\text{NaY}$ , i nadmiarem wcześniej otrzymanego ligandu zmieszano w  $100 \text{ cm}^3$  metanolu i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 12 godzin. Powstały produkt odsączono oraz przemywano metanolem w aparacie Soxhleta przez 24 h w celu usunięcia nieprzereagowanego ligandu, a następnie mieszano przez 12 h w 0,1 M roztworze chlorku sodu w celu usunięcia nadmiaru nieskompleksowanych jonów  $\text{VO}^{2+}$  obecnych w zeolicie. W ostatnim etapie oczyszczania przemywano gorącym metanolem, a następnie wodą destylowaną i suszono temperaturze  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  przez 12 h.

Badania nad heterogenizacją katalizatorów wanadu(V) zostały wykonane przy współpracy z grupą badawczą prof. Winfrieda Plassa z Instytutu Chemii Analitycznej i Nieorganicznej Uniwersytetu Friedricha Schillera w Jenie (Niemcy) w ramach grantu NAWA na wspólne projekty badawcze w latach 2019–2021. U niemieckiego partnera zostały wykonane: analiza termogravimetryczna, widma EPR, rentgenograficzna dyfrakcja proszkowa, niskotemperaturowa adsorpcja azotu metodą BET oraz analiza powierzchni skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM).



Związek	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
(VOL <sup>13</sup> ) <sub>2</sub> O@NaY	H	H	H	H
(VOL <sup>17</sup> ) <sub>2</sub> O@NaY	H	H	Br	H
(VOL <sup>19</sup> ) <sub>2</sub> O@NaY	H	OH	H	H
(VOL <sup>22</sup> ) <sub>2</sub> O@NaY	H	H	-(CH) <sub>4</sub> -	

## 5. Dyskusja wyników i wnioski

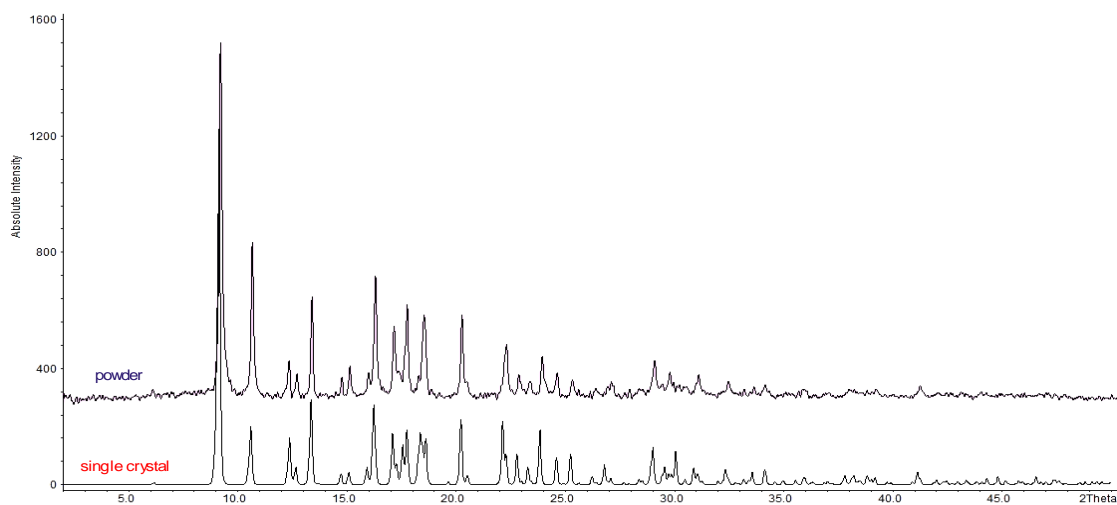
### 5.1. Charakterystyka spektroskopowa kompleksów wanadu(V) oraz molibdenu(VI) z trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa

Opisywane w niniejszej pracy kompleksy oksowanadu(V) z trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa, pochodnymi zarówno aminokwasów: L-leucyny oraz L-waliny [ $\text{VOL}^1(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH}) - \text{VOL}^{12}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$ ], jak i aminoalkoholi: S(+)-leucynolu oraz S(+)-walinolu [ $(\text{VOL}^{13})_2\text{O} - (\text{VOL}^{34})_2\text{O}$ ] są dobrze rozpuszczalne w protycznych rozpuszczalnikach organicznych, a także w zarówno w tych polarnych jak i niepolarnych o charakterze aprotycznym.

Z kolei kompleksy dioksomolibdenu(VI) z trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa, pochodnymi aminoalkoholi: S(+)-leucynolu oraz S(+)-walinolu [ $\text{MoO}_2\text{L}^{13}(\text{CH}_3\text{OH}) - \text{MoO}_2\text{L}^{33}(\text{CH}_3\text{OH})$ ] są dobrze rozpuszczalne w polarnych organicznych rozpuszczalnikach aprotycznych, np. DMSO, ale za to bardzo słabo rozpuszczalne w tych o budowie niepolarnej. Ponadto są praktycznie nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych o charakterze protycznym. Tak słabą rozpuszczalność można tłumaczyć obecnością ugrupowania dioksomolibdenu(VI) –  $\text{MoO}_2^{2+}$ . Podobnym zachowaniem w rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych wykazywały opisywane w literaturze podobne kompleksy dioksowanadu(V) z trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa [106].

Związki kompleksowe oksowanadu(V) powstałe w wyniku reakcji monokondensacji aldehydu salicylowego i jego pochodnych z naturalnymi aminokwasami, tj. L-leucyną oraz L-walinalą, posiadają geometrię sześciokoordynacyjną zdeformowanego oktaedru. Oprócz dwuujemnie naładowanej chiralnej zasady Schiffa zdeprotonowanej przy grupie fenolanowej aldehydu salicylowego oraz grupie karboksylowej aminokwasów i skoordynowanej merydionalnie wokół jonu  $\text{VO}^{3+}$ , z tlenem w pozycji aksjalnej, w sferze koordynacyjnej znajduje się anion metoksyłowy oraz cząsteczka rozpuszczalnika – metanolu w pozycji *trans* do grupy  $\text{V}=\text{O}$ . Taka struktura została potwierdzona przez analizę rentgenostrukturalną monokryształu związku  $\text{VOL}^{12}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$ . Z powodu istnienia w bazie krystalograficznej CCDC, takiego samego związku krystalizującego w tej samej, rombowej, grupie przestrzennej [107] dokonano analizy dyfraktogramu proszku kompleksu  $\text{VOL}^{12}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$  i porównano z teoretycznie wygenerowanym widmem na

podstawie pliku CIF. Porównanie obu widm potwierdza, że otrzymany związek krystalizuje w tym samym układzie krystalograficznym (rys. 20). Interesujący jest fakt, że związki kompleksowe oksowanadu(V) z zasadami Schiffa, powstałymi z chiralnych aminoalkoholi, tj. *S*(+)-leucynolu oraz *S*(+)-walinolu, [(VOL<sup>13</sup>)<sub>2</sub>O – (VOL<sup>34</sup>)<sub>2</sub>O], a zatem o tej samej konfiguracji absolutnej chiralnego atomu węgla, różniące się jedynie grupą hydroksylową, zamiast karboksylowej, jak to było w przypadku pochodnych L-leucyny oraz L-waliny, również po utworzenia kompleksu oksowanadu(V) posiada dwuujemną zasadę Schiffa, ale w stanie stałym chętniej tworzy dwurdzeniowe pięciokoordynacyjne kompleksy z mostkującym atom tlenu pomiędzy atomami wanadu dwóch cząsteczek kompleksu. Z kolei, w przypadku związków dioksomolibdenu(VI) utworzonych w wyniku monokondensacji aldehydu salicylowego i jego pochodnych z *S*(+)-leucinolem oraz *S*(+)-walinołem [MoO<sub>2</sub>L<sup>13</sup>(CH<sub>3</sub>OH) – MoO<sub>2</sub>L<sup>33</sup>(CH<sub>3</sub>OH)], chiralne zasady Schiffa również ulegają podwójnej deprotonacji, ale z utworzeniem sześciokoordynacyjnych kompleksów z rdzeniem *cis*-MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> oraz dodatkowo koordynując cząsteczkę rozpuszczalnika, tj. w tym przypadku metanolu.



**Rys. 20.** Teoretyczne dyfraktogram proszkowy związku VOL<sup>12</sup>(OCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH) wygenerowane z pliku CIF (**single crystal**) oraz dyfraktogram proszkowy wykonany z otrzymanego związku (**powder**).

Skład pierwiastkowy wszystkich kompleksów oksowanadu(V) i dioksomolibdenu(VI) z chiralnymi trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa został potwierdzony na podstawie wyników pomiaru analizy elementarnej (Tabele 1–3). Wszystkie związki zostały również scharakteryzowane za pomocą spektroskopii w podczerwieni (Tabele 6–8), a ponadto otrzymano ich widma UV–Vis i dichroizmu kołowego (Tabele 9–11).

W widmach IR wszystkie otrzymane kompleksy oksowanadu(V), pochodne aminokwasów oraz aminoalkoholi, wykazują, odpowiednio, pasma w zakresie 963–995  $\text{cm}^{-1}$  oraz 948–984  $\text{cm}^{-1}$ , które potwierdzają obecność wiązania V=O [91]. W przypadku kompleksów dioksmolibdenu(VI) są obecne dwa pasma pochodzące drgań walencyjnych wiązań Mo=O w ugrupowaniu *cis*-MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> przy nieco niższych liczbach falowych, tj. w zakresie 825–912  $\text{cm}^{-1}$  oraz 868–940  $\text{cm}^{-1}$  [78]. Drgania walencyjne w zakresie 1031–1128  $\text{cm}^{-1}$  dla kompleksy wanadu(V) z aminocukrami, w 1034–1058  $\text{cm}^{-1}$  dla kompleksów molibdenu(VI) z aminoalkoholami, czy przy wyższych liczbach falowych pomiędzy 1224–1253 oraz 1244–1298  $\text{cm}^{-1}$  w przypadku dwurdzeniowych kompleksów wanadu(V) z aminoalkoholami, wskazują na obecność wiązania C–O. Z kolei drgania pomiędzy 1660–1713  $\text{cm}^{-1}$  należą do ugrupowania C=O pochodzących od grupy karboksylowej aminokwasów. Intensywne pasma kolejnych drgań rozciągających w zakresie 1600–1668  $\text{cm}^{-1}$  potwierdzają obecność grupy iminowej C=N, charakterystycznej dla zasad Schiffa.

**Tabela 6.** Dane widm w podczerwieni (IR) kompleksów wanadu(V), pochodnych aminokwasów: L-leucyny oraz L-waliny.

Związek	Widma w podczerwieni liczba falowa [ $\text{cm}^{-1}$ ]
VOL <sup>1</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	1688 [ν(C=O)], 1651 [ν(C=N)], 1032 [ν(C–O)], 972 [ν(V=O)]
VOL <sup>2</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	1693 [ν(C=O)], 1621 [ν(C=N)], 1064 [ν(C–O)], 974 [ν(V=O)]
VOL <sup>3</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	1685 [ν(C=O)], 1628 [ν(C=N)], 1052 [ν(C–O)], 975 [ν(V=O)]
VOL <sup>4</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	1698 [ν(C=O)], 1651 [ν(C=N)], 1073 [ν(C–O)], 978 [ν(V=O)]
VOL <sup>5</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	1660 [ν(C=O)], 1600 [ν(C=N)], 1128 [ν(C–O)], 984 [ν(V=O)]
VOL <sup>6</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	1666 [ν(C=O)], 1620 [ν(C=N)], 1093 [ν(C–O)], 965 [ν(V=O)]
VOL <sup>7</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	1713 [ν(C=O)], 1601 [ν(C=N)], 1062 [ν(C–O)], 993 [ν(V=O)]
VOL <sup>8</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	1682 [ν(C=O)], 1619 [ν(C=N)], 1059 [ν(C–O)], 975 [ν(V=O)]
VOL <sup>9</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	1690 [ν(C=O)], 1605 [ν(C=N)], 1031 [ν(C–O)], 975 [ν(V=O)]
VOL <sup>10</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	1694 [ν(C=O)], 1619 [ν(C=N)], 1038 [ν(C–O)], 978 [ν(V=O)]
VOL <sup>11</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	1668 [ν(C=O)], 1623 [ν(C=N)], 1044 [ν(C–O)], 972 [ν(V=O)]
VOL <sup>12</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	1665 [ν(C=O)], 1620 [ν(C=N)], 1050 [ν(C–O)], 960 [ν(V=O)]

**Tabela 7.** Dane widm w podczerwieni (IR) kompleksów molibdenu(VI), pochodnych aminoalkoholi: *S*(+)-leucynolu lub *S*(+)-walinolu.

Związek	Widma w podczerwieni liczba falowa [cm <sup>-1</sup> ]
MoO <sub>2</sub> L <sup>13</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	1630 [ν(C=N)], 1599 [ν(C=C)], 1055 [ν(C-O)], 930, 911 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> L <sup>14</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	1634 [ν(C=N)], 1601 [ν(C=C)], 1053 [ν(C-O)], 918, 887 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> L <sup>15</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	1647 [ν(C=N)], 1612 [ν(C=C)], 1048 [ν(C-O)], 932, 910 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> L <sup>16</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	1633 [ν(C=N)], 1602 [ν(C=C)], 1050 [ν(C-O)], 920, 907 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> L <sup>17</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	1629 [ν(C=N)], 1591 [ν(C=C)], 1052 [ν(C-O)], 918, 908 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> L <sup>18</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	1642 [ν(C=N)], 1609 [ν(C=C)], 1049 [ν(C-O)], 937, 911 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> L <sup>19</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	1639 [ν(C=N)], 1607 [ν(C=C)], 1056 [ν(C-O)], 930, 890 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> L <sup>20</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	1627 [ν(C=N)], 1590 [ν(C=C)], 1047 [ν(C-O)], 929, 880 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> L <sup>21</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	1641 [ν(C=N)], 1612 [ν(C=C)], 1052 [ν(C-O)], 937, 912 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> L <sup>22</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	1635 [ν(C=N)], 1603 [ν(C=C)], 1042 [ν(C-O)], 940, 906 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> L <sup>24</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	1630 [ν(C=N)], 1600 [ν(C=C)], 1049 [ν(C-O)], 895, 837 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> L <sup>25</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	1635 [ν(C=N)], 1599 [ν(C=C)], 1046 [ν(C-O)], 927, 901 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> L <sup>26</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	1639 [ν(C=N)], 1611 [ν(C=C)], 1035 [ν(C-O)], 880, 851 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> L <sup>27</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	1633 [ν(C=N)], 1556 [ν(C=C)], 1051 [ν(C-O)], 884, 841 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> L <sup>28</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	1630 [ν(C=N)], 1591 [ν(C=C)], 1058 [ν(C-O)], 884, 841 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> L <sup>29</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	1668 [ν(C=N)], 1612 [ν(C=C)], 1051 [ν(C-O)], 868, 825 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> L <sup>30</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	1637 [ν(C=N)], 1606 [ν(C=C)], 1052 [ν(C-O)], 889, 863 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> L <sup>31</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	1644 [ν(C=N)], 1587 [ν(C=C)], 1051 [ν(C-O)], 935, 852 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> L <sup>32</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	1630 [ν(C=N)], 1561 [ν(C=C)], 1049 [ν(C-O)], 918, 854 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> L <sup>33</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	1622 [ν(C=N)], 1510 [ν(C=C)], 1034 [ν(C-O)], 933, 853 [ν(Mo=O)]

**Tabela 8.** Dane widm w podczerwieni (IR) kompleksów wanadu(V), pochodnych aminoalkoholi: *S*(+)-leucynolu lub *S*(+)-walinolu.

Związek	Widma w podczerwieni liczba falowa [cm <sup>-1</sup> ]
(VOL <sup>13</sup> ) <sub>2</sub> O	1626 [ν(C=N)], 1601 [ν(C=C)], 1291, 1227 [ν(C-O)], 974 [ν(V=O)]
(VOL <sup>14</sup> ) <sub>2</sub> O	1627 [ν(C=N)], 1599 [ν(C=C)], 1296, 1239 [ν(C-O)], 974 [ν(V=O)]
(VOL <sup>15</sup> ) <sub>2</sub> O	1630 [ν(C=N)], 1606 [ν(C=C)], 1282, 1232 [ν(C-O)], 966 [ν(V=O)]
(VOL <sup>16</sup> ) <sub>2</sub> O	1626 [ν(C=N)], 1597 [ν(C=C)], 1290, 1227 [ν(C-O)], 971 [ν(V=O)]
(VOL <sup>17</sup> ) <sub>2</sub> O	1627 [ν(C=N)], 1591 [ν(C=C)], 1292, 1229 [ν(C-O)], 948 [ν(V=O)]
(VOL <sup>19</sup> ) <sub>2</sub> O	1630 [ν(C=N)], 1606 [ν(C=C)], 1294, 1253 [ν(C-O)], 966 [ν(V=O)]

(VOL <sup>22</sup> ) <sub>2</sub> O	1622 [ν(C=N)], 1607 [ν(C=C)], 1298, 1247 [ν(C–O)], 972 [ν(V=O)]
(VOL <sup>23</sup> ) <sub>2</sub> O	1621 [ν(C=N)], 1604 [ν(C=C)], 1273, 1230 [ν(C–O)], 973 [ν(V=O)]
(VOL <sup>24</sup> ) <sub>2</sub> O	1624 [ν(C=N)], 1599 [ν(C=C)], 1293, 1224 [ν(C–O)], 984 [ν(V=O)]
(VOL <sup>25</sup> ) <sub>2</sub> O	1621 [ν(C=N)], 1596 [ν(C=C)], 1295, 1248 [ν(C–O)], 977 [ν(V=O)]
(VOL <sup>26</sup> ) <sub>2</sub> O	1629 [ν(C=N)], 1608 [ν(C=C)], 1276, 1234 [ν(C–O)], 967 [ν(V=O)]
(VOL <sup>27</sup> ) <sub>2</sub> O	1628 [ν(C=N)], 1603 [ν(C=C)], 1292, 1230 [ν(C–O)], 971 [ν(V=O)]
(VOL <sup>28</sup> ) <sub>2</sub> O	1626 [ν(C=N)], 1591 [ν(C=C)], 1293, 1228 [ν(C–O)], 976 [ν(V=O)]
(VOL <sup>30</sup> ) <sub>2</sub> O	1626 [ν(C=N)], 1590 [ν(C=C)], 1292, 1266 [ν(C–O)], 973 [ν(V=O)]
(VOL <sup>33</sup> ) <sub>2</sub> O	1621 [ν(C=N)], 1606 [ν(C=C)], 1299, 1251 [ν(C–O)], 978 [ν(V=O)]
(VOL <sup>34</sup> ) <sub>2</sub> O	1620 [ν(C=N)], 1599 [ν(C=C)], 1244, 1221 [ν(C–O)], 973 [ν(V=O)]

Widma elektronowe w zakresie UV–Vis i dichroizmu kołowego wszystkich kompleksów wanadu(V) i molibdenu(VI) z trójkooordnacyjnymi zasadami Schiffa, pochodnymi aminokwasów i aminoalkoholi wykazują silne i bardzo intensywne pasma przejścia  $\pi$ – $\pi^*$  w pierścieniu aromatycznym aldehydu salicylowego w zakresie 266–326 nm. Z drugiej strony, widma niskoenergetyczne rejestrowane dla wszystkich związków w zakresie 400 i 330 nm są związane z przejściami przeniesienia ładunku z ligandu do metalu (ang. *ligand-to-metal charge transfer* – LMCT), z orbitalu  $p_\pi$  tlenu fenolanowego do pustego orbitalu  $d$  wanadu(V) lub molibdenu(VI) [108, 109]. Z kolei, jak w przypadku kompleksów podobnych związków kompleksowych wanadu(V) i molibdenu(VI) z chiralnymi zasadami Schiffa, zaobserwowano jedynie silne pasma LMCT przy około 315–344 nm dla kompleksów wanadu(V) i molibdenu(VI), pochodnych aldehydu 4,6–dimetoksyalicylowego i 5–nitrosalicylowego [110, 111].

**Tabela 9.** Dane widm elektronowych i dichroizmu kołowego (CD) kompleksów wanadu(V), pochodnych aminokwasów: L–leucyny oraz L–waliny.

Związek	Widma elektronowe <sup>a</sup> $\lambda_{\max}$ [nm]	Widma CD <sup>b</sup> $\lambda$ [nm]
VOL <sup>1</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	285 (17430), 357 (5840)	262 (1,36), 307 (–2,95), 395 (0,43)
VOL <sup>2</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	278 (8630), 349 (2150)	261 (2,11), 314 (–2,75), 398 (0,52)
VOL <sup>3</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	281 (9650), 354 (2960)	258 (1,82), 310 (–2,79), 392 (0,48)
VOL <sup>4</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	273 (10360), 351 (3580)	256 (1,28), 306 (–2,54), 388 (0,32)
VOL <sup>5</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	275 (16720), 365 (3940)	268 (3,48), 335 (–8,83), 399 (2,82)
VOL <sup>6</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	326 (11350), 377 (9540)	250 (–5,31), 304 (–7,19), 382 (3,36)

$\text{VOL}^7(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$	280 (9680), 352 (2240)	257 (5,31), 309 (-8,41), 380 (2,53)
$\text{VOL}^8(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$	295 (10680), 360 (3840)	261 (4,55), 321 (-9,75), 386 (4,11)
$\text{VOL}^9(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$	290 (8550), 357 (3280)	260 (2,65), 306 (-4,34), 388 (1,37)
$\text{VOL}^{10}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$	285 (9250), 355 (2180)	259 (4,69), 302 (-6,26), 384 (2,31)
$\text{VOL}^{11}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$	275 (11340), 340 (3990)	256 (3,21), 311 (-8,62), 387 (3,98)
$\text{VOL}^{12}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$	326 (12140), 375 (2650)	251 (-9,96), 305 (-13,90), 381 (5,11)

<sup>a</sup> w nawiasach molowe współczynniki absorpcji ( $\epsilon$  [ $\text{dm}^3/\text{cm}\cdot\text{mol}$ ])

<sup>b</sup> w nawiasach różnica molowych współczynników absorpcji ( $\Delta\epsilon$  [ $\text{dm}^3/\text{cm}\cdot\text{mol}$ ])

Wszystkie widma zostały zarejestrowane w metanolu.

**Tabela 10.** Dane widm elektronowych i dichroizmu kołowego (CD) kompleksów molibdenu(VI), pochodnych aminoalkoholi: *S*(+)-leucynolu lub *S*(+)-walinolu.

Związek	Widma elektronowe <sup>a</sup> $\lambda_{\text{max}}$ [nm]	Widma CD <sup>b</sup> $\lambda$ [nm]
$\text{MoO}_2\text{L}^{13}(\text{CH}_3\text{OH})$	273 (9940), 345 (2290)	257 (3,95), 282 (-3,63), 349 (-3,42)
$\text{MoO}_2\text{L}^{14}(\text{CH}_3\text{OH})$	286 (8330), 365 (1720)	256 (9,28), 286 (-3,27), 372 (-2,43)
$\text{MoO}_2\text{L}^{15}(\text{CH}_3\text{OH})$	275 (8780), 378 (3080)	258 (5,04), 285 (-1,86), 384 (-3,17)
$\text{MoO}_2\text{L}^{16}(\text{CH}_3\text{OH})$	273 (9660), 353 (2450)	259 (4,37), 283 (-3,81), 360 (-3,38)
$\text{MoO}_2\text{L}^{17}(\text{CH}_3\text{OH})$	270 (7130), 345 (2050)	258 (3,63), 283 (-1,65), 360 (-2,53)
$\text{MoO}_2\text{L}^{18}(\text{CH}_3\text{OH})$	344 (12270)	266 (4,69), 294 (-5,03), 365 (-2,13)
$\text{MoO}_2\text{L}^{19}(\text{CH}_3\text{OH})$	288 (13430), 340 (4480)	261 (8,52), 290 (-6,99), 343 (-4,76)
$\text{MoO}_2\text{L}^{20}(\text{CH}_3\text{OH})$	276 (10300), 357 (2380)	259 (5,09), 286 (-3,11), 352 (-2,99)
$\text{MoO}_2\text{L}^{21}(\text{CH}_3\text{OH})$	278 (20040), 363 (4410)	261 (3,97), 288 (-2,39), 366 (-2,19)
$\text{MoO}_2\text{L}^{22}(\text{CH}_3\text{OH})$	309 (13090), 383 (4650)	253 (9,37), 304 (-3,32), 380 (-4,39)
$\text{MoO}_2\text{L}^{24}(\text{CH}_3\text{OH})$	266 (12840), 347 (2270)	257 (5,53), 281 (-8,15), 346 (-4,05)
$\text{MoO}_2\text{L}^{25}(\text{CH}_3\text{OH})$	289 (12250), 362 (1680)	259 (1,14), 286 (-5,88), 368 (-2,44)
$\text{MoO}_2\text{L}^{26}(\text{CH}_3\text{OH})$	276 (7910), 364 (2560)	259 (2,72), 284 (-3,22), 379 (-1,74)
$\text{MoO}_2\text{L}^{27}(\text{CH}_3\text{OH})$	269 (7670), 358 (1220)	259 (3,38), 283 (-4,82), 360 (-2,23)
$\text{MoO}_2\text{L}^{28}(\text{CH}_3\text{OH})$	271 (10300), 357 (1880)	257 (4,22), 282 (-4,89), 357 (-2,75)
$\text{MoO}_2\text{L}^{29}(\text{CH}_3\text{OH})$	329 (12350)	258 (4,95), 283 (-5,26), 357 (-2,36)
$\text{MoO}_2\text{L}^{30}(\text{CH}_3\text{OH})$	285 (13960), 340 (4580)	261 (8,98), 290 (-9,35), 337 (-4,57)
$\text{MoO}_2\text{L}^{31}(\text{CH}_3\text{OH})$	270 (12400), 354 (2210)	259 (5,68), 285 (-5,15), 352 (-2,35)
$\text{MoO}_2\text{L}^{32}(\text{CH}_3\text{OH})$	270 (14020), 360 (2410)	261 (6,94), 287 (-6,88), 363 (-2,61)
$\text{MoO}_2\text{L}^{33}(\text{CH}_3\text{OH})$	307 (12070), 381 (4320)	259 (7,97), 304 (-5,70), 380 (-5,16)

<sup>a</sup> w nawiasach molowe współczynniki absorpcji ( $\epsilon$  [ $\text{dm}^3/\text{cm}\cdot\text{mol}$ ])

<sup>b</sup> w nawiasach różnica molowych współczynników absorpcji ( $\Delta\epsilon$  [ $\text{dm}^3/\text{cm}\cdot\text{mol}$ ])

Wszystkie widma zostały zarejestrowane w DMSO.



**Tabela 11.** Dane widm elektronowych i dichroizmu kołowego (CD) kompleksów wanadu(V), pochodnych aminoalkoholi: *S*(+)-leucynolu lub *S*(+)-walinolu.

Związek	Widma elektronowe <sup>a</sup> $\lambda_{\max}$ [nm]	Widma CD <sup>b</sup> $\lambda$ [nm]
(VOL <sup>13</sup> ) <sub>2</sub> O	277 (9870), 319 (5410)	252 (3,03), 268 (-1,84), 353 (-6,92)
(VOL <sup>14</sup> ) <sub>2</sub> O	288 (11400), 339 (6320)	258 (4,74), 277 (-2,16), 360 (-5,31)
(VOL <sup>15</sup> ) <sub>2</sub> O	288 (9250), 338 (4710)	258 (2,21), 276 (-0,37), 362 (-4,61)
(VOL <sup>16</sup> ) <sub>2</sub> O	280 (10620), 326 (6490)	254 (2,81), 274 (-1,49), 358 (-6,68)
(VOL <sup>17</sup> ) <sub>2</sub> O	281 (9360), 323 (5360)	257 (2,30), 274 (-1,23), 357 (-6,14)
(VOL <sup>19</sup> ) <sub>2</sub> O	278 (8750), 326 (5160)	265 (4,82), 275 (-2,39), 350 (-5,78)
(VOL <sup>22</sup> ) <sub>2</sub> O	307 (12060), 398 (8960), 416 (8650)	258 (3,47), 283 (-1,20), 366 (-6,39)
(VOL <sup>23</sup> ) <sub>2</sub> O	315 (16400)	262 (4,36), 301 (-2,03), 352 (-6,24)
(VOL <sup>24</sup> ) <sub>2</sub> O	274 (9430), 315 (5000)	241 (6,12), 269 (-3,96), 351 (-6,96)
(VOL <sup>25</sup> ) <sub>2</sub> O	280 (8700), 340 (5690)	245 (8,80), 277 (-4,58), 360 (-6,24)
(VOL <sup>26</sup> ) <sub>2</sub> O	278 (8210), 340 (5850)	244 (3,96), 275 (-2,68), 362 (-4,74)
(VOL <sup>27</sup> ) <sub>2</sub> O	277 (7260), 323 (3960)	241 (3,79), 273 (-2,58), 354 (-4,38)
(VOL <sup>28</sup> ) <sub>2</sub> O	277 (8980), 322 (6040)	246 (4,14), 272 (-2,90), 355 (-5,00)
(VOL <sup>30</sup> ) <sub>2</sub> O	279 (11320), 329 (5780)	245 (10,75), 274 (-3,31), 353 (-7,44)
(VOL <sup>33</sup> ) <sub>2</sub> O	305 (9290), 397 (7930), 415 (7980)	256 (1,81), 284 (-1,94), 366 (-4,20)
(VOL <sup>34</sup> ) <sub>2</sub> O	316 (19730)	249 (7,14), 299 (-2,87), 350 (-5,36)

<sup>a</sup> w nawiasach molowe współczynniki absorpcji ( $\epsilon$  [dm<sup>3</sup>/cm·mol])

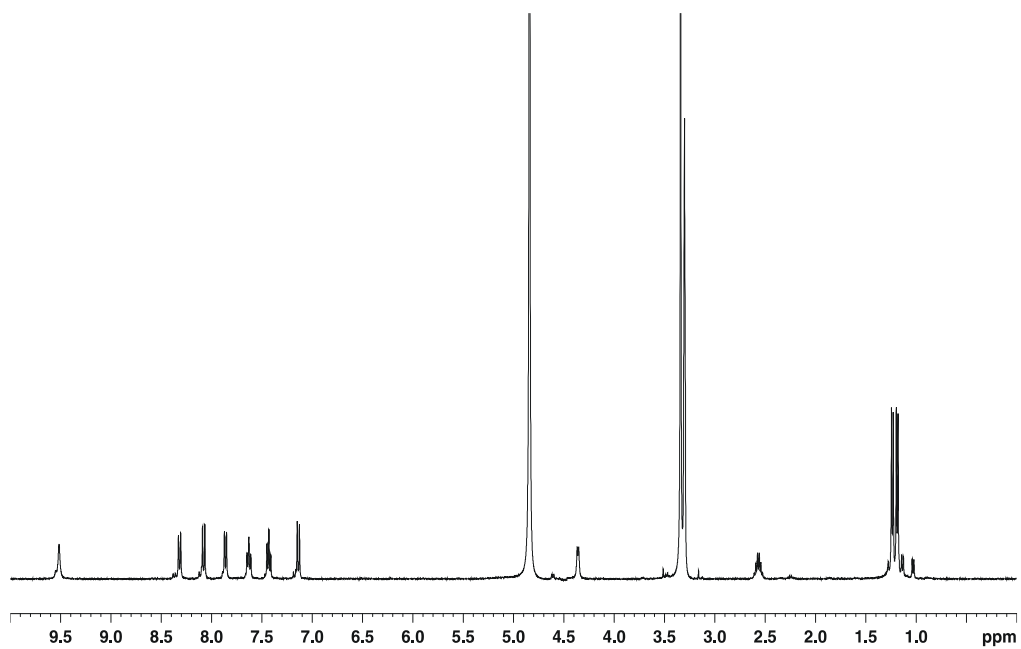
<sup>b</sup> w nawiasach różnica molowych współczynników absorpcji ( $\Delta\epsilon$  [dm<sup>3</sup>/cm·mol])

Wszystkie widma zostały zarejestrowane w metanolu.

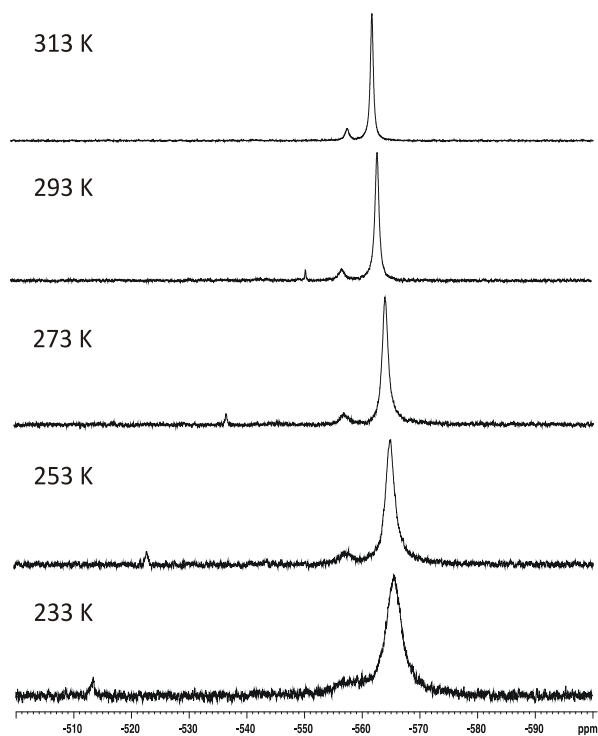
Dla wybranych kompleksów oksowanadu(V) i dioksomolibdenu(VI) z chiralnymi trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa wykonano widma jednowymiarowe <sup>1</sup>H NMR (ponadto dla związków wanadu(V) widma <sup>51</sup>V NMR) oraz dwuwymiarowe (<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H COSY, <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H NOESY oraz <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C HSQC) które pozwoliły jednoznacznie ustalić strukturę tych związków. W widmach <sup>1</sup>H NMR kompleksów oksowanadu(V), pochodnych aminokwasów: L-leucyny oraz L-waliny [VOL<sup>1</sup>(OCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH) – VOL<sup>12</sup>(OCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)], jak i aminoalkoholi: *S*(+)-leucynolu oraz *S*(+)-walinolu [(VOL<sup>13</sup>)<sub>2</sub>O – (VOL<sup>34</sup>)<sub>2</sub>O] wykonanych w CD<sub>3</sub>OD zaobserwowano dwa zestawy sygnałów sugerujące obecność dwóch diastereoizomerów w roztworze. W przypadku kompleksów oksowanadu(V), pochodnych aminokwasów, stosunek sygnałów jest w proporcji 90:10 (rys. 21). Dane widma <sup>1</sup>H NMR dla kompleksu

**VOL<sup>12</sup>(OCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)** zostały umieszczone w tabeli 12 (tylko sygnały dla dominującej formy diastereoizomeru). Sygnały dwóch diastereoizomerów można również zauważyć na temperaturowych widmach <sup>51</sup>V NMR, które wykonano w zakresie od 233 do 313 K, aby sprawdzić, czy istnieje równowaga pomiędzy diastereoizomerami w roztworze, jednak stosunek sygnałów nie zmienia się znacząco w zależności od temperatury (rys. 22). Co ciekawe, jak widać na przykładzie widma związku (**VOL<sup>17</sup>**)<sub>2</sub>O dla kompleksów oksowanadu(V), pochodnych aminoalkoholi proporcje dla tych dwóch form wynoszą około 60:40 (rys 23, tabela 13). Według Rehdera i wsp. [112], przyczyny obecności dwóch lub więcej form w roztworze to istnienie głównie monordzeniowych diastereoizomerów, które jak w opisywanym przypadku, ulegają hydrolizie z formy dwurdzeniowej z koordynacją anionu CD<sub>3</sub>O<sup>-</sup> z deuterowanego metanolu. Istnienie dwóch diastereoizomerów jest możliwe dzięki chiralnym atomom węgla w ugrupowaniu aminokwasowym i aminoalkoholowym o konfiguracji absolutnej *S* oraz dwóm bezwzględnym konfiguracjom na atomie wanadu tj. *C* (*clockwise*) oraz *A* (*anticlockwise*) [113]. Ponadto, wykonane również dla związku (**VOL<sup>17</sup>**)<sub>2</sub>O temperaturowe widma <sup>51</sup>V NMR wykazały przesuwanie się równowagi i zmiany w proporcjach obu diastereoizomerów (rys. 24). Istnienie równowagi zostało potwierdzone dwuwymiarowym widmem <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H EXSY, które wykazuje charakterystyczne cross piki pomiędzy tymi samymi protonami obu diastereoizomerów (rys. 25).

W przypadku kompleksów dioksomolibdenu(VI) z chiralnymi aminoalkoholowymi zasadami Schiffa [**MoO<sub>2</sub>L<sup>13</sup>(CH<sub>3</sub>OH) – MoO<sub>2</sub>L<sup>33</sup>(CH<sub>3</sub>OH)**] atom molibdenu nie wykazuje chiralności i na widmie <sup>1</sup>H NMR kompleksu **MoO<sub>2</sub>L<sup>22</sup>(CH<sub>3</sub>OH)**] można zauważyć tylko sygnału dla jednej formy związku (rys. 26, tabela 14).



