Mononuklearne i polinuklearne okso vrste molibdena(VI) i vanadija(IV) s derivatima aminokiselina

Vrbanec, Gordana

Doctoral thesis / Disertacija

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:448343

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Gordana Vrbanec

MONONUCLEAR AND POLYNUCLEAR OXO SPECIES OF MOLYBDENUM(VI) AND VANADIUM(IV) WITH AMINO ACID DERIVATIVES

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2017

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Gordana Vrbanec

MONONUKLEARNE I POLINUKLEARNE OKSO VRSTE MOLIBDENA(VI) I VANADIJA(IV) S DERIVATIMA AMINOKISELINA

DOKTORSKI RAD

Mentorica: prof.dr.sc. Marina Cindrić

Zagreb, 2017.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Gordana Vrbanec

MONONUCLEAR AND POLYNUCLEAR OXO SPECIES OF MOLYBDENUM(VI) AND VANADIUM(IV) WITH AMINO ACID DERIVATIVES

DOCTORAL THESIS

Supervisor: prof. dr. sc. Marina Cindrić

Zagreb, 2017

Zahvala

Hvala prof. dr.sc. Marini Cindrić na stručnom vodstvu tijekom izrade ove disertacije, na svoj ekspertnoj i moralnoj potpori! *Science is facts; just as houses are made of stones, so is science made of facts; but a pile of stones is not a house and a collection of facts is not necessarily science. (Henri Poincare)*

Puno hvala prof. dr.sc. Gordani Pavlović, prof. dr. sc. Dubravki-Matković Čalogović, izv. prof. dr.sc. Biserki Prugovečki i izv.prof.dr.sc. Mirti Rubčić na pomoći oko identifikacije pripravljenih spojeva i njihovom prikazu!

Hvala mojim kolegama iz I&R, Pliva Hrvatska d.o.o., Zagreb, na ekspertnoj i moralnoj podršci! Uz vas sam rasla na svim poljima…

Hvala svim djelatnicima ZOAKa, koji su me uveseljavali sve ove godine. Zapravo, divno je imati dva ekspertna doma!

Hvala mojim prijateljima, ima vas toliko da se bojim da nekog ne ispustim…

I naposljetku hvala mojoj obitelji! Bez vas ovo ne bi značilo mnogo! A vjerojatno ga ne bi ni bilo! Mama, treba biti da bi shvatila!

Katarina, Veronika, Tomislave, hvala na ljubavi, potpori i strpljenju! *Kad srce toliko je puno…Života….Ovo je zbog vas i sa vama…*

Ako snivaš, ali ti snovi nisu sve;
Ako misliš; ali ti misli uvijek ostanu čiste…
Ako znaš primati pobjedu i poraz,
Primati jednako jedno i drugo…
Ako možeš podnijeti da tvoju istinu
Varalice iskrivljuju kako bi lakše prevarili budale…
Ako vidiš kako u komadiće razbijaju tvoj cilj
I ako se sagneš podignuti i pokupiti ostatke…
Ako možeš skupiti sva svoja dobra
I staviti ih na kocku, sve odjednom,
I ako si spreman ponovno krenuti kao na početku,
Ne izustivši ni riječi, izgubivši sve uz osmijeh…

R. Kipling

Sadržaj

SAŽETAK ..... **XII**

ABSTRACT ..... **XIV**

§ 1. UVOD **1**

§ 2. LITERATURNI PREGLED **3**

2.1. Polioksometalati **3**

2.2. Polioksomolibdati **9**

2.3. Polioksovanadati **15**

2.4. Polioksomolibdovanadati **18**

2.5. Metode priprave polioksometalata **21**

2.6. Polioksometalatne vrste s aminokiselinama i njihovim derivatima **23**

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO **26**

3.1. Priprava ishodnih supstancija **26**

3.1.1. Priprava oksobis(pentan-2,4-dionato)vanadija(IV), [VO($C_5H_7O_2$)$_2$] *26*

3.1.2. Priprava dioksobis(salicilaldehidato)molibdena(VI), [$MoO_2(C_7H_5O_2)_2$] *26*

3.1.3. Pokušaj priprave kalijeva N-saliciliden-DL-aspartata, L-asparaginata i L-glutaminata *26*

3.1.4. Priprava N-saliciliden-L-ornitina *27*

3.2. Reakcije dioksо*bis*(saliciladehidato)molibdena(VI) s aminokiselinama **28**

3.2.1. Reakcija s D,L– asparaginom: izolacija kompleksa [$Mo_2O_4(\eta^3$–L3)$_2$, [$MoO_2(\eta^4$–L3)] i kumarin-3-karboksamida, $C_{10}H_7NO_3$ *28*

3.2.2. Reakcija s L- glutaminom: izolacija sukcinamida $C_4H_8N_2O_2$ *30*

3.2.3. Reakcija s L-ornitin hidrokloridom: izolacija kompleksa [$MoO_2(C_{19}H_{19}N_2O_5)(CH_3OH)$]$Cl\cdot CH_3OH$ ($ML5_{cikl}$) *31*

3.3. Reakcije spojeva vanadija (IV) s aminokiselinama **32**

3.3.1. Reakcija s D,L-asparaginom: izolacija polioksovanadata {[$Na(H_2O)_4$]$_2$(μ-H_2O)$_2$(H_3O^+)$_4$} [$V_9V(V^{IV})O_{28}$] i kumarin-3-karboksamida, $C_{10}H_7NO_3$ *32*

3.3.2. Reakcija s L-glutaminom: izolacija kompleksa [VO($C_{12}H_{12}N_2O_4$)(OC_2H_5)(HOC_2H_5)] *33*

3.3.3. Reakcija vanadil sulfata sa salicilidenskim derivatom L-ornitin hidroklorida *33*

3.4. Reakcije molibdovanadata **36**

3.4.1. Reakcija s L-asparaginskom kiselinom: izolacija $(Bu_4N)_3[Mo^VMo_5{}^{VI}O_{19}]$ i $(Bu_4N)(Et_3NH)[Mo_2V_2O_9(C_{11}H_8NO_5)_2]\cdot CH_3OH$. *36*

3.4.2. Reakcija s D,L-asparaginom: izolacija [$BrMo^V{}_xMo^{VI}{}_{(12-x)}O_{44}]^{n-}$ *39*

3.4.3. Reakcija s L-glutaminom *40*

3.4.4. Reakcija s L-ornitinhidrokloridom: izolacija $(Bu_4N)_2[Mo_4V_6O_{28}]\cdot 3H_2O$, ... *40*

$[Mo^{V}_{x}Mo^{VI}_{13-x}V^{IV}_{5}V^{V}_{(5-x)}O_{62}Br]^{n-}$ *40*
3.4.5. Reakcija bez dodatka aminokiseline: izolacija $[Mo^{V}_{x}Mo^{VI}_{13-x}V^{IV}_{y}V^{V}_{(5-y)}O_{62}Br]^{n-}$ *41*
3.5. MATERIJALI I METODE **43**
3.5.1. Polazne supstancije *43*
3.5.2. Kemijska analiza *43*
3.5.3. Nuklearna magnetska rezonancijska (NMR) spektroskopija *43*
3.5.4. Rentgenska strukturna analiza *43*
3.5.5. FT-IR spektroskopija *43*
3.5.6. Termogravimetrijska analiza *44*
3.5.7. Određivanja udjela molibdena i vanadija *44*
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA **46**
4.1. Reakcije nastajanja izopolioksometalata **48**
4.1.1. Reakcije s D,L-asparaginom *48*
4.1.2. Reakcija s L-glutaminom *51*
4.1.3. Reakcije s L-ornitin hidrokloridom *53*
4.1.4. Usporedba katalitičke uloge vanadija(IV) i molibdena(VI) u reakcijama oksidativne dekarboksilacije *60*
4.2. Reakcije molibdovanadata **64**
4.2.1. Reakcije s L-asparaginskom kiselinom *64*
4.2.2. Reakcije s D,L-asparaginom i L-glutaminom *74*
4.2.3. Reakcija s L-Ornitin hidrokloridom *76*
4.2.4. Reakcija bez dodatka aminokiseline *77*
4.2.5. Kvalitativna in-line vremenski ovisna infracrvena spektroskopija reakcijskih smjesa *78*
4.2.6. Uloga aminokiselina u nastanku polioksometalatnih vrsta *84*
§ 5. ZAKLJUČAK **87**
§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ **90**
§ 7. LITERATURNI IZVORI **91**
§ 8. DODATAK ..... **XVIII**
§ 9. ŽIVOTOPIS ..... **XXXII**

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

MONONUKLEARNE I POLINUKLEARNE OKSO VRSTE MOLIBDENA(VI) I VANADIJA(IV) S DERIVATIMA AMINOKISELINA

Gordana Vrbanec
Pliva Hrvatska d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 25, Zagreb

U okviru disertacije opisani su rezultati istraživanja reakcija okso vrsta molibdena(VI) i vanadija(IV) s derivatima salicilaldehida i L-asparaginske kiseline, D,L-asparagina, L-glutamina te L-ornitina. Opažena je i opisana katalitička uloga izoliranih oksomolibdatnih i oksovanadatnih vrsta u oksidativnoj dekarboksilaciji asparagina pri čemu dolazi do nastanka kumarin-3-karboksamida i dekavanadata, odnosno kompleksa $[Mo_2O_4(C_{11}H_{10}N_2O_3)_2]$, dok je u reakciji s glutaminom izoliran sukcinamid odnosno kompleks $[VO(C_{12}H_{12}N_2O_4)(OC_2H_5)(HOC_2H_5)]$. U reakciji s L-ornitinom nastao je diimin i došlo je zatvaranja piperidinskog prstena i koordinacije nastalog diimin na $[MoO_2]^{2+}$ kationsku vrstu. Opisana je uloga aminokiselina u reakcijama nastajanja molibdovanadatnih poliokso vrsta. Pripravljeni su i opisani tetranuklearni molibdovanadatni kompleks $[Mo_2V_2O_9(C_{11}H_8NO_5)_2]^{2-}$ s derivatom salicilaldehida i L-aspartata, molibdatni anion Lindquistovog tipa, $[Mo^{V}Mo_5{}^{VI}O_{19}]^{3-}$, oktamolibdati $[Mo_4O_{13}(NH_4)Mo_4O_{13}]_n$ i $[Mo_4O_{13}(H_3O)Mo_4O_{13}]_n$ te molibdati i molibdovanadati, Kegginovog $[BrMo^{V}{}_xMo^{VI}{}_{(12-x)}O_{44}]^{n-}$, odnosno *super*-Kegginovog tipa $[BrMo^{V}{}_xMo^{VI}{}_{13-x}V^{IV}{}_5V^{V}{}_{(5-x)}O_{62}]^{n-}$.
Pripravljeni spojevi su identificirani na osnovi rezultata kemijske analize, spektroskopskih metoda, termičkih metoda (termogravimetrija i diferencijalna pretražna kalorimetrija) te difrakcije rentgenskih zraka na polikristalnom i monokristalnom uzorku.

(94 stranice, 50 slika, 28 tablica, 90 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: aminokiseline/ molibden(VI)/ polioksomolibdovanadati/ polioksomolibdati/ polioksovanadati/ vanadij(IV)

Mentor: prof. dr.sc. Marina Cindrić, redoviti profesor u trajnom zvanju
Rad prihvaćen: 06. prosinca 2017.

Ocjenitelji:
1. izv. prof. dr.sc. Ines Primožič
2. prof. dr.sc. Marina Cindrić, redoviti profesor u trajnom zvanju
3. prof. dr.sc. Gordana Pavlović, redoviti profesor u trajnom zvanju

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

MONONUCLEAR AND POLYNUCLEAR OXO SPECIES OF MOLYBDENUM(VI) AND VANADIUM(IV) WITH AMINO ACID DERIVATIVES

Gordana Vrbanec
Pliva Croatia Ltd., Prilaz baruna Filipovića 25, Zagreb, Croatia

The reaction results of oxo molybdenum(VI) and vanadium(IV) species with salicylaldehidato amino acids (L-aspartatic acid, D,L-asparagine, L-glutamine and L-ornithine) derivatives are described in the thesis. In the reactions of molybdenum(VI) or vanadium(IV) with D,L-asparagine derivatives, the coumarine-3-carboxamide, decavanadate and $[Mo_2O_4(C_{11}H_{10}N_2O_3)_2]$ were obtained. Succinamide was obtained from the reactions with L-glutamine and dioxomolybdenum(VI), while with vanadylsulfate mononuclear $[VO(C_{12}H_{12}N_2O_4)(OC_2H_5)(HOC_2H_5)]$ complex was obtained. The dioxomolybdenum(VI) complex with piperidine derivative was observed due to the diimine formation when L-ornithine was used. Molybdovanadate reactions resulted in tetranuclear mixed complex formation with aspartate derivative and Lindquist type molybdate $[Mo^{V}Mo_5{}^{VI}O_{19}]^{3-}$. Octa-$[Mo_4O_{13}(NH_4)Mo_4O_{13}]_n$ i $[Mo_4O_{13}(H_3O)Mo_4O_{13}]_n$. Keggin type molybdate $[BrMo^{V}{}_xMo^{VI}{}_{(12-x)}O_{44}]^{n-}$ and *super*-Keggin molybdovanadate $[BrMo^{V}{}_xMo^{VI}{}_{13-x}V^{IV}{}_5V^{V}{}_{(5-x)}O_{62}]^{n-}$ were observed and characterized. Prepared compounds were identified and characterized by means of chemical and thermogravimetric analysis in combination with differential scanning calorimetry, spectroscopy methods, X-ray diffraction on monocrystalline and polycrystalline samples where applicable.

(94 pages, 50 figures, 28 tables, 90 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: amino acids/ molybdenum(VI)/ molybdate/ molybdovanadate/ polyoxometalate/ vanadium(IV)

Supervisor: prof.dr.sc. Marina Cindrić, Full Proffessor
Thesis accepted: December 6th, 2017

Reviewers:
1. Dr. Ines Primožič, Associate Proffessor
2. Dr. Marina Cindrić, Proffessor
3. Dr. Gordana Pavlović, Proffessor

§ 1. UVOD

Polioksometalati su u kliničkim studijama pokazali antivirusno (HIV, herpes simplex), antitumorsko (primjerice rak gušterače, dojki, jajnika i sl.) i antibakterijsko djelovanje, pri čemu je kod polioksomolibdata primjećena antitumorska aktivnost širokog spektra.[1] S druge strane, polioksovanadati stvarajući interakcije s proteinima, primjerice miozinom i kalcij-ATP-azom, utječu i na mitohondrijske funkcije. Za razliku od postojećih farmaceutskih pripravaka s antitumorskim djelovanjem, poput cisplatina i gemcitabina, toksičnost polioksometalatnih vrsta je znatno niža. Ujedno, velika topljivost u vodi čini ih pogodnim za pripravu gotovih farmaceutskih oblika.[2]

Kako točan mehanizam djelovanja još uvijek nije razjašnjen, osim priprave novih derivata polioksometalatnih vrsta, istražuju se i njihove interakcije s proteinima, posljedično i aminokiselinama. Kao model za proučavanje mehanizma interakcije lijekova s biološkim makromolekulama, među najčešće korištenim je albumin goveđeg seruma (BSA, eng. *bovine serum albumine*), molekula koja služi za skladištenje i transport endogenih i egzogenih tvari u plazmi.[3]

U literaturi su poznate i opisane katalitičke reakcije enzima koji sadrže molibden (hidroksilaze i oksotransferaze)[4] i vanadij (nitrogenaze i haloperoksidaze).[5,6]

Molibden i vanadij prisutni su u proteinima kao mononuklearne okso vrste. Jedini primjer proteina koji sadrži polinuklearnu oksovrstu molibdena je protein koji sadrže bakterije za fiksiranje dušika i služi za skladištenje molibdena.[7] Na taj način, bakterije osiguravaju zalihu molibdena, kojeg koriste za sintezu FeMo kofaktora nitrogenaze.[8] Mononuklearni kompleksi molibdena(VI) i vanadija(IV) s derivatima aminokiselina istražuju se u svrhu oponašanja uvjeta okoline, enzima koji sadrže molibden ili vanadij, *in vitro*.

Ovo istraživanje podijeljeno je u dvije osnovne cjeline; a) reakcije izopoli- i b) reakcije heteropolioksometalatnih vrsta. U reakcijama izopolioksometalatnih vrsta proučavana je katalitička aktivnost i koordinacijska kemija molibdena(VI) i vanadija(IV) s derivatima aminokiselina (L– asparaginske kiseline, D,L–asparagina, L–glutamina i L–ornitina), dok je u

reakcijama polioksomolobdovanadata istraživana uloga aminokiselina u nastajanju poliokso vrsta.

Do danas je u literaturi opisan malen broj reakcija polioksometalatnih vrsta s derivatima aminokiselina, iako su istraživanja pokazala da predstavljaju važan segment u razumijevanju bioloških procesa.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Polioksometalati

Polioksometalati (POM) se mogu definirati kao složene (engl. *clusters*) poliokso $\{MO_x\}$ jedinice, koje nastaju kondenzacijom okso aniona metala pete i šeste skupine prijelaznih elemenata.

Berzelius je 1826. godine primjetio da reakcijom amonijevog molibdata uz suvišak fosforne kiseline dolazi do nastanka svjetložutih kristala, što je potaklo mnoge priznate znanstvenike tog doba, na istraživanje molibdata i volframata u sličnim uvjetima s ciljem da se objasni struktura i svojstva dobivenih kemijskih vrsta. Keggin je 1933. godine uspio riješiti kristalnu strukturu dodekafosfovolframove kiseline, $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 3H_2O$, iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskih zraka na praškastom uzorku.[9, 10]

Klasifikacija polioksometalata temelji se na vrsti $\{MO_x\}$ građevnih jedinica, pri čemu je M najčešće Mo, W ili V, a *x* ima vrijednost između 4 i 7.

Polioksometalati nastaju u kiselim uvjetima i tijekom nastajanja dolazi do promjene koordinacije metalnog iona iz tetraedarske u oktaedarsku. Na slici 1 prikazano je povećanje koordinacijskog broja metalnog iona i nastajanja složenijih vrsta povezivanjem preko jednog ili više atoma kisika.



Slika 1. Shematski prikaz nastajanja polioksometalatnih vrsta: povezivanje $\{MO_x\}$ jedinica preko a) vrha oktaedra (eng. *corner sharing*), b) brida (eng. *edge sharing*) i c) plohe (eng. *face sharing*). Atomi kisika prikazani su crveno, dok se atomi metala nalaze u središtu koordinacijske sfere. [11]

Nastajanje polioksometalatne vrste može se prikazati jednadžbom:

$$xMO_4^{n-} + zH^+ \longrightarrow \left[M_xO_y\right]^{m-} + z/2\ H_2O \qquad (1)$$

Jedan od osnovnih preduvjeta u nastajanju poliokso vrsta je mogućnost stvaranja dp−πp veze atoma metala s atomom kisika. W. N. Lipscomb je uočio da pri povezivanju oktaedara ne smiju biti prisutna tri ili više terminalna kisikova atoma u polioksometalatu što se naziva Lipscombovim pravilom.[12]

Većina polioksometalata su anionske vrste, koje mogu biti dodatno kompleksirane kationima, koje terminološki nazivamo heteroatomima. Heteroatomi ne podliježu istim pravilima kao polioksometalatni metalni ioni, te mogu biti elementi koordinacijskog broja 4, 6, 8 ili 12. Razlikujemo primarne i sekundarne heteroatome. Primarni heteroatomi su nužni dio strukture polioksometalata i često su smješteni u središte polioksometalatne jezgre, dok su sekundarni heteroatomi smješteni u šupljine unutar struktura nastalih djelomičnim raspadom osnovnog aniona. Upravo uvođenje sekundarnih heteroatoma u takve anionske strukture jest i metoda povezivanja polioksometalata u veće nakupine.

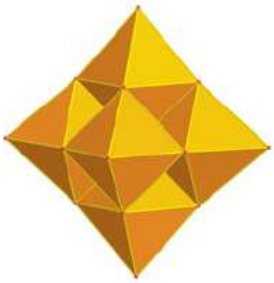
Polioksometalati se dijele u tri osnovne skupine, heteropolianione, izopolianione i molibden-plavi i -smeđi (eng. *molybdenum blue and brown*).

Heteropolianioni su polioksometalatne vrste koje uključuju i heteroanione, primjerice SO_4^{2-} i PO_4^{3-}. Heteropolianoni su najviše istraživani i opisana su njihova svojstva i primjena. Najpoznatiji predstavnici te skupine su Kegginov $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ i Well–Dawsonov $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ anion, pri čemu je X tetraedarski koordinirana anionska vrsta, a M predstavlja molibden ili volfram. Strukture takvih aniona pogodne su za povezivanje u veće poliokso vrste preko heteroatoma tetraedarski koordiniranih anionskih vrsta.

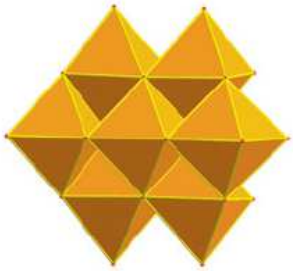
Izopolianionski polioksometalati[13,14] ne sadrže primarne heteroanione / atome. Upravo zbog izostanka dodatne stabilizacije heteroatomima, površina takvih aniona je izrazito bazična, te su pogodne građevne jedinice. Kao najpoznatiji predstavnici te skupine su $[M_6O_{19}]^{n-}$ (Lindquist anion), $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ i $[Mo_8O_{26}]^{4-}$. Na slici 2 dan je pregled najistraživanijih izo- i heteropolimetalatnih vrsta.



Anderson
$[H_x(M'O_6)M_6O_{18}]^{n-}$



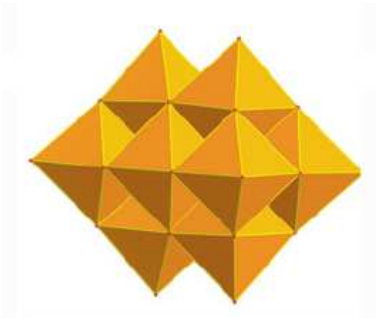
Lindquistov $[M_6O_{19}]^{n-}$



$[Mo_7O_{24}]^{6-}$



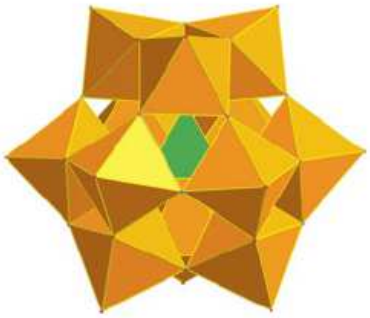
$[W_{10}O_{32}]^{4-}$



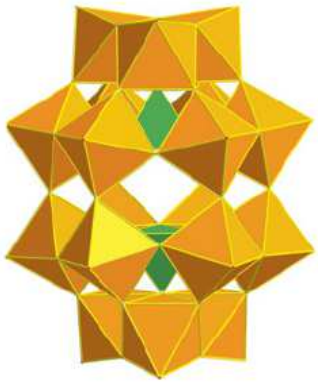
$[V_{10}O_{28}]^{6-}$



β-$[Mo_8O_{26}]^{4-}$



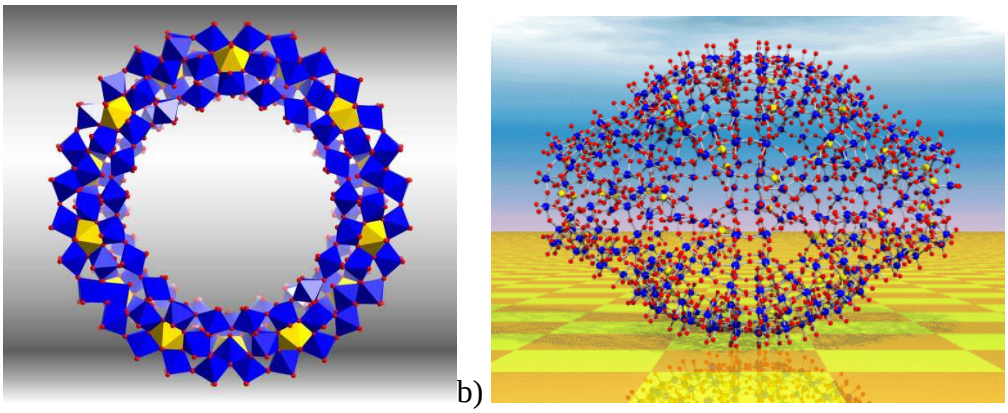
Kegginov $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$



Well–Dawsonov
$[XM_{18}O_{62}]^{n-}$

Slika 2. Polioksometalatni anioni prikazani modelom poliedara. Atom metala nalazi se u idealiziranom središtu poliedra prikazanog narančastom bojom, dok se atomi kisika nalaze u vrhovima poliedara. Heteroatomi prikazani su svijetlozelenim poliedrima.[11]

Molibden– plavo i molibden– smeđe vrste su poznate već nekoliko stoljeća i vezane su uz kemiju molibden–plavog koju je prvi opisao Sheele 1778. g. Tek 1998. g. Aachim Müller[15,16] i suradnici uspjeli su odrediti sastav klastera $\{Mo_{154}\}$ koji je prikazan na slici 3a. Pretpostavljena je pojednostavljena formula $[(MoO_3)_{154}(H_2O)_{70}H_x]^{y-}$ pri čemu je ujedno postavljena i teza o variranju udjela reduciranih molibdenskih jezgara i posljedično udjela protona.



Slika 3. a) Poliedarski prikaz $\{Mo_{154}\}$[17] klastera i b) Poliedarski prikaz $\{Mo_{368}\}$ klastera.[18,19]

Polioksometalati nalaze primjenu u mnogim granama kemije pa su tako primjenjivi u gotovo svim aspektima nanotehnologije i kemije materijala,[20,21] u organskoj sintezi kao katalizatori,[22,23] farmaceutici kao anitumorski i antiviralni agensi, biokemiji, tj. proteinskom inženjerstvu, zelenoj kemiji za obradu otpadnih voda, analitičkoj kemiji i sl. Njihova primjena temelji se na potencijalu stvaranja raznolikih veznih jedinica, intermedijara velike slobodne entalpije, odgovornih za polimerizaciju kao i mogućnosti za relativno jednostavnom promjenom strukture ugradnjom hetero fragmenata. Također, postoji mogućnost namjernog generiranja „grešaka“ u strukturi uklanjanjem građevnih jedinica, zatim mogućnost kontrole naboja građevnih jedinica (protoniranjem, reakcijama prijenosa elektrona ili supstitucijom) kao i mogućnost generiranja fragmenata s energetski niskim nepopunjenim molekulskim orbitalama.