**Rys. 21.** Widmo  $^1\text{H}$  NMR związku  $\text{VOL}^{12}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$  w  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

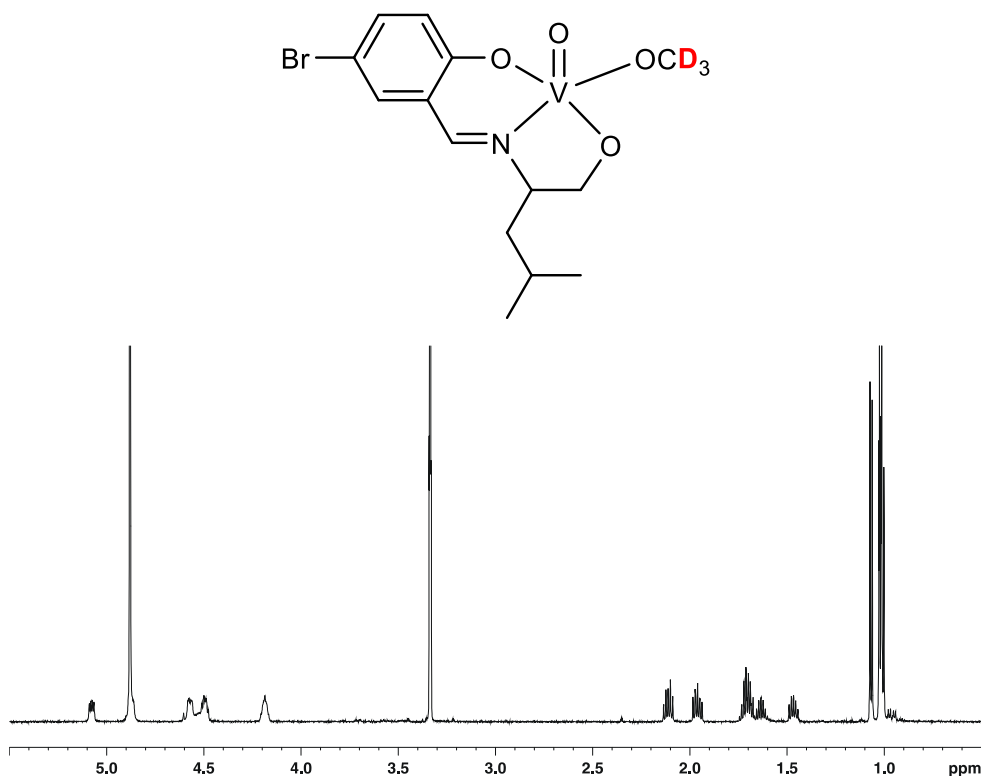


**Rys. 22.** Widma  $^{51}\text{V}$  NMR w temperaturach 233–313 K związku  $\text{VOL}^{12}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$  wykonane w  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

**Tabela 12.** Dane widma  $^1\text{H}$  NMR związku  $\text{VOL}^{12}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$  w  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

Związek	Widmo $^1\text{H}$ NMR $\delta$ [ppm]
$\text{VOL}^{12}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})$	1,19 (d, 1H); 1,24 (d, 1H); 2,56 (m, 1H); 4,36 (d, 1H); 7,14 (d, 1H); 7,43 (t, 1H); 7,63 (t, 1H); 7,85 (d, 1H); 8,10 (d, 1H); 8,32 (d, 1H); 9,52 (s, 1H)

Wszystkie widma zostały zarejestrowane w  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

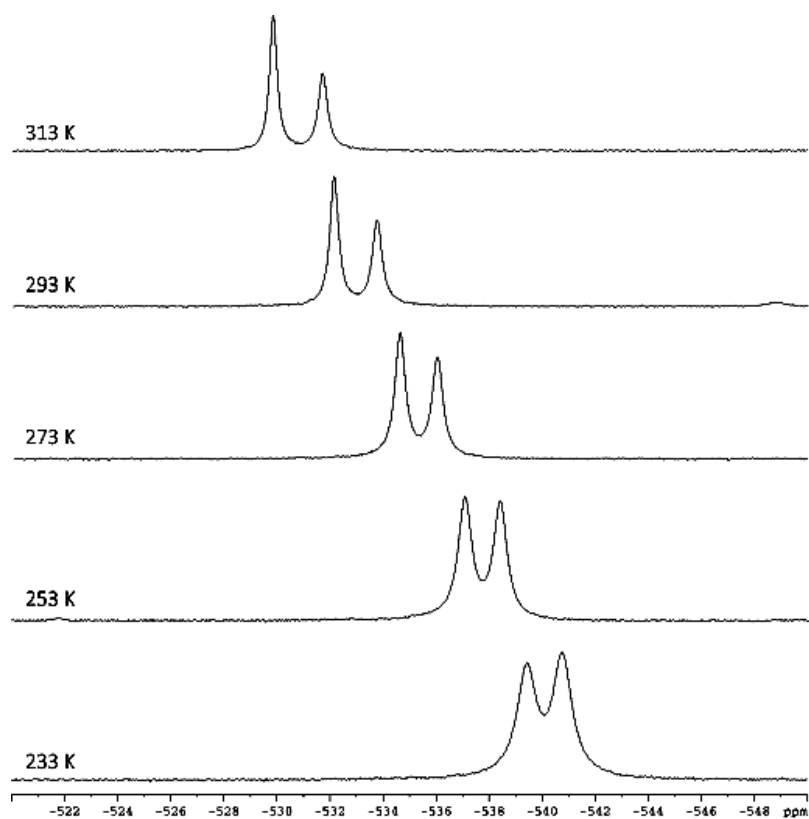


**Rys. 23.** Fragment widma  $^1\text{H}$  NMR związku  $(\text{VOL}^{17})_2\text{O}$  w  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

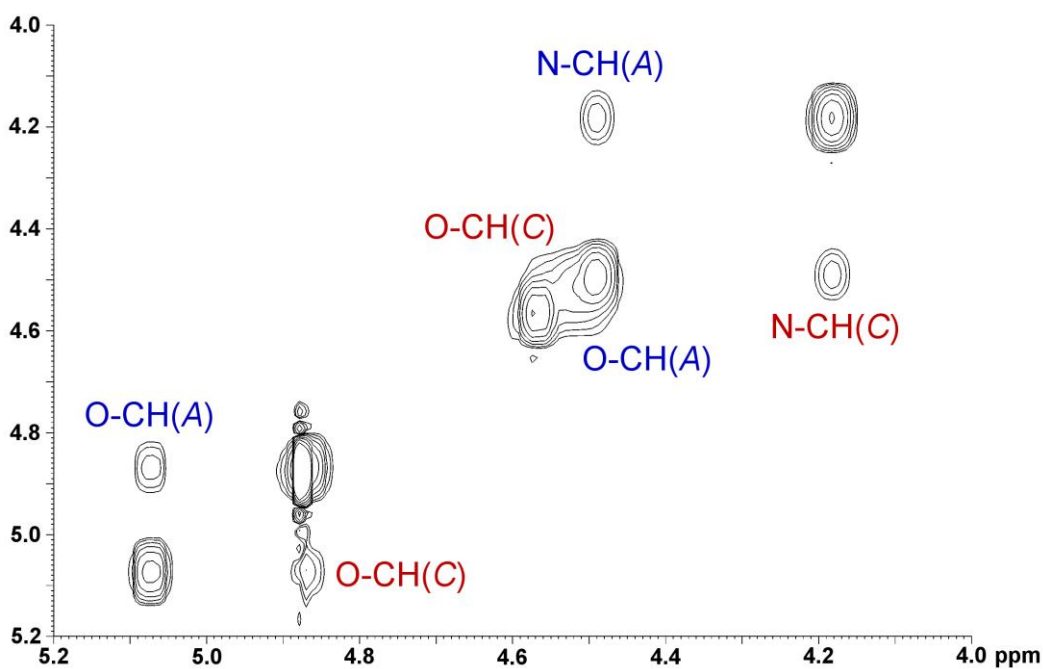
**Tabela 13.** Widma  $^1\text{H}$  NMR kompleksów wanadu(V) z chiralnymi trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa, pochodnymi aminoalkoholi.

Związek	Widma $^1\text{H}$ NMR $\delta$ [ppm]
$(\text{VOL}^{17})_2\text{O}$	major 60%: 0,98 (d, 6H), 1,68 (m, 1H), 1,93 (m, 1H), 2,08 (m, 1H), 4,15 (m, 1H), 4,46 (m, 1H), 4,54 (m, 1H), 6,83 (d, 1H), 7,55 (t, 1H), 7,68 (d, 1H), 8,58 (s, 1H) minor 40%: 1,03 (d, 6H), 1,44 (m, 1H), 1,60 (m, 1H), 1,67 (m, 1H), 4,47 (ov, 1H), 4,83 (ov, 1H), 5,05 (m, 1H), 6,86 (d, 1H), 7,56 (t, 1H), 7,69 (d, 1H), 8,63 (s, 1H)

Wszystkie widma zostały zarejestrowane w  $\text{CD}_3\text{OD}$ .



Rys. 24. Widma  $^{51}\text{V}$  NMR w temperaturach 233–313 K związku  $(\text{VOL}^{17})_2\text{O}$  w  $\text{CD}_3\text{OD}$

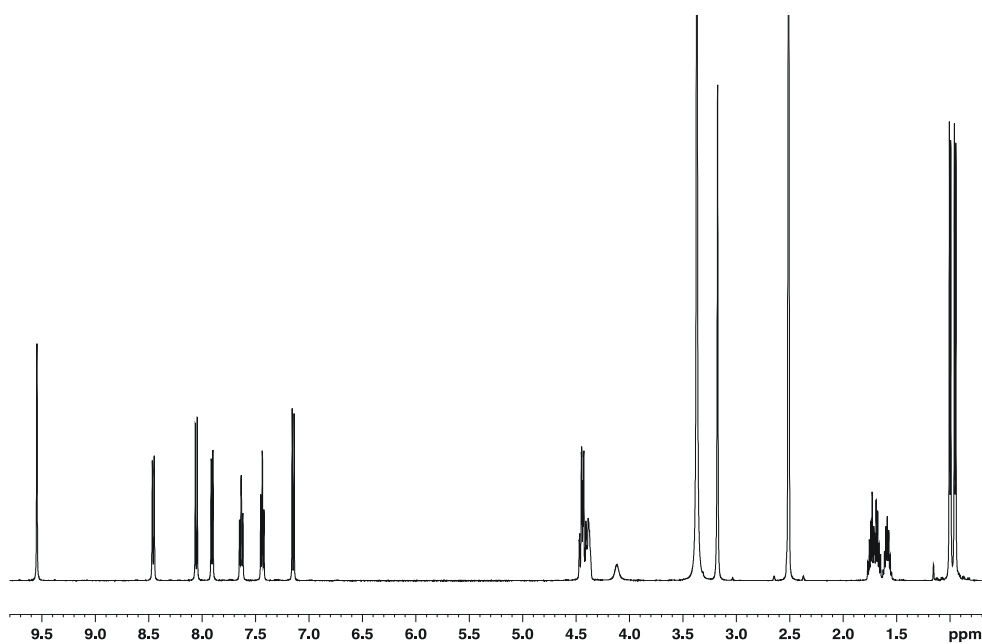


Rys. 25. Fragment widma  $^1\text{H}, ^1\text{H}$  EXSY związku  $(\text{VOL}^{17})_2\text{O}$  w  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

**Tabela 14.** Widmo  $^1\text{H}$  NMR związku  $\text{MoO}_2\text{L}^{22}(\text{CH}_3\text{OH})$  w  $\text{DMSO}-d_6$ .

Związek	Widmo $^1\text{H}$ NMR $\delta$ [ppm]
$\text{MoO}_2\text{L}^{22}(\text{CH}_3\text{OH})$	0,95 (d, 3H); 1,00 (d, 3H); 1,58 (m, 1H); 1,68 (m, 1H); 1,73 (m, 1H); 3,17 (d, 3H, $\text{CH}_3\text{OH}$ ); 4,11 (m, 1H, $\text{CH}_3\text{OH}$ ); 4,38 (m, 1H); 4,42 (dd, 1H); 4,46 (dd, 1H); 7,15 (d, 1H); 7,43 (t, 1H); 7,63 (t, 1H); 7,91 (d, 1H); 8,05 (d, 1H); 8,45 (d, 1H); 9,54 (s, 1H)

Wszystkie widma zostały zarejestrowane w  $\text{DMSO}-d_6$ .



**Rys. 26.** Widmo  $^1\text{H}$  NMR związku  $\text{MoO}_2\text{L}^{22}(\text{CH}_3\text{OH})$  w  $\text{DMSO}-d_6$ .

## 5.2. Charakterystyka spektroskopowa kompleksów wanadu(V) i molibdenu(VI) z czterokoordynacyjnymi zasadami Schiffa

Skład pierwiastkowy wszystkich kompleksów oksowanadu(V) (**VOL**<sup>35</sup> – **VOL**<sup>74</sup>) oraz dioksomolibdenu(VI) [**MoO**<sub>2</sub>(**HL**<sup>35</sup>) – **MoO**<sub>2</sub>(**HL**<sup>74</sup>)] z chiralnymi czterokoordynacyjnymi zasadami Schiffa został potwierdzony na podstawie wyników pomiaru analizy elementarnej (Tabele 4 i 5). Wszystkie związki zostały również scharakteryzowane za pomocą spektroskopii w podczerwieni (Tabele 15 i 16), a także otrzymano ich widma UV–Vis i dichroizmu kołowego (Tabele 17 i 18).

Na widmach w podczerwieni dla kompleksów dioksomolibdenu(VI) można zauważyć pasma o średniej intensywności w zakresie 3304–3468 cm<sup>-1</sup>, które zostały przypisane drganiom walencyjnym O–H skoordynowanej grupy hydroksylowej, a ponadto w przypadku kompleksu **MoO**<sub>2</sub>(**HL**<sup>36</sup>)(**CH**<sub>3</sub>**OH**), obecne jest silne i szerokie pasmo ze względu na koordynację cząsteczki metanolu oraz wolnej nieskoordynowanej grupy hydroksylowej. W przypadku kompleksów oksowanadu(V) w tym zakresie podczerwieni nie ma żadnych pasm, gdyż wszystkie trzy grupy hydroksylowe ulegają deprotonacji. Charakterystyczne pasma drgań wiązania iminowego C=N, które pojawiają się w zakresie w 1620–1651 cm<sup>-1</sup> wskazują na obecność atomu azotu azometinowego skoordynowanego z jonem dioksomolibdenu(VI) lub oksowanadu(V), co jednoznacznie sugeruje otrzymanie zasad Schiffa. Dla wszystkich kompleksów oksowanadu(V) oraz dioksomolibdenu(VI) znajdują się pasma walencyjne wiązania C–O w zakresie ok. 1200–1300 cm<sup>-1</sup> należące do skoordynowanych jonów alkoholowych i grup hydroksylowych. Co najważniejsze, w zakresie 907–936 i 882–911 cm<sup>-1</sup> można odnaleźć ostre i silne pasma asymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających O=Mo=O oraz w zakresie 955–983 cm<sup>-1</sup> dla drgań walencyjnych wiązania V=O.

**Tabela 15.** Widma w podczerwieni (IR) kompleksów wanadu(V), pochodnych *R*(+)-3-amino-1,2-propanodiolu, *1R,2R*(-)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanodiolu, *1S,2S*(+)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanodiolu oraz *1S,2S*(+)-2-amino-1-(4-nitrofenyl)-1,3-propanodiolu.

Związek	Widma w podczerwieni liczba falowa [cm <sup>-1</sup> ]
<b>VOL</b> <sup>35</sup>	1624 [ν(C=N)], 1599 [ν(C=C)], 1287, 1210 [ν(C–O)], 955 [ν(V=O)]
<b>VOL</b> <sup>36</sup>	1642 [ν(C=N)], 1598 [ν(C=C)], 1286, 1232 [ν(C–O)], 968 [ν(V=O)]
<b>VOL</b> <sup>37</sup>	1650 [ν(C=N)], 1612 [ν(C=C)], 1277, 1224 [ν(C–O)], 980 [ν(V=O)]

<b>VOL<sup>38</sup></b>	1640 [v(C=N)], 1608 [v(C=C)], 1286, 1227 [v(C-O)], 979 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>39</sup></b>	1646 [v(C=N)], 1587 [v(C=C)], 1280, 1203 [v(C-O)], 980 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>40</sup></b>	1641 [v(C=N)], 1607 [v(C=C)], 1316, 1242 [v(C-O)], 976 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>41</sup></b>	1632 [v(C=N)], 1590 [v(C=C)], 1289, 1237 [v(C-O)], 974 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>42</sup></b>	1628 [v(C=N)], 1594 [v(C=C)], 1287, 1231 [v(C-O)], 972 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>43</sup></b>	1636 [v(C=N)], 1604 [v(C=C)], 1246, 1220 [v(C-O)], 959 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>44</sup></b>	1622 [v(C=N)], 1598 [v(C=C)], 1298, 1251 [v(C-O)], 976 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>47</sup></b>	1628 [v(C=N)], 1598 [v(C=C)], 1284, 1221 [v(C-O)], 968 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>48</sup></b>	1627 [v(C=N)], 1606 [v(C=C)], 1275, 1234 [v(C-O)], 972 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>49</sup></b>	1626 [v(C=N)], 1589 [v(C=C)], 1283, 1222 [v(C-O)], 961 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>50</sup></b>	1632 [v(C=N)], 1608 [v(C=C)], 1314, 1224 [v(C-O)], 969 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>54</sup></b>	1629 [v(C=N)], 1599 [v(C=C)], 1285, 1222 [v(C-O)], 968 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>55</sup></b>	1625 [v(C=N)], 1599 [v(C=C)], 1297, 1228 [v(C-O)], 969 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>56</sup></b>	1630 [v(C=N)], 1608 [v(C=C)], 1276, 1231 [v(C-O)], 959 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>57</sup></b>	1625 [v(C=N)], 1597 [v(C=C)], 1285, 1228 [v(C-O)], 960 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>58</sup></b>	1626 [v(C=N)], 1588 [v(C=C)], 1282, 1221 [v(C-O)], 961 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>59</sup></b>	1630 [v(C=N)], 1607 [v(C=C)], 1289, 1233 [v(C-O)], 968 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>60</sup></b>	1624 [v(C=N)], 1602 [v(C=C)], 1291, 1234 [v(C-O)], 983 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>61</sup></b>	1627 [v(C=N)], 1591 [v(C=C)], 1294, 1235 [v(C-O)], 960 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>62</sup></b>	1625 [v(C=N)], 1604 [v(C=C)], 1274, 1224 [v(C-O)], 957 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>63</sup></b>	1621 [v(C=N)], 1605 [v(C=C)], 1298, 1249 [v(C-O)], 968 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>64</sup></b>	1621 [v(C=N)], 1600 [v(C=C)], 1285, 1226 [v(C-O)], 972 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>65</sup></b>	1623 [v(C=N)], 1600 [v(C=C)], 1290, 1230 [v(C-O)], 978 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>66</sup></b>	1629 [v(C=N)], 1607 [v(C=C)], 1276, 1233 [v(C-O)], 965 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>68</sup></b>	1625 [v(C=N)], 1602 [v(C=C)], 1287, 1231 [v(C-O)], 982 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>69</sup></b>	1626 [v(C=N)], 1604 [v(C=C)], 1289, 1232 [v(C-O)], 976 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>70</sup></b>	1632 [v(C=N)], 1607 [v(C=C)], 1316, 1247 [v(C-O)], 972 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>71</sup></b>	1630 [v(C=N)], 1606 [v(C=C)], 1293, 1235 [v(C-O)], 974 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>72</sup></b>	1624 [v(C=N)], 1591 [v(C=C)], 1289, 1237 [v(C-O)], 975 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>73</sup></b>	1620 [v(C=N)], 1598 [v(C=C)], 1296, 1249 [v(C-O)], 964 [v(V=O)]
<b>VOL<sup>74</sup></b>	1621 [v(C=N)], 1605 [v(C=C)], 1296, 1247 [v(C-O)], 980 [v(V=O)]



**Tabela 16.** Widma w podczerwieni (IR) kompleksów molibdenu(VI), pochodnych *R*(+)-3-amino-1,2-propanodiolu, 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanodiolu oraz 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-(4-nitrofenyl)-1,3-propanodiolu.

Związek	Widma w podczerwieni liczba falowa [cm <sup>-1</sup> ]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>35</sup> )	3387 [ν(O-H)], 1642 [ν(C=N)], 1256 [ν(C-O)], 928, 887 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>36</sup> )(CH <sub>3</sub> OH)	3379 [ν(O-H)], 1636 [ν(C=N)], 1217 [ν(C-O)], 932, 890 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>37</sup> )	3407 [ν(O-H)], 1651 [ν(C=N)], 1311 [ν(C-O)], 936, 899 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>38</sup> )	3304 [ν(O-H)], 1641 [ν(C=N)], 1283 [ν(C-O)], 932, 889 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>39</sup> )	3426 [ν(O-H)], 1631 [ν(C=N)], 1238 [ν(C-O)], 927, 895 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>40</sup> )	3391 [ν(O-H)], 1639 [ν(C=N)], 1272 [ν(C-O)], 934, 909 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>41</sup> )	3314 [ν(O-H)], 1637 [ν(C=N)], 1237 [ν(C-O)], 930, 891 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>44</sup> )	3436 [ν(O-H)], 1627 [ν(C=N)], 1246 [ν(C-O)], 936, 898 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>45</sup> )	3420 [ν(O-H)], 1643 [ν(C=N)], 1326 [ν(C-O)], 943, 890 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>46</sup> )	3468 [ν(O-H)], 1640 [ν(C=N)], 1249 [ν(C-O)], 925, 911 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>47</sup> )	3355 [ν(O-H)], 1633 [ν(C=N)], 1265 [ν(C-O)], 926, 883 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>48</sup> )	3416 [ν(O-H)], 1638 [ν(C=N)], 1279 [ν(C-O)], 925, 898 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>49</sup> )	3405 [ν(O-H)], 1634 [ν(C=N)], 1235 [ν(C-O)], 931, 906 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>50</sup> )	3424 [ν(O-H)], 1623 [ν(C=N)], 1249 [ν(C-O)], 915, 897 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>51</sup> )	3308 [ν(O-H)], 1638 [ν(C=N)], 1219 [ν(C-O)], 932, 902 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>52</sup> )	3416 [ν(O-H)], 1630 [ν(C=N)], 1280 [ν(C-O)], 914, 878 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>53</sup> )	3388 [ν(O-H)], 1630 [ν(C=N)], 1250 [ν(C-O)], 914, 889 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>64</sup> )	3417 [ν(O-H)], 1631 [ν(C=N)], 1294 [ν(C-O)], 907, 882 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>65</sup> )	3428 [ν(O-H)], 1630 [ν(C=N)], 1258 [ν(C-O)], 929, 902 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>66</sup> )	3425 [ν(O-H)], 1631 [ν(C=N)], 1238 [ν(C-O)], 927, 896 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>67</sup> )	3395 [ν(O-H)], 1621 [ν(C=N)], 1218 [ν(C-O)], 936, 905 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>68</sup> )	3436 [ν(O-H)], 1626 [ν(C=N)], 1228 [ν(C-O)], 931, 902 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>69</sup> )	3446 [ν(O-H)], 1624 [ν(C=N)], 1286 [ν(C-O)], 934, 902 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>70</sup> )	3440 [ν(O-H)], 1642 [ν(C=N)], 1287 [ν(C-O)], 949, 916 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>71</sup> )	3414 [ν(O-H)], 1631 [ν(C=N)], 1232 [ν(C-O)], 931, 902 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>72</sup> )	3393 [ν(O-H)], 1633 [ν(C=N)], 1237 [ν(C-O)], 930, 902 [ν(Mo=O)]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>74</sup> )	3329 [ν(O-H)], 1621 [ν(C=N)], 1251 [ν(C-O)], 929, 898 [ν(Mo=O)]

Widma absorpcyjne (UV-Vis) dla kompleksów oksowanadu(V) i dioksomolibdenu(VI) z czterokoordynacyjnymi chiralnymi zasadami Schiffa wykazują

bardzo silne pasma przejść  $\pi-\pi^*$  w pierścieniu aromatycznym aldehydu salicylowego w zakresie 279–288 nm. Przejścia niskoenergetyczne, dla wszystkich kompleksów można także zauważyć w zakresie 325–380 nm i są związane, jak w przypadku kompleksów z trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa, z przejściami przeniesienia ładunku z ligandu do metalu (LMCT) z orbitalu  $p_\pi$  tlenu fenolanowego do pustego orbitalu  $d$  wanadu(V) lub molibdenu(VI). Jedynie dla kompleksów oksowanadu(V) z pochodnymi 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-(4-nitrofenylo)-1,3-propanodiolu, przejścia te są przesunięte batochromowo nawet o 100 nm. Wyjątkami od tej reguły są kompleksy utworzonymi z aldehydów 4,6-dimetoksyalicylowego oraz 5-nitrosalicylowego, które wykazują tylko jedno silne szerokie pasmo przy, odpowiednio, 297 nm i w zakresie 324–355 nm. Widma dichroizmu kołowego ujawniły te same pasma w podobnych regionach oraz tego samego pochodzenia co widma UV-Vis, ale też często z dodatkowym efektem Cottona przy ok 310–320 nm.

**Tabela 17.** Widma elektronowe i dichroizmu kołowego (CD) kompleksów wanadu(V), pochodnych *R*(+)-3-amino-1,2-propanodiolu, 1*R*,2*R*-(-)-2-amino-1-fenylo-1,3-propanodiolu, 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-fenylo-1,3-propanodiolu oraz 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-(4-nitrofenylo)-1,3-propanodiolu.

Związek	Widma elektronowe <sup>a</sup> $\lambda_{\max}$ [nm]	Widma CD <sup>b</sup> $\lambda$ [nm]
VOL <sup>35</sup>	273 (7710), 327 (3560)	278 (-1,49), 308 (2,56), 359 (2,17)
VOL <sup>36</sup>	274 (10090), 351 (3200)	280 (-0,40), 305 (4,19), 374 (1,97)
VOL <sup>37</sup>	276 (8210), 359 (3540)	280 (-0,40), 310 (3,86), 379 (1,53)
VOL <sup>38</sup>	275 (8270), 339 (3480)	279 (-2,10), 309 (3,33), 370 (2,89)
VOL <sup>39</sup>	276 (7120), 340 (2860)	281 (-1,47), 322 (1,79), 367 (2,67)
VOL <sup>40</sup>	355 (12060)	279 (-2,03), 304 (3,16), 390 (2,74)
VOL <sup>41</sup>	280 (8620), 351 (3510)	286 (-1,35), 312 (1,65), 350 (2,52)
VOL <sup>42</sup>	279 (9330), 337 (3950)	288 (-1,40), 318 (-0,95), 375 (2,03)
VOL <sup>43</sup>	281 (8510), 355 (3490)	291 (-2,94), 321 (-0,82), 385 (2,21)
VOL <sup>44</sup>	317 (8290), 371 (4170), 391 (3480)	330 (2,52), 377 (2,91), 448 (-0,93)
VOL <sup>47</sup>	276 (10350), 325 (4350)	309 (2,00), 380 (1,13)
VOL <sup>48</sup>	283 (11560), 346 (4630)	304 (2,26), 393 (1,14)
VOL <sup>49</sup>	280 (9380), 337 (4120)	316 (2,34), 384 (1,18)
VOL <sup>50</sup>	343 (7150)	306 (2,28), 354 (1,36)
VOL <sup>54</sup>	275 (12660), 323 (5380)	310 (-3,50), 377 (-1,79)

VOL <sup>55</sup>	283 (13800), 351 (4630)	298 (-4,70), 394 (-1,11)
VOL <sup>56</sup>	282 (13670), 345 (5680)	305 (-3,69), 395 (-1,96)
VOL <sup>57</sup>	278 (13440), 333 (5350)	308 (-2,92), 389 (-1,55)
VOL <sup>58</sup>	279 (7630), 336 (3710)	318 (-2,04), 379 (-1,22)
VOL <sup>59</sup>	344 (7440)	309 (-2,65), 357 (-1,74)
VOL <sup>60</sup>	279 (11480), 347 (4860)	319 (-3,17), 358 (-3,01)
VOL <sup>61</sup>	280 (13570), 332 (5950)	274 (-4,75), 388 (-1,27)
VOL <sup>62</sup>	281 (10790), 329 (4830)	282 (-3,44), 395 (-0,94)
VOL <sup>63</sup>	318 (10010), 369 (4920) 396 (4030)	265 (5,83), 310 (1,68), 401 (-1,65)
VOL <sup>64</sup>	322 (9350), 445 (1230)	270 (-1,96), 309 (-1,32), 367 (2,69)
VOL <sup>65</sup>	338 (4520), 452 (1140)	272 (-1,83), 318 (-1,24), 379 (2,39)
VOL <sup>66</sup>	348 (4680), 477 (1190)	278 (-1,65), 322 (-1,13), 387 (2,24)
VOL <sup>68</sup>	336 (5570), 454 (1250)	271 (-1,60), 309 (-1,10), 375 (2,26)
VOL <sup>69</sup>	340 (5420), 448 (1270)	277 (-1,31), 304 (-1,05), 373 (2,15)
VOL <sup>70</sup>	343 (8210), 426 (3400)	275 (-1,23), 311 (-0,94), 354 (1,89)
VOL <sup>71</sup>	354 (5830), 458 (1360)	270 (-1,69), 312 (-1,17), 367 (2,36)
VOL <sup>72</sup>	349 (6670), 449 (1440)	263 (-1,37), 315 (-0,67), 371 (2,20)
VOL <sup>73</sup>	351 (6320), 451 (1330)	265 (-1,36), 302 (-1,12), 374 (2,13)
VOL <sup>74</sup>	314 (8430), 345 (3660), 452 (1320)	288 (-2,52), 319 (-3,92), 393 (1,29)

<sup>a</sup> w nawiasach molowe współczynniki absorpcji ( $\epsilon$  [ $\text{dm}^3/\text{cm}\cdot\text{mol}$ ])

<sup>b</sup> w nawiasach różnica molowych współczynników absorpcji ( $\Delta\epsilon$  [ $\text{dm}^3/\text{cm}\cdot\text{mol}$ ])

Wszystkie widma zostały zarejestrowane w DMSO.

**Tabela 18.** Widma elektronowe i dichroizmu kołowego (CD) kompleksów molibdenu(VI), pochodnych *R*(+)-3-amino-1,2-propanodiolu, 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanodiolu oraz 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-(4-nitrofenyl)-1,3-propanodiolu.

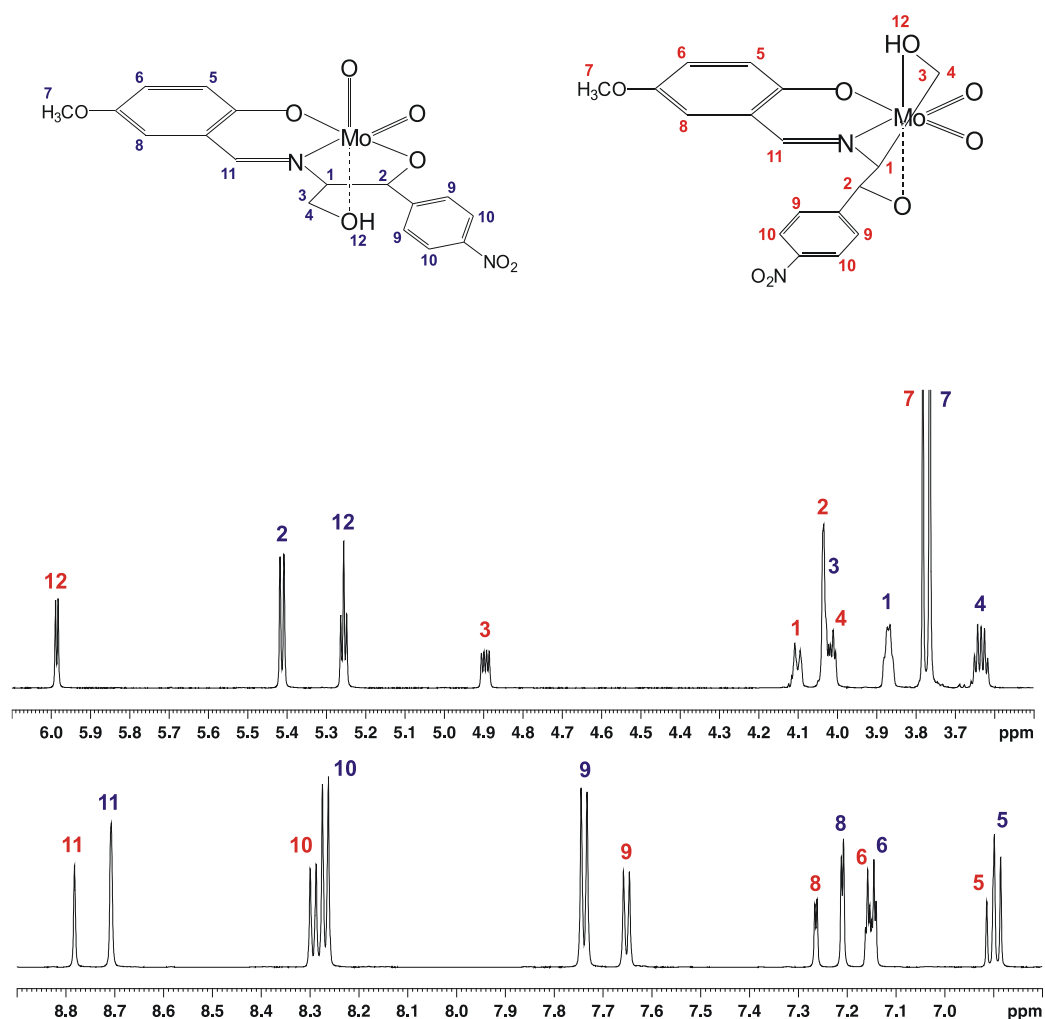
Związek	Widma elektronowe <sup>a</sup>		Widma CD <sup>b</sup>
	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]		$\lambda$ [nm]
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>35</sup> )	279 (6150), 371 (1730)		284 (5,26), 357 (1,72)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>36</sup> )(CH <sub>3</sub> OH)	287 (8350), 363 (1740)		285 (8,12), 372 (2,86)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>37</sup> )	283 (5890), 375 (1650)		280 (6,27), 383 (1,96)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>38</sup> )	324 (11040)		330 (3,07)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>39</sup> )	284 (5850), 351 (2010)		280 (13,22), 363 (4,70)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>40</sup> )	285 (9820), 357 (1170)		282 (5,24), 366 (2,16)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>41</sup> )	343 (13040)		352 (3,87)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>44</sup> )	288 (7650), 336 (2610)		291 (4,92), 345 (3,65)

MoO <sub>2</sub> (HL <sup>45</sup> )	284 (4640), 359 (1020)	281 (5,46), 357 (1,84)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>46</sup> )	287 (8350), 363 (1740)	285 (8,12), 372 (2,86)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>47</sup> )	267 (7930), 346 (1630)	279 (9,13), 349 (5,65)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>48</sup> )	274 (6650), 375 (1750)	279 (10,46), 383 (4,84)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>49</sup> )	268 (8310), 355 (1640)	278 (9,54), 359 (5,26)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>50</sup> )	330 (14440)	277 (8,75), 328 (7,64)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>51</sup> )	287 (8280), 338 (2970)	294 (8,35), 344 (7,76)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>52</sup> )	271 (8110), 353 (1670)	282 (10,60), 358 (5,35)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>53</sup> )	272 (6820), 308 (6300), 347 (2460)	279 (3,29), 303 (3,02), 380 (6,21)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>64</sup> )	274 (11220), 347 (1900)	282 (7,18), 351 (6,97)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>65</sup> )	287 (13310), 360 (1720)	293 (9,61), 374 (4,28)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>66</sup> )	277 (10210), 370 (1630)	282 (5,94), 307 (-1,48), 386 (4,28)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>67</sup> )	297 (22090)	278 (-6,78), 338 (9,22)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>68</sup> )	277 (10460), 353 (1620)	282 (5,11), 302 (-1,40), 364 (4,94)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>69</sup> )	273 (12970), 349 (1990)	278 (5,31), 302 (-2,15), 362 (5,76)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>70</sup> )	275 (11400), 339 (7620)	281 (3,78), 331 (3,30)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>71</sup> )	288 (11290), 339 (3410)	276 (-3,91), 347 (8,63)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>72</sup> )	280 (10850), 352 (1680)	286 (5,86), 309 (-0,78), 360 (5,12)
MoO <sub>2</sub> (HL <sup>74</sup> )	271 (11720), 302 (9740), 380 (2840)	316 (-6,14), 383 (7,51)

<sup>a</sup> w nawiasach molowe współczynniki absorpcji ( $\epsilon$  [dm<sup>3</sup>/cm·mol])

<sup>b</sup> w nawiasach różnica molowych współczynników absorpcji ( $\Delta\epsilon$  [dm<sup>3</sup>/cm·mol])

Wszystkie widma zostały zarejestrowane w DMSO.



**Rys. 27.** Widmo  $^1\text{H}$  NMR związku  $\text{MoO}_2(\text{HL}^{66})$  w  $\text{DMSO}-d_6$ .

Dla kompleksów dioksomolibdenu(VI) z chiralnymi czterokoordynacyjnymi zasadami Schiffa wykonano widma protonowe ( $^1\text{H}$  NMR) oraz dla wybranych związków także dwuwymiarowe widma ( $^1\text{H}, ^1\text{H}$  COSY,  $^1\text{H}, ^1\text{H}$  NOESY oraz  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$  HSQC) w celu jednoznacznego określenia struktury tych związków. Bardzo interesujący jest fakt, że w porównaniu z kompleksami z trójkoordynacyjnymi chiralnymi zasadami Schiffa, gdzie obserwowano jedną formę tych związków, w przypadku związków otrzymanych z  $R(+)$ -3-amino-1,2-propanodiolu [ $\text{MoO}_2(\text{HL}^{35})$  –  $\text{MoO}_2(\text{HL}^{46})$ ] pojawiają się również sygnały dla jednej formy związku, ale już dla pochodnych  $1S,2S-(+)$ -2-amino-1-fenyl-1,3-propanodiolu oraz  $1S,2S-(+)$ -2-amino-1-(4-nitrofenyl)-1,3-propanodiolu [ $\text{MoO}_2(\text{HL}^{47})$  –  $\text{MoO}_2(\text{HL}^{74})$ ] widać dwa zestawy sygnałów wynikające z obecności dwóch izomerów geometrycznych (rys. 27) meridionalnego (*mer*) i facjalnego (*fac*) ze stosunkiem sygnałów 65 do 35 (tabela 19).

**Tabela 19.** Widma  $^1\text{H}$  NMR kompleksów molibdenu(VI) z chiralnymi czterokoordynacyjnymi zasadami Schiffa, pochodnych  $R(+)$ -3-amino-1,2-propanodiolu,  $1S,2S-(+)$ -2-amino-1-fenyl-1,3-propanodiolu oraz  $1S,2S-(+)$ -2-amino-1-(4-nitrofenyl)-1,3-propanodiolu.

Związek	Widma $^1\text{H}$ NMR $\delta$ [ppm]
$\text{MoO}_2(\text{HL}^{35})$	8.74 (1H, s), 7.66 (1H, d, $^3J=7.5$ Hz), 7.50 (1H, t, $^3J=7.5$ Hz), 6.98 (1H, t, $^3J=7.5$ Hz), 6.87 (1H, d, $^3J=8.1$ Hz), 4.97 (1H, brs), 4.30 (1H, m), 4.14 (1H, dd, $^3J=12.6$ Hz, $^4J=4.0$ Hz), 3.73 (1H, dd, $^3J=12.6$ Hz, $^4J=9.5$ Hz), 3.54 (2H, d, $^3J=4.7$ Hz)
$\text{MoO}_2(\text{HL}^{36})(\text{CH}_3\text{OH})$	8.72 (1H, s), 7.15 (1H, d, $^3J=3.1$ Hz), 7.13 (1H, d, $^3J=3.1$ Hz), 6.89 (1H, t), 4.94 (1H, t), 4.33 (1H, m), 4.18 (1H, dd, $^3J=12.6$ Hz, $^4J=4.0$ Hz), 3.76 (1H, ov), 3.57 (2H, t), 3.78 (3H, s), 4.11 (1H, q), 3.17 (3H, d, $^3J=3.6$ Hz) ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )
$\text{MoO}_2(\text{HL}^{37})$	8.72 (1H, s), 7.13 (1H, d, $^4J=3.1$ Hz), 7.10 (1H, dd, $^3J=9.0$ Hz, $^4J=3.1$ Hz), 6.82 (1H, d, $^3J=9.0$ Hz), 4.96 (1H, brs), 4.32 (1H, m), 4.16 (1H, dd, $^3J=12.6$ Hz, $^4J=4.0$ Hz), 3.74 (1H, ov), 3.55 (2H, d, $^3J=4.7$ Hz), 3.74 (3H, s)
$\text{MoO}_2(\text{HL}^{38})$	8.68 (1H, s), 7.39 (1H, dd, $^3J=8.3$ Hz, $^4J=2.2$ Hz), 7.28 (1H, t, $^3J=9.2$ Hz), 6.84 (1H, d, $^3J=8.3$ Hz), 4.95 (1H, brs), 4.31 (1H, m), 4.16 (1H, dd, $^3J=12.6$ Hz, $^4J=4.0$ Hz), 3.75 (1H, dd, $^3J=12.6$ Hz, $^4J=9.5$ Hz), 3.54 (2H, d, $^3J=4.7$ Hz), 2.33 (3H, s)
$\text{MoO}_2(\text{HL}^{39})$	8.71 (1H, s), 7.66 (1H, s), 7.56 (1H, dd, $^3J=8.3$ Hz, $^4J=2.2$ Hz), 6.90 (1H, d, $^3J=8.3$ Hz), 4.94 (1H, brs), 4.30 (1H, m), 4.14 (1H, dd, $^3J=12.6$ Hz, $^4J=4.0$ Hz), 3.74 (1H, dd, $^3J=12.6$ Hz, $^4J=9.5$ Hz), 3.54 (2H, d, $^3J=4.7$ Hz)
$\text{MoO}_2(\text{HL}^{40})$	8.92 (1H, s), 8.71 (1H, d, $^3J=2.6$ Hz), 8.26 (1H, dd, $^3J=9.0$ Hz, $^4J=2.6$ Hz), 7.02 (1H, d, $^3J=9.0$ Hz), 4.92 (1H, brs), 4.29 (1H, m), 4.13 (1H, dd, $^3J=12.6$ Hz, $^4J=4.0$ Hz), 3.73 (1H, dd, $^3J=12.6$ Hz, $^4J=9.5$ Hz), 3.53 (2H, d, $^3J=4.7$ Hz)
$\text{MoO}_2(\text{HL}^{41})$	10.29 (1H, s), 8.53 (1H, s), 7.43 (1H, d, $^3J=8.3$ Hz), 6.42 (1H, d, $^3J=8.3$ Hz), 6.26 (1H, s), 4.94 (1H, brs), 4.31 (1H, m), 4.15 (1H, dd, $^3J=12.6$ Hz, $^4J=4.0$ Hz), 3.74 (1H, dd, $^3J=12.6$ Hz, $^4J=9.5$ Hz), 3.54 (2H, d, $^3J=4.7$ Hz)
$\text{MoO}_2(\text{HL}^{44})$	9.60 (1H, s), 8.46 (1H, d, $^3J=8.4$ Hz), 8.08 (1H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.92 (1H, d, $^3J=7.7$ Hz), 7.60 (1H, t, $^3J=7.3$ Hz), 7.41 (1H, t, $^3J=7.3$ Hz), 7.12 (1H, d, $^3J=8.7$ Hz), 4.97 (1H, brs), 4.33 (1H, m), 4.17 (1H, dd, $^3J=12.6$ Hz, $^4J=4.0$ Hz), 3.75 (1H, dd, $^3J=12.6$ Hz, $^4J=9.5$ Hz), 3.55 (2H, d, $^3J=4.7$ Hz)
$\text{MoO}_2(\text{HL}^{45})$	8.70 (1H, s), 6.36 (1H, d, $^4J=2.6$ Hz), 6.28 (1H, d, $^4J=2.6$ Hz), 4.94 (1H, brs), 4.29 (1H, m), 4.15 (1H, dd, $^3J=12.6$ Hz, $^4J=4.0$ Hz), 3.74 (1H, dd, $^3J=12.6$ Hz, $^4J=9.5$ Hz), 3.54 (2H, d, $^3J=4.7$ Hz), 3.89 (3H, s), 3.85 (3H, s)
$\text{MoO}_2(\text{HL}^{46})$	8.76 (1H, s), 8.04 (1H, d, $^3J=2.4$ Hz), 7.85 (1H, d, $^3J=2.4$ Hz), 4.96 (1H, brs), 4.34 (1H, m), 4.16 (1H, dd, $^3J=12.6$ Hz, $^4J=4.0$ Hz), 3.74 (1H, dd, $^3J=12.6$ Hz, $^4J=9.5$ Hz), 3.55 (2H, d, $^3J=4.7$ Hz)
$\text{MoO}_2(\text{HL}^{47})$	<i>mer</i> -izomer (65%): 8.75 (1H, s), 7.61 (1H, dd, $^3J=7.8$ Hz, $^4J=1.6$ Hz), 7.51 (1H, t, $^3J=7.8$ Hz), 7.45 (2H, d, $^3J=7.3$ Hz), 7.39 (2H, t, $^3J=7.3$ Hz), 7.33 (1H, t, $^3J=7.3$ Hz), 6.98 (1H, ov), 6.92 (1H, d, $^3J=9.0$ Hz), 5.22 (1H, ov), 5.24 (1H, d, $^3J=8.0$ Hz), 3.85 (1H, m), 4.10 (1H, dt, $^3J=12.3$ Hz, $^4J=4.0$ Hz), 3.60 (1H, dt, $^3J=12.3$ Hz, $^4J=5.6$ Hz); <i>fac</i> -izomer (35%): 8.77 (1H, s), 7.65 (1H, dd, $^3J=7.8$ Hz, $^4J=1.6$ Hz), 7.51 (1H, t, $^3J=7.8$ Hz), 7.45 (2H, ov), 7.39 (2H, ov), 7.33 (1H, ov), 7.00

	(1H, ov), 6.94 (1H, d, $^3J=9.0$ Hz), 5.65 (1H, d, $^3J=4.3$ Hz), 4.07 (1H, ov), 4.05 (1H, ov), 4.73 (1H, dd, $^3J=9.0$ Hz, $^4J=4.3$ Hz), 4.07 (1H, ov).
<b>MoO<sub>2</sub>(HL<sup>48</sup>)</b>	<i>mer</i> -izomer (65%): 8.75 (1H, s), 7.45 (2H, d, $^3J=7.3$ Hz), 7.40 (2H, t, $^3J=7.3$ Hz), 7.33 (1H, t, $^3J=7.3$ Hz), 7.20 (1H, d, $^3J=3.2$ Hz), 7.13 (1H, t, $^3J=3.2$ Hz), 6.87 (1H, d, $^3J=9.0$ Hz), 5.14 (1H, t, $^3J=5.1$ Hz), 5.21 (1H, d, $^3J=8.0$ Hz), 3.81 (1H, m), 3.96 (1H, dt, $^3J=12.2$ Hz, $^4J=3.8$ Hz), 3.61 (1H, dt, $^3J=12.2$ Hz, $^4J=5.5$ Hz), 3.77 (3H, s); <i>fac</i> -izomer (35%): 8.77 (1H, s), 7.43 (2H, ov), 7.39 (2H, ov), 7.34 (1H, ov), 7.25 (1H, d, $^3J=3.2$ Hz), 7.15 (1H, t, $^3J=3.2$ Hz), 6.89 (1H, d, $^3J=9.0$ Hz), 5.63 (1H, d, $^3J=4.4$ Hz), 4.07 (1H, ov), 4.05 (1H, ov), 4.73 (1H, dd, $^3J=9.1$ Hz, $^4J=4.4$ Hz), 4.02 (1H, dd, $^3J=10.2$ Hz, $^4J=4.9$ Hz), 3.78 (3H, s).
<b>MoO<sub>2</sub>(HL<sup>49</sup>)</b>	<i>mer</i> -izomer (65%): 8.74 (1H, s), 7.85 (1H, d, $^3J=2.6$ Hz), 7.62 (1H, t, $^3J=2.6$ Hz), 7.45 (2H, d, $^3J=7.3$ Hz), 7.40 (2H, t, $^3J=7.3$ Hz), 7.34 (1H, t, $^3J=7.3$ Hz), 6.90 (1H, d, $^3J=8.8$ Hz), 5.14 (1H, t, $^3J=5.3$ Hz), 5.28 (1H, d, $^3J=8.0$ Hz), 3.84 (1H, m), 3.98 (1H, dt, $^3J=12.3$ Hz, $^4J=4.0$ Hz), 3.59 (1H, dt, $^3J=12.3$ Hz, $^4J=5.6$ Hz); <i>fac</i> -izomer (35%): 8.77 (1H, s), 7.90 (1H, d, $^3J=2.6$ Hz), 7.64 (1H, t, $^3J=2.6$ Hz), 7.46 (2H, ov), 7.38 (2H, ov), 7.34 (1H, ov), 6.92 (1H, d, $^3J=8.8$ Hz), 5.68 (1H, d, $^3J=4.4$ Hz), 4.09 (1H, ov), 4.08 (1H, ov), 4.73 (1H, dd, $^3J=9.0$ Hz, $^4J=4.4$ Hz), 4.07 (1H, ov).
<b>MoO<sub>2</sub>(HL<sup>50</sup>)</b>	<i>mer</i> -izomer (65%): 9.05 (1H, s), 8.72 (1H, d, $^3J=2.6$ Hz), 7.64 (1H, t, $^3J=2.6$ Hz), 7.47 (2H, d, $^3J=7.3$ Hz), 7.43 (2H, t, $^3J=7.3$ Hz), 7.36 (1H, t, $^3J=7.2$ Hz), 7.17 (1H, d, $^3J=8.7$ Hz), 5.17 (1H, t, $^3J=5.2$ Hz), 5.30 (1H, d, $^3J=8.2$ Hz), 3.86 (1H, m), 3.99 (1H, dt, $^3J=12.2$ Hz, $^4J=4.0$ Hz), 3.61 (1H, dt, $^3J=12.3$ Hz, $^4J=5.6$ Hz); <i>fac</i> -izomer (35%): 9.08 (1H, s), 8.76 (1H, d, $^3J=2.6$ Hz), 7.67 (1H, t, $^3J=2.6$ Hz), 7.48 (2H, ov), 7.37 (2H, ov), 7.33 (1H, ov), 7.19 (1H, d, $^3J=8.7$ Hz), 5.71 (1H, d, $^3J=4.3$ Hz), 4.10 (1H, ov), 4.09 (1H, ov), 4.76 (1H, dd, $^3J=9.0$ Hz, $^4J=4.3$ Hz), 4.10 (1H, ov).
<b>MoO<sub>2</sub>(HL<sup>51</sup>)</b>	<i>mer</i> -izomer (65%): 10.28 (1H, s), 8.61 (1H, s), 7.43 (2H, d, $^3J=7.3$ Hz), 7.38 (2H, t, $^3J=7.3$ Hz), 7.31 (1H, t, $^3J=7.3$ Hz), 7.25 (1H, t, $^3J=7.5$ Hz), 6.41 (1H, d, $^3J=8.3$ Hz), 6.24 (1H, s), 5.15 (1H, t, $^3J=5.2$ Hz), 5.28 (1H, d, $^3J=8.2$ Hz), 3.86 (1H, m), 3.97 (1H, dt, $^3J=12.1$ Hz, $^4J=4.1$ Hz), 3.59 (1H, dt, $^3J=12.3$ Hz, $^4J=5.6$ Hz); <i>fac</i> -izomer (35%): 10.31 (1H, s), 8.63 (1H, s), 7.42 (2H, ov), 7.37 (2H, ov), 7.33 (1H, ov), 7.27 (1H, t, $^3J=7.5$ Hz), 6.43 (1H, d, $^3J=8.3$ Hz), 6.27 (1H, s), 5.70 (1H, d, $^3J=4.3$ Hz), 4.11 (1H, ov), 4.10 (1H, ov), 4.74 (1H, dd, $^3J=9.0$ Hz, $^4J=4.3$ Hz), 4.10 (1H, ov).
<b>MoO<sub>2</sub>(HL<sup>52</sup>)</b>	<i>mer</i> -izomer (65%): 8.73 (1H, s), 7.42 (2H, d, $^3J=7.3$ Hz), 7.38 (2H, t, $^3J=7.3$ Hz), 7.31 (1H, t, $^3J=7.3$ Hz), 7.15 (1H, d, $^3J=7.6$ Hz), 7.09 (1H, d, $^3J=7.6$ Hz), 6.82 (1H, t, $^3J=7.6$ Hz), 5.12 (1H, t, $^3J=5.1$ Hz), 5.20 (1H, d, $^3J=7.9$ Hz), 3.79 (1H, m), 3.94 (1H, dt, $^3J=12.2$ Hz, $^4J=3.9$ Hz), 3.60 (1H, dt, $^3J=12.2$ Hz, $^4J=5.4$ Hz), 1.41 (9H, s); <i>fac</i> -izomer (35%): 8.75 (1H, s), 7.41 (2H, ov), 7.37 (2H, ov), 7.32 (1H, ov), 7.17 (1H, d, $^3J=7.6$ Hz), 7.11 (1H, d, $^3J=7.6$ Hz), 6.84 (1H, t, $^3J=7.6$ Hz), 5.62 (1H, d, $^3J=4.4$ Hz), 4.08 (1H, ov), 4.07 (1H, ov), 4.71 (1H, dd, $^3J=9.0$ Hz, $^4J=4.2$ Hz), 4.01 (1H, dd, $^3J=10.1$ Hz, $^4J=4.9$ Hz), 1.43 (9H, s).
<b>MoO<sub>2</sub>(HL<sup>53</sup>)</b>	<i>mer</i> -izomer (65%): 9.57 (1H, s), 8.48 (1H, d, $^3J=8.5$ Hz), 8.09 (1H, d, $^3J=9.0$ Hz), 7.93 (1H, d, $^3J=8.1$ Hz), 7.65 (1H, t, $^3J=7.3$ Hz), 7.46 (1H, t, $^3J=7.3$ Hz), 7.40 (2H, d, $^3J=7.3$ Hz), 7.36 (2H, t, $^3J=7.3$ Hz), 7.30 (1H, t, $^3J=7.3$ Hz), 7.18 (1H, d, $^3J=9.0$ Hz), 5.15 (1H, t, $^3J=5.1$ Hz), 5.23 (1H, d, $^3J=7.9$ Hz), 3.81 (1H, m), 3.97 (1H, dt, $^3J=12.1$ Hz, $^4J=3.9$ Hz), 3.63 (1H, dt, $^3J=12.1$ Hz, $^4J=5.3$ Hz); <i>fac</i> -izomer (35%): 9.59 (1H, s), 8.50 (1H, d, $^3J=8.5$ Hz), 8.11 (1H, d, $^3J=9.0$ Hz), 7.96 (1H, d, $^3J=8.1$ Hz), 7.67 (1H, t, $^3J=7.3$ Hz), 7.48 (1H, t, $^3J=7.3$ Hz), 7.39 (2H, ov),

	7.35 (2H, ov), 7.32 (1H, ov), 7.20 (1H, d, $^3J=9.0$ Hz), 5.64 (1H, d, $^3J=4.3$ Hz), 4.11 (1H, ov), 4.09 (1H, ov), 4.74 (1H, dd, $^3J=9.0$ Hz, $^4J=4.2$ Hz), 4.04 (1H, dd, $^3J=10.2$ Hz, $^4J=4.9$ Hz).
<b>MoO<sub>2</sub>(HL<sup>64</sup>)</b>	<i>mer</i> -isomer (65%): 8.73 (1H, s), 8.28 (2H, d, $^3J=8.6$ Hz), 7.77 (2H, t, $^3J=8.6$ Hz), 7.59 (1H, dd, $^3J=7.7$ Hz, $^4J=1.6$ Hz), 7.50 (1H, t, $^3J=7.7$ Hz), 6.95 (1H, ov), 6.88 (1H, d, $^3J=8.9$ Hz), 5.28 (1H, ov), 5.45 (1H, d, $^3J=7.0$ Hz), 3.93 (1H, m), 4.07 (1H, ov), 3.66 (1H, dt, $^3J=12.3$ Hz, $^4J=5.6$ Hz); <i>fac</i> -isomer (35%): 8.79 (1H, s), 8.30 (2H, d, $^3J=8.6$ Hz), 7.70 (2H, t, $^3J=8.6$ Hz), 7.62 (1H, dd, $^3J=7.8$ Hz, $^4J=1.6$ Hz), 7.53 (1H, ov), 6.96 (1H, ov), 6.90 (1H, d, $^3J=8.9$ Hz), 5.97 (1H, d, $^3J=4.7$ Hz), 4.17 (1H, dd, $^3J=9.1$ Hz, $^4J=4.1$ Hz), 4.07 (1H, ov), 4.90 (1H, dd, $^3J=9.3$ Hz, $^4J=4.6$ Hz), 4.05 (1H, ov).
<b>MoO<sub>2</sub>(HL<sup>65</sup>)</b>	<i>mer</i> -isomer (65%): 8.71 (1H, s), 8.26 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.74 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.21 (1H, ov), 7.20 (1H, ov), 6.93 (1H, t, $^3J=7.9$ Hz), 5.25 (1H, t, $^3J=5.2$ Hz), 5.43 (1H, d, $^3J=6.9$ Hz), 3.90 (1H, m), 4.04 (1H, ov), 3.63 (1H, dt, $^3J=12.4$ Hz, $^4J=5.6$ Hz), 3.81 (3H, s); <i>fac</i> -isomer (35%): 8.78 (1H, s), 8.29 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.66 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.24 (1H, dd, $^3J=7.9$ Hz, $^4J=1.2$ Hz), 7.20 (1H, ov), 6.94 (1H, t, $^3J=7.9$ Hz), 5.95 (1H, d, $^3J=4.7$ Hz), 4.14 (1H, dd, $^3J=9.1$ Hz, $^4J=4.1$ Hz), 4.04 (1H, ov), 4.88 (1H, dd, $^3J=9.3$ Hz, $^4J=4.7$ Hz), 4.00 (1H, ov), 3.82 (3H, s).
<b>MoO<sub>2</sub>(HL<sup>66</sup>)</b>	<i>mer</i> -isomer (65%): 8.71 (1H, s), 8.27 (2H, d, $^3J=8.6$ Hz), 7.74 (2H, d, $^3J=8.6$ Hz), 7.21 (1H, d, $^3J=3.1$ Hz), 7.16 (1H, t, $^3J=3.1$ Hz), 6.91 (1H, d, $^3J=9.0$ Hz), 5.25 (1H, t, $^3J=5.2$ Hz), 5.41 (1H, d, $^3J=6.9$ Hz), 3.87 (1H, m), 4.03 (1H, ov), 3.63 (1H, dt, $^3J=12.4$ Hz, $^4J=5.6$ Hz), 3.76 (3H, s); <i>fac</i> -isomer (35%): 8.78 (1H, s), 8.29 (2H, d, $^3J=8.6$ Hz), 7.65 (2H, d, $^3J=8.6$ Hz), 7.26 (1H, d, $^3J=3.1$ Hz), 7.14 (1H, t, $^3J=3.1$ Hz), 6.89 (1H, d, $^3J=9.0$ Hz), 5.99 (1H, d, $^3J=4.7$ Hz), 4.10 (1H, dd, $^3J=9.1$ Hz, $^4J=4.1$ Hz), 4.04 (1H, ov), 4.89 (1H, dd, $^3J=9.3$ Hz, $^4J=4.6$ Hz), 4.00 (1H, t, $^3J=4.6$ Hz), 3.78 (3H, s).
<b>MoO<sub>2</sub>(HL<sup>67</sup>)</b>	<i>mer</i> -isomer (65%): 8.69 (1H, s), 8.24 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.71 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 6.44 (1H, d, $^3J=2.7$ Hz), 6.35 (1H, d, $^3J=2.7$ Hz), 5.23 (1H, t, $^3J=5.2$ Hz), 5.42 (1H, d, $^3J=6.9$ Hz), 3.88 (1H, m), 4.02 (1H, ov), 3.61 (1H, dt, $^3J=12.4$ Hz, $^4J=5.6$ Hz), 3.88 (3H, s), 3.84 (3H, s); <i>fac</i> -isomer (35%): 8.27 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.73 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 6.46 (1H, d, $^3J=2.7$ Hz), 6.38 (1H, d, $^3J=2.7$ Hz), 5.93 (1H, d, $^3J=4.7$ Hz), 4.12 (1H, dd, $^3J=9.1$ Hz, $^4J=4.1$ Hz), 4.02 (1H, ov), 4.86 (1H, dd, $^3J=9.3$ Hz, $^4J=4.7$ Hz), 3.99 (1H, ov), 3.89 (3H, s), 3.85 (3H, s).
<b>MoO<sub>2</sub>(HL<sup>68</sup>)</b>	<i>mer</i> -isomer (65%): 8.67 (1H, s), 8.23 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.71 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.38 (1H, dd, $^3J=8.2$ Hz, $^4J=2.1$ Hz), 7.27 (1H, 1H, t, $^3J=9.1$ Hz), 6.83 (1H, d, $^3J=8.2$ Hz), 5.23 (1H, t, $^3J=5.2$ Hz), 5.41 (1H, d, $^3J=6.9$ Hz), 3.88 (1H, m), 4.03 (1H, ov), 3.61 (1H, dt, $^3J=12.4$ Hz, $^4J=5.6$ Hz), 2.34 (3H, s); <i>fac</i> -isomer (35%): 8.74 (1H, s), 8.26 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.63 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.41 (1H, dd, $^3J=8.2$ Hz, $^4J=2.1$ Hz), 7.29 (1H, 1H, t, $^3J=9.1$ Hz), 6.85 (1H, d, $^3J=8.2$ Hz), 5.94 (1H, d, $^3J=4.7$ Hz), 4.12 (1H, dd, $^3J=9.1$ Hz, $^4J=4.1$ Hz), 4.03 (1H, ov), 4.86 (1H, dd, $^3J=9.3$ Hz, $^4J=4.7$ Hz), 4.00 (1H, ov), 2.36 (3H, s).
<b>MoO<sub>2</sub>(HL<sup>69</sup>)</b>	<i>mer</i> -isomer (65%): 8.70 (1H, s), 8.24 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.81 (1H, t, $^3J=2.6$ Hz), 7.73 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.58 (1H, t, $^3J=2.6$ Hz), 6.87 (1H, d, $^3J=8.8$ Hz), 5.25 (1H, t, $^3J=5.2$ Hz), 5.42 (1H, d, $^3J=6.9$ Hz), 3.89 (1H, m), 4.03 (1H, ov), 3.62 (1H, dt, $^3J=12.4$ Hz, $^4J=5.6$ Hz); <i>fac</i> -isomer (35%): 8.77 (1H, s), 8.27 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.85 (1H, t, $^3J=2.6$ Hz), 7.65 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.60 (1H, t, $^3J=2.6$ Hz), 6.89 (1H, d, $^3J=8.8$ Hz), 5.95 (1H, d, $^3J=4.7$ Hz), 4.13 (1H, dd, $^3J=9.1$ Hz, $^4J=4.1$ Hz), 4.03 (1H, ov), 4.87 (1H, dd, $^3J=9.3$ Hz, $^4J=4.7$ Hz), 4.00 (1H, ov).



$\text{MoO}_2(\text{HL}^{70})$	<i>mer</i> -izomer (65%): 9.02 (1H, s), 8.69 (1H, t, $^3J=2.6$ Hz), 8.28 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.77 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.61 (1H, t, $^3J=2.6$ Hz), 7.14 (1H, d, $^3J=8.7$ Hz), 5.23 (1H, t, $^3J=5.2$ Hz), 5.40 (1H, d, $^3J=6.9$ Hz), 3.87 (1H, m), 4.02 (1H, ov), 3.61 (1H, dt, $^3J=12.4$ Hz, $^4J=5.6$ Hz); <i>fac</i> -izomer (35%): 9.09 (1H, s), 8.72 (1H, t, $^3J=2.6$ Hz), 8.31 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.69 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.63 (1H, t, $^3J=2.6$ Hz), 7.16 (1H, d, $^3J=8.7$ Hz), 5.93 (1H, d, $^3J=4.7$ Hz), 4.12 (1H, dd, $^3J=9.1$ Hz, $^4J=4.1$ Hz), 4.02 (1H, ov), 4.86 (1H, dd, $^3J=9.3$ Hz, $^4J=4.7$ Hz), 3.99 (1H, ov).
$\text{MoO}_2(\text{HL}^{71})$	<i>mer</i> -izomer (65%): 10.24 (1H, s), 8.57 (1H, s), 8.24 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.72 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.27 (1H, t, $^3J=7.4$ Hz), 6.43 (1H, d, $^3J=8.2$ Hz), 6.25 (1H, s), 5.27 (1H, t, $^3J=5.2$ Hz), 5.45 (1H, d, $^3J=6.9$ Hz), 3.92 (1H, m), 4.06 (1H, ov), 3.65 (1H, dt, $^3J=12.4$ Hz, $^4J=5.6$ Hz); <i>fac</i> -izomer (35%): 10.27 (1H, s), 8.59 (1H, s), 8.26 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.64 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.29 (1H, t, $^3J=7.4$ Hz), 6.46 (1H, d, $^3J=8.2$ Hz), 6.27 (1H, s), 5.98 (1H, d, $^3J=4.7$ Hz), 4.16 (1H, dd, $^3J=9.1$ Hz, $^4J=4.1$ Hz), 4.06 (1H, ov), 4.90 (1H, dd, $^3J=9.3$ Hz, $^4J=4.7$ Hz), 4.03 (1H, ov).
$\text{MoO}_2(\text{HL}^{72})$	<i>mer</i> -izomer (65%): 8.68 (1H, s), 8.22 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.70 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.12 (1H, d, $^3J=7.5$ Hz), 7.06 (1H, d, $^3J=7.5$ Hz), 6.89 (1H, t, $^3J=7.5$ Hz), 5.23 (1H, t, $^3J=5.2$ Hz), 5.41 (1H, d, $^3J=6.9$ Hz), 3.89 (1H, m), 4.02 (1H, ov), 3.61 (1H, dt, $^3J=12.4$ Hz, $^4J=5.6$ Hz), 1.38 (9H, s); <i>fac</i> -izomer (35%): 8.75 (1H, s), 8.25 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.62 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.14 (1H, d, $^3J=7.5$ Hz), 7.08 (1H, d, $^3J=7.5$ Hz), 6.91 (1H, t, $^3J=7.5$ Hz), 5.92 (1H, d, $^3J=4.7$ Hz), 4.12 (1H, dd, $^3J=9.1$ Hz, $^4J=4.1$ Hz), 4.02 (1H, ov), 4.86 (1H, dd, $^3J=9.3$ Hz, $^4J=4.7$ Hz), 3.99 (1H, ov), 1.40 (9H, s).
$\text{MoO}_2(\text{HL}^{74})$	<i>mer</i> -izomer (65%): 9.53 (1H, s), 8.44 (1H, d, $^3J=8.5$ Hz), 8.28 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 8.05 (1H, d, $^3J=8.8$ Hz), 7.89 (1H, d, $^3J=8.0$ Hz), 7.76 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.61 (1H, t, $^3J=7.3$ Hz), 7.42 (1H, t, $^3J=7.3$ Hz), 7.14 (1H, d, $^3J=8.9$ Hz), 5.28 (1H, t, $^3J=5.2$ Hz), 5.45 (1H, d, $^3J=6.9$ Hz), 3.92 (1H, m), 4.07 (1H, ov), 3.65 (1H, dt, $^3J=12.4$ Hz, $^4J=5.6$ Hz); <i>fac</i> -izomer (35%): 9.55 (1H, s), 8.46 (1H, d, $^3J=8.5$ Hz), 8.30 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 8.07 (1H, d, $^3J=8.8$ Hz), 7.91 (1H, d, $^3J=8.0$ Hz), 7.78 (2H, d, $^3J=8.7$ Hz), 7.63 (1H, t, $^3J=7.3$ Hz), 7.44 (1H, t, $^3J=7.3$ Hz), 7.16 (1H, d, $^3J=8.9$ Hz), 5.97 (1H, d, $^3J=4.7$ Hz), 4.16 (1H, dd, $^3J=9.1$ Hz, $^4J=4.1$ Hz), 4.06 (1H, ov), 4.90 (1H, dd, $^3J=9.3$ Hz, $^4J=4.7$ Hz), 4.03 (1H, ov).

Wszystkie widma zostały zarejestrowane w DMSO- $d_6$ .

### 5.2.1. Analiza rentgenostrukturalna związku $\text{MoO}_2(\text{HL}^{36})(\text{CH}_3\text{OH})$

Dane krystalograficzne i parametry pozycyjne atomów dla związku  $\text{MoO}_2\text{L}(\text{HL}^{36})(\text{CH}_3\text{OH})$  podano w tabeli 20. Strukturę krystaliczną rozwiązano za pomocą metod bezpośrednich a udokładniania dokonano metodą najmniejszych kwadratów na bazie F2 z użyciem programu SHELXL-2014/17 [114]. Wszystkie atomy nie będących atomami wodoru zostały udokładnione anizotropowo. Współrzędne atomów wodoru połączonych z innymi atomami obliczono geometrycznie przy założeniu, że długość wiązania C-H wynosi 0,96 Å.

**Tabela 20.** Dane krystalograficzne kompleksu MoO<sub>2</sub>(HL<sup>36</sup>)(CH<sub>3</sub>OH)

Wzór sumaryczny	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>7</sub> Mo
Masa molowa	383.20
Temperatura (K)	293(2)
Długość fali (Å)	0.71073
Układ krystalograficzny	ortorombowy
Grupa przestrzenna	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Wymiary komórki elementarnej:	
<i>a</i> (Å)	7.7621(3)
<i>b</i> (Å)	10.9687(4)
<i>c</i> (Å)	17.4671(6)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1487.16(8)
<i>Z</i> ; <i>D</i> <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	4; 1,712
Współczynnik absorpcji (mm <sup>-1</sup> )	0.913
<i>F</i> (000)	776
Rozmiary kryształu (mm)	0.72 × 0.67 × 0.57
Zakres $\theta$ zbierania danych (°)	3,512 – 25,495
Zakresy wskaźników	$-9 \leq h \leq 9$ , $-12 \leq k \leq 13$ , $-22 \leq l \leq 21$
Refleksy zmierzone / niezależne	10273 / 2759 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0,0266]
Kompletność do 2 $\theta$	99,6%
Dane / więzy / parametry	2759 / 0 / 198
Współczynnik dopasowania na bazie <i>F</i> <sup>2</sup>	1,122
Końcowy współczynnik <i>R</i> [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0213, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0419
Współczynnik <i>R</i> (wszystkie refleksy)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0230, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0499
Parametr struktury absolutnej	-0,012(17)
$\Delta\rho$ (e Å <sup>-3</sup> )	0,221 oraz -0,398

**Tabela 21.** Wybrane długości wiązań (Å) i kąty (°) dla kompleksu MoO<sub>2</sub>(HL<sup>36</sup>)(CH<sub>3</sub>OH).

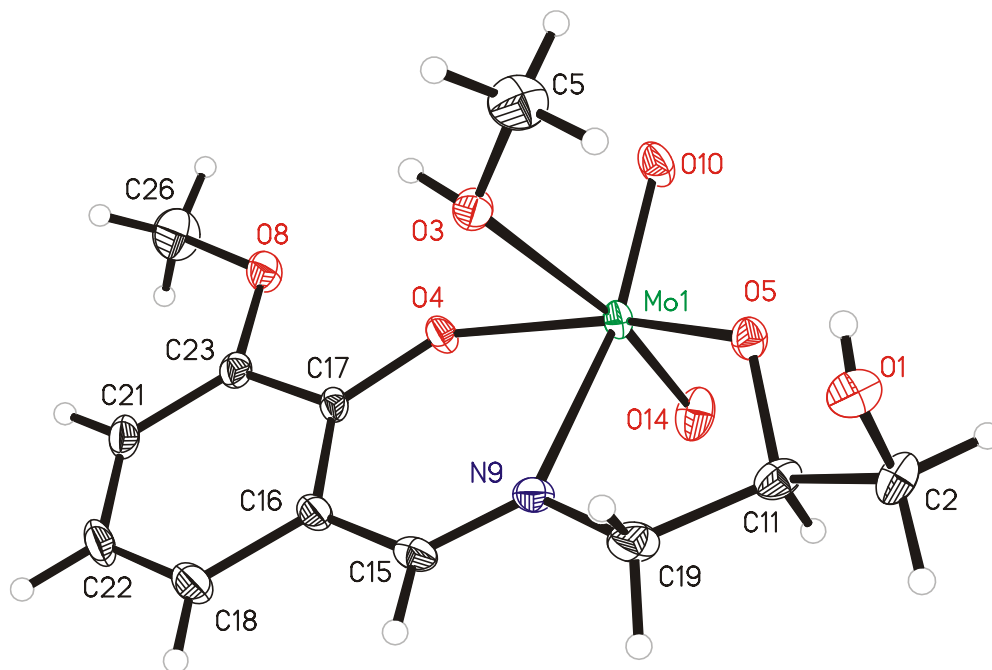
Długości wiązań			
Mo1–O3	2.372(3)	Mo1–O10	1.705(3)
Mo1–O4	1.961(2)	Mo1–O14	1.700(3)
Mo1–O5	1.922(2)	Mo1–N9	2.278(3)
Kąty			
O3–Mo1–O4	76.20(9)	O5–Mo1–O14	98.05(12)
O3–Mo1–O5	84.05(10)	O10–Mo1–O14	105.95(15)
O3–Mo1–O10	83.53(12)	O3–Mo1–N9	75.29(10)
O3–Mo1–O14	169.82(13)	O4–Mo1–N9	79.97(10)
O4–Mo1–O5	150.95(10)	O5–Mo1–N9	74.48(11)
O4–Mo1–O10	100.80(12)	O10–Mo1–N9	158.03(13)
O4–Mo1–O14	97.98(12)	O14–Mo1–N9	95.61(13)
O5–Mo1–O10	97.86(12)		

Wybrane długości wiązań i kąty pomiędzy nimi dotyczące kompleksu MoO<sub>2</sub>(HL<sup>36</sup>)(CH<sub>3</sub>OH) zostały umieszczone w tabeli 21. Badania rentgenograficzne monokryształu tego związku wykazały, że jest to sześciokoordynacyjny kompleks o geometrii koordynacyjnej zniekształconego oktaedru (rys. 28). Zasada Schaffa, produkt monokondensacji aldehydu 3-metoksyalicylowego oraz *R*(+)-3-amino-1,2-propanodiolu koordynuje do atomu molibdenu poprzez trzy heteroatomy, tj. azometinowy atom azotu (długość wiązania Mo1–N9 = 2,278 Å), zdeprotonowany tlen fenolanowy (Mo1–O4 = 1,961 Å) oraz zdeprotonowany alkoholowy atom tlenu (Mo1–O5 = 1,922 Å), pozostawiając wolny nieskoordynowany drugi alkoholowy atom tlenu, który nie ulega również deprotonacji. Pozostałe miejsca koordynacyjne wypełniają dwa atomy tlenu (O10 i O14) tworzące wiązania podwójne z molibdenem (*cis*-Mo<sub>2</sub><sup>2+</sup>) o podobnych długościach wiązań (odpowiednio 1,705 i 1700 Å). Niespodziewanie w pozycji *trans* do atomu tlenu O14 sferę koordynacyjną uzupełnia cząsteczka metanolu koordynując poprzez atom tlenu (Mo1–O3 = 2,372 Å). Podobnie do związku MoO<sub>2</sub>(HL<sup>36</sup>)(CH<sub>3</sub>OH) w większości struktur kompleksów z zasadami Schiffa także metanol jako rozpuszczalnik koordynuje do atomu molibdenu [115]. Pojawiają się również doniesienia o koordynacji cząsteczka wody po krystalizacji z metanolu, a także gdy rekrystalizacja następuje z DMSO to ten rozpuszczalnik może

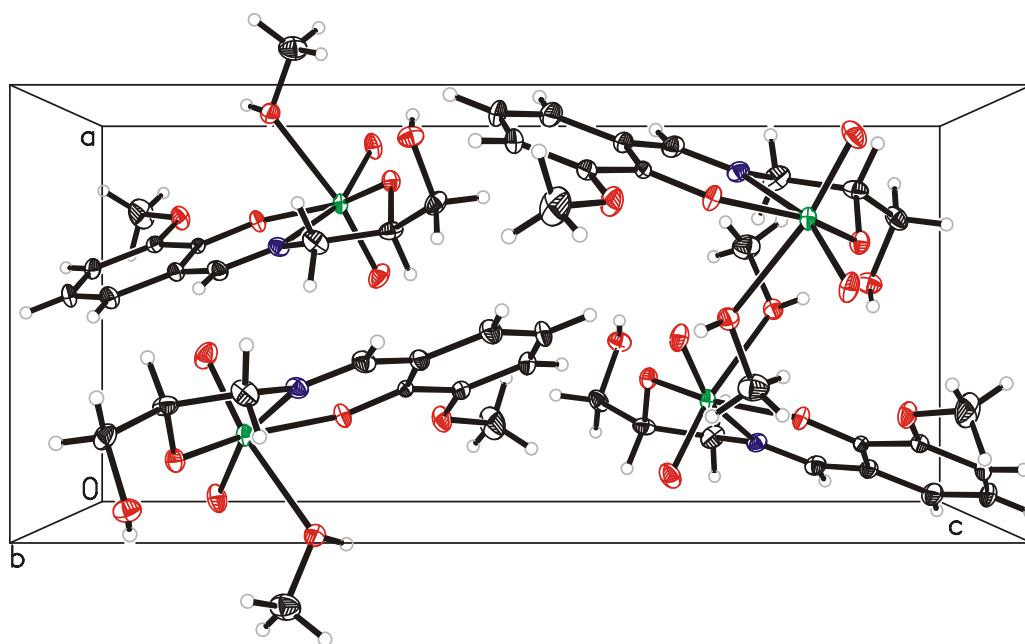
również uzupełnić sferę koordynacyjną. Co ciekawe, pojawiło się również doniesienie o pięciokoordynacyjnym kompleksie dioksomolibdenu(VI) bez cząsteczki rozpuszczalnika w sferze koordynacyjnej [116].