Polioksometalatne vrste su u pravilu stabilne i ne podliježu promjenama uslijed promjene temperature ili atmosferskih uvjeta (kisik, vlaga). U strukturama posjeduju šupljine velikog promjera (6–25 Å) što omogućuje smještanje atoma i molekula u strukturu polioksometalatne

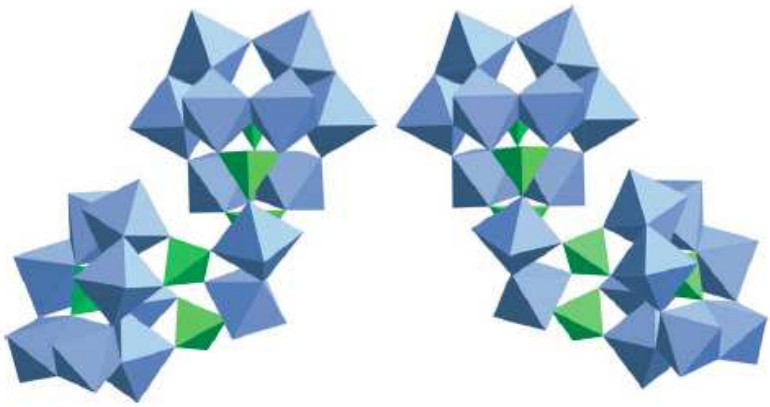
vrste.[24] Kao što je već rečeno metalni ioni polioksometalata nalaze se u svojim najvišim oksidacijskim stanjima, pa ih je moguće reducirati, pri čemu najčešće nastaju miješani polioksometalati s metalima u dva oksidacijska stanja. Osim kemijskim putem, polioksometalate je moguće reducirati i fotokemijski. Boja reduciranih polioksometalata razlikuje se od nereduciranih i najčešće se radi o tamnozeleno odnosno tamnoplavo obojenim vrstama.

Naizmjeničnom promjenom duljina veza ili slaganja okso jedinica u molekulskoj strukturi dolazi do pojave zrcalne simetrije. Jedan od načina na koji možemo postići svojstvo zrcaljenja polioksometalata je funkcionalizacija osnovnog polioksometalatnog aniona kiralnim molekulama.[25]

M. T. Pope i suradnici[25] upozorili su na nesimetričnost nekih polioksomolibdata uzrokovanu izmjeničnim promjenama duljine Mo−O veza. Primjerice, Dawson anion, $[\alpha\text{-}P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$, ne posjeduje D_{3h} simetriju, kako se to obično prikazuje, već dolazi do alternacije duljina Mo-O veza u diskretnim vrijednostima 1,80 Å i 2,05 Å što posljedično poništava simetriju zrcalne ravnine.

T. Ama[26] i suradnici prvi su izolirali kiralno čisti polioksometalat $[H_4Co_2Mo_{10}O_{38}]^{6-}$ kiralnom rezolucijom preko dijasteromerne soli s kompleksom $[Co(en)_3]^3$.

J. Fuchs i suradnici[26] (1988. g.) prvi su priredili i opisali heteropolivolframat kiralne primarne strukture, $[P_6W_{18}O_{79}]^{20-}$, priređen iz vodene otopine fosfata i volframata u molarnom omjeru 1:3 (slika 4). Oktadekavolframatni anion sastoji se od dvije $\{\beta_3\text{-A-}PW_8O_{33}\}$ podjedinice povezane dvjema fosfatnim grupama i divolframatnim jedinicama.



Slika 4. Enantiomeri $[P_6W_{18}O_{79}]^{20-}$ prisutni u otopini. Dvije $\{\beta_3\text{-A-}PW_8O_{33}\}$ podjedinice sadrže dvije fosfatne grupe i povezane su divolframatnim jedinicama.[26]

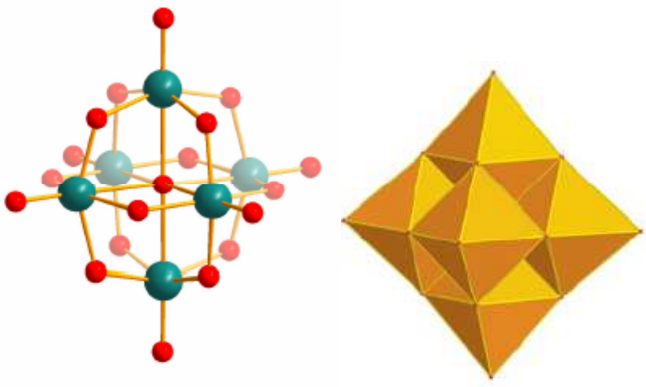
Funkcionalizacija polioksometalata direktna je metoda uvođenja kiralnosti u molekulu, pri čemu je najzanimljivija upravo funkcionalizacija organskim ligandom koji sadrži kiralni stereocentar.

2.2. Polioksomolibdati

Protoniranjem tetraedarskog $[MoO_4]^{2-}$ aniona dolazi do povećanja koordinacijskog broja molibdena, a ovisno o stupnju protoniranosti strukturna formula osnovne molibdenske građevne jedinice može biti $[MoO_2(H_2O)(OH)_3]^-$ ili $[MoO_2(H_2O)_2(OH)_2]$.[27] U literaturi je opisan velik broj di- i oligonuklearnih okso vrsta molibdena koje su opisane kao polimeri malih jedinica.[28]

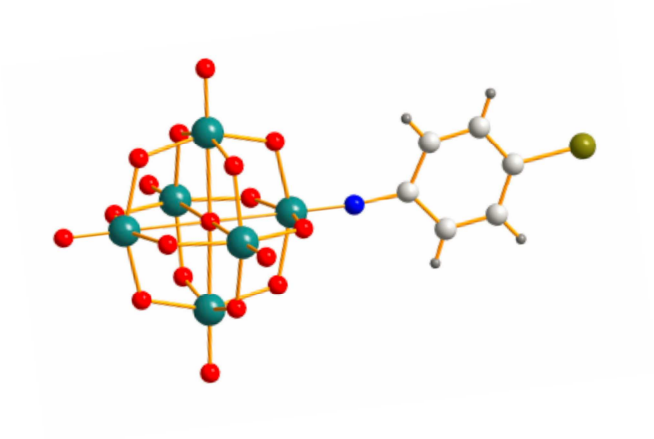
Lindquistov anion, $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ sastoji se od šest $\{MoO_6\}$ oktaedara povezanih bridom. Ispitivanja su pokazala da terminalni atomi kisika pokazuju slabu bazičnost.[29] Na slici 5 prikazana je struktura Lindquistovog aniona, s centralnim atomom kisika (O_c) heksakoordiniranim molibdenskim atomima. Duljina veze Mo=O_t u prosjeku iznosi 1,7 Å, dok je duljina Mo–O_b veze oko 1,9 Å. U IR spektru pojavljuju se vrpce koje pripadaju istezanju veze Mo=O_t pri 953 cm^{-1} a koja uvijek dolazi s oštrim ramenom pri 976 cm^{-1}, te vrpci pri 796 cm^{-1} koja je posljedica istezanja veze Mo–O_b–Mo.

Primjer direktne metode sinteze polioksometalata s Lindquistovim anionom dan je u radu M. Cindrić i suradnika gdje je zagrijavanjem vodene otopine molibden(VI) oksida i vanadij(V) oksida uz dodatak tetrabutilamonijevog jodida i glicina izoliran spoj formule $(Bu_4N)_2[Mo_6O_{19}]\cdot 3H_2O$.



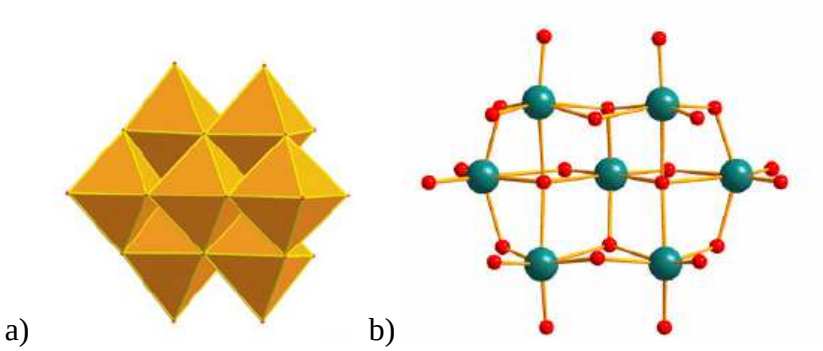
Slika 5. Strukturni prikaz Lindquistovog aniona.

Organoimido funkcionalizirani $(Bu_4N)_2[Mo_6O_{18}N(Naph\text{-}1)]$ priređeni su indirektno iz oktamolibdata $(Bu_4N)_2[Mo_8O_{26}]$ uz dodatak 1-naftilamina i *N*,*N*- dicikloheksilkarbodiimida.[30,31] Reakcija je provedena pri 110 °C u suhom acetonitrilu solvotermalno. Na sličan način priređen je i bromoanilinski derivat, čija je struktura prikazana na slici 6.[32] Kod oba navedena polioksometalata jedan terminalni kisikov atom zamijenjen je dušikovim atomom liganda.



Slika 6. Prikaz strukturne formule Lindquistovog $[Mo_6O_{18}(p\text{-}BrC_6H_4)]^{2-}$ aniona funkcionaliziranog bromoanilinom. Ionimolibdena označeni su zelenom, atomi kisika crvenom, atomi ugljika bijelom, a atom broma maslinastozelenom bojom.[32]

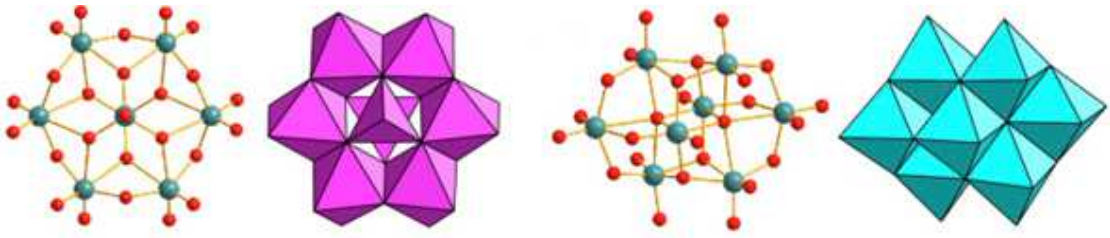
Heptamolibdatna poliokso vrsta prisutna je u pH području od 3 do 5,5. Struktura heptamolibdatnog aniona sastoji se od sedam $\{MoO_6\}$ oktaedara povezanih bridom, a prikazana je na slici 7. Oktaedarske jedinice u heptamolibdatu su iskrivljene na način da je centralni atom molibdena pomaknut prema periferiji aniona.[33,34] Ovaj anion jedna je od građevnih jedinica velikih polioksometalatnih vrsta, primjerice $[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{18}]^{8-}$, u kojem su dvije oktadekamolibdatne jedinice povezane preko centra inverzije, a svaka od njih je sastavljena od $\{Mo_7O_{24}\}$ jedinica okruženih s $\{MoO_6\}$ oktaedrima povezanim preko bridova i vrhova.[35,36]



a) b)

Slika 7. Strukturna formula heptamolibdata a) atomi molibdena nalaze u geometrijskom središtu narančastog oktaedra, dok su atomi kisika prikazani crvenom bojom, b) atomi molibdena prikazani su zelenom, a atomi kisika crvenom bojom.

Poznato je osam izomernih struktura oktamolibdatnog $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ aniona, koji se razlikuju u načinu slaganja oktaedara, a najčešći su α– , β– izomer (slika 8).[37-39]



a) b)

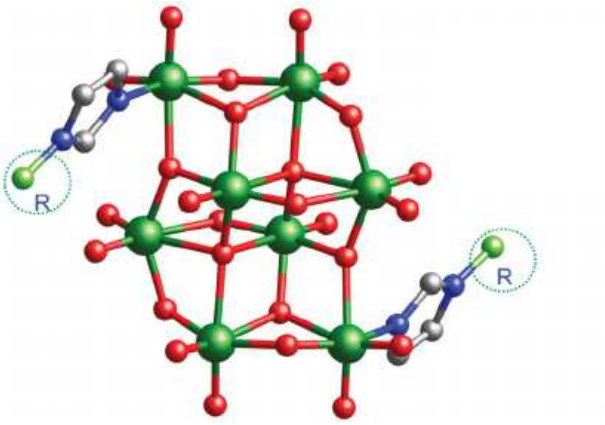
Slika 8. Prikaz strukturnih formula α– i β– oktamolibdata a) slagalina oktaedara α– izomera prikazana ljubičastom, β–izomera plavom bojom, b) atomi molibdena prikazani su zelenom, a atomi kisika crvenom bojom.[40]

α– izomer oktamolibdata dominantna je vrsta pri pH oko 2,7 dok β– izomer dominantno prevladava u pH području oko 2[41-44]Obje vrste prisutne su u pH području 3–4.

Strukturu β–izomera možemo opisti kao narušenu strukturu dekavanadata kojoj nedostaju dva dijametralno suprotna oktaedra (slika 8).[45,46] Direktne metode sinteze slobodnih aniona uključuju sintezu iz molibdata pri različitim pH vrijednostima (zakiseljavanjem reakcijske smjese klorovodičnom kiselinom) u vodi, ili iz molibdenovog(VI) oksida pri povišenoj temperaturi.[47] U infracrvenom spektru prisutne su vrpce značajne za *cis*– $[MoO_2]^{2+}$ jezgru, u

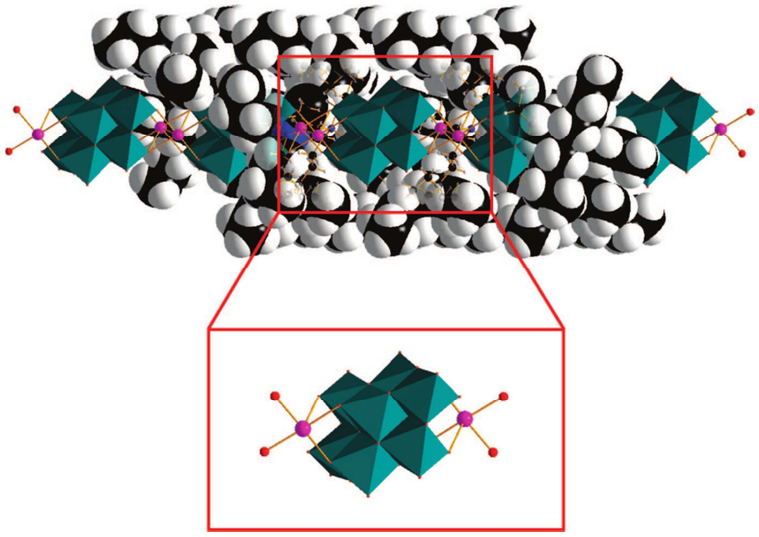
spektralnom području oko 950 i 900 cm^{-1}, koje se pripisuju asimetričnom i simetričnom istezanju veze Mo=O_t, s ramenom kao i kod Linquistovog aniona, te Mo–O_b–Mo savijanju kuta oko 800 cm^{-1}.

Hidrotermalnom sintezom, B. Chen i suradnici[47] uspješno su pripravili seriju funcionaliziranih β–oktamolibdata s derivatima imidazola u kojima su dva atoma kisika zamjenjena dušikovim atomom imidazolnog prstena (slika 9).



Slika 9. Prikaz molekulske strukture [Mo_8O_{22}(imidazol-R)$_2$], pri čemu je molibden prikazan zeleno, kisik crvenom, dušik plavom a ugljik sivom bojom. *R*- označava alkilne supstituente.[48]

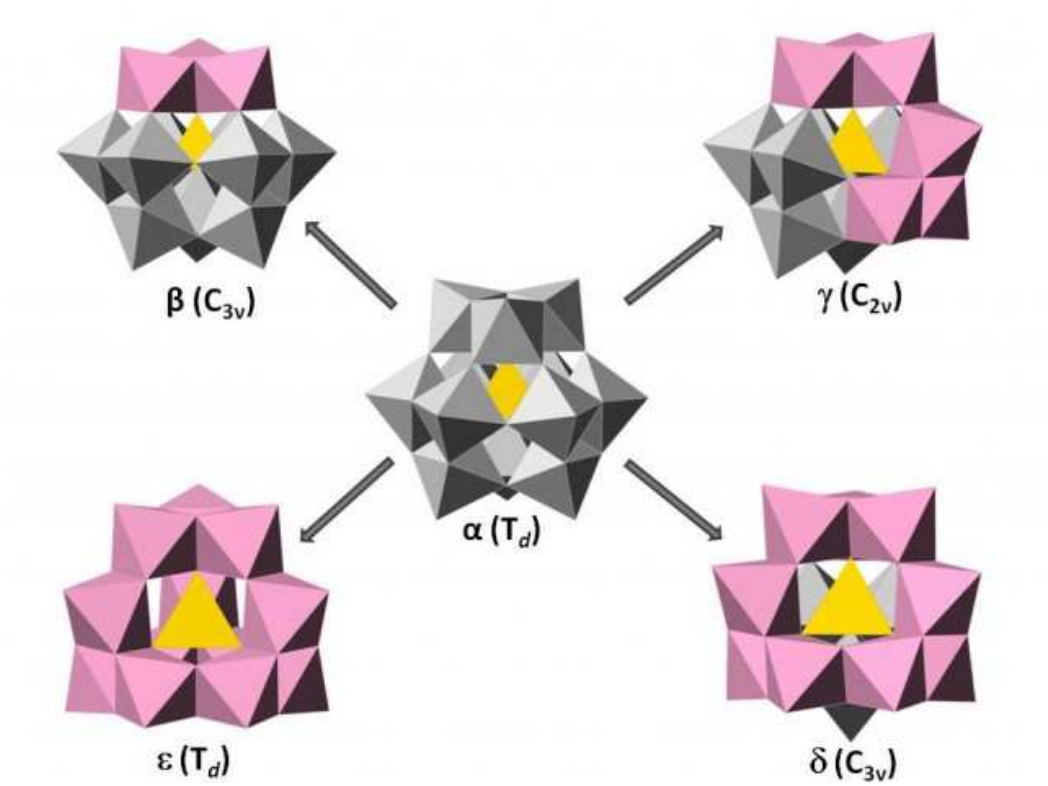
E. Wilson i suradnici[49] pripravili su seriju fukcionaliziranih oktamolibdata iz tetrabutilamonijeva heksamolibdata i srebrovog fluorida u acetonitrilu na sobnoj temperaturi. Dobiveni su oktamolibdati, $(Bu_4N)_{2n}[Ag_2Mo_8O_{24}]_n$ u kojem su oktamolibdatne jedinice premoštene poliedrima u čijim središtima su srebrovi ioni okruženi s pet kisikovih atoma (slika 10).



Slika 10. Strukturni prikaz β-oktamolibdata vezanih preko iona srebra (prikazani kuglicama i štapićima te zelenim poliedrima) okruženim tetrabutilamonijevim kationima (crno-bijeli prikaz popunjenog prostora).[48]

Od svih polioksometalatnih vrsta najviše istraživani i najbolje opisani u literaturi su polioksometalati opće molekulske formule $[XMo_{12}O_{40}]^{n-}$, a koji sadrže Kegginov tip aniona.[50] Središnji tetraedar $\{XO_4\}$ okružen je sa dvanaest $\{MoO_6\}$ oktaedarskih jedinica, koje su grupirane u četiri $\{Mo_3O_{13}\}$ podjedinice, a u kojima su oktaedarske okso jedinice povezane bridom. Četiri vrhom povezane $\{Mo_3O_{13}\}$ okso vrste tvore dodekamolibdatnu jezgru. Premošćujuće kisikove atome unutar $\{Mo_3O_{13}\}$ podjedinica označavamo kao O_c. U infracrvenom spektru Mo–O_c–Mo vibracije javljaju se u spektralnom području od 850-890 cm^{-1}, dok su vibracije veza Mo−O_b−Mo, pri čemu O_b označava atome kisika koji vršno povezuju $\{Mo_3O_{13}\}$ podjedinice, prisutne u spektralnom području 800–760 cm^{-1}.[51]

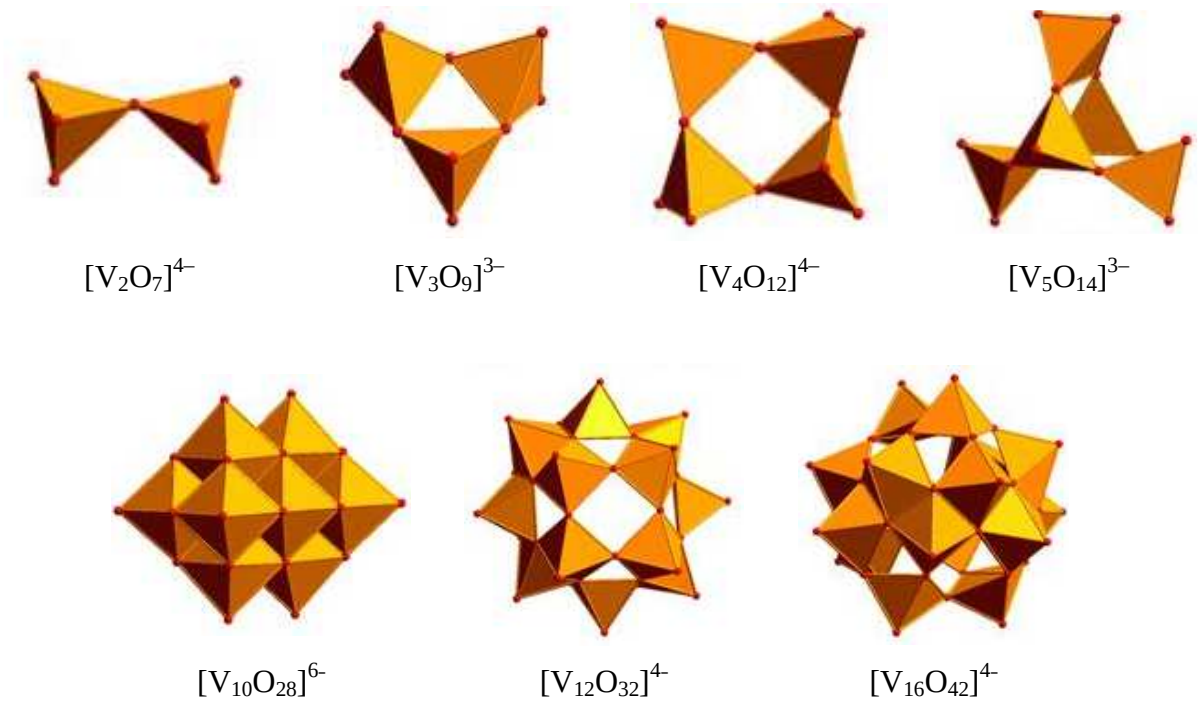
Kao i kod heptamolibdata, kod dodekamolibdata je prisutna deformacija oktaedarskih jedinica zbog pomicanja atoma molibdena iz središta prema periferiji aniona. U literaturi je opisano pet izomera Kegginovog aniona (α, β, γ, δ i ε), od kojih je najstabilniji α- izomer. [52] Izomeri β, γ, δ i ε izvedeni su rotacijom različitog broja $\{Mo_3O_{13}\}$ jedinica za 60° (slika 11). U literaturi su opisane reakcije izomerizacije β-izomera u stabilniji α-izomer na sobnoj i povišenoj temperaturi. Vrijeme potrebno za izomerizaciju iznosi od nekoliko sekundi do nekoliko sati, a ovisno je o vrsti heteroatoma.



Slika 11. Poliedarski prikaz izomera Kegginovog tipa polioksomolibdata, pri čemu je vidljivo da su ostali izomeri izvedeni iz α–izomera. $\{Mo_3O_{13}\}$ podjedinice zadržane iz izvornog α–izomera prikazani su sivom bojom, a $\{Mo_3O_{13}\}$ podjedinice rotirane za 60° prikazane su ljubičasto.

2.3. Polioksovanadati

Polioksovanadati iako su povijesno kasnije istraživane poliokso vrste, u usporedbi s polioksomolibdatima i polioksovolframatima, oni danas imaju široku primjenu.[52] Poliedri od kojih su sastavljeni su kvadratno piramidalne $[V^{V}O_5]^{5-}$, oktaedarske $[V^{V}O_6]^{7-}$ i tetraedarske $[V^{V}O_4]^{3-}$ geometrije, za razliku od poliokso vrsta molibdena i volframa kod kojih prevladava oktaedarska geometrija. Polioksovanadati mogu se podijeliti u osnovne četiri skupine: potpuno oksidirane vrste sastavljene od V^{V} okso aniona (slika 12); vrste miješanih oksidacijskih stanja sastavljene od V^{V} i V^{IV} ili V^{IV} i V^{III} okso aniona; potpuno reducirane vrste koje sadrže samo V^{IV} ili V^{III} okso anione.

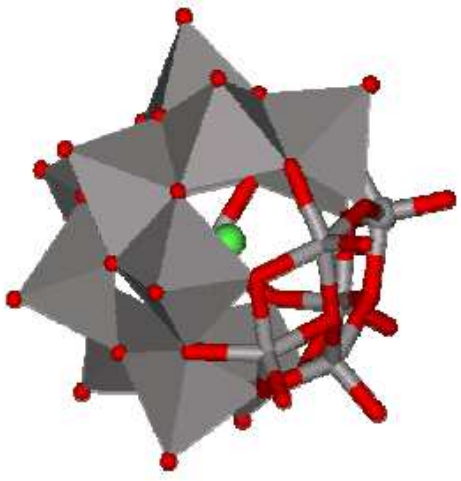


Slika 12. Poliedarski prikaz potpuno oksidiranih vrsta polioksovanadata, pri čemu su atomi kisika prikazani crveno, a V^{V} atom se nalazi u središtu poliedra.

Dekavanadatni anion $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ moguće je prirediti zakiseljavanjem vodene otopine metavanadata ispod pH 6. Daljnim zakiseljavanjem nastaju protonirane vrste dekavanadata opće formule $[H_nV_{10}O_{28}]^{(6-n)-}$ pri čemu je n = 2− 4, ovisno o pH otopine. Struktura dekavanadata može se opisati kao slagalina šest $\{VO_6\}$ oktaedara povezanih bridom s dodatna dva dva para $\{VO_6\}$ oktaedara koji se nalaze iznad i ispod ravnine slagaline šest $\{VO_6\}$ oktaedara (slika 12). $V{=}O_t$ duljina veze iznosi oko 1,6 Å, dok $V{-}O_b$ duljina veze iznosi 2,32 Å.

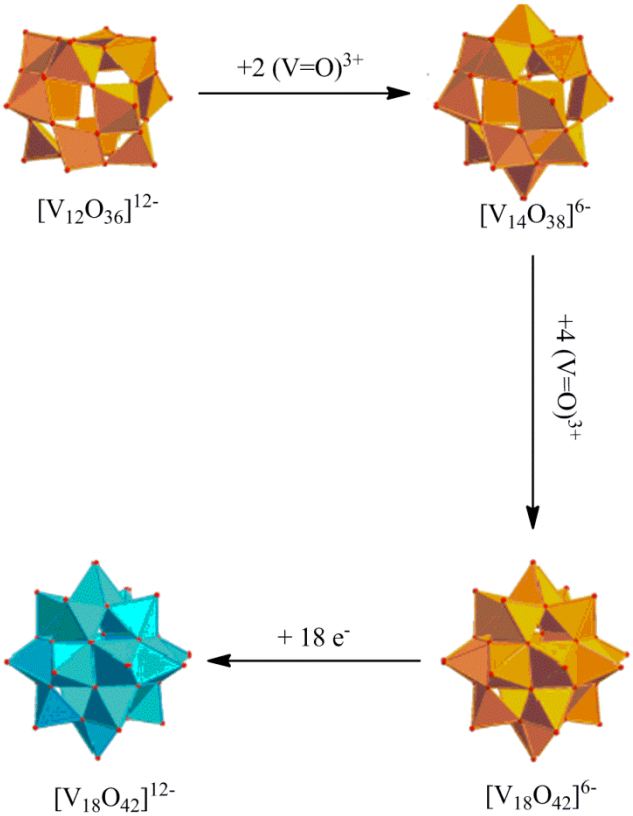
Polioksovanadati miješanih oksidacijskih stanja strukturno odgovaraju potpuno oksidiranim poliokso vrstama, pri čemu oksovrste reduciranih stanja niže koordinacijske geometrije najčešće leže na elementima simetrije.