W omawianym związku płaszczyznę ekwatorialną tworzą dwa atomy tlenu (O4 i O5) oraz atom azotu N9 należące do zasady Schiffa, a także atom tlenu tworzący wiązanie podwójne z molibdenem (O10). Z kolei atom drugi tlenu z ugrupowania Mo=O (O14) i atom tlenu z cząsteczki metanolu (O3) zajmują pozycje aksjalne w pozycji *trans* i kątem równym 169,82°. Atom molibdenu jest przesunięty od płaszczyzny ekwatorialnej w kierunku atomu tlenu O14 o 0,330 Å. Warto również wspomnieć, że odległości między atomami molibdenu a atomem tlenu metanolu lub cząsteczki wody są zawsze w zakresie 2,324–2,388 Å, ale wartość ta wyraźnie skraca się, gdy skoordynowana jest cząsteczka DMSO [117]. Zasada Schiffa koordynując do atomu molibdenu tworzy pierścienie chelatowe. Sześcioczłonowy pierścień chylatowy obejmujący atomy Mo1, N9, C15, C16, C17 i O4 praktycznie jest płaski, podczas gdy pięcioczłonowy pierścień chelatowy zawierający atomy Mo1, O5, C11, C19 i N9 przyjmują skręconą konformację na wiązanie O5 – C11.

Ułożenie cząsteczek kompleksu **MoO<sub>2</sub>(HL<sup>36</sup>)(CH<sub>3</sub>OH)** wzdłuż osi *b* ilustruje rysunek 29. Strukturę krystaliczną stabilizują międzycząsteczkowe wiązania wodorowe dające dwuwymiarowe nieskończone łańcuchy utworzone przez atom tlenu (O1) wolnej grupy hydroksylowej ligandu zasady Schiffa z atomem tlenu (O3) skoordynowanej cząsteczki metanolu, atomem tlenu (O4) zdeprotonowanej grupy fenolanowej oraz atom tlenu (O8) podstawnika metoksyłowego ugrupowania salicylidenowego.



Rys. 28. Rysunek ORTEP cząsteczki kompleksu  $\text{MoO}_2(\text{HL}^{36})(\text{CH}_3\text{OH})$ .



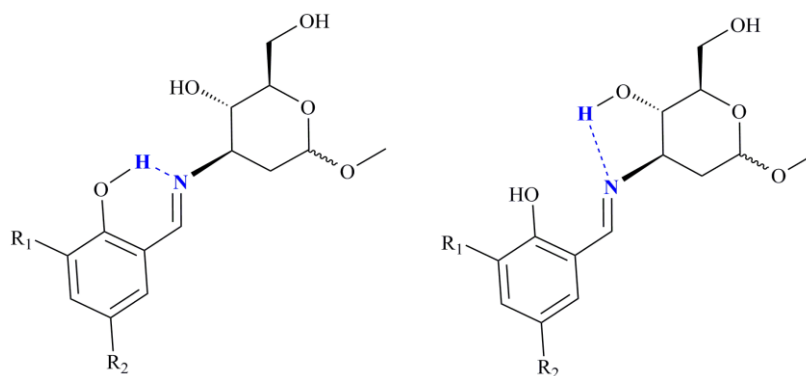
Rys. 29. Ułożenie cząsteczek związku  $\text{MoO}_2(\text{HL}^{36})(\text{CH}_3\text{OH})$  w komórce elementarnej widziane wzdłuż osi  $b$ .

### 5.3. Charakterystyka spektroskopowa zasad Schiffa, pochodnych aminocukrów

Widma w podczerwieni wszystkich zasad Schiffa, produktów monokondensacji aldehydu salicylowego i jego pochodnych z anomerami 3-amino-2,3-dideoksy-D-arabino-heksopiranozydu metylu wykazują silne pasma przy około 3300 oraz 2900  $\text{cm}^{-1}$ , które można przypisać, odpowiednio, drganiom rozciągającym wolnych grup OH w fragmencie cukrowym oraz grupie hydroksylowej aldehydu salicylowego. Pasma te mogą przesuwać się w kierunku niższych lub wyższych liczb falowych w zależności od różnych podstawników obecnych w obu pierścieniach.

Utworzenie zasad Schiffa potwierdzają drgania rozciągające C=N obecne w zakresie 1628–1650  $\text{cm}^{-1}$ . Dodatkowo, w każdym przypadku widać pojawienie się dwóch charakterystycznych pasm świadczących, że drgania te odpowiadają istnieniu równowagi tautomerycznej. Pierwsze z nich to pasmo podwójnego wiązania C=O, które jest silnie spolaryzowane i dzięki temu jest bardzo intensywne w widmie IR. Położenie i intensywność tego pasma można zmieniać w zakresie od 1870 do 1540  $\text{cm}^{-1}$  w zależności od stanu fizycznego, efektów elektronowych i masowych sąsiednich podstawników, oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych oraz koniugacji. W opisywanych zasadach Schiffa, drgania C–O i C=O zaobserwowano przy ok. 1250  $\text{cm}^{-1}$  (forma enolo-iminowa dla wszystkich związków) oraz 1580 $^{-1}$  (forma keto-enaminowa bez pochodnych aldehydu 3,5-di-*tert*-butylosalicylowego). Co więcej, wodory azometinowe dają trzy pasma przy 3009–2824  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{N}=\text{C}-\text{H})$ ], 1276–1203  $\text{cm}^{-1}$  [ $\delta(\text{N}=\text{C}-\text{H})$ ] oraz 1097–1012  $\text{cm}^{-1}$  [ $\gamma(\text{N}=\text{C}-\text{H})$ ] (Tabela 22).

Należy również wspomnieć fakt, że zasady Schiffa, pochodne aminocukrów, wykazują szerokie pasma w zakresie 2600±2500  $\text{cm}^{-1}$ , co można przypisać drganiom rozciągającym grupy OH związanej wewnątrzcząsteczkowo z atomem azotu grupy HC=N (OH $\cdots$ N). W tworzeniu wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych mogą brać udział zarówno grupy hydroksylowe przyłączone do pierścienia piranozowego (aminocukier) jak i aromatycznego (*o*-hydroksyaldehyd) (Rys. 30).

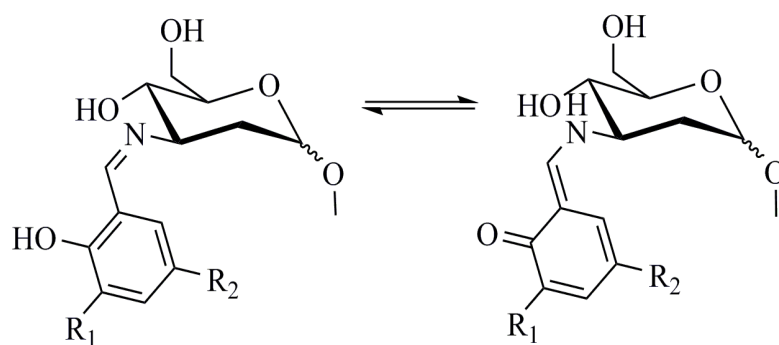


**Rys. 30.** Dwa rodzaje wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych obecne w aminocukrowych zasadach Schiffa.

**Tabela 22.** Widma w podczerwieni (IR) zasad Schiffa, pochodnych 3-amino-2,3-dideoksy-D-arabino-heksapiranozydu metylu

Związek	Widma w podczerwieni (ATR) Liczba falowa [ $\text{cm}^{-1}$ ]
HL <sup>75</sup>	3400, 2981, 2932 ( $\nu_{\text{O-H}} + \nu_{\text{N=C-H}} + \nu_{\text{C-H}}$ ); 2892 ( $\nu_{\text{acetal}}$ ); 1628 ( $\nu_{\text{C=N}} + \nu_{\text{C-N}}$ ); 1580 ( $\nu_{\text{C=O}}$ keto-enamina); 1439, 1362 ( $\delta_{\text{OCH}_3}$ ); 1277 ( $\nu_{\text{C-O}} + \delta_{\text{N=C-H}}$ ); 1126, 953 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ); 1040 ( $\gamma_{\text{N=C-H}}$ )
HL <sup>76</sup>	3390, 2981, 2932 ( $\nu_{\text{O-H}} + \nu_{\text{N=C-H}} + \nu_{\text{C-H}}$ ); 2890 ( $\nu_{\text{acetal}}$ ); 1628 ( $\nu_{\text{C=N}} + \nu_{\text{C-N}}$ ); 1581 ( $\nu_{\text{C=O}}$ keto-enamina); 1437, 1361 ( $\delta_{\text{OCH}_3}$ ); 1279 ( $\nu_{\text{C-O}} + \delta_{\text{N=C-H}}$ ); 1127, 966 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ); 1028 ( $\gamma_{\text{N=C-H}}$ )
HL <sup>77</sup>	3400, 2934, 2903 ( $\nu_{\text{O-H}} + \nu_{\text{N=C-H}} + \nu_{\text{C-H}}$ ); 2881 ( $\nu_{\text{acetal}}$ ); 1636 ( $\nu_{\text{C=N}} + \nu_{\text{C-N}}$ ); 1598 ( $\nu_{\text{C=O}}$ keto-enamina); 1491, 1362 ( $\delta_{\text{OCH}_3}$ ); 1268 ( $\nu_{\text{Ar-O-C}} + \delta_{\text{N=C-H}}$ ); 1127, 955 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ); 1034 ( $\gamma_{\text{N=C-H}}$ )
HL <sup>78</sup>	3422, 2981, 2933 ( $\nu_{\text{O-H}} + \nu_{\text{N=C-H}} + \nu_{\text{C-H}}$ ); 2892 ( $\nu_{\text{acetal}}$ ); 1635 ( $\nu_{\text{C=N}} + \nu_{\text{C-N}}$ ); 1588 ( $\nu_{\text{C=O}}$ keto-enamina); 1491, 1362 ( $\delta_{\text{OCH}_3}$ ); 1268 ( $\nu_{\text{Ar-O-C}} + \delta_{\text{N=C-H}}$ ); 1127, 954 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ); 1032 ( $\gamma_{\text{N=C-H}}$ )
HL <sup>79</sup>	3385, 2981, 2932 ( $\nu_{\text{O-H}} + \nu_{\text{N=C-H}} + \nu_{\text{C-H}}$ ); 2893 ( $\nu_{\text{acetal}}$ ); 1632 ( $\nu_{\text{C=N}} + \nu_{\text{C-N}}$ ); 1573 ( $\nu_{\text{C=O}}$ keto-enamina); 1476, 1360 ( $\delta_{\text{OCH}_3}$ ); 1273 ( $\nu_{\text{C-O}} + \delta_{\text{N=C-H}}$ ); 1126, 958 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ); 1033 ( $\gamma_{\text{N=C-H}}$ )
HL <sup>80</sup>	3333, 2981, 2933 ( $\nu_{\text{O-H}} + \nu_{\text{N=C-H}} + \nu_{\text{C-H}}$ ); 2891 ( $\nu_{\text{acetal}}$ ); 1632 ( $\nu_{\text{C=N}} + \nu_{\text{C-N}}$ ); 1567 ( $\nu_{\text{C=O}}$ keto-enamina); 1477, 1380 ( $\delta_{\text{OCH}_3}$ ); 1276 ( $\nu_{\text{C-O}} + \delta_{\text{N=C-H}}$ ); 1127, 960 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ); 1032 ( $\gamma_{\text{N=C-H}}$ )
HL <sup>81</sup>	3285, 2981, 2933 ( $\nu_{\text{O-H}} + \nu_{\text{N=C-H}} + \nu_{\text{C-H}}$ ); 2892 ( $\nu_{\text{acetal}}$ ); 1644, 1612 ( $\nu_{\text{C=N}} + \nu_{\text{C-N}}$ ); 1537 ( $\nu_{\text{C=O}}$ keto-enamina); 1427, 1324 ( $\delta_{\text{OCH}_3}$ ); 1225 ( $\nu_{\text{C-O}} + \delta_{\text{N=C-H}}$ ); 1127, 943 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ); 1032 ( $\gamma_{\text{N=C-H}}$ )
HL <sup>82</sup>	3300, 2954, 2900 ( $\nu_{\text{O-H}} + \nu_{\text{N=C-H}} + \nu_{\text{C-H}}$ ); 2840 ( $\nu_{\text{acetal}}$ ); 1650, 1612 ( $\nu_{\text{C=N}} + \nu_{\text{C-N}}$ ); 1540 ( $\nu_{\text{C=O}}$ keto-enamina); 1439, 1328 ( $\delta_{\text{OCH}_3}$ ); 1232 ( $\nu_{\text{C-O}} + \delta_{\text{N=C-H}}$ ); 1127, 969 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ); 1037 ( $\gamma_{\text{N=C-H}}$ )
HL <sup>83</sup>	3400, 2981, 2934 ( $\nu_{\text{O-H}} + \nu_{\text{N=C-H}} + \nu_{\text{C-H}}$ ); 2835 ( $\nu_{\text{acetal}}$ ); 1646, 1636 ( $\nu_{\text{C=N}} + \nu_{\text{C-N}}$ ); 1438, 1361 ( $\delta_{\text{OCH}_3}$ ); 1251 ( $\nu_{\text{C-O}} + \delta_{\text{N=C-H}}$ ); 1127, 954 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ); 1034 ( $\gamma_{\text{N=C-H}}$ )
HL <sup>84</sup>	3482, 2955, 2907 ( $\nu_{\text{O-H}} + \nu_{\text{N=C-H}} + \nu_{\text{C-H}}$ ); 2854 ( $\nu_{\text{acetal}}$ ); 1647, 1629 ( $\nu_{\text{C=N}} + \nu_{\text{C-N}}$ ); 1440, 1362 ( $\delta_{\text{OCH}_3}$ ); 1251 ( $\nu_{\text{C-O}} + \delta_{\text{N=C-H}}$ ); 1129, 956 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ); 1034 ( $\gamma_{\text{N=C-H}}$ )

Widma  $^1\text{H}$  NMR zmierzone dla wszystkich zasad Schiffa, pochodnych aminocukrów wykazują obecność tautomerów enol–iminowych, o czym dowodzi obecność singletu pomiędzy 12,47–14,54 ppm odpowiadającym protonowi grupy hydroksylowej związanej z pierścieniem aromatycznym aldehydu salicylowego. W przypadku związków  $\text{HL}^{75}$ ,  $\text{HL}^{76}$  oraz  $\text{HL}^{79}$ – $\text{HL}^{81}$  tautomer ten występuje w roztworze  $\text{CDCl}_3$  prawie w 100%. Co ciekawe, tautomery keto–enaminowe są obecne w roztworach zasad Schiffa  $\text{HL}^{77}$ ,  $\text{HL}^{78}$  oraz  $\text{HL}^{82}$ – $\text{HL}^{84}$  w ilości około 30%, wykazując dublety z przesunięciami chemicznymi między 10,70 a 11,65 ppm, które odpowiadają protonowi NH wiązania wewnątrzcząsteczkowego. W tych ostatnich związkach zaobserwowano również oba rodzaje sygnałów dla protonów aromatycznych, co oznacza, że w roztworze  $\text{CDCl}_3$  ustala się równowaga tautomeryczna (rys. 31). Ponadto singlety należące do protonu azometinowego  $\text{HC}=\text{N}$  pojawiają się przy około 8,4 ppm dla form enolo–iminowych i są znacznie przesunięte w górę pola w przeciwieństwie do tych samych sygnałów dla tautomerów keto–enaminowych (rys. 32), tj. przy około 10 ppm (tabela 23). Podobnie widma  $^{13}\text{C}$  NMR pokazują sygnał przy około 168 ppm dla tautomeru enol–iminowego i sygnał przy około 195 ppm dla tautomeru keto–enaminowego (rys. 33). Obserwowane sygnały różnią się w podobnych proporcjach intensywnością, jak w widmach protonowych, co świadczy o dominującej formie enol–iminowej w roztworze  $\text{CDCl}_3$  (tabela 24).



**Rys. 31.** Równowaga pomiędzy tautomerami enol–iminowym oraz keto–enaminowym.



**Tabela 23.** Widma  $^1\text{H}$  NMR zasad Schiffa, pochodnych 3-amino-2,3-dideoksy-D-arabino-heksapiranozydu metylu.

Związek	Widma $^1\text{H}$ NMR $\delta$ [ppm]
HL <sup>75</sup>	2.00 (dt, 1H, $J_{2e,3}=3.6$ Hz, H-2 <sub>e</sub> ), 2.04 (td, 1H, $J_{2a,2e}=13.7$ Hz, $J_{2a,3}=3.4$ Hz, H-2 <sub>a</sub> ), 3.40 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 3.64 (m, 1H, $J_{3,4}=9.3$ Hz, H-3), 3.72 (m, 1H, $J_{5,6}=J_{5,6'}=3.6$ Hz, H-5), 3.78 (t, 1H, $J_{4,5}=9.7$ Hz, H-4), 3.89 (d, 2H, $J_{6,5}=3.7$ Hz, H-6 i H-6'), 4.84 (d, 1H, $J_{1,2a}=2.5$ Hz, $J_{1,2e}=1.6$ Hz, H-1), 6.90 (1H, t, $^3J=7.5$ Hz, Ar-H), 6.95 (1H, d, $^3J=8.3$ Hz, Ar-H), 7.26 (1H, dd, $^3J=7.8$ Hz, $^4J=1.6$ Hz, Ar-H), 7.33 (1H, td, $^3J=7.8$ Hz, $^4J=1.6$ Hz, Ar-H), 8.45 (1H, s, CH=N enol-imina), 13.03 (1H, s, OH enol-imina)
HL <sup>76</sup>	1.94 (dt, 1H, $J_{2a,2e}=12.4$ Hz, $J_{2a,3}=9.0$ Hz, H-2 <sub>a</sub> ), 2.08 (dq, 1H, $J_{2e,3}=2.0$ Hz, H-2 <sub>e</sub> ), 3.34 (m, 1H, $J_{3,4}=9.0$ Hz, H-3), 3.46 (dq, 1H, $J_{5,6}=9.3$ Hz, $J_{5,6'}=4.3$ Hz, H-5), 3.54 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 3.74 (t, 1H, $J_{4,5}=9.9$ Hz, H-4), 3.90 (dd, 1H, $J_{6,6'}=1.9$ Hz, H-6), 3.95 (dd, 1H, H-6'), 4.61 (dd, 1H, $J_{1,2a}=10.0$ Hz, $J_{1,2e}=5.0$ Hz, H-1), 6.91 (1H, t, $^3J=7.5$ Hz, Ar-H), 6.97 (1H, d, $^3J=8.3$ Hz, Ar-H), 7.29 (1H, dd, $^3J=7.8$ Hz, $^4J=1.6$ Hz, Ar-H), 7.34 (1H, td, $^3J=7.8$ Hz, $^4J=1.6$ Hz, Ar-H), 8.43 (1H, s, CH=N enol-imina), 13.09 (1H, s, OH enol-imina)
HL <sup>77</sup>	1.99 (dt, 1H, $J_{2e,3}=3.6$ Hz, H-2 <sub>e</sub> ), 2.03 (td, 1H, $J_{2a,2e}=13.7$ Hz, $J_{2a,3}=3.4$ Hz, H-2 <sub>a</sub> ), 3.40 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 3.63 (m, 1H, $J_{3,4}=9.3$ Hz, H-3), 3.73 (m, 1H, $J_{5,6}=J_{5,6'}=3.6$ Hz, H-5), 3.77 (t, 1H, $J_{4,5}=9.7$ Hz, H-4), 3.78 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> keto-enamina), 3.83 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> enol-imina), 3.89 (d, 2H, $J_{6,5}=3.7$ Hz, H-6 and H-6'), 4.84 (d, 1H, $J_{1,2a}=2.5$ Hz, $J_{1,2e}=1.6$ Hz, H-1), 6.75 (1H, d, $^4J=3.0$ Hz, Ar-H enol-imina), 6.88 (1H, d, $^3J=9.0$ Hz, Ar-H enol-imina), 6.93 (1H, dd, $^3J=9.0$ Hz, $^4J=3.0$ Hz, Ar-H enol-imina), 6.95 (1H, d, $^3J=9.0$ Hz, Ar-H keto-enamina), 7.02 (1H, d, $^4J=3.0$ Hz, Ar-H keto-enamina), 7.16 (1H, dd, $^3J=9.0$ Hz, $^4J=3.0$ Hz, Ar-H keto-enamina), 8.39 (1H, s, CH=N enol-imina), 9.87 (1H, s, CH=N keto-enamina), 10.70 (1H, s, C-NH keto-enamina), 12.54 (1H, s, OH enol-imina)
HL <sup>78</sup>	1.95 (dt, 1H, $J_{2a,2e}=12.4$ Hz, $J_{2a,3}=9.0$ Hz, H-2 <sub>a</sub> ), 2.08 (dq, 1H, $J_{2e,3}=2.0$ Hz, H-2 <sub>e</sub> ), 3.33 (m, 1H, $J_{3,4}=9.0$ Hz, H-3), 3.48 (dq, 1H, $J_{5,6}=9.3$ Hz, $J_{5,6'}=4.3$ Hz, H-5), 3.55 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 3.74 (t, 1H, $J_{4,5}=9.9$ Hz, H-4), 3.79 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> keto-enamina), 3.84 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> enol-imina), 3.90 (dd, 1H, $J_{6,6'}=1.9$ Hz, H-6), 3.96 (dd, 1H, H-6'), 4.62 (dd, 1H, $J_{1,2a}=10.0$ Hz, $J_{1,2e}=5.0$ Hz, H-1), 6.78 (1H, d, $^4J=3.0$ Hz, Ar-H enol-imina), 6.90 (1H, d, $^3J=9.0$ Hz, Ar-H enol-imina), 6.93 (1H, dd, $^3J=9.0$ Hz, $^4J=3.0$ Hz, Ar-H enol-imina), 6.95 (1H, d, $^3J=9.0$ Hz, Ar-H keto-enamina), 7.02 (1H, d, $^4J=3.0$ Hz, Ar-H keto-enamina), 7.17 (1H, dd, $^3J=9.0$ Hz, $^4J=3.0$ Hz, Ar-H keto-enamina), 8.37 (1H, s, CH=N enol-imina), 9.88 (1H, s, CH=N keto-enamina), 10.70 (1H, s, C-NH keto-enamina), 12.48 (1H, s, OH enol-imina)
HL <sup>79</sup>	1.92 (dt, 1H, $J_{2e,3}=3.6$ Hz, H-2 <sub>e</sub> ), 1.97 (td, 1H, $J_{2a,2e}=13.7$ Hz, $J_{2a,3}=3.4$ Hz, H-2 <sub>a</sub> ), 3.31 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 3.56 (m, 1H, $J_{3,4}=9.3$ Hz, H-3), 3.62 (m, 1H, $J_{5,6}=J_{5,6'}=3.6$ Hz, H-5), 3.68 (t, 1H, $J_{4,5}=9.7$ Hz, H-4), 3.80 (d, 2H, $J_{6,5}=3.7$ Hz, H-6 and H-6'), 4.75 (d, 1H, $J_{1,2a}=2.5$ Hz, $J_{1,2e}=1.6$ Hz, H-1), 6.75 (1H, d, $^3J=8.7$ Hz, Ar-H), 7.30 (1H, dd, $^3J=8.7$ Hz, $^4J=2.4$ Hz, Ar-H), 7.35 (1H, d, $^4J=2.4$ Hz, Ar-H), 8.27 (1H, s, CH=N enol-imina), 13.07 (1H, s, OH enol-imina)
HL <sup>80</sup>	1.94 (dt, 1H, $J_{2a,2e}=12.4$ Hz, $J_{2a,3}=9.0$ Hz, H-2 <sub>a</sub> ), 2.08 (dq, 1H, $J_{2e,3}=2.0$ Hz, H-2 <sub>e</sub> ), 3.35 (m, 1H, $J_{3,4}=9.0$ Hz, H-3), 3.45 (dq, 1H, $J_{5,6}=9.3$ Hz, $J_{5,6'}=4.3$ Hz, H-5), 3.54 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 3.73 (t, 1H, $J_{4,5}=9.9$ Hz, H-4), 3.90 (dd, 1H, $J_{6,6'}=1.9$ Hz, H-6), 3.95 (dd, 1H, H-6'), 4.61 (dd, 1H, $J_{1,2a}=10.0$ Hz, $J_{1,2e}=5.0$ Hz, H-1), 6.86 (1H, d, $^3J=8.7$ Hz, Ar-H), 7.41 (1H, dd, $^3J=8.7$ Hz, $^4J=2.4$ Hz, Ar-H), 7.44 (1H, d, $^4J=2.4$ Hz, Ar-H), 8.33 (1H, s, CH=N enol-imina), 13.05 (1H, s, OH enol-imina)

HL <sup>81</sup>	1.99 (dt, 1H, $J_{2e,3}=3.6$ Hz, H-2 <sub>e</sub> ), 2.09 (td, 1H, $J_{2a,2e}=13.7$ Hz, $J_{2a,3}=3.4$ Hz, H-2 <sub>a</sub> ), 3.32 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 3.59 (d, 2H, $J_{6,5}=3.7$ Hz, H-6 and H-6'), 3.60 (ov, 1H, H-4), 3.70 (m, 1H, $J_{3,4}=9.3$ Hz, H-3), 3.74 (m, 1H, $J_{5,6}=J_{5,6'}=3.6$ Hz, H-5), 4.79 (d, 1H, $J_{1,2a}=2.5$ Hz, $J_{1,2e}=1.6$ Hz, H-1), 6.82 (1H, d, ${}^3J=9.4$ Hz, Ar), 8.09 (1H, dd, ${}^3J=9.4$ Hz, ${}^4J=2.9$ Hz, Ar), 8.19 (1H, d, ${}^4J=2.9$ Hz, Ar), 8.37 (1H, s, CH=N enol-imina), 14.51 (1H, s, OH enol-imina)
HL <sup>82</sup>	1.88 (dt, 1H, $J_{2a,2e}=12.4$ Hz, $J_{2a,3}=9.0$ Hz, H-2 <sub>a</sub> ), 2.18 (dq, 1H, $J_{2e,3}=2.0$ Hz, H-2 <sub>e</sub> ), 3.38 (m, 1H, $J_{3,4}=9.0$ Hz, H-3), 3.48 (dq, 1H, $J_{5,6}=9.3$ Hz, $J_{5,6'}=4.3$ Hz, H-5), 3.52 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 3.57 (t, 1H, $J_{4,5}=9.9$ Hz, H-4), 3.81 (dd, 1H, $J_{6,6'}=1.9$ Hz, H-6), 3.89 (dd, 1H, H-6'), 4.59 (dd, 1H, $J_{1,2a}=10.0$ Hz, $J_{1,2e}=5.0$ Hz, H-1), 6.91 (1H, d, ${}^3J=9.4$ Hz, Ar-H enol-imina), 7.10 (1H, d, ${}^3J=9.4$ Hz, Ar-H keto-enamina), 8.17 (1H, dd, ${}^3J=9.4$ Hz, ${}^4J=2.9$ Hz, Ar-H enol-imina), 8.30 (1H, d, ${}^4J=2.9$ Hz, Ar-H enol-imina), 8.37 (1H, dd, ${}^3J=9.4$ Hz, ${}^4J=2.9$ Hz, Ar-H keto-enamina), 8.46 (1H, s, CH=N enol-imina), 8.61 (1H, d, ${}^4J=2.9$ Hz, Ar-H keto-enamina), 10.11 (1H, s, CH=N keto-enamina), 14.48 (1H, s, OH enol-imina)
HL <sup>83</sup>	1.23 (1H, s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> enol-imina), 1.26 (1H, s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> keto-enamina); 1.35 (1H, s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> keto-enamina), 1.36 (1H, s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> enol-imina), 1.92 (dt, 1H, $J_{2e,3}=3.6$ Hz, H-2 <sub>e</sub> ), 1.98 (td, 1H, $J_{2a,2e}=13.7$ Hz, $J_{2a,3}=3.4$ Hz, H-2 <sub>e</sub> ), 3.31 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 3.54 (m, 1H, $J_{3,4}=9.3$ Hz, H-3), 3.65 (m, 1H, $J_{5,6}=J_{5,6'}=3.6$ Hz, H-5), 3.72 (t, 1H, $J_{4,5}=9.7$ Hz, H-4), 3.80 (d, 2H, $J_{6,5}=3.7$ Hz, H-6 and H-6'), 4.76 (d, 1H, $J_{1,2a}=2.5$ Hz, $J_{1,2e}=1.6$ Hz, H-1), 7.03 (1H, dd, ${}^3J=2.4$ Hz, Ar-H enol-imina), 7.77 (1H, dd, ${}^3J=2.4$ Hz, Ar-H keto-enamina), 7.33 (1H, d, ${}^3J=2.4$ Hz, Ar-H enol-imina), 7.52 (1H, d, ${}^3J=2.4$ Hz, Ar-H in keto-enamina), 8.40 (1H, s, CH=N enol-imina), 9.80 (1H, s, CH=N keto-enamina), 11.56 (1H, s, C-NH keto-enamina), 13.26 (1H, s, OH enol-imina)
HL <sup>84</sup>	1.33 (1H, s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> enol-imina), 1.35 (1H, s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> keto-enamina); 1.45 (1H, s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> keto-enamina), 1.46 (1H, s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> enol-imina), 1.98 (dt, 1H, $J_{2a,2e}=12.4$ Hz, $J_{2a,3}=9.0$ Hz, H-2 <sub>a</sub> ), 2.07 (dq, 1H, $J_{2e,3}=2.0$ Hz, H-2 <sub>e</sub> ), 3.33 (m, 1H, $J_{3,4}=9.0$ Hz, H-3), 3.49 (m, 1H, $J_{5,6}=9.3$ Hz, $J_{5,6'}=4.3$ Hz, H-5), 3.55 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 3.77 (t, 1H, $J_{4,5}=9.9$ Hz, H-4), 3.90 (dd, 1H, $J_{6,6'}=1.9$ Hz, H-6), 3.97 (dd, 1H, H-6'), 4.62 (dd, 1H, $J_{1,2a}=10.0$ Hz, $J_{1,2e}=5.0$ Hz, H-1), 7.14 (1H, dd, ${}^3J=2.4$ Hz, Ar-H enol-imina), 7.37 (1H, dd, ${}^3J=2.4$ Hz, Ar-H keto-enamina), 7.44 (1H, d, ${}^3J=2.4$ Hz, Ar-H enol-imina), 7.62 (1H, dd, ${}^3J=2.4$ Hz, Ar-H keto-enamina), 8.47 (1H, s, CH=N enol-imina), 9.89 (1H, s, CH=N keto-enamina), 11.65 (1H, s, C-NH keto-enamina), 13.20 (1H, s, OH enol-imina)

Wszystkie widma zostały zarejestrowane w CDCl<sub>3</sub>

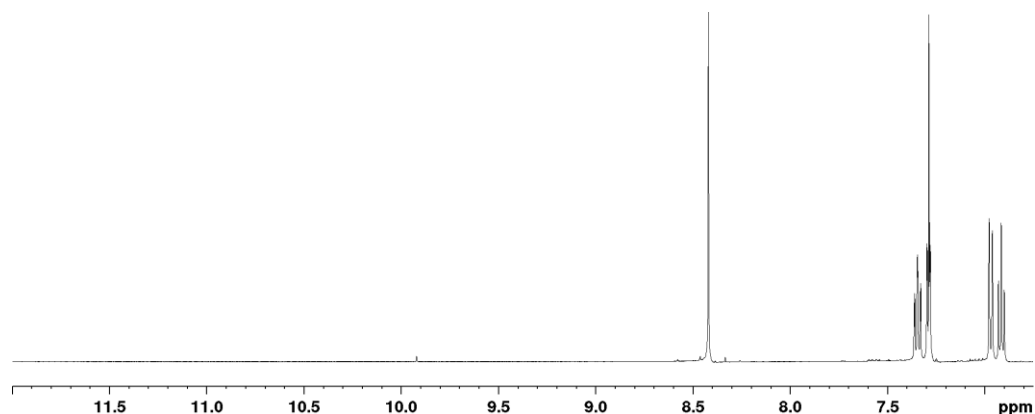
**Tabela 24.** Widma <sup>13</sup>C NMR zasad Schiffa, pochodnych aminocukrów, pochodnych 3-amino-2,3-dideoksy-D-arabino-heksapiranozydu metylu

Związek	Widma <sup>13</sup> C NMR δ [ppm]
HL <sup>75</sup>	36.7 (C-2); 54.8 (OCH <sub>3</sub> ); 62.6 (C-6); 67.6 (C-3); 70.2 (C-4); 71.0 (C-5); 97.7 (C-1); 117.1, 118.6, 118.9, 131.7, 132.8 (C <sub>Ar</sub> ); 161.1 (C <sub>Ar</sub> -OH in enol-imina); 166.6 (CH=N enol-imina)
HL <sup>76</sup>	37.8 (C-2); 56.7 (OCH <sub>3</sub> ); 62.6 (C-6); 70.0 (C-4); 70.6 (C-3); 76.3 (C-5); 101.1 (C-1); 117.1, 118.5, 118.9, 131.8, 132.8 (C <sub>Ar</sub> ); 161.1 (C <sub>Ar</sub> -OH enol-imina); 166.3 (CH=N enol-imina)

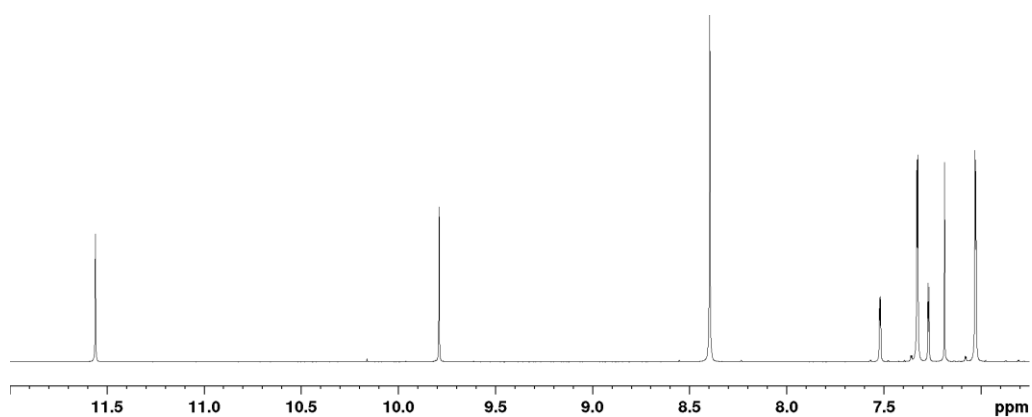
HL <sup>77</sup>	36.8 (C-2); 54.9, 56.0 (OCH <sub>3</sub> ); 62.7 (C-6); 67.8 (C-3); 70.2 (C-4); 71.0 (C-5); 97.8 (C-1); 115.0, 117.8, 119.8, 125.3, 152.1 (C <sub>Ar</sub> ); 155.1 (C <sub>Ar</sub> -OH enol-imina); 166.2 (CH=N enol-imina); 196.0 (C <sub>Ar</sub> =O keto-enamina)
HL <sup>78</sup>	37.8 (C-2); 56.0, 56.7 (OCH <sub>3</sub> ); 62.9 (C-6); 70.2 (C-4); 70.8 (C-3); 76.3 (C-5); 101.2 (C-1); 115.2, 117.8, 119.8, 125.3, 152.2 (C <sub>Ar</sub> ); 155.0 (C <sub>Ar</sub> -OH enol-imina); 166.0 (CH=N enol-imina); 196.0 (C <sub>Ar</sub> =O keto-enamina)
HL <sup>79</sup>	36.6 (C-2); 54.9 (OCH <sub>3</sub> ); 62.6 (C-6); 67.5 (C-3); 69.9 (C-4); 70.9 (C-5); 97.6 (C-1); 110.3, 119.1, 119.9, 133.8, 135.4 (C <sub>Ar</sub> ); 160.3 (C <sub>Ar</sub> -OH enol-imina); 165.2 (CH=N enol-imina)
HL <sup>80</sup>	37.7 (C-2); 56.7 (OCH <sub>3</sub> ); 62.6 (C-6); 69.9 (C-4); 70.4 (C-3); 76.3 (C-5); 101.1 (C-1); 110.4, 119.2, 119.9, 133.8, 135.5 (C <sub>Ar</sub> ); 160.1 (C <sub>Ar</sub> -OH enol-imina); 165.0 (CH=N enol-imina)
HL <sup>81</sup>	35.9 (C-2); 54.7 (OCH <sub>3</sub> ); 61.7 (C-5); 64.9 (C-3); 68.8 (C-4); 71.6 (C-6); 97.3 (C-1); 116.0, 119.8, 128.8, 131.5, 138.1 (C <sub>Ar</sub> ); 165.2 (C <sub>Ar</sub> -OH enol-imina); 171.0 (CH=N enol-imina)
HL <sup>82</sup>	37.0 (C-2); 56.5 (OCH <sub>3</sub> ); 61.7 (C-6); 67.8 (C-5); 68.7 (C-4); 77.2 (C-3); 100.7 (C-1); 116.3, 119.5, 128.7, 131.2, 138.4 (C <sub>Ar</sub> ); 165.1 (C <sub>Ar</sub> -OH enol-imina); 171.0 (CH=N enol-imina); 194.0 (C <sub>Ar</sub> =O keto-enamina)
HL <sup>83</sup>	29.3, 29.4, 31.3, 31.5 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 36.9 (C-2); 54.8 (OCH <sub>3</sub> ); 62.8 (C-6); 67.8 (C-3); 70.5 (C-4); 70.9 (C-5); 97.8 (C-1); 117.7, 126.3, 127.4, 136.8, 140.5 (C <sub>Ar</sub> ); 158.2 (C <sub>Ar</sub> -OH enol-imina); 167.8 (CH=N enol-imina); 197.4 (C <sub>Ar</sub> =O keto-enamina)
HL <sup>84</sup>	29.3, 29.4, 31.3, 31.5 (C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 37.9 (C-2); 56.7 (OCH <sub>3</sub> ); 62.9 (C-6); 70.4 (C-4); 71.0 (C-3); 76.3 (C-5); 101.3 (C-1); 117.7, 126.4, 127.7, 136.9, 140.6 (C <sub>Ar</sub> ); 158.0 (C <sub>Ar</sub> -OH enol-imina); 167.6 (CH=N enol-imina); 198.0 (C <sub>Ar</sub> =O keto-enamina)

Wszystkie widma zostały zarejestrowane w CDCl<sub>3</sub>.

a)

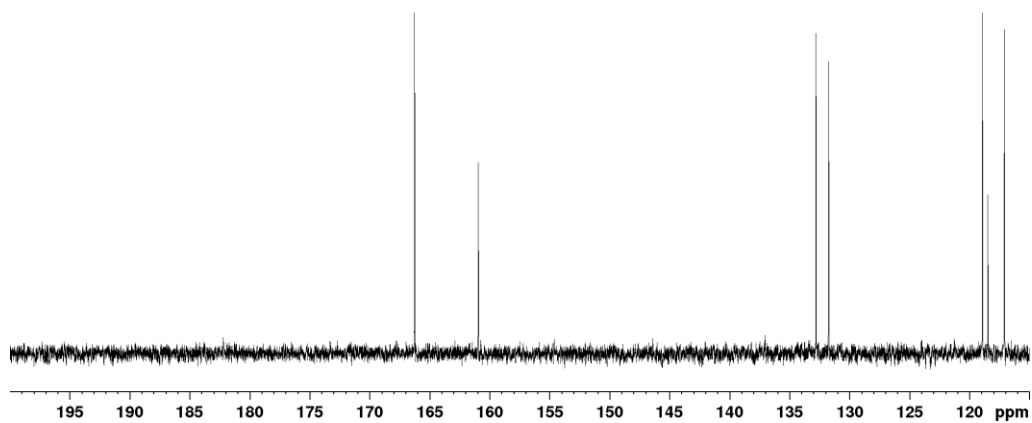


b)

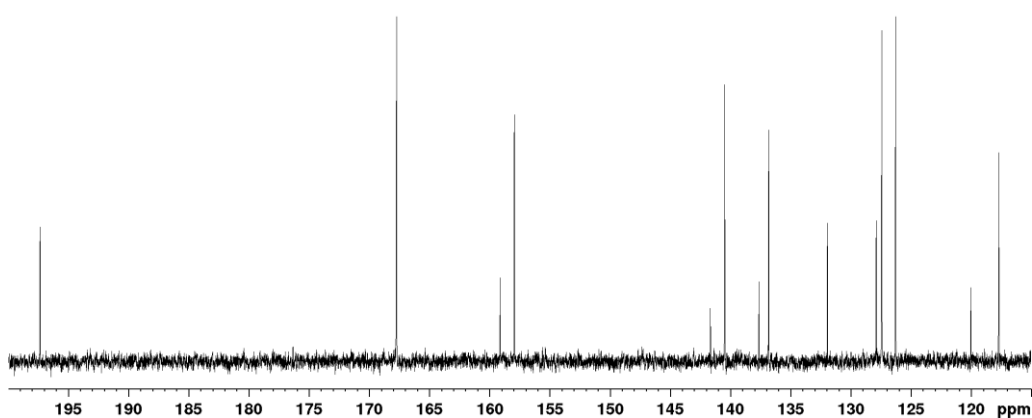


**Rys. 32.** Widma <sup>1</sup>H NMR: a) dla związku HL<sup>76</sup> ukazujące istnienie tylko formy enol–iminowej oraz b) dla związku HL<sup>83</sup> z oba tautomerami enol–iminowym oraz keto–enaminowym.

a)



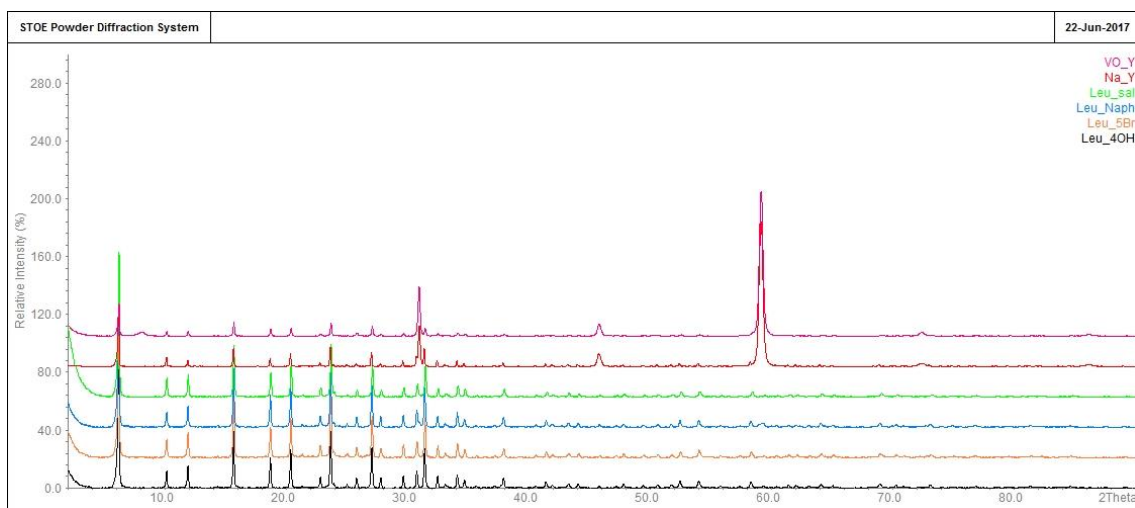
b)



**Rys. 33.** Widma <sup>13</sup>C NMR: a) dla związku HL<sup>76</sup> ukazujące istnienie tylko formy enol–iminowej oraz b) dla związku HL<sup>83</sup> z oba tautomerami enol–iminowym oraz keto–enaminowym.

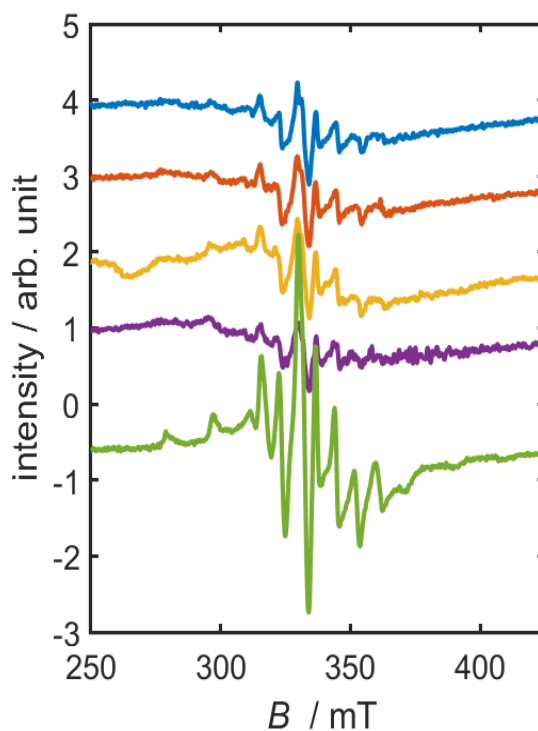
#### 5.4. Charakterystyka heterogenicznych katalizatorów

W celu wykazania enkapsulacji kompleksów  $(\text{VOL}^{13})_2\text{O}$ ,  $(\text{VOL}^{17})_2\text{O}$ ,  $(\text{VOL}^{19})_2\text{O}$  oraz  $(\text{VOL}^{22})_2\text{O}$  w nanowętkach zeolitu Y została wykonana analiza proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (PXRD). Dyfraktogramy proszkowe czystego zeolitu Y, następnie po wymianie jonów sodowych jonami wanadylowymi ( $\text{VO}^{2+}$ ), oraz po reakcji kompleksowania z wybranymi chiralnymi trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa zostały przedstawione na rys. 34. Jak można zauważyć, po reakcji wymiany z jonem wanadylowym nie obserwuje się żadnych znaczących zmian na widmach PXRD. Istnieją jednak znaczące różnice we względnych natężeniach pików pojawiających się w zakresie  $2\theta$  od około  $5^\circ$  do  $40^\circ$  dla widm należących do enkapsulowanych kompleksów  $(\text{VOL}^{13})_2\text{O}@\text{NaY}$ ,  $(\text{VOL}^{17})_2\text{O}@\text{NaY}$ ,  $(\text{VOL}^{19})_2\text{O}@\text{NaY}$  oraz  $(\text{VOL}^{22})_2\text{O}@\text{NaY}$ . Co więcej, wyraźnie widoczne są zaniki względnych natężeń pików przy wartości  $2\theta$  około  $47^\circ$ , a w szczególności całkowitego zaniku bardzo intensywnego pików przy około  $60^\circ$ . Takie zmiany w intensywnościach pików można przypisać powstaniu kompleksów metali wewnątrz zeolitu Y, co można zatem zinterpretować jako dowód udanej enkapsulacji badanych związków kompleksowych.



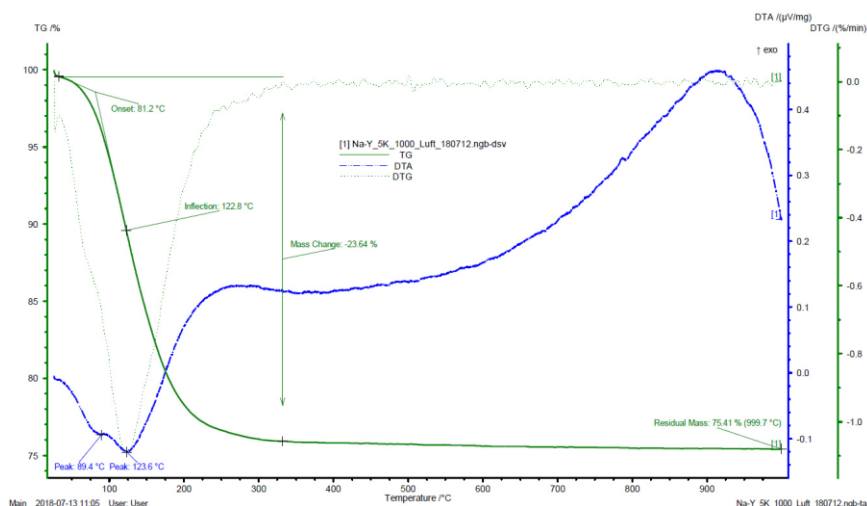
**Rys. 34.** Dyfraktogramy proszkowe: czystego zeolitu (—), wypełnionego jonem wanadylu  $\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}@\text{NaY}$  (—) oraz związków enkapsulowanych w nanowętkach zeolitu:  $(\text{VOL}^{13})_2\text{O}@\text{NaY}$  (—),  $(\text{VOL}^{22})_2\text{O}@\text{NaY}$  (—),  $(\text{VOL}^{17})_2\text{O}@\text{NaY}$  (—),  $(\text{VOL}^{19})_2\text{O}@\text{NaY}$  (—).

Podczas reakcji wanadylowanego zeolitu Y,  $V^{IV}=O@NaY$ , z chiralnymi trójkordynacyjnymi zasadami Schiffa ( $H_2L^{13}$ ,  $H_2L^{17}$ ,  $H_2L^{19}$  oraz  $H_2L^{22}$ ) w metanolu, podczas koordynacji do wanadu(IV) dochodzi w obecności powietrza do utleniania jonu metalu i otrzymania finalnie enkapsulowanych kompleksów wanadu(V). W celu potwierdzenia czy i w badanym przypadku też dochodzi do utlenienia wanadu(IV) wykonano widma EPR (rys. 35) enkapsulowanych we wnękach zeolitu Y kompleksów oraz dla porównania związku  $(VOL^{19})_2O$ . Bardzo słabe intensywności sygnałów (około 1000-krotnie słabsze niż dla czystych jonów  $VO^{2+}$ ) zarówno dla enkapsulowanych jak i przykładowego kompleksu wskazują niemal całkowite utlenienie jonu wanadylowego w zeolicie Y i jego obecności na poziomie 0,1%.



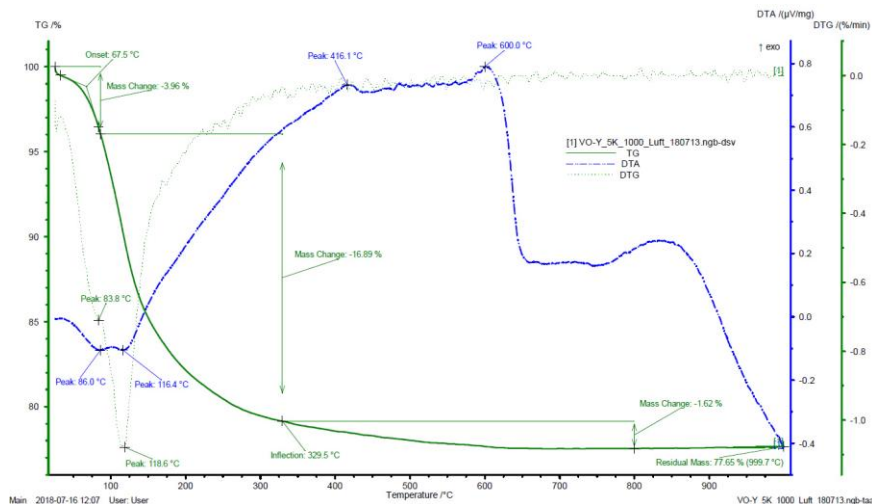
**Rys. 35.** Widmo EPR kompleksu  $(VOL^{19})_2O$  (—) i enkapsulowanych w zeolicie Y kompleksów  $(VOL^{19})_2O@NaY$  (—),  $(VOL^{13})_2O@NaY$  (—),  $(VOL^{22})_2O@NaY$  (—),  $(VOL^{17})_2O@NaY$  (—).

W kolejnym etapie badań została wykonana analiza termograwimetryczna czystego zeolitu Y, wanadylowanego zeolitu Y,  $V^{IV}=O@NaY$ , oraz czterech enkapsulowanych kompleksów wanadu(V), tj.  $(VOL^{13})_2O@NaY$ ,  $(VOL^{17})_2O@NaY$ ,  $(VOL^{19})_2O@NaY$  oraz  $(VOL^{22})_2O@NaY$ , w celu porównania ich krzywych TG, DTG oraz DTA oraz stwierdzenia czy doszło do enkapsulacji tych w nanownekach zeolitu Y.



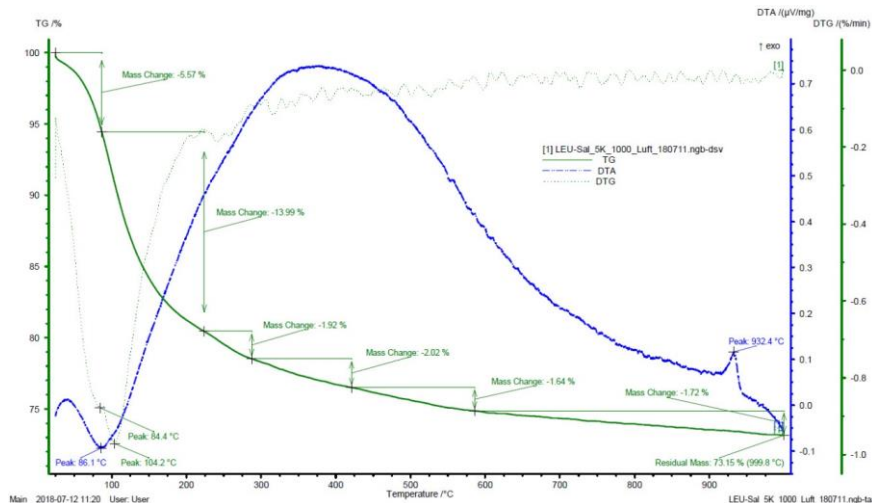
**Rys. 36.** Krzywe TG, DTA, DTG dla czystego zeolitu Y

Krzywa DTA zeolitu Y (rys. 36) posiada piki endotermiczne widoczne przy około 90 i 120 °C. Są one efektem utraty wody hydratacyjnej zamkniętej w porach. Dehydratacja zachodzi do około 400 °C, natomiast dekarbonizacja próbki mogła zachodzić już od ok. 300 °C. Zeolit zwykle wykazuje egzotermiczny pik przy około 900 °C z powodu tworzenia amorficznego glinokrzemianu przez zniszczenie struktury zeolitu i jego późniejszą rekrystalizację [118,119]. Na wykresie widać, że odwodniony zeolit Y był stabilny do 800 °C, gdy rekrystalizował do innej struktury. Zmianę struktury potwierdza krzywa DTG, która jest linią prostą (z zakłóceniami powstałymi w trakcie pomiaru). W przypadku wanadylowanego zeolitu,  $V^{IV}=\text{O}@NaY$  (rys. 37), na początku krzywej, w podobnych temperaturach, co w przypadku czystego zeolitu, ponownie widzimy dehydratację. Następnie można zaobserwować efekty egzotermiczne przy temperaturach 416 i 600 °C. Możliwe, że są one efektem usunięcia wanadu z zeolitu, co potwierdzałyby ubytek masy widoczny na krzywej TG. Powyżej temperatury 800 °C znów możemy zaobserwować rekrystalizację zeolitu do glinokrzemianu.



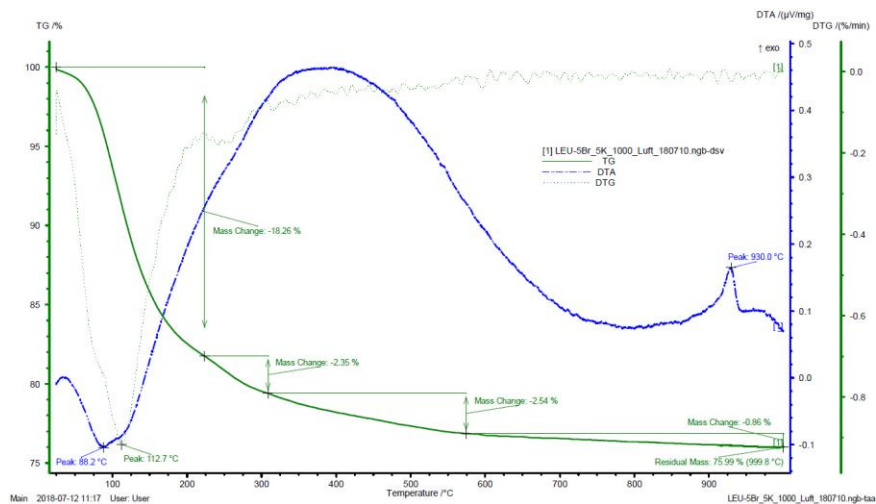
**Rys. 37.** Krzywe TG, DTA, DTG dla wanadylowanego zeolitu Y,  $V^{IV}=O@NaY$ .

Na krzywych DTA kompleksów zamkniętych w zeolitach (rys. 38–41) można zauważyć efekty endotermiczne w okolicach 84–88 °C, które odpowiadają za utratę wody hydratacyjnej zamkniętej w porach. Od około 100 °C pojawia się duży efekt egzotermiczny najprawdopodobniej związany ze spalaniem części organicznych kompleksu, czyli ligandów połączonych z wanadem, co potwierdza ubytek masy widoczny na krzywej TG. Natomiast przy temperaturze 930–940 °C widoczny jest efekt egzotermiczny związany najprawdopodobniej ze zmianą struktury zeolitu.

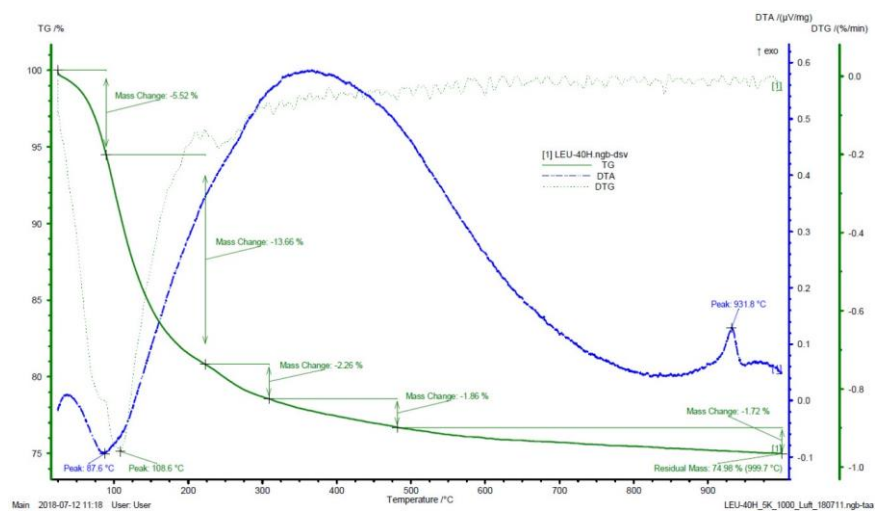


**Rys. 38.** Krzywe TG, DTA, DTG dla enkapsulowanego kompleksu  $(VOL^{13})_2O@NaY$

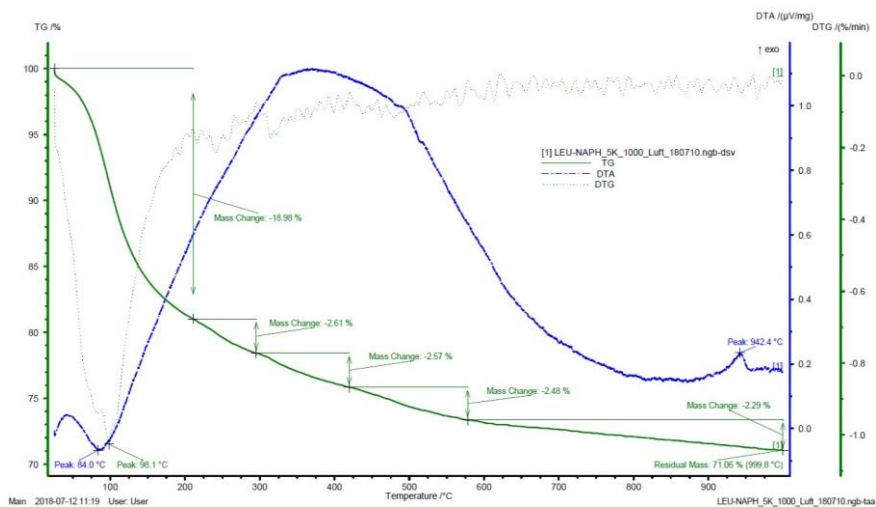




Rys. 39. Krzywe TG, DTA, DTG dla enkapsulowanego kompleksu  $(\text{VOL}^{17})_2\text{O}@\text{NaY}$

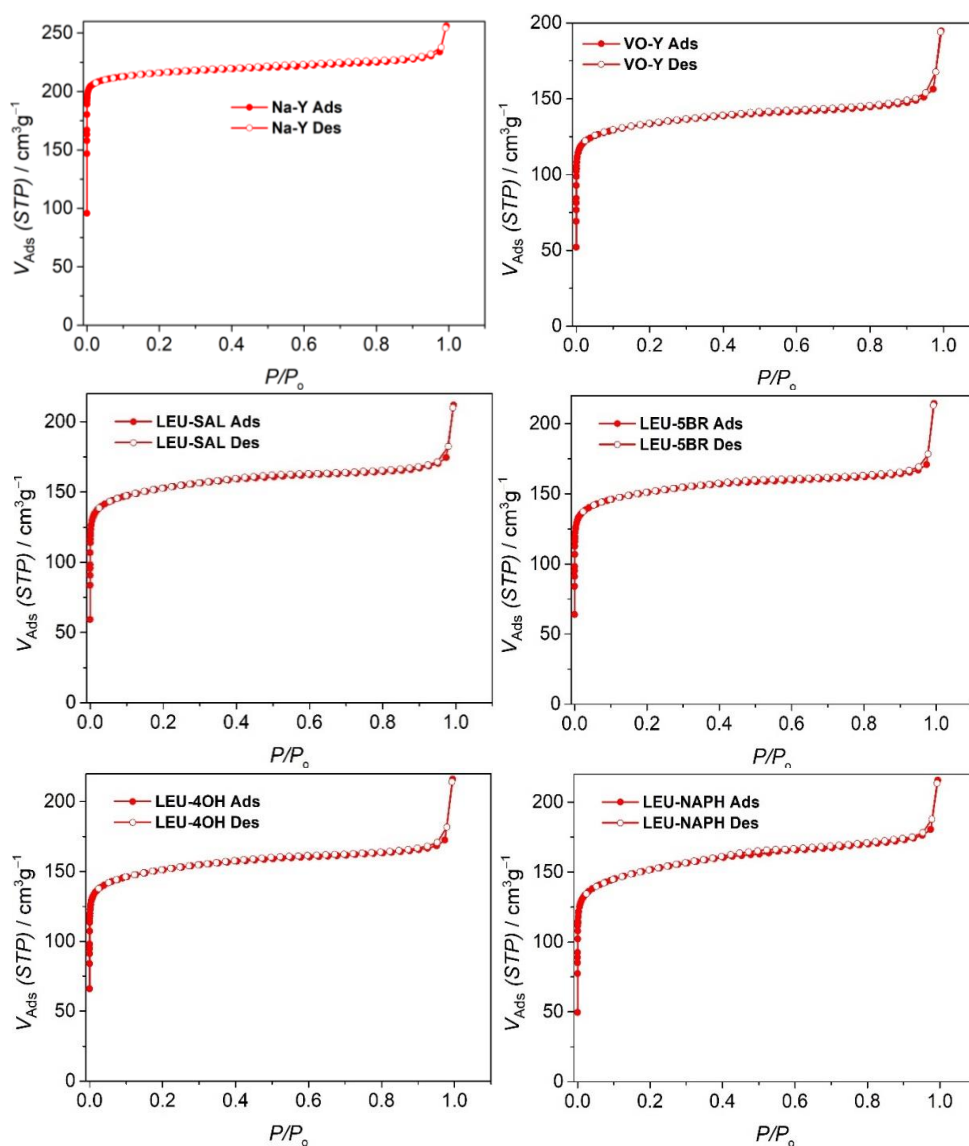


Rys. 40. Krzywe TG, DTA, DTG dla enkapsulowanego kompleksu  $(\text{VOL}^{19})_2\text{O}@\text{NaY}$

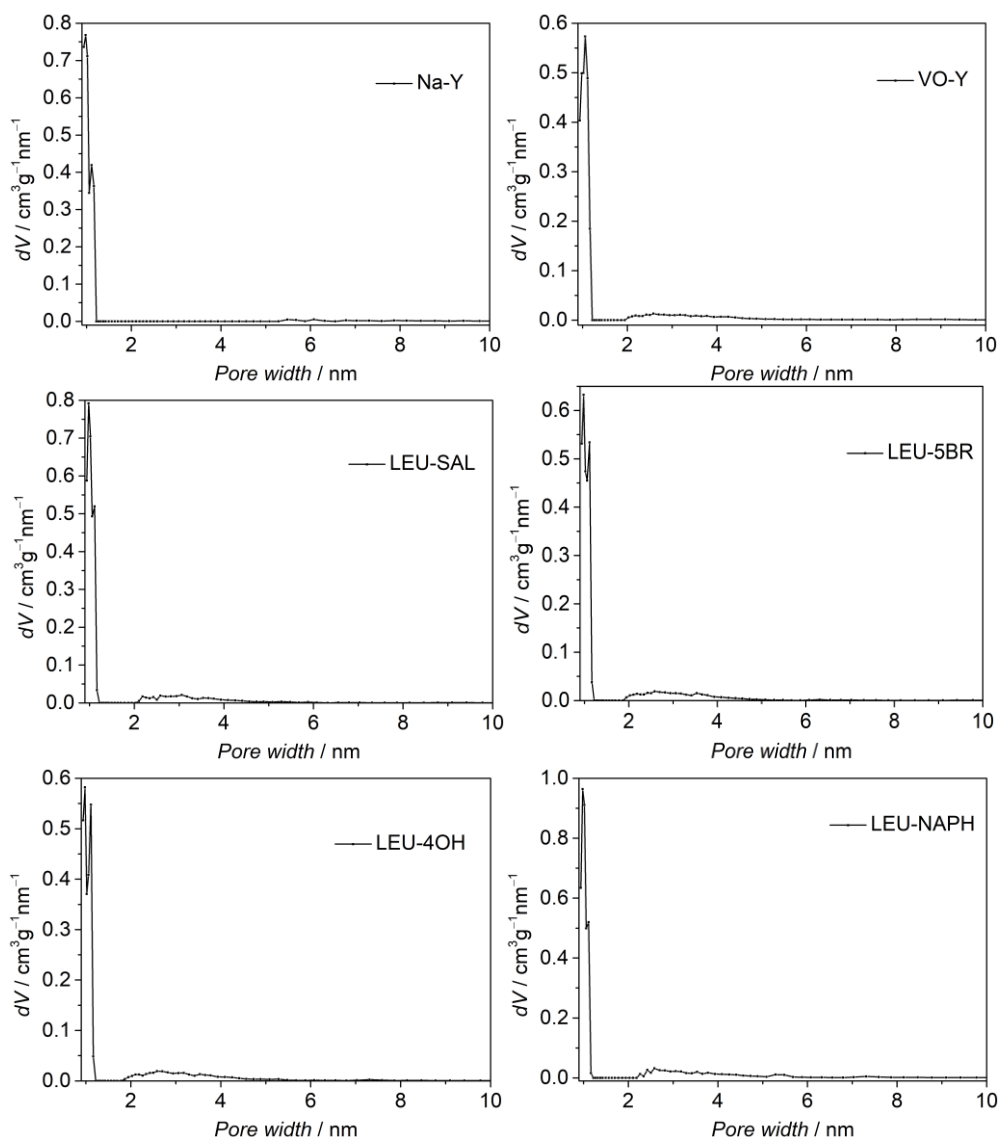


Rys. 41. Krzywe TG, DTA, DTG dla enkapsulowanego kompleksu  $(\text{VOL}^{22})_2\text{O}@\text{NaY}$

Pomiary izotermi niskotemperaturowej adsorpcji i desorpcji azotu  $N_2$  wykonano dla próbek wcześniej odgazowanych w temp.  $150\text{ }^\circ\text{C}$  przez godzinę bezpośrednio przed pomiarem. Krzywe rozkładu wielkości porów obliczono dopasowując dane eksperymentalne do teorii funkcjonału gęstości nielokalnej (NLDFT) opartej na modelach adsorpcji azotu na krzemionce z cylindrycznymi porami w  $77\text{ K}$ . Pola powierzchni izotermi Brunauera–Emmetta–Teller (BET) dla obu materiałów określono na podstawie danych adsorpcyjnych w zakresach ciśnień względnych od  $0,005$  do  $0,040$ , przy jednoczesnym zapewnieniu zgodności z kryteriami spójności.



**Rys. 42.** Izotermi sorpcji  $N_2$  dla czystego zeolitu,  $V^{\text{IV}}=\text{O}@\text{NaY}$ ,  $(\text{VOL}^{13})_2\text{O}@\text{NaY}$ ,  $(\text{VOL}^{17})_2\text{O}@\text{NaY}$ ,  $(\text{VOL}^{19})_2\text{O}@\text{NaY}$  oraz  $(\text{VOL}^{22})_2\text{O}@\text{NaY}$ .



**Rys. 43.** Dane dotyczące rozmieszczenia porów ustalone na podstawie dopasowania przy użyciu modelu adsorpcji dla: czystego zeolitu,  $V^{IV}=O@NaY$ ,  $(VOL^{13})_2O@NaY$ ,  $(VOL^{17})_2O@NaY$ ,  $(VOL^{19})_2O@NaY$  oraz  $(VOL^{22})_2O@NaY$ .

Właściwości sorpcyjne kompleksów enkapsulowanych w zeolicie Y wraz z czystym zeolitem Y oraz zeolitem po wymianie jonów sodu na jony wanadu(IV) przedstawiono w tabelach 24 i 25. Na rysunku 42 przedstawiono izotermy adsorpcji/desorpcji azotu. Mają one typ izotermy IV zgodnie z klasyfikacją IUPAC i charakteryzują się mezoporowatą strukturą materiałów. Zaobserwowano znaczne zmniejszenie pola powierzchni, objętości porów i możliwości adsorpcji dla kompleksowych zeolitów kapsułkowanych w porównaniu do zeolitu z wymienionym wanadem (tabela 25). Potwierdza to obecność badanych kompleksów  $(VOL^{13})_2O$ ,  $(VOL^{17})_2O$ ,  $(VOL^{19})_2O$  oraz  $(VOL^{22})_2O$  we wnękach zeolitu Y [120].

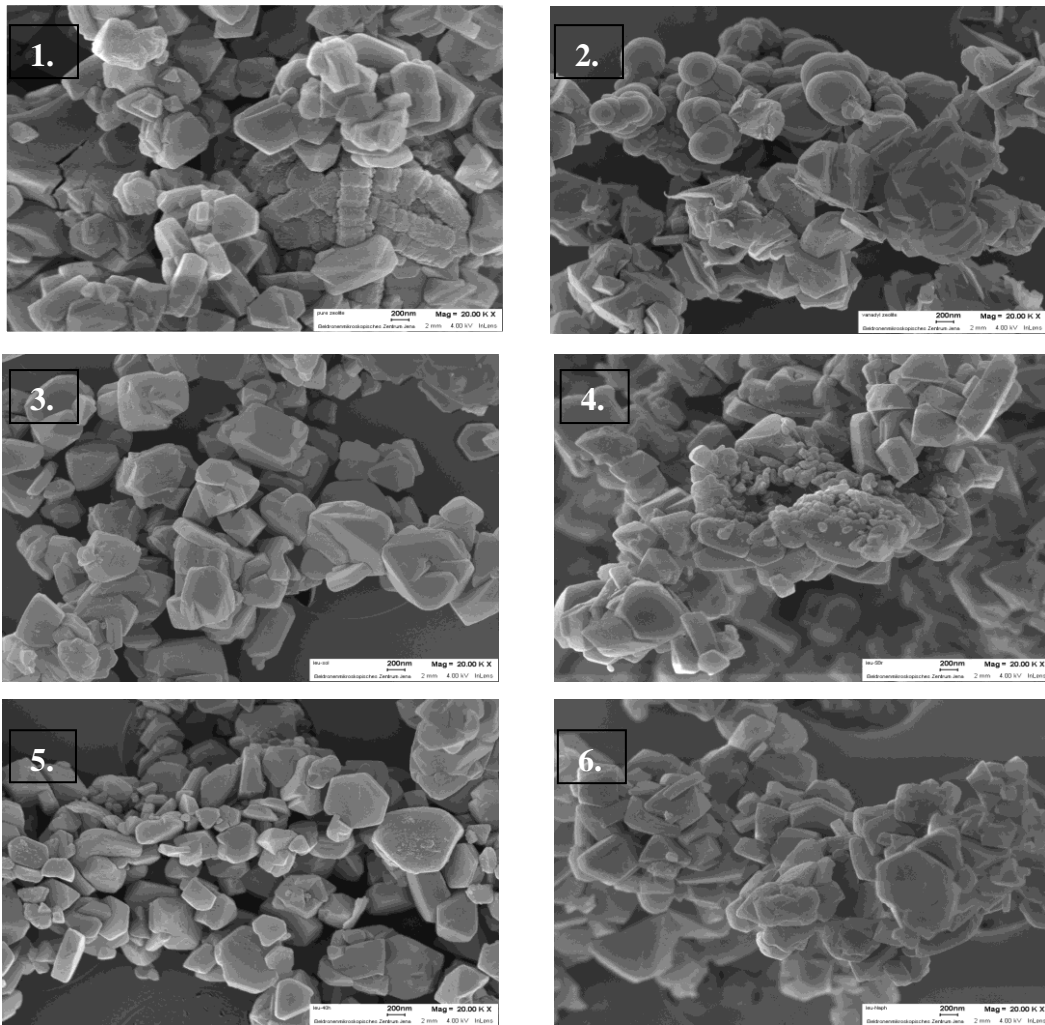
**Tabela 25.** Dane sorpcyjne dla badanych związków.

	$a_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Total vol, adsorbed (cm <sup>3</sup> /g)	Modal pore width (nm)
czysty zeolit Y	890	0.40	256.1	1.0
V <sup>IV</sup> =O@NaY	520	0.30	194.8	1.1
(VOL <sup>13</sup> ) <sub>2</sub> O@NaY	600	0.33	211.8	1.0
(VOL <sup>17</sup> ) <sub>2</sub> O@NaY	590	0.33	214.3	1.0
(VOL <sup>19</sup> ) <sub>2</sub> O@NaY	590	0.33	216.0	1.0
(VOL <sup>22</sup> ) <sub>2</sub> O@NaY	580	0.33	215.6	1.0

**Tabela 26.** Kryteria spójności dla badanych związków.

	$C$	$V_m$ (cm <sup>3</sup> /g)	$P/P_0$ ( $V_m$ )	$\theta(P/P_0)$	$a_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$R$
czysty zeolit Y	21018.8	203.3	0.007	0.007	890	0.999
V <sup>IV</sup> =O@NaY	3011.8	120.5	0.018	0.018	520	0.999
(VOL <sup>13</sup> ) <sub>2</sub> O@NaY	2774.8	136.9	0.018	0.019	600	0.999
(VOL <sup>17</sup> ) <sub>2</sub> O@NaY	2937.1	135.6	0.018	0.018	590	0.999
(VOL <sup>19</sup> ) <sub>2</sub> O@NaY	2971.1	135.7	0.018	0.018	590	0.999
(VOL <sup>22</sup> ) <sub>2</sub> O@NaY	2189.3	133.6	0.021	0.021	580	0.999

Na zdjęciach SEM (rys. 44) widać morfologię typową dla zeolitu Y. Analiza zdjęć czystego zeolitu Y, po reakcji wymiany z jonami wanadu(IV) oraz heterogenicznych katalizatorów po enkapsulacji związków (VOL<sup>13</sup>)<sub>2</sub>O, (VOL<sup>17</sup>)<sub>2</sub>O, (VOL<sup>19</sup>)<sub>2</sub>O oraz (VOL<sup>22</sup>)<sub>2</sub>O w nanowłóknach zeolitu Y wykazuje niewielkie zmiany w morfologii i strukturze zeolitu zarówno przed jak i po enkapsulacji wspomnianych kompleksów [121]. Przedstawione zdjęcia SEM dowodzą, że ekstrakcja metodą Soxhleta po reakcji z ligandami była skuteczna, a powierzchnia zeolitu została dobrze wypłukana, wskazując na prawidłowe usunięcie nieskoordynowanych ligandów i enkapsulację kompleksów wanadu(V) [122]. Co więcej, można również zauważyć, że średni rozmiar cząstek przed i po enkapsulacji kompleksów pozostaje praktycznie niezmienny, co sugeruje, że enkapsulacja nie wpływa na morfologię zeolitu.