Od potpuno reduciranih vrsta najviše je opisan i istraživan $[V_{18}O_{42}]^{12-}$ anion, koji je građen od $\{O{=}VO_4\}$ jedinica kvadratno piramidalne geometrije, sa šupljinom u strukturi od 11 Å, koja je dovoljno velika da se smjeste male molekule. Opisane su strukture koje endohedralno sadrže halogenidne ione, molekulu vode, formijatni, acetatni, karbonatni, sulfatni, perkoloratni i slične anione.[53,54] Struktura oktadekavanadata koja sadrži endohedarski klorid prikazana je na slici 13, a molekule T_d i D_{4d} simetrije mogu biti smještene u šupljinu prisutnu u oktadekavanadatnoj strukturi.



Slika 13. Prikaz molekulske strukture $[V_{18}O_{42}Cl]^{12-}$ koji sadrži endohedralni kloridni ion štapićima i poliedrima. Ioni vanadija(IV) prikazani su sivom, kisik crvenom, a klorid prikazan zelenom bojom kugličnim prikazom.[53]

Osnovni mehanizmi nastajanja polioksometalata primjenjivi su i za polioksovanadatne vrste. U literaturi je opisan Lindquistov polioksoanion $[V_6O_{19}]^{n-}$ kao i Kegginov tip aniona $[XV_{12}O_{40}]^{n-}$, oba aniona prisutna kod polioksovanadatnih vrsta miješanih oksidacijskih stanja. Prvi primjer potpuno oksidirane polioksovanadatne vrste α- Kegginovog tipa opisan je tek 1980. godine kao $[PV_{14}O_{42}]^{9-}$ pri čemu su na α-Kegginov $[PV_{12}O_{40}]^{15-}$ anion dodane dvije $\{VO\}^{2+}$ jedinice. Kod polioksovanadatnih vrsta miješanih ili reduciranih oksidacijskih stanja ustanovljena je *super* Kegginova struktura $\{V_{18}O_{42}\}$. K.Y. Monakhov i suradnici[55] predložili su mehanizam strukturne reorganizacije tetragonsko-piramidalnih jedinica potpuno oksidiranog $[V_{12}O_{36}]^{12-}$ aniona u potpuno reducirani $[V^{IV}{}_{18}O_{42}]^{12-}$ anion. Dodatak dvije $[V=O]^{3+}$ jedinice s obje strane $[V_{12}O_{36}]^{12-}$ aniona rezultira nastajanjem $[V_{14}O_{38}]^{12-}$ vrste. Daljnjim dodatkom četiri $(V=O)^{3+}$ jedinice dolazi do nastajanja do sada neopisane $[V_{18}O_{42}]^{6+}$ vrste koja se može reducirati do $[V^{IV}{}_{18}O_{42}]^{12-}$ polioksovrste (slika 14).



Slika 14. Shematski prikaz strukturne reorganizacije tetragonsko-piramidalnih jedinica potpuno oksidiranog $[V_{12}O_{36}]^{12-}$ aniona u potpuno reducirani $[V^{IV}{}_{18}O_{42}]^{12-}$ anion.

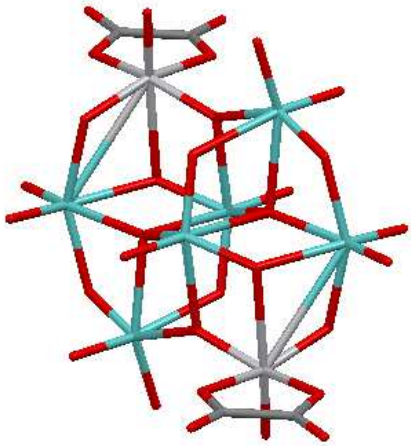
2.4. Polioksomolibdovanadati

Poznat je, i u literaturi opisan, značajan broj polioksomolibdovanadatnih vrsta. Kako su atomi vanadija(V) i molibdena(VI) usporedivog radijusa (0,68 i 0,73 Å), moguća je zamjena određenog broja atoma jednog elementa u strukturi atomom drugog elementa.[56,57]

Metode priprave ne razlikuju se od metoda priprave osnovnih polioksoaniona i provode se najčešće u vodenom mediju. Molibdovanadati u pravilu sadrže veći udio iona molibdena u odnosu na ione vanadija. $[Mo_8(V^{IV})V_4O^{40}]^{8-}$ anion pripravljen je reakcijom molibdenovog(VI) oksida i amonijevog metavanadata u vodenoj otopini kalijevog hidroksida.[58] Dodatak morfolina u opisanu reakcijsku smjesu rezultira nastajanjem polioksomolibdovanadata $(Hmorph)_6[(V^{IV},V^{V},Mo_{10})VO_{40}]\cdot 3H_2O$.[59]

Prvi primjer polioksomolibdovanadata u kojem je molni udio atoma vanadija veći od udjela atoma molibdena je $[Mo_4V_5O_{27}]^{5-}$ pripravljen je reakcijom molibdenovog(VI) oksida i metavanadata uz dodatak tetrametilamonijevog klorida. Tetramolibdopentavanadatni $[Mo_4V_5O_{27}]^{5-}$ anion jedan je od primjera miješanih molibdovanadatnih aniona, koji je smjesa dvaju osnovnih strukturnih tipova polioksometalatnih vrsta, dekavanadatnog aniona u području bogatom vanadijem i oktamolibdata u području bogatom molibdenom.[60]

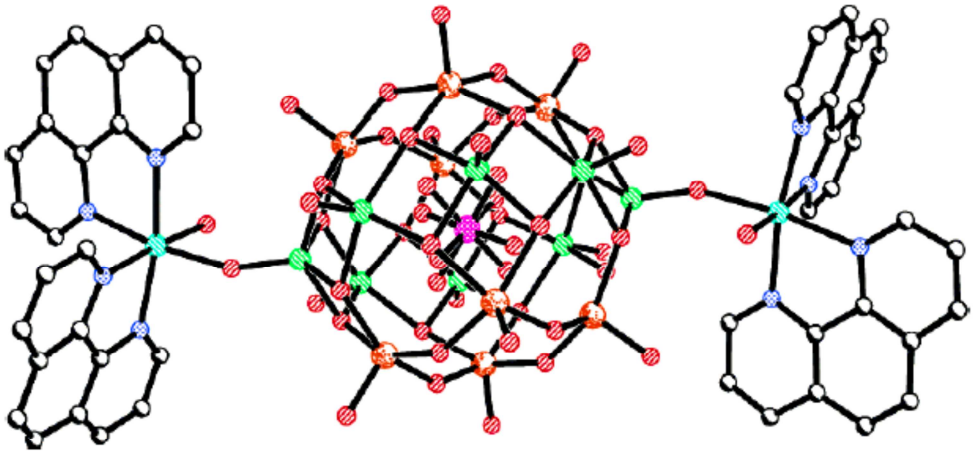
Metodom hidrotermalne sinteze pri 140 °C iz vodene otopine molibdenovog(VI) oksida i vanadijevog(V) oksida uz dodatak etilendiamina pripravljen je $[\{Mo_8V_4O_5(VO_4)(VO)_2\}_n]^{7-}$. Jedan je od prvih pripravljen funkcionaliziranih miješanih polioksometalata bio je $[Mo_6V_2O_{24}(C_2O_4)2]^{6-}$ anion čija je strukturna formula prikazana na slici 15.



Slika 15. Prikaz molekulske strukture $[Mo_6V_2O_{24}(C_2O_4)2]^{6-}$.[60] Ioni moibdena prikazani su svijetloplavom, vanadija sivom, a atomi kisika crvenom bojom.

Postoji i značajan broj primjera molibdovanadata u kojima je zadržana struktura dekavanata, primjerice $[(CH_3N)]_4[H_2MoV_9O_{28}]$.[61]

Primjer polioksomolibdatne vrste miješanih oksidacijskih stanja uz funkcionalizaciju kompleksom *bis*fenantrolinkobalta(II) pripravljen je metodom direktne sinteze (hidrotemalno 170 °C, 6 dana) iz amonijevog metavanadata, dodekafosfomolibdenske kiseline, kompleksa kobalta(II) uz dodatak 1,10-fenantrolina.[62] Izoliran je $[Mo^{VI}_6Mo^{V}_2V^{IV}_8O_{40}(PO_4)\{Co_2(phen)_2(H_2O)_2\}\{Co_2(phen)_3(OH)_2(H_2O)_4\}]$ čija je molekulska struktura prikazana na slici 16. Polioksoanion je izveden iz osnovne α– Kegginove strukture s četiri dodane kvadratno piramidalne $[VO]^{2+}$ jedinice. Anion je funkcionaliziran *bis*fenantrolinskim kompleksom kobalta(II) koji je s polioksometalatnom vrstom povezan Co–O–V mostom.



Slika 16. Prikaz molekulske strukture
$\{Mo^{VI}_6Mo^{V}_2V^{IV}_8O_{40}(PO_4)[Co_2(phen)_2(H_2O)_2]\ [Co_2(phen)_3(OH)_2(H_2O)_4]\}$.[63]

2.5. Metode priprave polioksometalata

Pri pripravi polioksometalata elemenata 6. skupine (Mo i V) polazi se od pretpostavke da polioksometalatne vrste molibdena i volframa nastaju u kiseloj sredini, dok polioksovanadati nastaju pri nešto višim pH vrijednostima. Najčešće korišteno otapalo u sintezi takvih aniona jest voda, ali sve više se koriste i organska otapala, primarno zbog pokušaja funkcionalizacije samih polioksometalatnih vrsta. Parametri koji utječu na vrstu koja će nastati su koncentracija i vrsta poliokso aniona, pH otopine, ionska jakost reakcijske otopine, heteroatom (vrsta i koncentracija, ako je primjenjivo), prisutnost dodatnih liganada, prisustvo i vrsta reducensa, temperatura i sam postupak priprave (klasične metode, hidrotermalna sinteza, mikrovalna sinteza, sinteza u čvrstom stanju).[64] Iako kation koji se dodaje za pospješenje kristalizacije (neutralizacija ukupnog naboja), ne bi trebao utjecati na nastajanje vrste,[65] ustanovljeno je da je selektivna kristalizacija $\{M_xO_y\}$ jedinica diktirana veličinom, nabojem, simetrijom i topljivošću kationa. Poznati su primjeri u kojima je uloga kationa bila ključna i u nastajanju polioksometalatne vrste, pa se stoga sve više pažnje poklanja i odabiru kationskih vrsta.[66]

Najzastupljenija metoda priprave polioksometalatnih vrsta je iz vodenih otopina, primarno zbog lake dostupnosti oksovrsta metala te visokog vrelišta i velike dielektrične konstante vode. J. Fuchs[66] sa suradnicima šezdesetih godina prošlog stoljeća, uvodi organska otapala u pripravu polioksometalatnih vrsta.

Metode priprave poliokosmetalata mogu se podijeliti u dvije skupine: jednu čine metode koje se zasnivaju na kondenzaciji malih, mono– i dinukelarnih okso vrsta, dok u drugu skupinu ulaze metode koje uključuju razgradnju velikih polioksometalatnih jedinica i njihovu ponovnu kondenzaciju.

Reakcijom oksoaniona i elektrofila, pri čemu kao elektrofil može služiti i proton, iako je najčešće riječ o kompleksnim spojevima prijelaznih metala, dolazi do nastajanja funkcionalizirane polioksometalatne vrste. Klemperer i suradnici pripravili su seriju polioksometalata funkcionaliziranih ciklopentadienskim kompleksom titanija, a kao primjer može poslužiti funkcionalizirani heksamolibdatni anion Lindquistovog tipa,[67] čije se nastajanje može prikazati jednadžbom reakcije:

$$5[Mo_2O_7]^{2-} + 2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2] + H_2O \rightarrow 2[(\eta 5\text{-}C_5H_5)TiMo_5O_{18}]^{3-} + 2C_5H_6 + 4Cl^- \quad (2)$$

Metode kondenzacije podrazumijevaju povezivanje hidrokso-okso-aniona, ukoliko se kao polazni spoj koristi mononuklearna vrsta, odnosno oksoalkokso aniona. Priprava polioksometalatnih vrsta podrazumijeva dodatak organske baze tipa R_4NOH. Prednost ove metode je u mogućnosti kontrole stupnja hidrolize pri čemu je moguće pripraviti i funkcionaliziranu polioksometalatnu vrstu. Tako su M.T. Pope i A. Muller, pripravili funkcionalizirani polioksomolibdat Lindquistovog tipa s izopropoksi kompleksom titanija, polazeći iz tetrabutilamonijevih soli dinuklearne i oktanuklearne molibdatne vrste čija je reakcija nastajanja prikazana jednadžbom:

$$[Mo_2O_7]^{2-} + [Mo_8O_{26}]^{4-} + 2Ti(OPr^i)_4 + 3H_2O \rightarrow 2[(Pr^iO)TiMo_5O_{18}]^{3-} + 6Pr^iOH. \quad (3)$$

Dodatak reducirajućeg agensa u reakcijsku smjesu ili izlaganjem smjese UV zračenju dolazi do redukcije polioksometalatne vrste. M. T. Pope i A. Muller dodatkom Na/Hg amalgama u acetonitrilnu otopinu dodekamolibdata Kegginovog tipa opazili su da dolazi do nastajanja tamnoplave reducirane poliokso vrste koja je dodatkom kompleksa vanadija s dimetoksietanom rezultirala nastajanjem $[PMo_{12}O_{40}(VO)_2]^{3-}$ aniona.

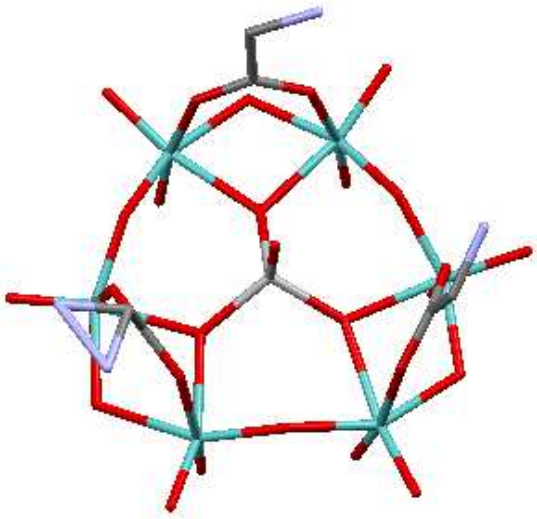
Hidrolizom polimernih struktura metalnih oksida u prisutnosti tetraalkilamonijevog hidroksida, nastaju niže polioksometalatne vrste, primjerice $[H_xV_{10}O_{28}]^{(6-x)-}$ i $[HV_4O_{12}]^{3-}$. Pripravljene su iz vanadijevog pentoksida i tetrabutilamonijeva hidroksida uz različite molarne omjere.

Ukoliko se kao polazna supstancija koristi polioksometalat, moguće je kontroliranom hidrolizom, pripraviti druge polioksometalatne vrste. Tako su Y. Kikukawa i suradnici[68] sintezom u suhom acetonitrilu uz zagrijavanje iz $[H_3V_{10}O_{28}]^{3-}$ pripravili dodeka– i tridekavanadat, koji uz dodatak tetrabutilamonijevog hidroksida reverzibilno ponovo tvore dekavanadatni anion.

2.6. Polioksometalatne vrste s aminokiselinama i njihovim derivatima

Zbog svoje dokazane antivirusne i antitumorske aktivnosti, u literaturi je opisan značajan broj primjera u kojima su proučavane interakcije aminokiselina i polioksometalatnih vrsta. Međutim, u literaturi ne postoji mnogo primjera izopoli– i heteropolioksometalatnih vrsta funkcionaliziranih aminokiselinama i njihovim derivatima. Tako je opisana molekulska i kristalna struktura γ– oktamolibdata funkcionaliziranih alaninom i dipeptidom glicina molekulskih formula $Na_4[Mo_8O_{26}(alaO)_2]\cdot 18H_2O$ i $Na_4[Mo_8O_{26}(glyglyO)_2]\cdot 15\ H_2O$ u kojima je γ–oktamolibdatna jezgra funkcionalizirana dvjema molekulama alanina, odnosno glicilglicina.[69] Obje vrste pripravljene su u vodenim otopinama natrijevog molibdata podešavanjem pH na 3,4 dušičnom odnosno perklornom kiselinom. Pripravljeni su i analogni derivati metionina koji također sadrže γ– oktamolibdatnu jezgru. [70]

Isti autori su pripredili i $K_2[HMo_6VO_{22}(gly)_3]\cdot 8H_2O$ reakcijom molibdenovog(VI) i vanadijevog(V) oksida uz dodatak kalijevog klorida na povišenoj temperaturi, čija se strukturna formula ne može pripisati ni jednom poznatom tipu polioksometalatne vrste.[71] Poliokso anion $[Mo_6VO_{22}(gly)_3]^{2-}$ prikazan je na slici 17 iz koje je vidljivo da se tetrakoordinirani vanadijev atom nalazi u središtu poliokso vrste, dok šest oktakoordiniranih atoma molibdena tvori prsten oko centralnog atoma vanadija. Tri molekule glicina koordinirane su na molibdenski prsten karboksilnom skupinom premošćujući parove atoma molibdena u prstenu.

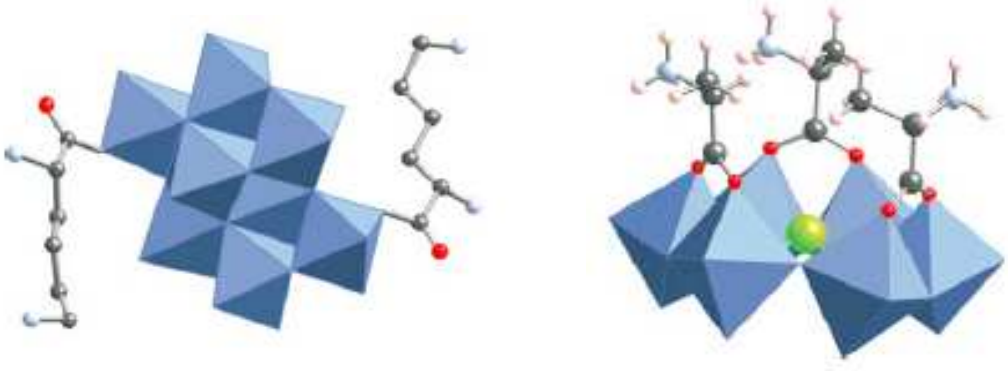


Slika 17. Strukturni prikaz $[Mo_6VO_{22}(gly)_3]^{2-}$ aniona. Atomi molibdena prikazani su svijetloplavom, atom vanadija svijetlosivom, atomi ugljika sivom, dok su atomi kisika prikazani crvenom bojom.[71]

T. Yamase i suradnici[72] pripravili su γ– oktamolibdate funkcionalizirane D- i L-lizinom, u kojima su dva terminalna atoma kisika zamijenjena atomima kisika karboksilne skupine lizina što rezultira ukupnom kiralnošću molekule, iako sam anion ne pokazuje kiralna svojstva (slika 18a).

U. Kortz i suradnici[73] pripravili su seriju heteropolimolibdata opće formule $[XMo_6O_{21}(aa)_3]^{n-}$ gdje je X = As^{3+}, Sb^{3+}, Bi^{3+} n=2; dok za X= Se^{4+}, Te^{4+} n=2 , a *aa* je aminokiselina, alanin ili lizin. Poliokosmetalatni anioni su građeni od heteroatoma okruženog $\{MoO_6\}$ oktaedrima povezanim izmjenično bridom i vrhom tvoreći prstenastu strukturu. Dvije podjedinice povezane bridom su koordinirane karboksilnom skupinom aminokiseline (slika 18 b).

F.T. Bamoharram[50] dao je pregledni članak vlastitih istraživanja interakcija Kegginovog tipa polioksomolibdata i volframata s aminokiselinama (glicina, fenilalanina, valina i leucina) kao protuionima, u kojima su kao heteroatomi prisutni P i Si. Promjene u spektralnom području $Mo-O_c-Mo$ i $Mo-O_b-Mo$ vrpci hidroksipolioksometalatne vrste i aminokiselinske soli odgovarajuće polioksometalatne vrste dokazuju da je infracrvena spektroskopija prikladna metoda za identifikaciju i karakterizaciju interakcija polioksometalata s aminokiselinama.



a) b)

Slika 18. Strukturni prikaz a) $[\gamma\text{–}Mo_8O_{26}(L\text{–}Lys)_2]^{2-}$ [72] i b) $[SeMo_6O_{21}(ala)_3]^{2-}$ [73] pri čemu su $\{MoO_6\}$ podjedinice prikazane plavim oktaedrima, dok je atom Se na slici b) prikazan zelenom bojom. Atomi kisika prikazani su crvenom, atomi ugljika sivom, a atomi dušika plavom bojom.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprava ishodnih supstancija

3.1.1. Priprava oksobis(pentan-2,4-dionato)vanadija(IV), [VO($C_5H_7O_2$)$_2$]

U smjesu vode (1 mL), etanola (2 mL) i vanadijevog(V) oksida (0,5 g), doda se kap po kap sumporne kiseline (98%, 1 mL). Smjesa se zagrijava na temperaturi vrenja otopine sve do promjene boje u modru i nastanka vanadil sulfata, $VOSO_4$. Otopina se profiltrira od neotopljenog vanadijevog(V) oksida i u otopinu se u malim porcijama dodaje otopina priređena miješanjem pentan-2,4-diona (1,10 g), etanola (2 mL) i trietilamina (1,10 g). Otopina se dodaje sve do primjetnog prestanka taloženja plavozelenog kristaličnog produkta. Produkt se odfiltrira uz sniženi tlak i ispere vodom i petroleterom.
Dobivenom kompleksu snimljen je infracrveni spektar i uspoređen s literaturnim podacima.[74]

3.1.2. Priprava dioksobis(salicilaldehidato)molibdena(VI), [MoO_2($C_7H_5O_2$)$_2$]

Vodena otopina amonijevog paramolibdata (3,1 g, 2,5 mmol u 38 mL vode) pomiješa se s metanolnom otopinom salicilaldehida (5,5 g, 45 mmol u 15 mL metanola). U otopinu se doda kap po kap 2,5 mL koncentrirane klorovodične kiseline uz snažno miješanje. Suspenzija se ostavi stajati na sobnoj temperaturi najmanje 4 sata. Produkt se otfiltrira uz sniženi tlak i ispere hladnom vodom (15 ml) i smjesom 1:1 vode i metanola (15 ml).
Dobivenom kompleksu snimljen je infracrveni spektar i uspoređen s literaturnim podacima.[75]

3.1.3. Pokušaj priprave kalijeva N-saliciliden-DL-aspartata, L-asparaginata i L-glutaminata

U otopinu KOH (140 mg, 2,45 mmol) u 10 mL vode doda se odgovarajuća aminokiselina prema tablici 1 i miješa do potpunog otapanja aminokiseline na sobnoj temperaturi (oko 30 minuta). U otopinu se doda svježe pripremljena etanolna otopina salicilaldehida (1,22 g; 10 mmol u 10 mL etanola). Reakcijska smjesa se zagrijava na temperaturi vrenja otopine 1 sat. Otopina se upari do primjetne kristalizacije uz sniženi tlak. Bijeli kristalni produkt izolira

se filtracijom uz sniženi tlak. Ustanovljeno je da je u svim slučajevima radi o polaznoj aminokiselini.

Upotreba tetrametilamonijevog hidroksida i tretilamina kao baze uz metanol kao otapalo, također nije rezultirala željenim produktom.

Tablica 1. Mase aminokiselina dodane u reakcijsku smjesu.

	L- Asp	D,L- Asn	L- Gln
m / mg	665	660	735

3.1.4. Priprava N-saliciliden-L-ornitina

U vodenu otopinu KOH (280 mg, 5 mmol, 10 mL) doda se 840 mg (5 mmol) L-ornitin hidroklorida. Smjesa se miješa do potpunog otapanja aminokiseline na sobnoj temperaturi (oko 30 minuta). U otopinu se zatim doda svježe pripremljena otopina salicilaldehida (1,22 g; 10 mmol) u 10 mL etanola. Reakcijska smjesa se zagrijava uz refluks 1 sat. Gotovo odmah dolazi do nastajanja žutog kristalnog produkta. Smjesa se ohladi na sobnu temperaturu i miješa još 1 sat. Kristalni produkt se profiltrira uz sniženi tlak i ispere hladnim etanolom te suši uz sniženi tlak bez grijanja. Izolirano je 840 mg (62%, računato na L-ornitin) produkta.
Produkt je povrgnut kemijskoj analizi, snimljeni su ^{1}H i ^{13}C NMR spektri te IR spektri (tablica 2).

Tablica 2. Rezultati kemijske i spektroskopske analize za $C_{12}H_{16}N_2O_3$.

Rezultati kemijske analize / ω (%)			
	C	H	N
eksperimentalno dobiveno	61,21	6,45	11,67
računato za formulu $C_{12}H_{16}N_2O_3$	61,52	6,61	11,86
Spektroskopska mjerenja			
NMR ^{1}H pomaci δ / ppm	1,66-1,76; 3,14; 3,58; 6,86; 6,88; 7,31; 7,42; 8,55		
NMR ^{13}C pomaci δ / ppm	26,65; 28,67; 53,88; 57,97; 116,40; 118,29; 118,5; 131,47; 132,12; 160,75;		
Značajne IR vrpce $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	750; 846; 1284; 1338; 1410; 1514; 1582; 1638; 2948; 3050		

3.2. Reakcije dioksо*bis*(saliciladehidato)molibdena(VI) s aminokiselinama

$[MoO_2(sal)_2]$ (630 mg, 1,7 mmol) otopi se u 35 mL metanola i otopina se profiltrira od nečistoća. Kroz otopinu se propuhuje argon oko 15 minuta kako bi se uklonio kisik te se potom doda usitnjena aminokiselina (3,7 mmola) prema Tablici 3. U reakcijsku suspenziju potom se doda 100 µL trietilamina i sve se grije 5 sati na temperaturi vrenja smjese uz propuhivanje argonom.

Tablica 3. Dodane mase aminokiselina.

	L-Asp	D,L- Asn	L-Gln	L-OrnHCl
m/ mg	522	460	500	590

3.2.1. Reakcija s D,L*– asparaginom: izolacija kompleksa $[Mo_2O_4(\eta^3–L3)_2$, $[MoO_2(\eta^4–L3)]$ i kumarin-3-karboksamida, $C_{10}H_7NO_3$*

Nakon 3 sata reakcijska smjesa u koju je dodan D,L- asparagin bila je potpuno homogena otopina je ohlađena, profiltrira i ostavljena stajati na sobnoj temperaturi. Nakon 24 sata nastala je smjesa bezbojne i žute kristalne supstancije koja je profiltrirana i isprana s 15 mL hladne vode. Ispiranje s vodom dovelo je do otapanja bezbojnog kristaliničnog produkta. Dobiveno je 260 mg žutog kristalnog produkta u formi iglica.

Produkt je identificiran na temelju podataka kemijske i termičke analize, kao i na temelju podataka iz IR, ^1H i ^{13}C NMR spektara (tablica 4).