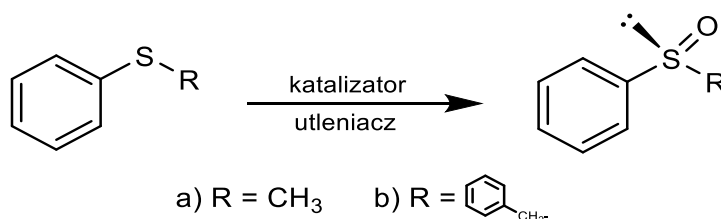


**Rys. 44.** Zdjęcia SEM czystego zeolitu Y (1),  $V^{IV}=O@NaY$  (2),  $(VOL^{13})_2O@NaY$  (3),  $(VOL^{17})_2O@NaY$  (4),  $(VOL^{19})_2O@NaY$  (5),  $(VOL^{22})_2O@NaY$  (6)

## 5.5. Aktywność katalityczna homogenicznych i heterogenicznych katalizatorów opartych na związkach wanadu i molibdenu

### 5.5.1. Reakcja sulfoksydacji organicznych siarczków

W opisywanych badaniach chiralne kompleksy wanadu(V) i molibdenu(VI) z trójkordynacyjnymi i czterokordynacyjnymi zasadami Schiffa, a także wybrane kompleksy wanadu(V) po enkapsulacji w nanowłókach zeolitu Y, zostały przebadane pod kątem ich aktywności katalitycznej w reakcji utleniania prochiralnych siarczków (zwanej też reakcją sulfoksydacji), tj. siarczku fenylo-metylowego (tioanizolu), a także dla porównania siarczku benzylo-fenylowego, jako modelowych substratów (rys. 45). Ponadto, zasady Schiffa, otrzymane z obu anomerów ( $\alpha$  oraz  $\beta$ ) 3-amino-2,3-dideoksy-D-arabino-heksopiranozydu metylu, zostały użyte jako katalizatory w tej samej reakcji sulfoksydacji tioanizolu, ale w warunkach *in situ* po dodaniu do mieszaniny reakcyjnej równomolowych ilości bis(acetyloacetonian)wanadu(IV) – VO(acac)<sub>2</sub> lub bis(acetyloacetonian)dioksomolibdenu(VI) – MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>.



**Rys. 45.** Enancjoselektywne utlenianie prochiralnych siarczków do chiralnych sulfotlenków w obecności katalitycznych ilości kompleksów wanadu(V) lub molibdenu(VI).

Do reakcji sulfoksydacji wybrano prochiralne siarczki, aby otrzymane sulfotlenki posiadały czynność optyczną i można było zbadać enancjoselektywność reakcji, określając nadmiar enancjomeryczny produktów reakcji. W niektórych przypadkach dla porównania użyto dwóch wspomnianych siarczków, aby sprawdzić czy zawada steryczna większego podstawnika może mieć również wpływ na wydajność i enancjoselektywność reakcji. Kolejnym krokiem było także sprawdzenie wpływu różnych utleniaczy oraz temperatury na przeprowadzane reakcje sulfoksydacji. W tym celu postanowiono prowadzić reakcje w obecności 30% wodnego roztworu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lub wodoronadtlenku *tert*-butylu (TBHP) w *n*-dekanie, oraz w wybranych przypadkach oprócz temperatury 25 °C, sprawdzić jaki wpływ ma obniżenie temperatury do -20 °C. Ponadto, w przeprowadzonych kontrolnych reakcjach bez udziału katalizatorów wydajność reakcji

wynosiła od 1 do 4%, a dzięki użyciu niewielkiego nadmiaru utleniaczy w stosunku do substratów pozwoliło na uniknięcie dalszego utleniania sulfotlenków do odpowiednich sulfonów.

Zastosowanie jako katalizatorów w ilościach 1 mol% kompleksów oksowanadu(V), pochodnych aminokwasów (L-leucyny oraz L-waliny), **VOL<sup>1</sup>(OCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH) – VOL<sup>11</sup>(OCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)** w reakcjach utleniania tioanizolu oraz siarczku benzylo–fenylowego (tabela 27 i 28), pozwoliło na uzyskanie bardzo wysokich wydajności reakcji – 88–94% przypadku tioanizolu oraz nieco niższe, tj. 83–87% przy utlenianiu siarczku benzylo–fenylowego w temperaturze 25 °C, które były porównywalne zarówno przy użyciu jako utleniacza 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jak i TBHP. W przypadku obu substratów uzyskane nadmiary enancjomeryczne były niezbyt wysokie, tj. do 7% dla tioanizolu, dla którego otrzymano nieco większy nadmiar enancjomeryczny w porównaniu z siarczkiem benzylo–fenylowym. Obniżenie temperatury reakcji tylko nieznacznie podniosło enancjoselektywność reakcji sulfoksydacji.

**Tabela 27.** Utlenianie tioanizolu (MeSPh) oraz siarczku benzylo–fenylowego (BzSPh) w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych L-leucyny i L-waliny z użyciem 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako utleniacza.

Katalizator	MeSPh		BzSPh	
	Wydajność [%]	ee [%]	Wydajność [%]	ee [%]
<b>VOL<sup>1</sup>(OCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)</b>	90	3	–	–
<b>VOL<sup>2</sup>(OCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)</b>	93 (96)	4 (8)	86	2
<b>VOL<sup>3</sup>(OCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)</b>	91 (93)	6 (10)	84	2
<b>VOL<sup>4</sup>(OCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)</b>	90	2	–	–
<b>VOL<sup>5</sup>(OCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)</b>	88	3	–	–
<b>VOL<sup>6</sup>(OCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)</b>	91	4	–	–
<b>VOL<sup>7</sup>(OCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)</b>	91	4	–	–
<b>VOL<sup>9</sup>(OCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)</b>	92 (95)	4 (7)	87	1
<b>VOL<sup>10</sup>(OCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)</b>	92	3	–	–
<b>VOL<sup>11</sup>(OCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)</b>	93	3	–	–

Temperatura reakcji to 25 °C (czas reakcji 60 min), w nawiasach podano wartości dla reakcji prowadzonych w –20 °C i czasie 4 godzin. Wszystkie sulfotlenki mają konfigurację *R*.

**Tabela 28.** Utlenianie tioanizolu (MeSPh) oraz siarczku benzylo–fenylowego (BzSPh) w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych z L–leucyny i L–waliny z użyciem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	MeSPh		BzSPh	
	Wydajność [%]	ee [%]*	Wydajność [%]	ee [%]
VOL <sup>1</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	92	5	–	–
VOL <sup>2</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	91 (93)	6 (9)	83	3
VOL <sup>3</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	92 (95)	7 (12)	86	3
VOL <sup>4</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	89	3	–	–
VOL <sup>5</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	92	5	–	–
VOL <sup>6</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	94	5	–	–
VOL <sup>7</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	92	3	–	–
VOL <sup>9</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	93 (94)	5 (9)	85	2
VOL <sup>10</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	90	4	–	–
VOL <sup>11</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	92	5	–	–

Temperatura reakcji to 25 °C (czas reakcji 60 min), w nawiasach podano wartości dla reakcji prowadzonych w –20 °C i czasie 4 godzin. Wszystkie sulfotlenki mają konfigurację *R*.

**Tabela 29.** Utlenianie tioanizolu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych *S*(+)-leucynolu oraz *S*(+)-walinolu z wykorzystaniem 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako utleniacza.

Katalizator	Wydajność (%)	ee (%)
(VOL <sup>13</sup> ) <sub>2</sub> O	81	32
(VOL <sup>15</sup> ) <sub>2</sub> O	72	22
(VOL <sup>16</sup> ) <sub>2</sub> O	77	31
(VOL <sup>17</sup> ) <sub>2</sub> O	79	24
(VOL <sup>19</sup> ) <sub>2</sub> O	74	22
(VOL <sup>22</sup> ) <sub>2</sub> O	83	35
(VOL <sup>24</sup> ) <sub>2</sub> O	82	24
(VOL <sup>25</sup> ) <sub>2</sub> O	80	19
(VOL <sup>27</sup> ) <sub>2</sub> O	79	22
(VOL <sup>28</sup> ) <sub>2</sub> O	85	20
(VOL <sup>30</sup> ) <sub>2</sub> O	86	14
(VOL <sup>33</sup> ) <sub>2</sub> O	82	25
(VOL <sup>34</sup> ) <sub>2</sub> O	84	16

Temperatura reakcji to 25 °C (czas reakcji 30 min), Wszystkie sulfotlenki mają konfigurację *R*.



Katalizatory bazujące na kompleksach oksowanadu(V) z trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa, tj. *S*(+)-leucinolem oraz *S*(+)-walinolem,  $(\text{VOL}^{13})_2\text{O}$  –  $(\text{VOL}^{34})_2\text{O}$ , pozwoliły na uzyskanie dobrych, choć nieco niższych wydajności (71–86%) oraz zdecydowanie wyższych nadmiarów enancjomerycznych (14–35%) w reakcjach utleniania tioanizolu za pomocą 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (tabela 29). Warto w tym miejscu wspomnieć, że te same katalizatory poddane heterogenizacji poprzez enkapsulację w nanonętkach zeolitu Y (tabela 30), charakteryzowały się również bardzo dobrą aktywnością katalityczną, lecz osiągając mniejsze wydajności utleniania tianizolu (50–55%) z dłuższym czasem reakcji, a także ze zdecydowanie niższym nadmiarem enancjomerycznym sulfotlenku fenylo-metylowego o konfiguracji *R* (11–18%).

**Tabela 30.** Utlenianie tioanizolu w obecności enkapsulowanych kompleksów wanadu(V) z wykorzystaniem 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  jako utleniacza.

Katalizator	Wydajność (%)	ee (%)
$(\text{VOL}^{13})_2\text{O}@\text{NaY}$	54	13
$(\text{VOL}^{17})_2\text{O}@\text{NaY}$	52	18
$(\text{VOL}^{19})_2\text{O}@\text{NaY}$	55	15
$(\text{VOL}^{22})_2\text{O}@\text{NaY}$	50	11

Temperatura reakcji to 25 °C (czas reakcji 60 min), Wszystkie sulfotlenki mają konfigurację *R*.

Dla porównania aktywności katalitycznej z kompleksami oksowanadu(V), do reakcji utleniania tioanizolu za pomocą 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  użyto również kompleksy dioksomolibdenu(VI) z takimi samymi trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa, pochodnymi *S*(+)-leucinołu oraz *S*(+)-walinołu,  $\text{MoO}_2\text{L}^{13}(\text{CH}_3\text{OH})$  –  $\text{MoO}_2\text{L}^{33}(\text{CH}_3\text{OH})$ , które zostały przeprowadzone w identycznych warunkach (tabela 31). Jak można zauważyć, te same 1 mol% ilości katalizatory pozwoliły na uzyskanie wysokich, lecz nieco niższych wydajności (68–81%) w porównaniu do tych samych katalizatorów oksowanadu(V). Ponadto, nadmiar enancjomeryczny uzyskanego sulfotlenki wyniósł maksymalnie 23%, w przypadku związku  $\text{MoO}_2\text{L}^{15}(\text{CH}_3\text{OH})$ , a wartości te są zdecydowanie niższe niż dla katalizatorów oksowanadu(V) a tymi samymi chiralnymi aminoalkoholowymi zasadami Schiffa.

**Tabela 31.** Utlenianie tioanizolu w obecności kompleksów molibdenu(VI), pochodnych *S*(+)-leucynolu oraz *S*(+)-walinolu z wykorzystaniem 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako utleniacza.

Katalizator	Wydajność (%)	ee (%)
MoO <sub>2</sub> L <sup>13</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	73	16
MoO <sub>2</sub> L <sup>15</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	81	23
MoO <sub>2</sub> L <sup>17</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	78	20
MoO <sub>2</sub> L <sup>18</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	76	18
MoO <sub>2</sub> L <sup>19</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	70	15
MoO <sub>2</sub> L <sup>22</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	73	17
MoO <sub>2</sub> L <sup>24</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	75	13
MoO <sub>2</sub> L <sup>26</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	73	16
MoO <sub>2</sub> L <sup>28</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	77	14
MoO <sub>2</sub> L <sup>29</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	71	12
MoO <sub>2</sub> L <sup>30</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	72	15
MoO <sub>2</sub> L <sup>33</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	68	11

Temperatura reakcji to 25 °C (czas reakcji 30 min), Wszystkie sulfotlenki mają konfigurację *R*.

Aktywność katalityczna wszystkich kompleksów *cis*-dioksomolibdenu(VI) z czterokoordynacyjnymi chiralnymi zasadami Schiffa, otrzymanymi w reakcji monokondensacji aldehydu salicylowego i jego pochodnych oraz *R*(+)-3-amino-1,2-propanodiolu, 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanodiolu oraz 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-(4-nitrofenyl)-1,3-propanodiolu zostały także przetestowane w reakcji sulfoksydacji tioanizolu za pomocą wodoronadtlenku *tert*-butylu (TBHP) lub 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako utleniaczy. Wydajność reakcji utleniania tioanizolu obecności (1 mol%) wszystkich katalizatorów molibdenu(VI) była nieco wyższa w temperaturze 25 °C przy użyciu 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako utleniacza (77–95%), w porównaniu do TBHP, gdzie konwersja nie przekroczyła 90% (tabele 32–37). Z kolei najlepszą enancjoselektywność uzyskano w przypadku pochodnych 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanodiolu (do 25%). Warto też wspomnieć, że obniżenie temperatury prowadzonych reakcji do –20 °C, co prawda wydłużyło jak w poprzednich przypadkach, czas reakcji, ale wpłynęło pozytywnie na jej wydajność oraz zauważono również niewielki wzrost nadmiaru enancjomerycznego otrzymanego sulfotlenku fenylowo-metylowego.

**Tabela 32.** Utlenianie tioanizolu w obecności kompleksów molibdenu(VI), pochodnych *R*(+)-3-amino-1,2-propanediolu z wykorzystaniem 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako utleniacza.

Katalizator	Wydajność (%)	<i>T</i> (°C)	<i>ee</i> (%)
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>36</sup> )(CH <sub>3</sub> OH)]	93	-20	26
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>37</sup> )]	95	-20	24
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>35</sup> )]	89	25	12
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>36</sup> )(CH <sub>3</sub> OH)]	87	25	16
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>37</sup> )]	90	25	18
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>38</sup> )]	88	25	13
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>39</sup> )]	87	25	15
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>40</sup> )]	84	25	12
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>41</sup> )]	85	25	16
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>44</sup> )]	85	25	15
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>45</sup> )]	87	25	14
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>46</sup> )]	88	25	17

Czas reakcji w temperaturze 25 °C to 90 min, dla reakcji prowadzonych w -20 °C, czas reakcji wyniósł 5 godzin. Wszystkie sulfotlenki mają konfigurację *R*.

**Tabela 33.** Utlenianie tioanizolu w obecności kompleksów molibdenu(VI), pochodnych 1*S*,2*S*(+)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanediolu z wykorzystaniem 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako utleniacza.

Katalizator	Wydajność (%)	<i>T</i> (°C)	<i>ee</i> (%)
MoO <sub>2</sub> L <sup>48</sup>	84	-20	29
MoO <sub>2</sub> L <sup>50</sup>	87	-20	27
MoO <sub>2</sub> L <sup>52</sup>	84	-20	25
MoO <sub>2</sub> L <sup>47</sup>	78	25	21
MoO <sub>2</sub> L <sup>48</sup>	80	25	25
MoO <sub>2</sub> L <sup>49</sup>	85	25	23
MoO <sub>2</sub> L <sup>50</sup>	81	25	22
MoO <sub>2</sub> L <sup>51</sup>	77	25	20
MoO <sub>2</sub> L <sup>52</sup>	79	25	21
MoO <sub>2</sub> L <sup>53</sup>	80	25	20

Czas reakcji w temperaturze 25 °C to 90 min, dla reakcji prowadzonych w -20 °C, czas reakcji wyniósł 5 godzin. Wszystkie sulfotlenki mają konfigurację *R*.

**Tabela 34.** Utlenianie tioanizolu w obecności kompleksów molibdenu(VI), pochodnych 1*S*,2*S*(+)-2-amino-1-(4-nitrofenylo)-1,3-propanediolu z użyciem 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako utleniacza.

Katalizator	Wydajność (%)	<i>T</i> (°C)	<i>ee</i> (%)
MoO <sub>2</sub> L <sup>65</sup>	86	-20	22
MoO <sub>2</sub> L <sup>66</sup>	85	-20	24
MoO <sub>2</sub> L <sup>70</sup>	85	-20	18
MoO <sub>2</sub> L <sup>64</sup>	81	25	17
MoO <sub>2</sub> L <sup>65</sup>	83	25	18
MoO <sub>2</sub> L <sup>66</sup>	82	25	20
MoO <sub>2</sub> L <sup>67</sup>	80	25	16
MoO <sub>2</sub> L <sup>68</sup>	82	25	14
MoO <sub>2</sub> L <sup>69</sup>	81	25	12
MoO <sub>2</sub> L <sup>70</sup>	82	25	13
MoO <sub>2</sub> L <sup>71</sup>	79	25	13
MoO <sub>2</sub> L <sup>72</sup>	81	25	14
MoO <sub>2</sub> L <sup>74</sup>	78	25	16

Czas reakcji w temperaturze 25 °C to 90 min, dla reakcji prowadzonych w -20 °C, czas reakcji wyniósł 5 godzin. Wszystkie sulfotlenki mają konfigurację *R*.

**Tabela 35.** Utlenianie tioanizolu w obecności kompleksów molibdenu(VI), pochodnych *R*(+)-3-amino-1,2-propanediolu z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	Wydajność (%)	<i>T</i> (°C)	<i>ee</i> (%)
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>36</sup> )(CH <sub>3</sub> OH)]	88	-20	24
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>37</sup> )]	89	-20	22
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>35</sup> )]	80	25	11
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>36</sup> )(CH <sub>3</sub> OH)]	83	25	17
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>37</sup> )]	84	25	15
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>38</sup> )]	78	25	11
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>39</sup> )]	81	25	14
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>40</sup> )]	76	25	13
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>41</sup> )]	81	25	16
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>44</sup> )]	81	25	15
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>45</sup> )]	83	25	12
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>46</sup> )]	80	25	14

Czas reakcji w temperaturze 25 °C to 90 min, dla reakcji prowadzonych w -20 °C, czas reakcji wyniósł 5 godzin. Wszystkie sulfotlenki mają konfigurację *R*.

**Tabela 36.** Utlenianie tioanizolu w obecności kompleksów molibdenu(VI), pochodnych 1*S*,2*S*(+)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanediolu z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	Wydajność (%)	<i>T</i> (°C)	<i>ee</i> (%)
MoO <sub>2</sub> L <sup>48</sup>	85	-20	26
MoO <sub>2</sub> L <sup>50</sup>	88	-20	19
MoO <sub>2</sub> L <sup>52</sup>	86	-20	23
MoO <sub>2</sub> L <sup>47</sup>	77	25	17
MoO <sub>2</sub> L <sup>48</sup>	82	25	22
MoO <sub>2</sub> L <sup>49</sup>	79	25	13
MoO <sub>2</sub> L <sup>50</sup>	82	25	14
MoO <sub>2</sub> L <sup>51</sup>	84	25	15
MoO <sub>2</sub> L <sup>52</sup>	80	25	20
MoO <sub>2</sub> L <sup>53</sup>	79	25	19

Czas reakcji w temperaturze 25 °C to 90 min, dla reakcji prowadzonych w -20 °C, czas reakcji wynosił 5 godzin. Wszystkie sulfotlenki mają konfigurację *R*.

**Tabela 37.** Utlenianie tioanizolu w obecności kompleksów molibdenu(VI), pochodnych 1*S*,2*S*(+)-2-amino-1-(4-nitrofenyl)-1,3-propanediolu z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	Wydajność (%)	<i>T</i> (°C)	<i>ee</i> (%)
MoO <sub>2</sub> L <sup>65</sup>	82	-20	19
MoO <sub>2</sub> L <sup>66</sup>	84	-20	18
MoO <sub>2</sub> L <sup>70</sup>	85	-20	14
MoO <sub>2</sub> L <sup>64</sup>	75	25	13
MoO <sub>2</sub> L <sup>65</sup>	80	25	14
MoO <sub>2</sub> L <sup>66</sup>	81	25	15
MoO <sub>2</sub> L <sup>67</sup>	79	25	11
MoO <sub>2</sub> L <sup>68</sup>	83	25	13
MoO <sub>2</sub> L <sup>69</sup>	82	25	12
MoO <sub>2</sub> L <sup>70</sup>	81	25	10
MoO <sub>2</sub> L <sup>71</sup>	78	25	12
MoO <sub>2</sub> L <sup>72</sup>	81	25	13
MoO <sub>2</sub> L <sup>74</sup>	83	25	12

Czas reakcji w temperaturze 25 °C to 90 min, dla reakcji prowadzonych w -20 °C, czas reakcji wynosił 5 godzin. Wszystkie sulfotlenki mają konfigurację *R*.

W przedstawionej rozprawie zbadano również aktywność katalityczną, w reakcji sulfoksydacji tioanizolu prowadzonej *in situ*, aminocukrowych zasad Schiffa, powstałych z obu anomerów 3-amino-2,3-dideoksy-D-*arabino*-heksapiranozydu metylu w obecności równomolowych ilości VO(acac)<sub>2</sub> lub MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> oraz z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza (tabela 38). Rekcje prowadzono przez 60 minut w temperaturze pokojowej w roztworze CDCl<sub>3</sub>.

Wydajność opisywanej reakcji była nieco wyższa, gdy jako prekursora metalu użyto VO(acac)<sub>2</sub>, w porównaniu do reakcjach prowadzonych z MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>. Nadmiar enancjomeryczny sulfotlenki wynosił 21–33% przy użyciu VO(acac)<sub>2</sub> oraz 18–26%, gdy do mieszaniny reakcyjnej dodano MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>. Lippold i wsp. [123] wykazali podobną wydajność i enancjoselektywność dla kompleksów wanadu(V) z aminocukrowymi zasadami Schaffa, jednak czas reakcji wynosił 120 minut, a jako utleniacza użyto 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Natomiast Cucciolito i wsp. [105] otrzymali nawet 60% nadmiar enancjomeryczny sulfotlenku fenyloowo-metylowego w reakcji prowadzonej *in situ*, z udziałem VO(acac)<sub>2</sub> również w czasie 60 minut jak w opisywanym przypadku.

**Tabela 38.** Utlenianie tioanizolu w obecności aminocukrowych zasad Schiffa oraz VO(acac)<sub>2</sub> lub MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza.

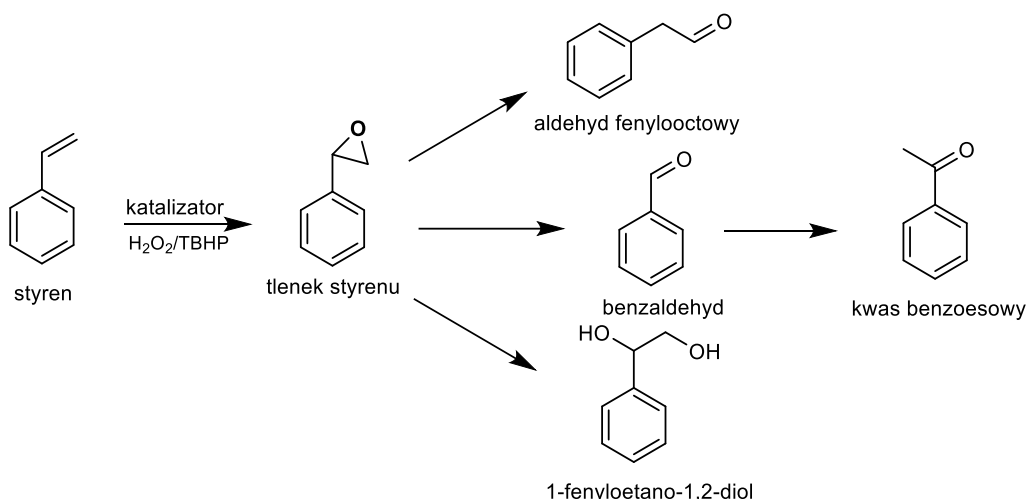
Katalizator	VO(acac) <sub>2</sub>		MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	
	Wydajność [%]	ee [%]	Wydajność [%]	ee [%]
HL <sup>75</sup>	89	22	87	18
HL <sup>76</sup>	89	26	86	22
HL <sup>77</sup>	91	28	84	25
HL <sup>78</sup>	93	33	84	21
HL <sup>79</sup>	94	26	86	21
HL <sup>80</sup>	83	27	87	24
HL <sup>81</sup>	90	21	89	23
HL <sup>82</sup>	87	25	83	23
HL <sup>83</sup>	88	24	85	20
HL <sup>84</sup>	91	30	85	26

Wszystkie sulfotlenki mają konfigurację *R*.

### 5.5.2. Reakcja utleniania styrenu

W prezentowanej rozprawie przetestowano aktywność katalityczną w reakcji utleniania styrenu homogenicznych katalizatorów, tj. chiralnych kompleksów wanadu(V) i molibdenu(VI) z trójkoordynacyjnymi i czterokoordynacyjnymi zasadami Schiffa, wybranych kompleksów wanadu(V) poddanych heterogenizacji poprzez enkapsulację w nanonętkach zeolitu Y, a także aminocukrowych zasad Schiffa w obecności równomolowych ilości  $\text{VO}(\text{acac})_2$  lub  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  podczas reakcji prowadzonych *in situ*. W obecności katalitycznych ilości tych związków utlenianie styrenu prowadziło do otrzymania tlenku styrenu (StO) jako najbardziej pożądanego produktu, ale również możliwe było uzyskanie aldehydu fenylooctowego (PhAA), 1-fenyloetano-1,2-diolu (PhED) oraz aldehydu (BzA) i kwasu benzoowego (BzAC) jako produktów dalszych przemian chemicznych (rys. 46).

Utlenianie styrenu np. w obecności  $\text{H}_2\text{O}_2$ , silnego czynnika utleniającego, prowadzi w pierwszym etapie do tlenku styrenu. Z kolei dalszy atak nukleofilowy utleniacza na tlenek styrenu, poprzez produkt pośredni reakcji tj. wodoronadtlenostyren [124], może prowadzić do utworzenia aldehydu benzoowego, którego dalsze utlenianie prowadzi do otrzymania kwasu benzoowego. Z kolei aldehyd fenylooctowy to produkt możliwej izomeryzacji tlenku styrenu, natomiast powstanie 1-fenyloetano-1,2-diol może być powodowane obecnością wody, a zatem hydrolizą tlenku styrenu.



**Rys. 46.** Reakcja utleniania styrenu przy użyciu 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  lub TBHP jako utleniacza, w obecności katalizatorów wanadu(V) lub molibdenu(VI).

**Tabela 39.** Utlenianie styrenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych L-leucyny i L-waliny z użyciem 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako utleniacza.

Katalizator	Konwersja [%]	Selektywność [%]				
		BzA	StO	BzAC	PhAA	PhED
VOL <sup>1</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	60	75	3	9	–	13
VOL <sup>2</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	76	81	1	7	2	9
VOL <sup>3</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	42	76	3	5	–	16
VOL <sup>4</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	72	81	1	6	1	11
VOL <sup>5</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	69	79	–	7	1	13
VOL <sup>6</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	59	81	1	9	–	9
VOL <sup>7</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	81	75	–	9	1	15
VOL <sup>9</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	73	73	–	9	1	17
VOL <sup>10</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	74	71	–	9	–	20
VOL <sup>11</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	75	79	1	8	–	12

**Tabela 40.** Utlenianie styrenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych L-leucyny i L-waliny z użyciem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	Konwersja [%]	Selektywność [%]				
		BzA	StO	BzAC	PhAA	PhED
VOL <sup>1</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	90	27	47	26	–	–
VOL <sup>2</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	75	87	4	9	–	–
VOL <sup>3</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	81	85	9	6	–	–
VOL <sup>4</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	78	50	38	12	–	–
VOL <sup>5</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	88	40	4	18	–	–
VOL <sup>6</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	80	78	10	12	–	–
VOL <sup>7</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	85	73	16	11	–	–
VOL <sup>9</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	81	90	8	2	–	–
VOL <sup>11</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	79	63	25	12	–	–

W reakcji utleniania styrenu, stosując katalityczne ilości kompleksów oksowanadu(V), pochodnych aminokwasów (L-leucyny oraz L-waliny) najwyższe wydajności zostały osiągnięte stosując TBHP jako utleniacz tj. 79–90% (tabela 40), natomiast przy zastosowaniu 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> otrzymano o wiele w niższą, 59–81%, konwersję styrenu (tabela 39). Głównym produktem utleniania, w przypadku tego ostatniego



utleniacza, jest aldehyd benzoesowy (71–81%), ale można też zauważyć pewne ilości kwasu benzoesowego czy 1–fenyloetano–1,2–diolu. Może być to efektem wysokiej mocy utleniającej perhydrofluoridu oraz obecności wody w środowisku reakcyjnym. Po zastosowaniu jako utleniacz wodoronadtenu *tert*–butylu (TBHP) w *n*–dekanie widać już brak tworzenia diolu i wyraźnie większą ilość, szczególnie w przypadku **VOL<sup>1</sup>(OCH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)** uzyskanego tlenku styrenu.

Użycie katalitycznych ilości związków oksowanadu(V) z chiralnymi trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa, pochodnych *S*(+)-leucynolu oraz *S*(+)-walinolu, podczas utleniania styrenu dawało przy użyciu 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> podobne rezultaty w selektywności tej reakcji, w porównaniu do ich aminokwasowych analogów, jednak wydajności reakcji były zdecydowanie niższe, maksymalnie 33% (tabele 41 i 42). Co ciekawe, zupełnie odmiennie ma się sytuacja dotycząca selektywności tej reakcji przy użyciu TBHP jako utleniacza. Podczas gdy, wydajność reakcji pozostaje równie wysoka jak w przypadku pochodnych *L*-leucyny oraz *L*-waliny, to selektywność reakcji diametralnie zmienia się w kierunku bardzo wysokich nawet 95% ilości uzyskanego epoksydu (tlenku styrenu).

**Tabela 41.** Utlenianie styrenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych *S*(+)-leucynolu oraz *S*(+)-walinolu z wykorzystaniem 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako utleniacza.

Katalizator	Konwersja (%)	Selektywność (%)			
		BzA	StO	BzAC	PhED
(VOL <sup>13</sup> ) <sub>2</sub> O	26	79	8	2	11
(VOL <sup>15</sup> ) <sub>2</sub> O	13	40	–	14	46
(VOL <sup>16</sup> ) <sub>2</sub> O	10	79	–	7	14
(VOL <sup>17</sup> ) <sub>2</sub> O	32	78	5	3	14
(VOL <sup>19</sup> ) <sub>2</sub> O	33	78	8	4	10
(VOL <sup>22</sup> ) <sub>2</sub> O	31	85	–	2	13
(VOL <sup>24</sup> ) <sub>2</sub> O	22	90	–	4	6
(VOL <sup>25</sup> ) <sub>2</sub> O	30	82	8	–	10
(VOL <sup>27</sup> ) <sub>2</sub> O	14	70	–	6	24
(VOL <sup>28</sup> ) <sub>2</sub> O	30	73	6	3	18
(VOL <sup>30</sup> ) <sub>2</sub> O	22	79	10	–	11
(VOL <sup>33</sup> ) <sub>2</sub> O	22	47	–	20	33
(VOL <sup>34</sup> ) <sub>2</sub> O	33	83	6	–	11

Otrzymane wyniki mogą zatem sugerować, że aminoalkoholowe pochodne kompleksów oksowanadu(V) z chiralnymi trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa, są zdecydowanie lepszymi katalizatorami w reakcji utleniania styrenu w porównaniu do ich aminokwasowych analogów. Co więcej, zastosowanie TBHP jako utleniacza w niewodnym środowisku, zdecydowanie polepsza selektywność reakcji w kierunku najbardziej pożądanego produktu.

**Tabela 42.** Utlenianie styrenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych *S*(+)-leucynolu oraz *S*(+)-walinolu z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	Konwersja (%)	Selektywność (%)			
		BzA	StO	BzAC	PhED
(VOL <sup>13</sup> ) <sub>2</sub> O	73	2	95	–	3
(VOL <sup>15</sup> ) <sub>2</sub> O	75	5	78	6	11
(VOL <sup>16</sup> ) <sub>2</sub> O	86	4	89	4	3
(VOL <sup>17</sup> ) <sub>2</sub> O	67	6	72	8	14
(VOL <sup>19</sup> ) <sub>2</sub> O	85	3	87	7	3
(VOL <sup>22</sup> ) <sub>2</sub> O	84	3	91	3	3
(VOL <sup>24</sup> ) <sub>2</sub> O	84	2	95	1	2
(VOL <sup>25</sup> ) <sub>2</sub> O	79	5	82	5	8
(VOL <sup>27</sup> ) <sub>2</sub> O	81	1	95	1	3
(VOL <sup>28</sup> ) <sub>2</sub> O	86	3	93	2	2
(VOL <sup>30</sup> ) <sub>2</sub> O	80	3	91	3	3
(VOL <sup>33</sup> ) <sub>2</sub> O	89	3	90	4	3
(VOL <sup>34</sup> ) <sub>2</sub> O	80	7	85	4	4

Ponadto, jak można zauważyć z danych umieszczonych w tabeli 43, heterogenizacja w nanonędkach zeolitu Y wybranych kompleksów oksowanadu(V) z chiralnymi trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa, w obecności TBHP jako utleniacza, nie skutkowała znaczącym obniżeniem zdolności katalitycznych tych związków podczas utleniania styrenu. Wydajność reakcji co prawda spadła do około 60%, ale wciąż głównym produktem reakcji pozostaje tlenek styrenu, z bardzo wysoką selektywnością, tj. na poziomie 75–83%.

**Tabela 43.** Utlenianie styrenu w obecności enkapsulowanych kompleksów wanadu(V) z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	Konwersja (%)	Selektywność (%)	
		Benzaldehyd	Tlenek styrenu
(VOL <sup>13</sup> ) <sub>2</sub> O@NaY	62	23	77
(VOL <sup>17</sup> ) <sub>2</sub> O@NaY	58	17	83
(VOL <sup>19</sup> ) <sub>2</sub> O@NaY	66	20	80
(VOL <sup>22</sup> ) <sub>2</sub> O@NaY	61	25	75

**Tabela 44.** Utlenianie styrenu w obecności kompleksów molibdenu(VI), pochodnych *S*(+)-leucynolu oraz *S*(+)-walinolu z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	Konwersja (%)	Selektywność (%)	
		Benzaldehyd	Tlenek styrenu
MoO <sub>2</sub> L <sup>13</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	91	12	88
MoO <sub>2</sub> L <sup>14</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	94	26	74
MoO <sub>2</sub> L <sup>15</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	92	18	82
MoO <sub>2</sub> L <sup>16</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	95	17	83
MoO <sub>2</sub> L <sup>17</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	93	9	91
MoO <sub>2</sub> L <sup>18</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	90	6	94
MoO <sub>2</sub> L <sup>19</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	97	17	83
MoO <sub>2</sub> L <sup>20</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	92	10	90
MoO <sub>2</sub> L <sup>21</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	91	24	76
MoO <sub>2</sub> L <sup>22</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	88	37	63
MoO <sub>2</sub> L <sup>24</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	71	19	81
MoO <sub>2</sub> L <sup>25</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	66	11	89
MoO <sub>2</sub> L <sup>26</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	73	10	90
MoO <sub>2</sub> L <sup>27</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	49	15	85
MoO <sub>2</sub> L <sup>28</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	54	13	87
MoO <sub>2</sub> L <sup>29</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	41	22	78
MoO <sub>2</sub> L <sup>30</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	56	59	41

Jeszcze lepsze wydajności uzyskano w przypadku użycia kompleksów dioksmolibdenu(VI), pochodnymi *S*(+)-leucynolu oraz *S*(+)-walinolu, w porównaniu z kompleksami wanadu(V) z takimi samymi chiralnymi zasadami Schiffa. W przypadku pochodnych *S*(+)-leucynolu, konwersja styrenu osiągnęła wartości do 97% (tabela 44),

choć nieco niższą zauważono dla analogicznych pochodnych *S*(+)-walinolu. Z kolei ogólna selektywność reakcji w kierunku tlenku styrenu uległa nieznacznie obniżeniu, jednak zaobserwowano nawet 94% wartość dla kompleksu **MoO<sub>2</sub>L<sup>18</sup>(CH<sub>3</sub>OH)**.

Kolejnymi przebadanymi homogenicznymi katalizatorami w utlenianiu styrenu były kompleksy oksowanadu(V) i dioksomolibdenu(VI) z chiralnymi czterokoordynacyjnymi zasadami Schiffa, pochodnymi *R*(+)-3-amino-1,2-propanodiolu, *1S,2S*-(+)- oraz *1R,2R*(-)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanodiolu, a także *1S,2S*(+)-2-amino-1-(4-nitrofenyl)-1,3-propanodiolu. Reakcje te prowadzono głównie przy użyciu TBHP jako utleniacza (tabele 45–51). Jak zauważono na kilku przykładowych reakcjach przy użyciu kompleksów obu metali, w wyniku zastosowania 30% wodnego roztworu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako utleniacza, otrzymano zaledwie 20% wydajność reakcji, a ponadto w przypadku kompleksów oksowanadu(V), z największą ilością aldehydu benzoowego.

Zastosowanie TBHP jako utleniacza, po raz kolejny zaowocowało, wysokimi wartościami konwersji styrenu, a także bardzo wysoką selektywnością w kierunku uzyskania tlenku styrenu jako głównego produktu reakcji. Porównując związki wanadu(V) i molibdenu(VI), widać zdecydowanie wyższą wydajność opisywanej reakcji katalizowanej za pomocą tych pierwszych kompleksów, która w przypadku pochodnych *1R,2R*(-)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanediolu, wyniosła nawet 98%. Co ciekawe, reakcje prowadzone z użyciem pochodnych *1S,2S*(+)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanediolu (tabela 46) charakteryzują się nieco niższą wydajnością. Z kolei, zastosowanie kompleksów molibdenu(VI) jako katalizatorów we wszystkich przeprowadzonych reakcjach utleniania styrenu, prowadziło do otrzymania największych ilości pożądanego tlenku styrenu.

**Tabela 45.** Utlenianie styrenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych *R*(+)-3-amino-1,2-propanediolu z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	Konwersja (%)	Selektywność (%)	
		Benzaldehyd	Tlenek styrenu
VOL <sup>35</sup>	85	35	65
VOL <sup>36</sup>	95	54	46
VOL <sup>37</sup>	91	63	37
VOL <sup>38</sup>	89	65	35
VOL <sup>39</sup>	90	57	43

VOL <sup>40</sup>	86	69	31
VOL <sup>41</sup>	88	55	45
VOL <sup>42</sup>	95	51	49
VOL <sup>44</sup>	89	54	46

**Tabela 46.** Utlenianie styrenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych 1*S*,2*S*(+)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanediolu.

Katalizator	Konwersja (%)	Utleniacz	Selektywność (%)	
			Benzaldehyd	Tlenek styrenu
VOL <sup>47</sup>	22	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	63	37
VOL <sup>47</sup>	80	TBHP	60	40
VOL <sup>48</sup>	85	TBHP	53	47
VOL <sup>49</sup>	89	TBHP	31	69
VOL <sup>50</sup>	77	TBHP	52	48

**Tabela 47.** Utlenianie styrenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych 1*R*,2*R*(-)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanediolu z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	Konwersja (%)	Selektywność (%)	
		Benzaldehyd	Tlenek styrenu
VOL <sup>54</sup>	98	43	57
VOL <sup>55</sup>	96	71	29
VOL <sup>56</sup>	94	70	30
VOL <sup>57</sup>	95	75	25
VOL <sup>58</sup>	95	68	32
VOL <sup>59</sup>	97	72	28
VOL <sup>60</sup>	95	71	29
VOL <sup>61</sup>	96	56	44
VOL <sup>62</sup>	93	70	30
VOL <sup>63</sup>	96	49	51

**Tabela 48.** Utlenianie styrenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych 1*S*,2*S*(+)-2-amino-1-(4-nitrofenylo)-1,3-propanediolu.

Katalizator	Konwersja (%)	Utleniacz	Selektywność (%)	
			Benzaldehyd	Tlenek styrenu
VOL <sup>64</sup>	10	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	–
VOL <sup>66</sup>	9	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	–
VOL <sup>73</sup>	5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	89	11
VOL <sup>64</sup>	84	TBHP	69	31
VOL <sup>65</sup>	74	TBHP	83	17
VOL <sup>66</sup>	87	TBHP	71	29
VOL <sup>68</sup>	85	TBHP	72	28
VOL <sup>69</sup>	63	TBHP	61	39
VOL <sup>70</sup>	67	TBHP	62	38
VOL <sup>71</sup>	61	TBHP	68	32
VOL <sup>72</sup>	81	TBHP	73	27
VOL <sup>73</sup>	84	TBHP	63	37
VOL <sup>74</sup>	68	TBHP	78	22

**Tabela 49.** Utlenianie styrenu w obecności kompleksów molibdenu(VI), pochodnych *R*(+)-3-amino-1,2-propanediolu.

Katalizator	Konwersja (%)	Utleniacz	Tlenek styrenu
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>36</sup> )(CH <sub>3</sub> OH)]	21	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	85
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>37</sup> )]	18	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	83
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>44</sup> )]	16	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	84
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>35</sup> )]	67	TBHP	86
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>36</sup> )(CH <sub>3</sub> OH)]	72	TBHP	91
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>37</sup> )]	69	TBHP	87
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>38</sup> )]	64	TBHP	81
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>39</sup> )]	61	TBHP	84
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>40</sup> )]	65	TBHP	78
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>41</sup> )]	61	TBHP	81
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>44</sup> )]	68	TBHP	87
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>45</sup> )]	62	TBHP	84
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>46</sup> )]	63	TBHP	85

**Tabela 50.** Utlenianie styrenu w obecności kompleksów molibdenu(VI), pochodnych 1*S*,2*S*(+)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanediolu.

Katalizator	Konwersja (%)	Utleniacz	Tlenek styrenu
MoO <sub>2</sub> L <sup>48</sup>	18	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	74
MoO <sub>2</sub> L <sup>50</sup>	21	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	81
MoO <sub>2</sub> L <sup>53</sup>	16	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	79
MoO <sub>2</sub> L <sup>47</sup>	74	TBHP	81
MoO <sub>2</sub> L <sup>48</sup>	82	TBHP	88
MoO <sub>2</sub> L <sup>49</sup>	78	TBHP	83
MoO <sub>2</sub> L <sup>50</sup>	74	TBHP	80
MoO <sub>2</sub> L <sup>51</sup>	72	TBHP	85
MoO <sub>2</sub> L <sup>52</sup>	73	TBHP	83
MoO <sub>2</sub> L <sup>53</sup>	66	TBHP	80

**Tabela 51.** Utlenianie styrenu w obecności kompleksów molibdenu(VI), pochodnych 1*S*,2*S*(+)-2-amino-1-(4-nitrofenyl)-1,3-propanediolu.

Katalizator	Konwersja (%)	Utleniacz	Tlenek styrenu
MoO <sub>2</sub> L <sup>65</sup>	14	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	80
MoO <sub>2</sub> L <sup>66</sup>	17	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	84
MoO <sub>2</sub> L <sup>70</sup>	12	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	82
MoO <sub>2</sub> L <sup>64</sup>	69	TBHP	84
MoO <sub>2</sub> L <sup>65</sup>	74	TBHP	86
MoO <sub>2</sub> L <sup>66</sup>	76	TBHP	89
MoO <sub>2</sub> L <sup>67</sup>	71	TBHP	85
MoO <sub>2</sub> L <sup>68</sup>	72	TBHP	84
MoO <sub>2</sub> L <sup>69</sup>	68	TBHP	88
MoO <sub>2</sub> L <sup>70</sup>	74	TBHP	87
MoO <sub>2</sub> L <sup>71</sup>	67	TBHP	83
MoO <sub>2</sub> L <sup>72</sup>	64	TBHP	81
MoO <sub>2</sub> L <sup>74</sup>	67	TBHP	84

W przedstawionej rozprawie zbadano również aktywność katalityczną, w reakcji utleniania styrenu prowadzonej *in situ*, aminocukrowych zasad Schiffa, powstałych z obu anomerów 3-amino-2,3-dideoksy-D-*arabino*-heksapiranozydu metylu

w obecności równomolowych ilości VO(acac)<sub>2</sub> lub MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> oraz z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza (tabela 52). Reakcje prowadzono przez 5 godzin w temperaturze 80 °C w 1,2-dichloroetanie (DCE) przy użyciu jako utleniacza roztworu TBHP w *n*-dekanie.

Utlenianie styrenu z katalityczną ilością aminocukrowych zasad Schiffa i MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> dały nieco niższą wydajność reakcji, niż to miało miejsce podczas dodatku VO(acac)<sub>2</sub> do mieszaniny reakcyjnej (tabela 52) Co ciekawe, po zastosowaniu obu prekursorów metali głównym produktem jest aldehyd benzoesowy z 65–93% selektywnością. Największa ilość tlenku styrenu, nawet do 35%, powstała w przypadku użycia VO(acac)<sub>2</sub>. Zhao i wsp. [125] donieśli, że epoksydacja β-metylostyrenu z podobnymi katalitycznymi ilościami kompleksów dioksodomolibdenu(VI) z innymi aminocukrowymi zasadami Schiffa prowadzi do uzyskania jego epoksyd nawet z 96% wydajnością, pod warunkiem, że reakcja nie będzie przebiegać w temperaturze niższej niż 55 °C.

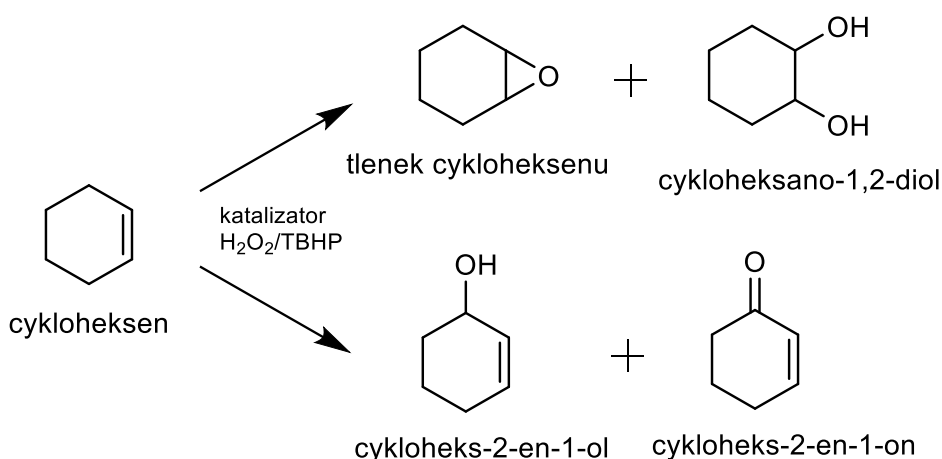
**Tabela 52.** Utlenianie styrenu w obecności aminocukrowych zasad Schiffa oraz VO(acac)<sub>2</sub> lub MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	VO(acac) <sub>2</sub>			MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>		
	Wydajność [%]	StO [%]	BzA [%]	Wydajność [%]	StO [%]	BzA [%]
HL <sup>75</sup>	98	28	72	84	22	78
HL <sup>76</sup>	99	32	68	88	26	74
HL <sup>77</sup>	99	24	76	94	16	84
HL <sup>78</sup>	100	28	72	89	19	81
HL <sup>79</sup>	97	33	67	98	20	80
HL <sup>80</sup>	99	25	75	87	12	88
HL <sup>81</sup>	98	29	71	87	7	93
HL <sup>82</sup>	97	29	71	75	21	79
HL <sup>83</sup>	98	35	65	91	20	80
HL <sup>84</sup>	98	33	67	83	18	82



### 5.5.3. Reakcja utleniania cykloheksenu

W tych samych zoptymalizowanych warunkach co utlenianie styrenu, prowadzono reakcje katalitycznego utleniania cykloheksenu również w obecności tych samych utleniaczy tj. 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  (perhydrol) lub wodoronadtlenku *tert*-butylu (TBHP). W reakcjach utleniania cyklicznych alkenów, takich jak cykloheksen, możliwe są dwie ścieżki reakcji. Epoksydacja wiązania podwójnego prowadzi do możliwego otrzymania tlenku cykloheksenu (ChO) oraz, w razie obecności wody i jej ataku nukleofilowego, hydrolizy do cykloheksano-1,2-diolu (ChDL). W drugiej ścieżce może powstać 2-cykloheksen-1-ol (ChOL) oraz w dalszym utlenianiu 2-cykloheksen-1-on (ChON) w wyniku allilowego utleniania cykloheksenu (rys. 47).



**Rys. 47.** Reakcja utleniania cykloheksenu przy użyciu 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  lub TBHP jako utleniacza, w obecności katalizatorów wanadu(V) lub molibdenu(VI).

Wydajność reakcji utleniania cykloheksenu, stosując katalityczne ilości kompleksów oksowanadu(V) pochodnych aminokwasów (L-leucyny oraz L-waliny) oraz wodoronadtlenek *tert*-butylu (TBHP) jako utleniacz osiąga bardzo wysokie wartości, nawet do 97% (tabela 53). Jednak w rezultacie tej reakcji powstają głównie 2-cykloheksen-1-ol oraz 2-cykloheksen-1-on utleniania, czyli produkty allilowego utleniania. Takie same rezultaty uzyskano przy zastosowaniu związków oksowanadu(V) z chiralnymi trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa, pochodnych *S*(+)-leucynolu i *S*(+)-walinolu, jako katalizatorów oraz z udziałem TBHP, jeśli chodzi o konwersję cykloheksenu. Podobnie też reakcje przebiegały ścieżką allilowego utleniania, jednak

**Tabela 53.** Utlenianie cykloheksenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych L-leucyny i L-waliny z użyciem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	Konwersja (%)	Selektywność (%)			
		ChO	ChOL	ChON	ChDL
VOL <sup>1</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	81	16	29	41	14
VOL <sup>2</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	87	22	24	35	19
VOL <sup>3</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	87	10	28	34	28
VOL <sup>4</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	84	21	29	29	21
VOL <sup>5</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	97	8	18	42	32
VOL <sup>6</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	74	24	29	25	22
VOL <sup>7</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	87	7	25	48	20
VOL <sup>9</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	93	6	34	32	28
VOL <sup>10</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	96	17	25	32	26
VOL <sup>11</sup> (OCH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)	97	4	39	42	16

**Tabela 54.** Utlenianie cykloheksenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych S(+)-leucynolu oraz S(+)-walinolu z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	Konwersja (%)	Selektywność (%)			
		ChO	ChOL	ChON	ChDL
(VOL <sup>13</sup> ) <sub>2</sub> O	93	2	92	1	5
(VOL <sup>15</sup> ) <sub>2</sub> O	86	3	84	2	11
(VOL <sup>16</sup> ) <sub>2</sub> O	93	10	84	1	5
(VOL <sup>17</sup> ) <sub>2</sub> O	75	2	87	6	5
(VOL <sup>19</sup> ) <sub>2</sub> O	98	1	90	1	8
(VOL <sup>22</sup> ) <sub>2</sub> O	78	7	87	0	13
(VOL <sup>24</sup> ) <sub>2</sub> O	88	10	81	3	6
(VOL <sup>25</sup> ) <sub>2</sub> O	97	2	86	4	8
(VOL <sup>26</sup> ) <sub>2</sub> O	95	18	77	3	2
(VOL <sup>28</sup> ) <sub>2</sub> O	97	2	90	2	6
(VOL <sup>33</sup> ) <sub>2</sub> O	84	2	89	3	6
(VOL <sup>34</sup> ) <sub>2</sub> O	91	9	82	3	6

w przeciwieństwie do ich aminokwasowych analogów, głównym produktem reakcji był 2-cykloheksen-1-ol (do 92%), bez dalszego utleniania do ketonu (tabela 54). Natomiast użycie 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako utleniacza, drastycznie obniżyło wydajność reakcji (nie więcej niż 70%), ale powstało o wiele więcej produktów epoksydacji (powyżej 60%), w tym duże ilości tlenku styrenu (tabela 55).

**Tabela 55.** Utlenianie cykloheksenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych S(+)-leucynolu oraz S(+)-walinolu z wykorzystaniem 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako utleniacza.

Katalizator	Konwersja (%)	Selektywność (%)			
		ChO	ChOL	ChON	ChDL
(VOL <sup>13</sup> ) <sub>2</sub> O	53	49	32	2	17
(VOL <sup>15</sup> ) <sub>2</sub> O	59	46	34	3	17
(VOL <sup>16</sup> ) <sub>2</sub> O	57	50	35	–	15
(VOL <sup>17</sup> ) <sub>2</sub> O	53	25	57	1	17
(VOL <sup>19</sup> ) <sub>2</sub> O	55	36	28	10	26
(VOL <sup>22</sup> ) <sub>2</sub> O	70	31	35	4	30
(VOL <sup>24</sup> ) <sub>2</sub> O	65	30	26	7	37
(VOL <sup>25</sup> ) <sub>2</sub> O	53	28	25	7	40
(VOL <sup>27</sup> ) <sub>2</sub> O	63	26	28	6	40
(VOL <sup>28</sup> ) <sub>2</sub> O	73	35	40	2	23
(VOL <sup>33</sup> ) <sub>2</sub> O	65	26	30	10	34
(VOL <sup>34</sup> ) <sub>2</sub> O	66	29	22	10	39

**Tabela 56.** Utlenianie cykloheksenu w obecności enkapsulowanych kompleksów wanadu(V) z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	Konwersja [%]	Selektywność (%)		
		ChO	ChOL	ChON
(VOL <sup>13</sup> ) <sub>2</sub> O@NaY	58	6	89	5
(VOL <sup>17</sup> ) <sub>2</sub> O@NaY	67	9	83	8
(VOL <sup>19</sup> ) <sub>2</sub> O@NaY	61	8	85	7
(VOL <sup>22</sup> ) <sub>2</sub> O@NaY	65	7	88	5

Heterogenizacja w nanonwkach zeolitu Y wybranych kompleksów oksowanadu(V) z chiralnymi trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa, i użycie ich jako katalizatorów w obecności TBHP jako utleniacza, praktycznie nie spowodowała zmian

w selektywności otrzymanych produktów utleniania cykloheksenu. Zauważono jednak znaczący spadek w wydajności reakcji do 58–67% (tabela 56).

**Tabela 57.** Utlenianie cykloheksenu w obecności kompleksów molibdenu(VI), pochodnych *S*(+)-leucynolu oraz *S*(+)-walinolu.

Katalizator	Konwersja (%)	Utleniacz	Selektywność (%)			
			ChO	ChOL	ChON	ChDL
MoO <sub>2</sub> L <sup>13</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	98	TBHP	100	–	–	–
MoO <sub>2</sub> L <sup>14</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	95	TBHP	100	–	–	–
MoO <sub>2</sub> L <sup>15</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	100	TBHP	100	–	–	–
MoO <sub>2</sub> L <sup>16</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	100	TBHP	100	–	–	–
MoO <sub>2</sub> L <sup>17</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	100	TBHP	100	–	–	–
MoO <sub>2</sub> L <sup>18</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	99	TBHP	100	–	–	–
MoO <sub>2</sub> L <sup>19</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	95	TBHP	100	–	–	–
MoO <sub>2</sub> L <sup>20</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	100	TBHP	100	–	–	–
MoO <sub>2</sub> L <sup>21</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	100	TBHP	100	–	–	–
MoO <sub>2</sub> L <sup>22</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	96	TBHP	100	–	–	–
MoO <sub>2</sub> L <sup>25</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	45	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	73	–	–	27
MoO <sub>2</sub> L <sup>26</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	36	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	63	–	–	36
MoO <sub>2</sub> L <sup>31</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	39	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60	22	–	18
MoO <sub>2</sub> L <sup>24</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	98	TBHP	100	–	–	–
MoO <sub>2</sub> L <sup>25</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	95	TBHP	100	–	–	–
MoO <sub>2</sub> L <sup>26</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	100	TBHP	100	–	–	–
MoO <sub>2</sub> L <sup>27</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	100	TBHP	100	–	–	–
MoO <sub>2</sub> L <sup>28</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	100	TBHP	100	–	–	–
MoO <sub>2</sub> L <sup>29</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	99	TBHP	100	–	–	–
MoO <sub>2</sub> L <sup>30</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	95	TBHP	100	–	–	–
MoO <sub>2</sub> L <sup>31</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	100	TBHP	100	–	–	–
MoO <sub>2</sub> L <sup>32</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	100	TBHP	100	–	–	–
MoO <sub>2</sub> L <sup>33</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	96	TBHP	100	–	–	–

Jednak najlepsze wyniki uzyskano przy wykorzystaniu jako katalizatorów kompleksów dioksomolibdenu(VI), pochodnych *S*(+)-leucynolu oraz *S*(+)-walinolu, w szczególności w porównaniu z ich analogami wanadu(V). W przypadku użycia jako utleniacza 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, wydajności reakcji nie wzrosła tak wyraźnie, ale można zauważyć

otrzymanie do 73% tlenku cykloheksenu. Z kolei życie TBHP poprawiło konwersję cykloheksenu do nawet 100%, a tlenek styrenu był już jedynym produktem tej przemiany chemicznej (tabela 57).

Podobnie jak w reakcjach utleniania styrenu, przebadano kompleksy oksowanadu(V) i dioksomolibdenu(VI) z chiralnymi czterokoordynacyjnymi zasadami Schiffa, pochodnymi *R*(+)-3-amino-1,2-propanodiolu, 1*S*,2*S*-(+)- oraz 1*R*,2*R*(-)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanodiolu, a także 1*S*,2*S*(+)-2-amino-1-(4-nitrofenyl)-1,3-propanodiolu, w reakcji utleniania cykloheksenu. Reakcje te także prowadzono praktycznie przy użyciu TBHP jako utleniacza (tabele 58–64).

**Tabela 58.** Utlenianie cykloheksenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych *R*(+)-3-amino-1,2-propanediolu z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	Konwersja (%)	Selektywność (%)		
		ChO	ChOL	ChON
VOL <sup>35</sup>	91	20	39	41
VOL <sup>36</sup>	90	22	37	42
VOL <sup>37</sup>	87	26	30	44
VOL <sup>38</sup>	90	21	37	42
VOL <sup>39</sup>	87	22	40	38
VOL <sup>40</sup>	84	33	27	40
VOL <sup>41</sup>	90	19	45	36
VOL <sup>42</sup>	86	27	31	42
VOL <sup>44</sup>	85	21	33	46

**Tabela 59.** Utlenianie cykloheksenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych 1*S*,2*S*(+)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanediolu z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	Konwersja (%)	Selektywność (%)		
		ChO	ChOL	ChON
VOL <sup>47</sup>	91	20	36	44
VOL <sup>47</sup>	92	22	39	39
VOL <sup>48</sup>	87	33	25	42
VOL <sup>49</sup>	90	22	29	49

**Tabela 60.** Utlenianie cykloheksenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych 1*R*,2*R*(–)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanediolu z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	Konwersja [%]	Selektywność (%)		
		ChO	ChOL	ChON
VOL <sup>54</sup>	94	20	42	38
VOL <sup>55</sup>	94	19	40	41
VOL <sup>56</sup>	94	15	42	43
VOL <sup>57</sup>	92	9	46	45
VOL <sup>58</sup>	93	24	39	37
VOL <sup>59</sup>	95	27	37	36
VOL <sup>60</sup>	94	19	39	42
VOL <sup>61</sup>	95	17	41	42
VOL <sup>62</sup>	93	2	48	50
VOL <sup>63</sup>	91	2	58	40

**Tabela 61.** Utlenianie cykloheksenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych 1*S*,2*S*(+)-2-amino-1-(4-nitrofenyl)-1,3-propanediolu.

Katalizator	Konwersja (%)	Utleniacz	Selektywność (%)		
			ChO	ChOL	ChON
VOL <sup>64</sup>	64	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15	58	27
VOL <sup>66</sup>	66	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	–	70	30
VOL <sup>73</sup>	29	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12	61	27
VOL <sup>64</sup>	89	TBHP	26	32	42
VOL <sup>65</sup>	80	TBHP	37	26	37
VOL <sup>66</sup>	85	TBHP	22	40	38
VOL <sup>68</sup>	88	TBHP	29	39	32
VOL <sup>69</sup>	81	TBHP	13	57	30
VOL <sup>70</sup>	83	TBHP	10	56	33
VOL <sup>71</sup>	87	TBHP	20	42	28
VOL <sup>72</sup>	82	TBHP	17	46	37
VOL <sup>73</sup>	84	TBHP	19	45	36
VOL <sup>74</sup>	82	TBHP	24	48	28

**Tabela 62.** Utlenianie cykloheksenu w obecności kompleksów molibdenu(VI), pochodnych *R(+)*-3-amino-1,2-propanediolu.

Katalizator	Konwersja (%)	Utleniacz	Tlenek cykloheksenu (%)
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>36</sup> )(CH <sub>3</sub> OH)]	23	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	98
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>37</sup> )]	14	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	98
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>44</sup> )]	19	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	99
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>35</sup> )]	64	TBHP	99
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>36</sup> )(CH <sub>3</sub> OH)]	68	TBHP	99
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>37</sup> )]	71	TBHP	99
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>38</sup> )]	72	TBHP	98
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>39</sup> )]	74	TBHP	99
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>40</sup> )]	78	TBHP	98
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>41</sup> )]	69	TBHP	99
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>44</sup> )]	71	TBHP	99
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>45</sup> )]	66	TBHP	99
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>46</sup> )]	68	TBHP	97

**Tabela 63.** Utlenianie cykloheksenu w obecności kompleksów molibdenu(VI), pochodnych *1S,2S(+)*-2-amino-1-fenyl-1,3-propanediolu.

Katalizator	Konwersja (%)	Utleniacz	Tlenek cykloheksenu (%)
MoO <sub>2</sub> L <sup>48</sup>	19	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	98
MoO <sub>2</sub> L <sup>50</sup>	25	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	98
MoO <sub>2</sub> L <sup>53</sup>	22	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	99
MoO <sub>2</sub> L <sup>47</sup>	67	TBHP	99
MoO <sub>2</sub> L <sup>48</sup>	77	TBHP	99
MoO <sub>2</sub> L <sup>49</sup>	74	TBHP	98
MoO <sub>2</sub> L <sup>50</sup>	71	TBHP	99
MoO <sub>2</sub> L <sup>51</sup>	73	TBHP	99
MoO <sub>2</sub> L <sup>52</sup>	71	TBHP	98
MoO <sub>2</sub> L <sup>53</sup>	69	TBHP	99

**Tabela 64.** Utlenianie cykloheksenu w obecności kompleksów molibdenu(VI), pochodnych 1*S*,2*S*(+)-2-amino-1-(4-nitrofenylo)-1,3-propanediolu.

Katalizator	Konwersja (%)	Utleniacz	Tlenek cykloheksenu (%)
MoO <sub>2</sub> L <sup>65</sup>	16	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	96
MoO <sub>2</sub> L <sup>66</sup>	19	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	97
MoO <sub>2</sub> L <sup>70</sup>	14	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	97
MoO <sub>2</sub> L <sup>64</sup>	67	TBHP	98
MoO <sub>2</sub> L <sup>65</sup>	70	TBHP	99
MoO <sub>2</sub> L <sup>66</sup>	72	TBHP	98
MoO <sub>2</sub> L <sup>67</sup>	69	TBHP	98
MoO <sub>2</sub> L <sup>68</sup>	66	TBHP	99
MoO <sub>2</sub> L <sup>69</sup>	69	TBHP	99
MoO <sub>2</sub> L <sup>70</sup>	63	TBHP	98
MoO <sub>2</sub> L <sup>71</sup>	66	TBHP	99
MoO <sub>2</sub> L <sup>72</sup>	62	TBHP	97
MoO <sub>2</sub> L <sup>74</sup>	64	TBHP	98

Przykładowe reakcje z użyciem 30% wodnego roztworu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako utleniacza, pokazały, że w przypadku kompleksów wanadu wydajności osiąga nawet około 60%, natomiast związki molibdenu przeważnie nie przekraczają progu 20% wydajność reakcji. Zastosowanie TBHP jako utleniacza, także prowadziło do wysokich wartości konwersji cykloheksenu, chociaż tym razem nieco niższą (około 70%) w przypadku użycia katalitycznych ilości kompleksów dioksomolibdenu(VI). Jednak dla tych związków, podobnie jak dla kompleksów molibdenu(VI), pochodnych *S*(+)-leucynolu oraz *S*(+)-walinolu, tlenek styrenu był jedynym produktem reakcji. Z kolei przy zastosowaniu związków wanadu(V) jako katalizatorów, udział tlenku cykloheksenu, jaki i 2-cykloheksen-1-olu oraz 2-cykloheksen-1-onu jako produktów reakcji, rozkładał się najczęściej równomiernie.

W reakcji utleniania cykloheksenu przebadano również aminocukrowe zasady Schiffa (**HL**<sup>75</sup>-**HL**<sup>84</sup>), także z dodatkiem równomolowych ilości prekursorów wanadu(IV) i molibdenu(VI). Tym razem przeciwnie jak w utlenianiu styrenu, po dodaniu VO(acac)<sub>2</sub> otrzymano niższą wydajność reakcji, niż to miało miejsce podczas dodatku MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> do mieszaniny reakcyjnej (tabela 65). Natomiast w obu



przypadkach głównym produktem reakcji jest tlenek cykloheksenu z około 90% selektywnością.

**Tabela 65.** Utlenianie cykloheksenu w obecności aminocukrowych zasad Schiffa oraz VO(acac)<sub>2</sub> lub MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza.

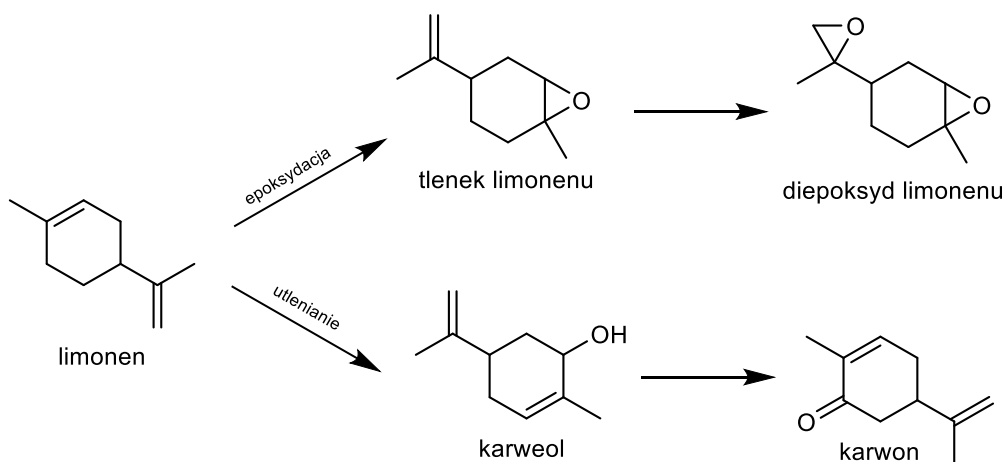
Katalizator	VO(acac) <sub>2</sub>		MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	
	Wydajność [%]	ChO [%]	Wydajność [%]	ChO [%]
HL <sup>75</sup>	61	91	86	95
HL <sup>76</sup>	69	89	83	93
HL <sup>77</sup>	68	94	92	93
HL <sup>78</sup>	73	93	91	95
HL <sup>79</sup>	66	92	94	89
HL <sup>80</sup>	70	91	88	93
HL <sup>81</sup>	58	88	72	86
HL <sup>82</sup>	65	88	69	92
HL <sup>83</sup>	63	90	77	92
HL <sup>84</sup>	67	91	74	93

#### 5.5.4. Reakcja utleniania monoterpenu: *S*(-)-limonenu oraz (-)- $\alpha$ -pinenu

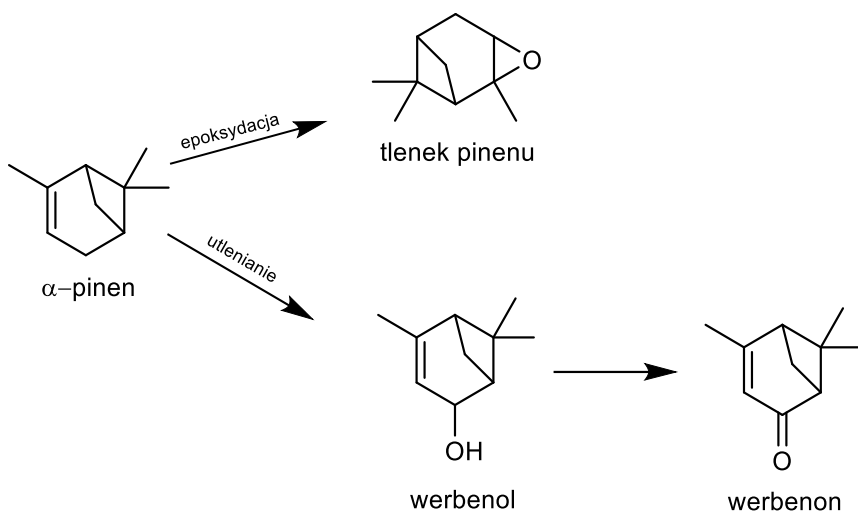
Enancjomery limonenu i  $\alpha$ -pinenu są jednymi z najbardziej rozpowszechnionych monoterpenu w przyrodzie. Przykładowo najbardziej popularny *R*(+)-limonen otrzymywany jest ze skórek cytrusów w procesie ekstrakcji, a  $\alpha$ -pineny izolowane są z terpentyny, która jest produktem ubocznym przy produkcji papieru z drzew iglastych. Koszt otrzymywania obu związków jest niski, co sprawia, że są one powszechnie dostępne. Wiele związków zapachowych ma podobną budowę do limonenu i  $\alpha$ -pinenu, dzięki czemu w prostych reakcjach utleniania można otrzymać z nich terpenoidy.

Podobnie jak w przypadku utleniania cykloheksenu, podczas utleniania *S*(-)-limonenu i (-)- $\alpha$ -pinenu można otrzymać produkty epoksydacji jak i allilowego utleniania o tej samej konfiguracji absolutnej. Epoksydacja *S*(-)-limonenu prowadzi do odpowiedniego tlenku limonenu, który również może ulegać dalszemu utlenieniu do diepoksydu limonenu. Natomiast produktami allilowego utleniania jest *S*-karweol oraz

*S*-karwon. Z kolei podczas epoksydacji (*-*)- $\alpha$ -pinenu powstaje tlenek  $\alpha$ -pinenu, a jego alilowe utlenianie może prowadzić do otrzymania werbenolu oraz werbenonu.



**Rys. 48.** Możliwe produkty utleniania *S*(-)-limonenu



**Rys. 49.** Możliwe produkty utleniania  $\alpha$ -pinenu

Aktywność katalityczna kompleksów oksowanadu(V) oraz molibdenu(VI) z chiralnymi trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa, pochodnymi *S*(+)-leucynolu i *S*(+)-walinolu, została przebadana w reakcji utleniania *S*(-)-limonenu, jak w poprzednio opisywanych reakcjach, z użyciem 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  lub TBHP jako utleniacza (tabele 66 i 67). Wyniki otrzymane z wykorzystaniem perhydrołu wykazały, że nie jest to skuteczny utleniacz dla tej reakcji. Dopiero w reakcjach utleniania *S*(-)-limonenu przy użyciu TBHP można było zauważyć zdecydowanie lepszą wydajność tej reakcji,

dochodzącą do 64% w przypadku pochodnych *S*(+)-leucynolu, a nawet 90% dla związków powstałych z *S*(+)-walinolu. Niestety tlenek limonenu nie był jedynym produktem reakcji, ponieważ obserwowano także obecność nawet przeważających ilości diepoksydu limonenu. Zupełnie inaczej miała się sytuacja, gdy jako katalizatory zastosowano kompleksy dioksomolibdenu(VI). Konwersja *S*(-)-limonenu osiągnęła wartości do 99% (tabela 67), a diepoksydu powstawało zdecydowanie mniej, nawet nie więcej niż 10%, tak jak w przypadku związku  $\text{MoO}_2\text{L}^{29}(\text{CH}_3\text{OH})$ .

**Tabela 66.** Utlenianie *S*(-)-limonenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych *S*(+)-leucynolu oraz *S*(+)-walinolu.

Katalizator	Konwersja (%)	Utleniacz	Selektywność (%)	
			tlenek limonenu	diepoksyd
(VOL <sup>20</sup> ) <sub>2</sub> O	2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	52	48
(VOL <sup>22</sup> ) <sub>2</sub> O	2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	68	32
(VOL <sup>13</sup> ) <sub>2</sub> O	59	TBHP	53	47
(VOL <sup>14</sup> ) <sub>2</sub> O	64	TBHP	61	39
(VOL <sup>15</sup> ) <sub>2</sub> O	53	TBHP	59	41
(VOL <sup>16</sup> ) <sub>2</sub> O	45	TBHP	57	43
(VOL <sup>17</sup> ) <sub>2</sub> O	49	TBHP	71	29
(VOL <sup>20</sup> ) <sub>2</sub> O	43	TBHP	58	42
(VOL <sup>22</sup> ) <sub>2</sub> O	59	TBHP	64	36
(VOL <sup>23</sup> ) <sub>2</sub> O	63	TBHP	60	40
(VOL <sup>24</sup> ) <sub>2</sub> O	2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	57	63
(VOL <sup>25</sup> ) <sub>2</sub> O	1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60	30
(VOL <sup>26</sup> ) <sub>2</sub> O	3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	55	45
(VOL <sup>24</sup> ) <sub>2</sub> O	84	TBHP	56	44
(VOL <sup>25</sup> ) <sub>2</sub> O	82	TBHP	52	48
(VOL <sup>26</sup> ) <sub>2</sub> O	87	TBHP	53	47
(VOL <sup>27</sup> ) <sub>2</sub> O	90	TBHP	61	39
(VOL <sup>28</sup> ) <sub>2</sub> O	90	TBHP	54	46
(VOL <sup>31</sup> ) <sub>2</sub> O	63	TBHP	44	56
(VOL <sup>33</sup> ) <sub>2</sub> O	82	TBHP	57	43
(VOL <sup>34</sup> ) <sub>2</sub> O	78	TBHP	58	42

**Tabela 67.** Utlenianie *S*(-)-limonenu w obecności kompleksów molibdenu(VI), pochodnych *S*(+)-leucynolu oraz *S*(+)-walinolu z użyciem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	Konwersja (%)	Selektywność (%)	
		tlenek limonenu	diepoksyd
MoO <sub>2</sub> L <sup>13</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	98	79	21
MoO <sub>2</sub> L <sup>14</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	97	64	36
MoO <sub>2</sub> L <sup>15</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	98	76	24
MoO <sub>2</sub> L <sup>16</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	97	73	27
MoO <sub>2</sub> L <sup>17</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	98	76	24
MoO <sub>2</sub> L <sup>18</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	98	75	25
MoO <sub>2</sub> L <sup>19</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	98	71	29
MoO <sub>2</sub> L <sup>20</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	97	81	19
MoO <sub>2</sub> L <sup>21</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	98	77	23
MoO <sub>2</sub> L <sup>22</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	99	83	17
MoO <sub>2</sub> L <sup>24</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	94	84	16
MoO <sub>2</sub> L <sup>25</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	98	71	29
MoO <sub>2</sub> L <sup>26</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	97	70	30
MoO <sub>2</sub> L <sup>27</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	97	78	22
MoO <sub>2</sub> L <sup>28</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	96	82	18
MoO <sub>2</sub> L <sup>29</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	85	90	10
MoO <sub>2</sub> L <sup>30</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	92	87	13
MoO <sub>2</sub> L <sup>31</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	97	77	23
MoO <sub>2</sub> L <sup>32</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	98	76	24
MoO <sub>2</sub> L <sup>33</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	98	75	25

Reakcji utleniania *S*(-)-limonenu poddano również kompleksy oksowanadu(V) i dioksomolibdenu(VI) z chiralnymi czterokoordynacyjnymi zasadami Schiffa, pochodnymi *R*(+)-3-amino-1,2-propanodiolu, 1*S*,2*S*(+)- oraz 1*R*,2*R*(-)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanodiolu, a także 1*S*,2*S*(+)-2-amino-1-(4-nitrofenyl)-1,3-propanodiolu. Po niezadowolających wynikach z użyciem 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako utleniacza, większość reakcji prowadzono tylko przy użyciu TBHP (tabele 68–74).

Reakcje z użyciem 30% wodnego roztworu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako utleniacza oraz katalitycznymi ilościami kompleksów molibdenu(VI) pokazały, że maksymalna konwersja jaką można osiągnąć to około 30%, chociaż z niezwykle wysoką

selektywnością w kierunku tlenku limonenu. W przypadku większości przebadanych katalizatorów wanadu(V) utlenianie *S*(-)-limonenu przebiegało z wysokimi wydajnościami oraz zadowalającymi ilościami (około 70%) tlenku limonenu. Jedynie w przypadku pochodnych 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-(4-nitrofenylo)-1,3-propanodiolu nastąpiło zdecydowane obniżenie wydajności, która nie przekraczała 41%. Co ciekawe, jeszcze lepszą konwersję *S*(-)-limonenu, niż przypadku cykloheksenu, uzyskano dla związków dioksomolibdenu(VI), a ponadto tlenek limonenu był praktycznie jedynym produktem reakcji.