Tablica 4. Rezultati kemijske, termogravimetrijske i spektroskopske analize $[Mo_2O_4(\eta^3–L3)_2]$

Rezultati kemijske analize / ω (%)				
	C	H	N	Mo
eksperimentalno dobiveno	35,30	2,75	7,62	26,30
računato za formulu $C_{22}H_{20}Mo_2N_4O_{12}$	35,69	2,72	7,57	25,91
Rezultati termogravimetrijska analiza				
temperaturni interval / °C	25-500			
Δm / %	60,56			
Rezultati spektroskopskih mjerenja				
NMR ^{1}H pomaci δ / ppm	2,93; 4,92; 6,99; 7,11; 7,31; 7,34; 7,61; 7,67; 8,76			
NMR ^{13}C pomaci δ / ppm	39,21; 65,91; 118,55; 121,34; 121,53; 134, 79; 135,99; 159,74; 164,89; 170,79; 174,67			
Značajne IR vrpce $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	638; 762; 820; 908; 944; 1414; 1472; 1556; 1610; 1680; 1716; 3382			

Iz matičnice stajanjem izlaze bijeli igličasti kristali, morfološki identični onima iz prvotne smjese identificirani kao kumarin–3–karboksamid. Produkt je izoliran filtracijom uz sniženi tlak i osuši se na zraku (60 mg).

Produkt je podvrgnut kemijskoj analizi i snimljen mu je IR spektar (tablica 5).

Tablica 5. Rezultati kemijske i spektroskopske analize $C_{10}H_7NO_3$, kumarin-3-karboksamida

Rezultati kemijska analiza /ω (%)			
	C	H	N
eksperimentalno dobiveno	63,55	3,40	7,39
računato za formulu $C_{10}H_7NO_3$	63,53	3,73	7,41
Rezultati spektroskopskih mjerenja			
Značajne IR vrpce $\tilde{\nu}$/ cm^{-1}	618; 770; 1008; 1162; 1388; 1564; 1714; 3146; 3390		

a) Utjecaj otapala: reakcija u diklormetanu

Ako se prethodno opisana reakcija provede u diklormetanu kao otapalu, hlađenjem iz otopine kristalizira samo žuti kristalni produkt [$MoO_2(\eta^4$–L3)]. Produkt je profiltriran uz sniženi tlak i osušen na sobnoj temperaturi (100 mg), te je produkt identificiran na temelju podataka kemijske analize kao i podataka iz IR spektra. Kompleksu je određena molekulska i kristalna struktura, difrakcijom rentgenskih zraka na jediničnom kristalu (tablica 6).

Tablica 6. Rezultati kemijske i spektroskopske analize te difrakcije rentgenskih zraka u jediničnom kristalu kompleksa [$MoO_2(\eta^4$–L3)]

Rezultati kemijske analize / ω (%)				
	C	H	N	Mo
eksperimentalno dobiveno	36,59	2,75	7,52	26,30
računato za formulu $C_{11}H_{10}MoN_2O_6$ / %	36,48	2,78	7,52	26,49
Rezultati spektroskopskih mjerenja				
Značajne IR vrpce $\tilde{\nu}$/ cm^{-1}	944; 928; 1410; 1422; 1576; 1600; 1665; 1730; 3372			
Rezultati difrakcije rentgenskih zraka na monokristalnom uzorku				
kristalni sustav	prostorna grupa	*a, b, c* / Å	*α, β, γ* / °	*Z*
monoklinski	*P* 2_1/a	12,059; 7,364; 15,329	90; 111,73; 90	4

3.2.2. Reakcija s L- glutaminom: izolacija sukcinamida $C_4H_8N_2O_2$

Iz intenzivno obojene narančaste reakcijske smjese, hlađenjem na sobnu temperaturu, kristalizira bezbojna supstancija (200 mg) za koju je ustanovljeno da se radi o sukcinamidu, $C_4H_8N_2O_2$. Stajanjem na sobnoj temperaturi (48 sati) otopina mijenja boju u crvenu. Otopina se upari na približno pola volumena pri čemu dolazi do kristalizacije žutog produkta koji je izoliran filtracijom uz sniženi tlak (30 mg).

Molibdenski ostatak nije bilo moguće identificirati.

Sukcinamid je identificiran usporedbom sa spektrom dostupnim u bazi podataka (tablica 7).

Tablica 7. Rezultati spektroskopske analize $C_4H_8N_2O_2$, sukcinamida

Rezultati spektroskopskih mjerenja	
Značajne IR vrpce $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	662; 668; 1221; 1411; 1427; 1630; 1678; 3179; 3347

3.2.3. Reakcija s L-ornitin hidrokloridom: izolacija kompleksa $[MoO_2(C_{19}H_{19}N_2O_5)(CH_3OH)]Cl{\cdot}CH_3OH$ ($ML5_{cikl}$)

Reakcijska smjesa se po hlađenju ostavi stajati nekoliko dana na sobnoj temperaturi. Zeleni produkt se odfiltrira uz sniženi tlak i pere s 5 mL metanola. Kristali se suše uz sniženi tlak u atmosferi argona. Dobiveno je 420 mg (42%) $[MoO_2(C_{19}H_{19}N_2O_5)(CH_3OH)]Cl{\cdot}CH_3OH$.

Produkt je podvrgnut kemijskoj analizi, te mu je snimljen IR spektar. Iz izoliranog produkta odabran je jedinični kristal koji je podvrgnut difrakciji rentgenskih zraka na monokristalu (tablica 8).

Tablica 8. Rezultati kemijske i spektroskopske analize te difrakcije rentgenskih zraka na jediničnom kristalu kompleksa $[MoO_2(C_{19}H_{19}N_2O_5)(CH_3OH)]Cl{\cdot}CH_3OH$.

<table>
<tr><td colspan="6">Rezultati kemijske analize ω / %</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td><td>C</td><td>H</td><td>N</td><td>Cl</td><td>Mo</td></tr>
<tr><td colspan="2">eksperimentalno dobiveno</td><td>43,96</td><td>4,56</td><td>5,01</td><td>6,20</td><td>16,63</td></tr>
<tr><td colspan="2">računato za formulu $C_{21}H_{27}ClMoN_2O_8$</td><td>44,49</td><td>4,80</td><td>4,94</td><td>6,25</td><td>16,92</td></tr>
<tr><td colspan="7">Rezultati spektroskopskih mjerenja $\tilde{\nu}$/ cm^{-1}</td></tr>
<tr><td colspan="2">Značajne IR vrpce $\tilde{\nu}$/ cm^{-1}</td><td colspan="5">909; 934; 1428; 1454; 1600; 1624; 1668; 2938; 3028; 3172</td></tr>
<tr><td colspan="7">Rezultati difrakcije rentgenskih zraka na monokristalnom uzorku</td></tr>
<tr><td>kristalni sustav</td><td>prostorna grupa</td><td colspan="2">a, b, c / Å</td><td colspan="2">α, β, γ / °</td><td>Z</td></tr>
<tr><td>triklinski</td><td>$P\bar{1}$</td><td colspan="2">9,6417; 10,134; 12,701</td><td colspan="2">79,83; 78,28; 78,09</td><td>2</td></tr>
</table>

3.3. Reakcije spojeva vanadija (IV) s aminokiselinama

3.3.1. Reakcija s D,L-asparaginom: izolacija polioksovanadata {[Na(H$_2$O)$_4$]$_2$(μ-H$_2$O)$_2$(H$_3$O)$_4$} [V$_9$V(V^{IV})O$_{28}$] i kumarin-3-karboksamida, C$_{10}$H$_7$NO$_3$

D,L-asparagin (660 mg, 5 mmol) otopi se u 20 mL vode te doda otopina salicilaldehida (610 mg, 5 mmol) u 20 mL etanola i vodena otopina natrijevog acetata (1,36 g, 10 mmol u 10 mL vode). U tako priređenu otopinu doda se vodena otopina vanadil sulfat (1 g, 5 mmol u 10 mL vode). Reakcijska smjesa postaje tamnocrvena i trenutno nastaje bijeli kristalni produkt. Smjesa se miješa 30 minuta na sobnoj temperaturi te filtrira. Filtrat se ostavi stajati na hladno. Smjesa zelenožutih i bezbojnih kristala izolira se filtracijom uz sniženi tlak i suspendira u vodi. Dolazi do otapanja zelenožutog produkta. Iz vodene otopine dolazi do kristalizacije narančastih kristala stajanjem.

Kristalima je snimljen IR spektar. Iz izoliranog produkta izdvojen je monokristal zelenožutog produkta za rentgensku strukturnu analizu. Bezbojni kristali identificirani su usporedbom s literaturnim podacima i kumarin-3 karboksamidom dobivenim iz reakcije [MoO$_2$(sal)$_2$] i asparagina te je potvrđeno nastajanje kumarin-3-karboksamida (bezbojni kristali). Zeleno-žuti produkt identificiran je kao {[Na(H$_2$O)$_4$]$_2$(μ-H$_2$O)$_2$(H$_3$O$^+$)$_5$} [V$_9^V$(V^{IV})O$_{28}$]. Narančasti kristali izolirani stajanjem vodene otopine dekavanadata identificirani su kao {[Na(H$_2$O)$_4$]$_2$(μ-H$_2$O)$_2$(H$_3$O$^+$)$_4$} [V$_9^V$(V^{IV})O$_{28}$].[76]

Tablica 9. Rezultati spektroskopske analize tie difrakcije rentgenskih zraka na jediničnom kristalu kompleksa {[Na(H$_2$O)$_4$]$_2$(μ-H$_2$O)$_2$(H$_3$O$^+$)$_4$} [V$_9^V$(V^{IV})O$_{28}$].

Rezultati spektroskopskih mjerenja				
Značajne IR vrpce C$_{10}$H$_7$NO$_3$ $\tilde{\nu}$/ cm^{-1}	618; 770; 1008; 1162; 1388; 1564; 1714; 3146; 3390			
Značajne IR vrpce {[Na(H$_2$O)$_4$]$_2$(μ-H$_2$O)$_2$(H$_3$O$^+$)$_4$} [V$_9^V$(V^{IV})O$_{28}$] $\tilde{\nu}$/ cm^{-1}	616; 639; 998			
Rezultati difrakcije rentgenskih zraka na monokristalnom uzorku				
kristalni sustav	prostorna grupa	a, b, c / Å	α, β, γ / °	Z
triklinski	$P\bar{1}$	8,5215; 10,4739; 11,3115	68,455; 87,095; 66,914	2

3.3.2. Reakcija s L-glutaminom: izolacija kompleksa [VO($C_{12}H_{12}N_2O_4$)(OC_2H_5)(HOC_2H_5)]

U vodenu otopina L-glutamina (730 mg, 5 mmola u 20 mL vode) doda se etanolna otopina salicilaldehida (610 mg, 5 mmol u 20 mL etanola) te otopina natrijevog acetata (1,36 g, 10 mmol u 10 mL vode). U otopinu se potom doda otopina vanadil sulfata (1 g, 5 mmol u 10 mL vode). Tamnocrvena suspenzija miješa se 1,5 h i profiltrira a filtrat je ostavlji stajati na hladno. Nakon 20 dana tamnocrveni kristalni produkt se odfiltrira uz sniženi tlak (800 mg).

Produkt je podvrgnut termogravimetrijskoj analizi i snimljen mu je IR spektar. Iz izoliranog produkta izdvojen je monokristal pogodan za rentgensku strukturnu analizu (tablica 10).

Tablica 10. Rezultati termogravimetrijske i spektroskopske analize te difrakcije rentgenskih zraka u jediničnom kristalu kompleksa [VO($C_{12}H_{12}N_2O_4$)(OC_2H_5)(HOC_2H_5)].

Rezultati termogravimetrijske analiza				
temperaturni interval / °C		50–500		
Δm / %		78,6		
Rezultati spektroskopskih mjerenja				
Značajne IR vrpce $\tilde{\nu}$/ cm^{-1}		561; 634; 827; 918; 976; 1037; 1085; 1290; 1364; 1406; 1449; 1642; 3390		
Rezultati difrakcije rentgenskih zraka na monokristalnom uzorku				
kristalni sustav	prostorna grupa	*a*, *b*, *c* / Å	*α*, *β*, *γ* / °	*Z*
rompski	$P\ 2_12_12_1$	7,5393; 9,7339; 24,964	90; 90; 90	4

3.3.3. Reakcija vanadil sulfata sa salicilidenskim derivatom L-ornitin hidroklorida

a) Reakcija s vanadil sulfatom

U vodenu otopinu L-ornitin hidroklorida (840 mg, 5 mmol u 10 mL vode) doda se etanolna otopina salicilaldehida (1,22 g, 10 mmol u 20 mL etanola) te otopina natrijevog acetata (1,36 g, 10 mmol u 10 mL vode). Kroz otopinu se propušta argon 15 minuta te se potom doda otopina vanadil sulfata (1 g, 5 mmol u 10 mL vode). Tamnocrvena smjesa miješa se 2 sata uz propuhivanje argona, filtrira i filtrat se ostavi stajati na hladno (2 dana). Nastali zeleno smeđi

produkt je izoliran filtracijom uz sniženi tlak (800 mg) i dobiven je izrazito nestabilan produkt koji se gotovo momentalno raspada na zraku.

Produktu je snimljen IR spektar (tablica 11).

Tablica 11. Rezultati spektroskopske analize za VL5

Rezultati spektroskopske analize	
Značajne IR vrpce $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	909; 934; 1428; 1454; 1600; 1624; 1668; 2938; 3028; 3172

b) Reakcija oksobis(pentan-2,4-dionato)vanadija(IV), [VO(acac)$_2$] s *N*-saliciliden- L-ornitinom (L5): izolacija [VO($C_{18}H_{16}N_2O_4$)(OCH_3)]

U otopinu [VO(acac)$_2$] (270 mg, 1 mmol u 25 ml suhog metanola) doda se L5 (230 mg, 1 mmol). Smjesa se zagrijava uz refluks 4 sata. Nakon 45 minuta od početka zagrijavanja otopina mijenja boju u tamno-crvenu. Reakcijska smjesa se ohladi na sobnu temperaturu, profiltrira i filtrat se ostavi stajati na sobnoj temperaturi. Dolazi do nastajanja tamnog produkta koji se profiltrira uz sniženi tlak, ispere s nekoliko mililitara hladnog metanola te suši na zraku. Izolirano je 70 mg produkta nakon sušenja na zraku.