**Tabela 68.** Utlenianie *S*(-)-limonenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych *R*(+)-3-amino-1,2-propanodiolu z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	Konwersja (%)	Selektywność (%)	
		tlenek limonenu	diepoksyd
VOL <sup>35</sup>	81	67	33
VOL <sup>36</sup>	87	70	30
VOL <sup>37</sup>	93	72	28
VOL <sup>38</sup>	88	70	30
VOL <sup>39</sup>	92	84	16
VOL <sup>40</sup>	75	73	27
VOL <sup>41</sup>	89	70	30
VOL <sup>42</sup>	79	68	32
VOL <sup>44</sup>	91	71	29

**Tabela 69.** Utlenianie *S*(-)-limonenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-fenylo-1,3-propanodiolu z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	Konwersja (%)	Selektywność (%)	
		tlenek limonenu	diepoksyd
VOL <sup>47</sup>	98	96	4
VOL <sup>48</sup>	83	71	29
VOL <sup>49</sup>	76	63	37
VOL <sup>50</sup>	80	72	28

**Tabela 70.** Utlenianie *S*(-)-limonenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych 1*R*,2*R*-(*-*)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanodiolu z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	Konwersja (%)	Selektywność (%)	
		tlenek limonenu	diepoksyd
VOL <sup>54</sup>	68	71	29
VOL <sup>55</sup>	78	72	28
VOL <sup>56</sup>	73	75	25
VOL <sup>57</sup>	75	73	27
VOL <sup>58</sup>	72	73	27
VOL <sup>59</sup>	80	71	29
VOL <sup>60</sup>	76	71	29
VOL <sup>61</sup>	66	79	21
VOL <sup>62</sup>	73	74	26
VOL <sup>63</sup>	65	73	27

**Tabela 71.** Utlenianie *S*(-)-limonenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych 1*S*,2*S*-(*+*)-2-amino-1-(4-nitrofenyl)-1,3-propanodiolu z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	Konwersja (%)	Selektywność (%)	
		tlenek limonenu	diepoksyd
VOL <sup>64</sup>	22	69	31
VOL <sup>65</sup>	36	50	50
VOL <sup>66</sup>	25	64	36
VOL <sup>68</sup>	31	65	35
VOL <sup>69</sup>	27	65	35
VOL <sup>70</sup>	41	55	45
VOL <sup>71</sup>	36	62	38
VOL <sup>72</sup>	28	69	31
VOL <sup>73</sup>	19	72	28
VOL <sup>74</sup>	23	63	37

**Tabela 72.** Utlenianie *S*(-)-limonenu w obecności kompleksów molibdenu(VI), pochodnych *R*(+)-3-amino-1,2-propanodiolu.

Katalizator	Konwersja (%)	Utleniacz	Tlenek limonenu (%)
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>36</sup> )(CH <sub>3</sub> OH)]	32	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>37</sup> )]	31	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>44</sup> )]	27	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>35</sup> )]	93	TBHP	91
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>36</sup> )(CH <sub>3</sub> OH)]	99	TBHP	92
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>37</sup> )]	97	TBHP	93
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>38</sup> )]	91	TBHP	93
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>39</sup> )]	94	TBHP	97
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>40</sup> )]	98	TBHP	99
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>41</sup> )]	95	TBHP	91
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>44</sup> )]	98	TBHP	91
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>45</sup> )]	96	TBHP	95
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>46</sup> )]	93	TBHP	95

**Tabela 73.** Utlenianie *S*(-)-limonenu w obecności kompleksów molibdenu(VI), pochodnych 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanodiolu.

Katalizator	Konwersja (%)	Utleniacz	Tlenek limonenu (%)
MoO <sub>2</sub> L <sup>48</sup>	33	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	83
MoO <sub>2</sub> L <sup>50</sup>	37	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	89
MoO <sub>2</sub> L <sup>53</sup>	32	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	85
MoO <sub>2</sub> L <sup>47</sup>	96	TBHP	77
MoO <sub>2</sub> L <sup>48</sup>	98	TBHP	82
MoO <sub>2</sub> L <sup>49</sup>	99	TBHP	80
MoO <sub>2</sub> L <sup>50</sup>	97	TBHP	74
MoO <sub>2</sub> L <sup>51</sup>	99	TBHP	73
MoO <sub>2</sub> L <sup>52</sup>	95	TBHP	76
MoO <sub>2</sub> L <sup>53</sup>	97	TBHP	74

**Tabela 74.** Utlenianie *S*(-)-limonenu w obecności kompleksów molibdenu(VI), pochodnych 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-(4-nitrofenylo)-1,3-propanodiolu.

Katalizator	Konwersja (%)	Utleniacz	Tlenek limonenu (%)
MoO <sub>2</sub> L <sup>65</sup>	22	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	82
MoO <sub>2</sub> L <sup>66</sup>	25	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	87
MoO <sub>2</sub> L <sup>70</sup>	28	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	86
MoO <sub>2</sub> L <sup>64</sup>	95	TBHP	87
MoO <sub>2</sub> L <sup>65</sup>	99	TBHP	90
MoO <sub>2</sub> L <sup>66</sup>	99	TBHP	92
MoO <sub>2</sub> L <sup>67</sup>	96	TBHP	88
MoO <sub>2</sub> L <sup>68</sup>	98	TBHP	83
MoO <sub>2</sub> L <sup>69</sup>	97	TBHP	87
MoO <sub>2</sub> L <sup>70</sup>	99	TBHP	88
MoO <sub>2</sub> L <sup>71</sup>	96	TBHP	87
MoO <sub>2</sub> L <sup>72</sup>	98	TBHP	83

**Tabela 75.** Utlenianie *S*(-)-limonenu w obecności aminocukrowych zasad Schiffa oraz VO(acac)<sub>2</sub> lub MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	VO(acac) <sub>2</sub>		MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	
	Wydajność [%]	Tlenek limonenu [%]	Wydajność [%]	Tlenek limonenu [%]
HL <sup>75</sup>	77	76	94	83
HL <sup>76</sup>	71	77	95	80
HL <sup>77</sup>	86	80	99	89
HL <sup>78</sup>	81	88	97	87
HL <sup>79</sup>	83	84	97	92
HL <sup>80</sup>	78	85	96	83
HL <sup>81</sup>	74	72	98	79
HL <sup>82</sup>	83	89	96	77
HL <sup>83</sup>	76	75	99	92
HL <sup>84</sup>	80	84	97	81

Tak jak w przypadku utleniania styrenu i cykloheksenu, sprawdzono potencjał katalityczny również aminocukrowych zasad Schiffa (HL<sup>75</sup>–HL<sup>84</sup>) w obecności równomolowych ilości prekursorów wanadu(IV) i molibdenu(VI). I tutaj, bardzo



podobnie jak w przypadku cykloheksenu, po dodaniu VO(acac)<sub>2</sub> otrzymano zdecydowanie niższą wydajność reakcji, niż to miało miejsce podczas dodatku MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> do mieszaniny reakcyjnej (tabela 75). Natomiast w obu przypadkach głównym produktem reakcji jest tlenek limonenu z przynajmniej 70% selektywnością.

**Tabela 76.** Utlenianie (–)- $\alpha$ -pinenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych S(+)-leucynolu oraz S(+)-walinolu.

Katalizator	Konwersja (%)	Utleniacz	Tlenek pinenu (%)
(VOL <sup>20</sup> ) <sub>2</sub> O	5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	82
(VOL <sup>22</sup> ) <sub>2</sub> O	3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	60
(VOL <sup>13</sup> ) <sub>2</sub> O	31	TBHP	48
(VOL <sup>14</sup> ) <sub>2</sub> O	35	TBHP	42
(VOL <sup>15</sup> ) <sub>2</sub> O	37	TBHP	14
(VOL <sup>16</sup> ) <sub>2</sub> O	50	TBHP	19
(VOL <sup>17</sup> ) <sub>2</sub> O	42	TBHP	20
(VOL <sup>20</sup> ) <sub>2</sub> O	30	TBHP	55
(VOL <sup>22</sup> ) <sub>2</sub> O	27	TBHP	52
(VOL <sup>23</sup> ) <sub>2</sub> O	52	TBHP	18
(VOL <sup>25</sup> ) <sub>2</sub> O	5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	76
(VOL <sup>26</sup> ) <sub>2</sub> O	4	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	80
(VOL <sup>24</sup> ) <sub>2</sub> O	35	TBHP	21
(VOL <sup>25</sup> ) <sub>2</sub> O	24	TBHP	22
(VOL <sup>26</sup> ) <sub>2</sub> O	32	TBHP	19
(VOL <sup>27</sup> ) <sub>2</sub> O	17	TBHP	64
(VOL <sup>28</sup> ) <sub>2</sub> O	51	TBHP	25
(VOL <sup>31</sup> ) <sub>2</sub> O	14	TBHP	36
(VOL <sup>33</sup> ) <sub>2</sub> O	49	TBHP	18
(VOL <sup>34</sup> ) <sub>2</sub> O	13	TBHP	15

Utlenianie (–)- $\alpha$ -pinenu było kolejną reakcją, w której sprawdzono aktywność katalityczną kompleksów oksowanadu(V) i dioksomolibdenu(VI) z chiralnymi z trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa, pochodnymi S(+)-leucynolu oraz S(+)-walinolu (tabele 76 i 77), a także tych z czterokoordynacyjnymi zasadami Schiffa, pochodnymi R(+)-3-amino-1,2-propanodiolu, 1S,2S-(+)- i 1R,2R(-)-2-amino-1-

fenylo-1,3-propanodiolu oraz 1*S*,2*S*(+)-2-amino-1-(4-nitrofenylo)-1,3-propanodiolu (tabele 78–84).

**Tabela 77.** Utlenianie (–)- $\alpha$ -pinenu w obecności kompleksów molibdenu(VI), pochodnych *S*(+)-leucynolu oraz *S*(+)-walinolu.

Katalizator	Konwersja (%)	Utleniacz	Tlenek pinenu (%)
MoO <sub>2</sub> L <sup>13</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	83	TBHP	65
MoO <sub>2</sub> L <sup>14</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	74	TBHP	58
MoO <sub>2</sub> L <sup>15</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	91	TBHP	71
MoO <sub>2</sub> L <sup>16</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	78	TBHP	75
MoO <sub>2</sub> L <sup>17</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	77	TBHP	62
MoO <sub>2</sub> L <sup>18</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	81	TBHP	70
MoO <sub>2</sub> L <sup>19</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	78	TBHP	60
MoO <sub>2</sub> L <sup>20</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	69	TBHP	57
MoO <sub>2</sub> L <sup>21</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	84	TBHP	54
MoO <sub>2</sub> L <sup>22</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	92	TBHP	62
MoO <sub>2</sub> L <sup>25</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	12	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	77
MoO <sub>2</sub> L <sup>26</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	16	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	99
MoO <sub>2</sub> L <sup>31</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	23	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	78
MoO <sub>2</sub> L <sup>24</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	74	TBHP	86
MoO <sub>2</sub> L <sup>25</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	83	TBHP	82
MoO <sub>2</sub> L <sup>26</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	85	TBHP	82
MoO <sub>2</sub> L <sup>27</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	61	TBHP	72
MoO <sub>2</sub> L <sup>28</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	68	TBHP	84
MoO <sub>2</sub> L <sup>29</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	86	TBHP	80
MoO <sub>2</sub> L <sup>30</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	64	TBHP	84
MoO <sub>2</sub> L <sup>31</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	79	TBHP	81
MoO <sub>2</sub> L <sup>32</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	86	TBHP	83
MoO <sub>2</sub> L <sup>33</sup> (CH <sub>3</sub> OH)	96	TBHP	78

**Tabela 78.** Utlenianie (–)- $\alpha$ -pinenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych *R*(+)-3-amino-1,2-propanodiolu z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	Konwersja (%)	Tlenek pinenu (%)
VOL <sup>35</sup>	31	43
VOL <sup>36</sup>	32	50
VOL <sup>37</sup>	27	44
VOL <sup>38</sup>	41	38
VOL <sup>39</sup>	40	37
VOL <sup>40</sup>	39	34
VOL <sup>41</sup>	44	36
VOL <sup>42</sup>	31	44
VOL <sup>44</sup>	43	35

**Tabela 79.** Utlenianie (–)- $\alpha$ -pinenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanodiolu z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	Konwersja (%)	Tlenek pinenu (%)
VOL <sup>47</sup>	72	65
VOL <sup>48</sup>	82	72
VOL <sup>49</sup>	89	67
VOL <sup>50</sup>	64	69

**Tabela 80.** Utlenianie (–)- $\alpha$ -pinenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych 1*R*,2*R*-(–)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanodiolu z wykorzystaniem TBHP jako utleniacza.

Katalizator	Konwersja (%)	Tlenek pinenu (%)
VOL <sup>54</sup>	39	46
VOL <sup>55</sup>	43	49
VOL <sup>56</sup>	68	36
VOL <sup>57</sup>	67	37
VOL <sup>58</sup>	66	47
VOL <sup>59</sup>	54	35
VOL <sup>60</sup>	40	45
VOL <sup>61</sup>	49	44
VOL <sup>62</sup>	65	32
VOL <sup>63</sup>	67	29

**Tabela 81.** Utlenianie (-)- $\alpha$ -pinenu w obecności kompleksów wanadu(V), pochodnych 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-(4-nitrofenylo)-1,3-propanodiolu.

Katalizator	Konwersja (%)	Utleniacz	Tlenek pinenu (%)
VOL <sup>64</sup>	8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	79
VOL <sup>66</sup>	12	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	75
VOL <sup>73</sup>	7	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	63
VOL <sup>64</sup>	20	TBHP	21
VOL <sup>65</sup>	27	TBHP	33
VOL <sup>66</sup>	32	TBHP	19
VOL <sup>68</sup>	23	TBHP	23
VOL <sup>69</sup>	22	TBHP	27
VOL <sup>70</sup>	13	TBHP	26
VOL <sup>71</sup>	15	TBHP	9
VOL <sup>72</sup>	34	TBHP	22
VOL <sup>73</sup>	24	TBHP	22
VOL <sup>74</sup>	20	TBHP	33

Reakcje utleniania (-)- $\alpha$ -pinenu z użyciem 30% wodnego roztworu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako utleniacza oraz katalitycznymi ilościami kompleksów wanadu(V) oraz molibdenu(VI) pokazały, że tak jak w przypadku *S*(-)-limonenu, przebiegała ona z zaledwie kilku do kilkunastoprocentową wydajnością. Nieco wyższą dochodzącą do 30% uzyskano jedynie dla kompleksów molibdenu(VI), pochodnych *R*(+)-3-amino-1,2-propanodiolu.

Generalnie, przy udziale TBHP jako utleniacza oraz katalitycznych ilości kompleksów wanadu(V) uzyskano wyniki konwersji (-)- $\alpha$ -pinenu dochodzące maksymalnie do 50%, chociaż w przypadku pochodnych 1*R*,2*R*(-) oraz 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-fenylo-1,3-propanodiolu, widać wyraźny wzrost wydajności osiągający dla związku VOL<sup>49</sup> nawet 89%. Natomiast obecność kompleksów molibdenu(VI), a w szczególności pochodnych *R*(+)-3-amino-1,2-propanodiolu, zdecydowanie sprzyja zarówno konwersji (-)- $\alpha$ -pinenu (do 99%) oraz selektywności w kierunku epoksydu (tlenku  $\alpha$ -pinenu) do wartości nawet 96%.

**Tabela 82.** Utlenianie (-)- $\alpha$ -pinenu w obecności kompleksów molibdenu(VI), pochodnych *R*(+)-3-amino-1,2-propanodiolu.

Katalizator	Konwersja (%)	Utleniacz	Tlenek pinenu (%)
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>36</sup> )(CH <sub>3</sub> OH)]	32	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	63
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>37</sup> )]	31	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	59
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>44</sup> )]	27	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	66
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>35</sup> )]	93	TBHP	87
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>36</sup> )(CH <sub>3</sub> OH)]	99	TBHP	89
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>37</sup> )]	97	TBHP	84
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>38</sup> )]	91	TBHP	93
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>39</sup> )]	94	TBHP	78
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>40</sup> )]	98	TBHP	90
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>41</sup> )]	95	TBHP	91
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>44</sup> )]	98	TBHP	76
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>45</sup> )]	96	TBHP	89
[MoO <sub>2</sub> (HL <sup>46</sup> )]	93	TBHP	96

**Tabela 83.** Utlenianie (-)- $\alpha$ -pinenu w obecności kompleksów molibdenu(VI), pochodnych 1*R*,2*R*-(-)-2-amino-1-fenyl-1,3-propanodiolu.

Katalizator	Konwersja (%)	Utleniacz	Tlenek pinenu (%)
MoO <sub>2</sub> L <sup>48</sup>	14	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	64
MoO <sub>2</sub> L <sup>50</sup>	18	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	69
MoO <sub>2</sub> L <sup>53</sup>	17	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	67
MoO <sub>2</sub> L <sup>47</sup>	67	TBHP	83
MoO <sub>2</sub> L <sup>48</sup>	74	TBHP	85
MoO <sub>2</sub> L <sup>49</sup>	72	TBHP	74
MoO <sub>2</sub> L <sup>50</sup>	68	TBHP	81
MoO <sub>2</sub> L <sup>51</sup>	65	TBHP	87
MoO <sub>2</sub> L <sup>52</sup>	62	TBHP	79
MoO <sub>2</sub> L <sup>53</sup>	75	TBHP	89

**Tabela 84.** Utlenianie (-)- $\alpha$ -pinenu w obecności kompleksów molibdenu(VI), pochodnych 1*S*,2*S*-(+)-2-amino-1-(4-nitrofenylo)-1,3-propanodiolu.

Katalizator	Konwersja (%)	Utleniacz	Tlenek pinenu (%)
MoO <sub>2</sub> L <sup>65</sup>	12	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	67
MoO <sub>2</sub> L <sup>66</sup>	15	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	74
MoO <sub>2</sub> L <sup>70</sup>	14	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	69
MoO <sub>2</sub> L <sup>64</sup>	61	TBHP	78
MoO <sub>2</sub> L <sup>65</sup>	68	TBHP	82
MoO <sub>2</sub> L <sup>66</sup>	64	TBHP	85
MoO <sub>2</sub> L <sup>67</sup>	65	TBHP	79
MoO <sub>2</sub> L <sup>68</sup>	66	TBHP	82
MoO <sub>2</sub> L <sup>69</sup>	63	TBHP	77
MoO <sub>2</sub> L <sup>70</sup>	57	TBHP	81
MoO <sub>2</sub> L <sup>71</sup>	62	TBHP	73
MoO <sub>2</sub> L <sup>72</sup>	64	TBHP	80
MoO <sub>2</sub> L <sup>74</sup>	62	TBHP	75

## 6. PODSUMOWANIE

W ramach przygotowanej rozprawy doktorskiej zrealizowano badania polegające na:

- otrzymano nowych katalizatorów bazujących na kompleksach wanadu(V) i molibdenu(VI) z chiralnymi trój- oraz czterokoordynacyjnymi zasadami Schiffa, powstałymi w reakcji monokondensacji aldehydu salicylowego i jego pochodnych z optycznie czynnymi aminokwasami oraz aminoalkoholami,
- wykonano charakterystykę spektroskopową wspomnianych związków przy zastosowaniu technik IR, UV-Vis, CD oraz skład pierwiastkowy potwierdzono analizą elementarną, Dla wybranych związków wykonano pomiary przy użyciu spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) wykorzystując różne techniki jedno i dwuwymiarowe,
- wykonano analizę rentgenostrukturalną monokryształu (XRD), dla kompleksu dioksomolibdenu(VI)  $[\text{MoO}_2(\text{HL}^{36})(\text{CH}_3\text{OH})]$ ,
- wybrane kompleksy oksowanadu(V) z chiralnymi trójkoordynacyjnymi zasadami Schiffa poddano heterogenizacji metodą enkapsulacji w nanowłókach zeolitu Y,
- wykonano charakterystykę tak otrzymanych heterogenicznych katalizatorów przy zastosowaniu analizy termogravimetrycznej z uzyskaniem krzywych TG i DTG, dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego metodą proszkową, niskotemperaturowej adsorpcja azotu metodą BET oraz wykonano zdjęcia ich powierzchni za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM),
- zbadano aktywność katalityczną chiralnych homo- i heterogenicznych katalizatorów w reakcjach enancjoselektywnej sulfoksydacji prochiralnych organicznych siarczków oraz utleniania wybranych alkenów i monoterpenu, także przy zastosowaniu różnych utleniaczy oraz we wcześniej zoptymalizowanych warunkach reakcji,
- wykonano szczegółową charakterystykę spektroskopową (IR oraz NMR) nowych zasad Schiffa, pochodnych aminocukrów, tj. anomerów 3-amino-2,3-dideoksy-D-arabino-heksopiranozydu metylu oraz zbadano ich aktywności katalityczną w reakcjach sulfoksydacji tioanizolu i utleniania alkenów, prowadzonych *in situ* w

obecności równomolowych ilości VO(acac)<sub>2</sub> i MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>.

Synteza zarówno homogenicznych jak i heterogenicznych katalizatorów, miała na celu porównanie ich aktywności katalitycznej, a także połączenie pozytywnych aspektów homogenicznego katalizatora (tj. wysokiej aktywności, enancjoselektywności oraz dobrej odtwarzalności) z tymi związanymi z heterogenicznym katalizatorem (tj. łatwość rozdzielania, stabilność i możliwość ponownego użycia). W tym celu dokonano unieruchomienia wybranych chiralnych katalizatorów w reakcji enkapsulacji w nanonędkach zeolitów Y, aby mogły być z powodzeniem zastosowane w przyszłości w przemyśle chemicznym.

W wyniku realizacji badań zostały dotychczas opublikowane cztery prace w czasopismach z listy filadelfijskiej:

- M. Karman, G. Romanowski “*Cis*-dioxidomolybdenum(VI) complexes with chiral tetradentate Schiff bases: Synthesis, spectroscopic characterization and catalytic activity in sulfoxidation and epoxidation”, *Inorg. Chim. Acta* 511 (2020) 119832.
- M. Karman, M. Wera, G. Romanowski “Chiral *cis*-dioxidomolybdenum(VI) complexes with Schiff bases possessing two alkoxide groups: Synthesis, structure, spectroscopic studies and their catalytic activity in sulfoxidation and epoxidation”, *Polyhedron* 187 (2020) 114653.
- M. Karman, G. Romanowski “Synthesis, spectroscopic characterization and catalytic activity of *cis*-dioxidomolybdenum(VI) complexes with chiral tetradentate Schiff bases”, *Appl. Organomet. Chem.* 34 (2020) e5968.
- K. Madejska, M. Karman, G. Romanowski, A. Chylewska, A. Dąbrowska “Evaluation of the protolytic equilibria and catalytic activity of sugar-based Schiff base ligands with VO<sup>2+</sup> and MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup> cations in sulfoxidation and epoxidation reactions”, *Polyhedron* 209 (2021) 115481.

Ponadto, uzyskane wyniki zostały również zaprezentowane na kilkunastu konferencjach naukowych o zasięgu zarówno krajowym jak i międzynarodowym.



## 7. LITERATURA

- [1] D.C. Crans, J.J. Smee, E. Gaidamauskas, L. Yang, *Chem. Rev.* 104 (2004) 849.
- [2] (a) H.B. ten Brink, A. Tuynman, H.L. Dekker, W. Hemrika, Y. Izumi, T. Oshiro, H.E. Schoemaker, R. Wever, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 6780; (b) J.M. Naapuri, P.K. Wagner, F. Hollmann, J. Deska, *ChemistryOpen* 11 (2022) e2021002.
- [3] A. Butler, J.N. Carter–Franklin, *Nat. Prod. Rep.* 21 (2004) 180.
- [4] A. Messerschmidt, R. Wever, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 93 (1996) 392.
- [5] A. Burkhardt, A. Buchholz, H. Görls, W. Plass, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 3400.
- [6] G. Romanowski, M. Wera, *Polyhedron* 29 (2010) 2747.
- [7] A.G.J. Ligtenbarg, R. Hage, B.L. Feringa, *Coord. Chem. Rev.* 237 (2003) 89.
- [8] M.C. Carreno, *Chem. Rev.* 95 (1995) 1717.
- [9] S.M. Allin, S.J. Shuttleworth, P.C.B. Page, *Organosulfur Chemistry*, Vol. 2, Ed. P.C.B. Page, Academic Press (1998) 99.
- [10] R. Bentley, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 609.
- [11] S.L. Benjamin, K. Burgess, *Chem. Rev.* 103 (2003).
- [12] N. G. Sefström, *Annal. d. Physik.* 97 (1831) 1.
- [13] A.M. Kordowiak, P. Hołko, *Postępy Biologii Komórki* 3 (2009) 361.
- [14] H. Vilter, *Phytochem.* 23 (1984) 1387.
- [15] T. Bokorny, *Chem. Ztg.*, 28 (1904) 596.
- [16] H.–U. Meisch, H.–J. Bielig, *Arch. Microbiol.* 105 (1975) 77.
- [17] L.L. Hopkins Jr., H.E. Mohr, w: W. Merz, W.E. Cornatzer (Eds.): *Newer Trace Elements in Nutrition*, Dekker, New York (1971) 195.
- [18] K. Schwarz, D.B. Milne, *Science* 174 (1971) 426.
- [19] L. Josephson, L.C. Cantley Jr., *Biochemistry* 16 (1977) 4572.
- [20] P.J. Stankiewicz, A.S. Tracey, D.C. Trans, *Vanadium and its role in life*, w: H. Sigel, A. Sigel, *Metal Ions in Biological Systems*, vol. 31, Dekker, New York (1995).
- [21] A. Messerschmidt, R. Wever, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 93 (1996) 392.
- [22] E. de Boer, Y.van Kooyk, M.G.M. Tromp, H. Plat, R. Wever, *Biochim. Biophys. Acta*, 869 (1986) 48.
- [23] B.J. Hales, E.E. Case, J.E. Morningstar, M.F. Dzeda, L.A. Mauterer, *Biochemistry* 25 (1986) 7251.

- [24] C.T. Miranda, S. Carvalho, R.T. Yamaki, E.B. Paniago, R.H. Borges, V.M. De Bellis, *Inorg. Chim. Acta* 363 (2010) 3776.
- [25] A.M. Kordowiak, P. Hołko, Pochodne wanadu jako związki o istotnym znaczeniu biologicznym. część I – działanie przeciwcukrzycowe, *Postępy Biologii Komórki*, 3 (2009) 362.
- [26] A. Kiersztyn, Insulinopodobne działanie związków wanadu, *Postępy Biochemii* 4 (1998) 276.
- [27] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Vol. 4. Chemical Rubber Publishing Company (1994) 18.
- [28] R.F. Sebenik et al., *Molybdenum and Molybdenum Compounds*, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim: Wiley-VCH (2005) 26.
- [29] T. Bartels et al., *Lubricants and Lubrication*, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim: Wiley-VCH (2005) 158.
- [30] R.R. Mendel, G. Schwarz, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 1145.
- [31] R. Hille, T. Nishino, F. Bittner, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 1179.
- [32] K. Pokitko, Z.I. Niemir, *Postępy Nauk Medycznych* (2016) 45.
- [33] U. Gawlik–Dziki, M. Świeca, D. Dziki, J. Tomiło, B. Baraniak, *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, XLV, 3 (2012) 482
- [34] R.R. Mendel, R. Hänsch, *J. Exp. Bot.* 53 (2002) 1689.
- [35] Z. Starck, *Problemy Nauk Biologicznych*, 55 (2006) 243.
- [36] S. Wróbel, W. Nowak, *Agron* 27 (2010) 169.
- [37] A. Kobata–Pendias, H. Pendias *Biochemia pierwiastków śladowych*, Wydawnictwo PWN (1999) 295–296.
- [38] T.D. Owens, A.J. Souers, J.A. Ellman, *J. Org. Chem.* 68 (2003) 3.
- [39] M.J. McKennon, A.I. Meyers, *J. Org. Chem.* 58 (1993) 3568.
- [40] Q. Zeng, H. Wang, W. Weng, W. Lin, Y. Gao, X. Huang, Y. Zhao, *New J. Chem.* 29 (2005) 1125.
- [41] S.–H. Hsieh, Y.–P. Kuo, H.–M. Gau, *Dalton Trans.* (2007) 97.
- [42] C. Cordelle, D. Agustin, J.–C. Daran, R. Poli, *Inorg. Chim. Acta* 364 (2010) 144.
- [43] J. Hartung, *Pure Appl. Chem.* 77 (2005) 1559.
- [44] J. Hartung, S. Drees, M. Grab, P. Schmidt, I. Svoboda, H. Fuess, A. Murso, D. Stalke, *Eur. J. Org. Chem.* (2003) 2388.
- [45] N. Sarı, The importance and applications of Schiff bases, 5th World Congress on Biotechnology (2014) 44.

- [46] E. Ritter, P. Przybylski, B. Brzezinski, *Curr. Org. Chem.* 13 (2009) 241.
- [47] M. Woźniak, M. Koziółkiewicz, *Enzymy zależne od fosforanu pirydoksalu – charakterystyka i zastosowanie w biotechnologii*, Wydział Biotechnologii i Nauk Żywności, Instytut Biochemii Technicznej, Politechnika Łódzka, Łódź (2005).
- [48] M.A Ashraf, A Wajid, K. Mahmood, M.J. Maah, I. Yusoff, *Int. J. Chem. Eng. Appl.* 2 (2011) 252.
- [49] M. Ashraf, A. Wajid, K. Mahmood, M. Maah, I. Yusoff. *Orient. J. Chem.* 27 (2011) 363.
- [50] M. Jesmin, M.M. Ali, J.A. Khanam. *Thai J. Pharm. Sci.* (2010) 20.
- [51] H. Pellissier, *Tetrahedron* 62 (2006) 5559.
- [52] I. Fernandez, N. Khair, *Chem. Rev.* 103 (2003) 3651.
- [53] M.C. Carreno, *Chem. Rev.* 95 (1995) 1717.
- [54] P.W.B. Harrison, J. Kenyon, H. Phillips, *J. Chem. Soc.* (1926) 2079.
- [55] K.K. Andersen, *Tetrahedron Lett.* 3 (1962), 93.
- [56] S. Fioravanti, *Tetrahedron* 72 (2016) 4449.
- [57] H. Mei, C. Xie, J. Han, V.A. Soloshonok, *Eur. J. Org. Chem.* (2016) 5917.
- [58] R. Bentley, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 609.
- [59] E. Wojaczyńska, J. Wojaczyński, *Chem. Rev.* 110 (2010) 4303.
- [60] J–E. Rosenblatt, *Mayo Clin Proc.* 74 (1999) 1161.
- [61] M.E. Judmaier, C. Holzer, M. Volpe, N.C. Mosch–Zanetti, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 9956.
- [62] W. Adam, M.J. Richte, *Acc. Chem. Res.* 27 (1994) 57.
- [63] H. Sasaki, *Progress in Organic Coatings* 58 (2007) 227.
- [64] J. Buckingham, *Dictionary of natural products*, vol 6.1., Chapman & Hall, London (1998).
- [65] T.K. Devon, A. Scott, *Handbook of naturally occurring compounds*, vol. II. Terpenes, Academic Press, New York (1972) 3.
- [66] B.B. Lorenzetti, G.E.P. Souza, S.J. Sarti, D. Santos–Filho, S.H. Ferreira, *J. Ethnopharmacol.* 34 (1991) 43.
- [67] C.C.C.R. de Carvalhoda, M.M.R. Fonseca, *Food Chemistry* 95 (2006) 413.
- [68] T.P. Yoon, E.N. Jacobsen, *Science* 299 (2003) 1691.
- [69] J. Hartung, S. Drees, M. Grab, P. Schmidt, I. Svoboda, H. Fuess, A. Murso, D. Stalke, *Eur. J. Org. Chem.* (2003) 2388.
- [70] M.J. McKennon, A.I. Meyers, *J. Org. Chem.* 58 (1993) 3568.

- [71] A.P. da Costa, P.M. Reis, C. Gamelas, C.C. Romão, B. Royo, *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 1915.
- [72] S. Rayati, N. Rafiee, A. Wojtczak, *Inorg. Chim. Acta* 386 (2012) 27.
- [73] N. Tadayonpour, S. Rayati, M.H. Sadr, K. Zare, A. Wojtczak, *Trans. Met. Chem.* 40 (2015) 891.
- [74] M. Amini, M. Khaksar, D.M. Boghaei, M. Bagherzadeh, A. Ellern, L.K. Woo, *J. Coord. Chem.* 67 (2014) 2435.
- [75] G. Mohammadnezhad, R. Debel, W. Plass, *J. Mol. Catal. A Chem.* 410 (2015) 160.
- [76] W.A. Duetz, A.H.M. Fjällmann, S. Ren, C. Jourdat, B. Witholt, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 61 (2003) 269.
- [77] R.P. Limberger, A.M. Aleixo, A.G. Fett-Neto, A.T. Henriques, *Electron. J. Biotech.* 10 (2007) 500.
- [78] G. Romanowski and J. Kira, *Polyhedron* 117 (2016) 352.
- [79] G. Mohammadnezhad, R. Debel and W. Plass, *J. Mol. Catal. A Chem.* 410 (2015) 160.
- [80] M.R. Maurya, S. Dhaka, F. Avecilla, *Polyhedron* 67 (2014) 145.
- [81] G. Liu, D.A. Cogan, J.A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 9913.
- [82] S.A. Blum, R.G. Bergman, J.A. Ellman, *J. Org. Chem.* 68 (2003) 150.
- [83] A. Barbarini, R. Maggi, M. Muratori, G. Sartori, R. Sartorio, *Tetrahedron Asymm.* 15 (2004) 2467.
- [84] C. Bolm, F. Bienewald, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 2640.
- [85] Y.-C. Jeong, S. Choi, Y.D. Hwang, K.-H. Ahn, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 9249.
- [86] A. Gao, M. Wang, D. Wang, L. Zhang, H. Liu, W. Tian, L. Sun, *Chin. J. Catal.* 27 (2006) 743.
- [87] Y. Wang, M. Wang, Y. Wang, X. Wang, L. Wang, L. Sun, *J. Cat.* 273 (2010) 177.
- [88] N.N. Karpyshev, O.D. Yakovleva, E.P. Talsi, K.P. Bryliakov, O.V. Tolstikova, A.G. Tolstikov, *J. Mol. Catal. A Chem.* 157 (2000) 91.
- [89] E.V. Ashikhmina, S.A. Rubtsova, I.A. Dvornikova, A.V. Kuchin, *Russ. J. Org. Chem.* 45 (2009) 1509.
- [90] S.A. Blum, R.G. Bergman, J.A. Ellman, *J. Org. Chem.* 68 (2002) 150.
- [91] G. Romanowski, T. Lis, *Inorg. Chim. Acta* 394 (2013) 627.
- [92] P. Adao, M. L. Kuznetsov, S. Barroso, A.M. Martins, F. Avecilla, J.C. Pessoa, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 11430.

- [93] S. Barman, S. Patil, J. Desper, C.M. Aikens, C.J. Levy, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 5708.
- [94] P. Hodge, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 8542.
- [95] K. Ding, Y. Uozumi (Editor), *Handbook of Asymmetric Heterogeneous Catalysis*, Wiley–VCH, Weinheim (2008).
- [96] J. Weitkamp, *Solid State Ionics* 131 (2000) 175.
- [97] A.F. Cronstedt, Natural zeolite and minerals, Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar Stockholm, 17 (1756) 120.
- [98] J. Poltowicz, K. Pamin, E. Tabor, J. Haber, A. Adamski, Z. Sojka, *Appl. Catal. A* 299 (2006) 235.
- [99] S.P. Verkey, C. Ratnasamy, P. Ratnasamy, *J. Mol. Catal. A Chem.* 135 (1998) 295.
- [100] S.P. Verkey, C. Ratnasamy, P. Ratnasamy, *Microporous Mesoporous Mater.* 22 (1998) 465.
- [101] M.R. Maurya, A.K. Chandrakar, S. Chand, *J. Mol. Catal. A Chem.* 270 (2007) 225.
- [102] M.R. Maurya, A.K. Chandrakar, S. Chand, *J. Mol. Catal. A Chem.* 263 (2007) 227.
- [103] M.R. Maurya, P. Saini, A. Kumar, J. Costa Pessoa, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2011) 4846.
- [104] S.N. Rao, K.N. Munshi, N.N. Rao, *J. Mol. Catal. A Chem.* 145 (1999) 203.
- [105] M.E. Cucciolito, R. Del Litto, G. Roviello, F. Ruffo, *J. Mol. Catal. A Chem.* 236 (2005) 176.
- [106] E. Kwiatkowski, G. Romanowski, W. Nowicki, M. Kwiatkowski, K. Suwińska, *Polyhedron* 22 (2003) 1009.
- [107] C.–T. Chen, J.–S. Lin, J.–H. Kuo, S.–S. Weng, T.–S. Cuo, Y.–W. Lin, *Org. Lett.* 6 (2004) 4471.
- [108] S. Battacharya, T. Gosh, *Transition Met. Chem.* 27 (2002) 89.
- [109] S. Rayati, N. Rafiee, A. Wojtczak, *Inorg. Chim. Acta* 386 (2012) 27.
- [110] G. Romanowski, J. Kira, M. Wera, *Polyhedron* 67 (2014) 529.
- [111] G. Romanowski, J. Kira, *Polyhedron* 134 (2017) 50.
- [112] C. Wikete, P. Wu, G. Zampella, L. De Gioia, G. Licini, D. Rehder, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 196.
- [113] R. Fulwood, H. Schmidt, D. Rehder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 1443.
- [114] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* 71 (2015) 3.
- [115] G. Romanowski, J. Kira, M. Wera, *Inorg. Chim. Acta* 483 (2018) 156.

- [116] R.D. Chakravarthy, K. Suresh, V. Ramkumar, D.K. Chand, *Inorg. Chim. Acta* 376 (2011) 57.
- [117] M.R. Maurya, S. Dhaka, F. Avecilla, *Polyhedron* 67 (2014) 145.
- [118] C. Kosanovic, B. Subotic, I. Smit, *Thermochim. Acta* 317 (1998) 25.
- [119] M. Afzal, G. Yasmeen, M. Saleem, P. Butt, A. Khattak, J. Afzal, *J. Therm. Anal. Calorim.* 62 (2000) 721.
- [120] M. Salavati-Niasari, A. Sobhani, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 285 (2008) 58.
- [121] N. Nunes, R. Amaro, F. Costa, E. Rombi, M.A. Carvalho, I.C. Neves, A.M. Fonseca, *Eur. J. Inorg. Chem.* 12 (2007) 1682.
- [122] K.K. Bania, R.C. Deka, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 14295.
- [123] I. Lippold, J. Becher, D. Klemm, W. Plass, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 299 (2009) 12.
- [124] V. Hulea, E. Dumitriu, *Appl. Catal. A: Gen.* 277 (2004) 99.
- [125] J. Zhao, X. Zhou, A.M. Santos, E. Herdtweck, C.C. Romao, F.E. Kühn, *Dalton Trans.* (2003) 3736.