Produktu je podvrgunt kemijskoj i termogravimetrijskoj analizi, te mu je snimljen IR spektar (tablica 12).

U otopinu [VO(acac)$_2$] (270 mg, 1 mmol u 25 mL suhog metanola) doda se L5 (230 mg, 1 mmol). Smjesa se zagrijava uz refluks 4 sata. Nakon 45 minuta otopina mijenja boju u tamno-crvenu. Reakcijska smjesa se ohladi na sobnu temperaturu, profiltrira i filtrat se ostavi stajati na sobnoj temperaturi. Dolazi do nastajanja tamnog produkta koji se profiltrira uz sniženi tlak, pere sa nekoliko mililitara hladnog metanola te suši na zraku. Izolirano je 70 mg produkta nakon sušenja na zraku.

Produktu je podvrgunt kemijskoj i termogravimetrijskoj analizi, te mu je snimljen IR spektar (tablica 12).

Tablica 12. Rezultati kemijske, termogravimetrijske i spektroskopske analize kompleksa $[VO(C_{18}H_{16}N_2O_4)(OCH_3)]$.

Rezultati kemijske analize (ω %)				
	C	H	N	V
eksperimentalno dobiveno	54,65	4,46	7,0	11,65
računato za formulu $C_{19}H_{19}N_2O_5V$	54,20	4,51	6,65	12,10
Rezultati termogravimetrijske analize				
temperaturni interval / °C	50–520			
Δm / %	79,24			
Spektroskopska mjerenja				
Značajne IR vrpce $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	566; 631; 772; 814; 859; 919; 963; 1276; 1319; 1441; 1549; 1597; 1626; 1682			

3.4. Reakcije molibdovanadata

3.4.1. Reakcija s L-asparaginskom kiselinom. : izolacija $(Bu_4N)_3[Mo^{V}Mo_5{}^{VI}O_{19}]$ i $(Bu_4N)(Et_3NH)[Mo_2V_2O_9(C_{11}H_8NO_5)_2]\cdot CH_3OH$.

$[MoO_2(sal)_2]$ (370 mg, 1 mmol) i $[VO(acac)_2]$ (60 mg, 0,2 mmol) otope se u 30 mL metanola uz zagrijavanje. Smjesa se profiltrira i doda L-aspartat (270 mg, 2 mmol) i tetrabutilamonijev bromid (1,61 g, 5 mmol) i 10 mL metanola. U reakcijsku smjesu doda se 100 µL trietilamina. Zelena otopina zagrijava se na temperaturi vrelišta otopine 16 sati pri čemu dolazi do promjene boje otopine u crvenosmeđu. Smjesa se ohladi na sobnu temperaturu, profiltrira i filtrat upari na približno 15 mL, filtrira i ostavi stajati na sobnoj temperaturi.

Kroz par sati pojavljuju se svijetložuti igličastih kristali identificirani kao $(Bu_4N)_2(Et_3NH)[Mo^{V}Mo_5{}^{VI}O_{19}]$ a kroz sljedećih nekoliko sati dolazi do kristalizacije i narančastih kristala $(Bu_4N)(Et_3NH)[Mo_2V_2O_9(C_{11}H_8NO_5)_2]\cdot CH_3OH$ uz žuti produkt i obezbojenja matičnice.

Iz izoliranog produkta izdvojeni su monokristali za rentgensku strukturnu analizu, i žutom kristalnom produktu snimljen je IR spektar (tablica 13).

Tablica 13. Rezultati termogravimetrijske i spektroskopske analize te difrakcije rentgenskih zraka u jediničnom kristalu kompleksa $(Bu_4N)_3[Mo^{V}Mo_5{}^{VI}O_{19}]$.

Rezultati termogravimetrijske analize				
temperaturni interval / °C	220-500			
Δm / %	38,74			
Rezultati spektroskopskih mjerenja				
Značajne IR vrpce / cm^{-1}	742; 800; 955; 1469; 2875; 2935; 2965			
Rezultati difrakcije rentgenskih zraka na monokristalnom uzorku				
kristalni sustav	prostorna grupa	*a*, *b*, *c* / Å	*α*, *β*, *γ* / °	*Z*
monoklinski	*C* 2/c	29,1892; 18,4805; 30,9641	90; 107,185; 90	8

a) Utjecaj stehiometrije: izolacija $(Bu_4N)(Et_3NH)(H_3O)[\beta\text{-}Mo_8O_{26}]$ i $(Bu_4N)(Et_3NH)[Mo_2V_2O_9(C_{11}H_8NO_5)_2]\cdot CH_3OH$.

Ponavljanjem reakcije uz promjenu količine vanadijevog kompleksa u ekvimolarnom omjeru prema $[MoO_2(sal)_2]$ (260 mg, 1 mmol) izoliran je narančasti produkt nastao stajanjem (8 sati). Kristali su profiltrirani uz sniženi tlak i isprani ~~s~~ hladnim metanolom. Izolirano je 60 mg produkta. Iz matičnice je izolirana smjesa bezbojnog igličastog produkta ($(Bu_4N)(Et_3NH)(H_3O)[\beta\text{-}Mo_8O_{26}]$), žutih pločica i male količine crnih kristala (50 mg).

Iz izoliranog produkta izdvojeni su monokristali za rentgensku strukturnu analizu, pri čemu su prikupljeni podaci dani u tablici 14.

Tablica 14. Rezultati termogravimetrijske i spektroskopske analize te difrakcije rentgenskih zraka na jediničnom kristalu kompleksa $(Bu_4N)(Et_3NH)[Mo_2V_2O_9(C_{11}H_8NO_5)_2]\cdot CH_3OH$.

Rezultati termogravimetrijske analize				
temperaturni interval / °C		20-80	80-200	200-500
Δm / %		4,21	5,03	42,74
Rezultati spektroskopskih mjerenja				
Značajne IR vrpce $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}		479; 540; 565; 693; 764; 807; 906; 941; 973; 1284; 1385; 1400; 1424; 1450; 1551; 1561; 1593; 1635; 1655; 2963; 3449		
Rezultati difrakcije rentgenskih zraka na monokristalnom uzorku				
kristalni sustav	prostorna grupa	*a, b, c* / Å	*α, β, γ* / °	*Z*
rompski	$P\,2_12_12_1$	14,695; 15,0159; 25,569	90; 90; 90	4

Tablica 15. Rezultati difrakcije rentgenskih zraka na jediničnom kristalu kompleksa $(Bu_4N)(Et_3NH)(H_3O^+)[\beta\text{-}Mo_8O_{26}]$.

Rezultati difrakcije rentgenskih zraka na monokristalnom uzorku				
kristalni sustav	prostorna grupa	*a, b, c* / Å	*α, β, γ* / °	*Z*
monoklinski	$P\,2_1/c$	16,0254; 18,2401; 17,9714	90; 107,185; 90	4

b) Utjecaj otapala: diklormetan i trifluoretanol

Reakcija uz stehiometrijski omjer $[MoO_2(sal)_2]$: $[VO(acac)_2]$: salH: L-Asp : Bu_4NBr 1:1:2:2:5 ponovljena je u diklormetanu i trifluoroetanolu, pri čemu su alikvoti reakcijske smjese uzimani nakon 5 i 24 sata za diklormetan, te nakon 5, 24, 48 i 72 sata za trifluoroetanol. Iz svih sustava bilo je moguće u čvrstom stanju izolirati samo L-aspartat.

c) Utjecaj ishodnih supstancija: $VOSO_4$ i $[VO(acac)_2]$

Ponavljanjem reakcije uz stehiometrije $[MoO_2(sal)_2]$: $VOSO_4$: salH: L-Asp : Bu_4NBr 1:1:2:2:5 uz iznimku korištenja vanadil sulfata umjesto $[VO(acac)_2]$, izolirana je smjesa $[Mo_2V_2O_9(HL2)_2]$ i crnog produkta (60 mg).

Tablica 16. Rezultati spektroskopske analize kompleksa $[Mo_2V_2O_9(HL2)_2]$

Rezultati spektroskopskih mjerenja	
Značajne IR vrpce $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	672; 755; 806; 900; 940; 971; 1127; 1253; 1278; 1383; 1423; 1448; 1551; 1584; 1631.

d) Reakcija bez dodatka $[VO(acac)_2]$: izolacija $[Mo_4O_{11}(HL2)_2]$

Ponavljanjem reakcije uz izostavljanje dodatka $[VO(acac)_2]$ iz intenzivno žute otopine zagrijavanjem nakon 30-45 minuta došlo je do kristalzacije produkta. Reakcijska smjesa je nakon 3 sata ohlađena na sobnu temperaturu i produkt je izoliran filtracijom uz sniženi tlak te isperan ~~sa~~ 5 mL hladnog metanola i osušen u eksikatoru (60 mg).

Produkt je podvrgnut termogravimetrijskoj analizi i snimljen mu je IR spektar (tablica 17).

Tablica 17. Tablica 17. Rezultati termogravimetrijske i spektroskopske analize kompleksa $[Mo_4O_{11}(HL2)_2]$.

Rezultati termogravimetrijske analize		
temperaturni interval / °C	120–250	250–500
Δm / %	2,29	35,45
Rezultati spektroskopskih mjerenja		
Značajne IR vrpce $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	531; 565; 642; 763; 810; 887; 898; 906; 916; 926; 931; 1267; 1348; 1380; 1400; 1448; 1556; 1599; 1615; 1697	

3.4.2. Reakcija s D,L-asparaginom: izolacija $[BrMo^{V}_{x}Mo^{VI}_{(12-x)}O_{44}]^{n-}$

$[MoO_2(sal)_2]$ (370 mg, 1 mmol) i $[VO(acac)_2]$ (60 mg, 0,2 mmol) otope se u 30 mL metanola uz zagrijavanje. Smjesa se profiltrira i doda se D,L-asparagin (270 mg, 2 mmol), tetrabutilamonijev bromid (1,61 g, 5 mmol) i 10 mL metanola. U reakcijsku smjesu doda se 100 µL trietilamina.

Otopina se zagrijava na temperaturi vrelišta 5- 6 sati uz refluks pri čemu dolazi do promjene boje otopine u crvenosmeđu. Smjesa se ohladi na sobnu temperaturu, profiltrira i filtrat upari na približno 10 mL, filtrira i ostavi stajati na sobnoj temperaturi. Nakon 1-2 dana stajanjem izlazi smjesa produkata.

Nakon 24 sata izolirano je 150 mg smjese produkata. Pod lupom su primijećene bijele iglice, žute pločice te tamne iglice. Smjesu nije bilo moguće razdvojiti na temelju topljivosti. Iz matičnice stajanjem ponovno izlazi smjesa produkata (70 mg).

Iz izoliranog produkta izdvojen je monokristal za rentgensku strukturnu analizu (Tablica 19).

Tablica 18. Rezultati difrakcije rentgenskih zraka u jediničnom kristalu za $[BrMo^{V}_{x}Mo^{VI}_{(12-x)}O_{44}]^{n-}$.

Rezultati difrakcije rentgenskih zraka na monokristalnom uzorku				
kristalni sustav	prostorna grupa	*a, b, c* / Å	*α, β, γ* / °	*Z*
kubični	*I* m3m	17,6607; 17,6607; 17,6607(4)	90, 90, 90	2

Ponavljanjem reakcije uz praćenje reakcije infracrvenom spektroskopijom *in-situ* 24 sata, izolirana je mala količina svijetlozelenog produkta. Produktu je snimljen infracrveni spektar, te je podvrgnut kemijskoj analizi (tablica 19).

Tablica 19. Rezultati termogravimetrijske i spektroskopske analize za $[BrMo^{V}_{x}Mo^{VI}_{(12-x)}O_{44}]^{n-}$.

Rezultati termogravimetrijske analize	
temperaturni interval / °C	220–500
Δm / %	38,74
Rezultati spektroskopskih mjerenja	
Značajne IR vrpce $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	954; 878; 786; 741; 590
ICP-AES	44 (% Mo)

3.4.3. Reakcija s L-glutaminom

$[MoO_2(sal)_2]$ (370 mg, 1 mmol) i $[VO(acac)_2]$ (60 mg, 0,2 mmol) otope se u 30 mL metanola uz zagrijavanje. Smjesa se profiltrira, doda L-glutamin (270 mg, 2 mmol), tetrabutilamonijev bromid (1,61 g, 5 mmol) i 10 mL metanola. U reakcijsku smjesu se doda 100 µL trietilamina. Otopina se zagrijava na temperaturi vrelišta smjese 5,5 sati pri čemu je došlo do promjene boje otopine u crvenosmeđu. Smjesa se ohladi na sobnu temperaturu, profiltrira i filtrat upari na približno 10 mL. Ponovo se profiltrira i ostavi stajati na sobnoj temperaturi.

Kroz par sati dolazi do kristalizacije smjese bezbojnih i žutih kristala. Smjesa kristala se profiltrira uz sniženi tlak i ispere sa par mililitara metanola te suši na zraku (150 mg).

Produkt izoliran iz matičnice također je smjesa kristala. Izolirani produkti su identificirani usporedbom infracrvenog spektra i difraktograma praha s IR spektrom L-glutamina i $(Bu_4N)_3[Mo^{V}Mo_5{}^{VI}O_{19}]$.

3.4.4. Reakcija s L-ornitinhidrokloridom: izolacija $(Bu_4N)_2[Mo_4V_6O_{28}]\cdot 3H_2O$, $[Mo^{V}_{x}Mo^{VI}_{13-x}V^{IV}_{5}V^{V}_{(5-x)}O_{62}Br]^{n-}$

$[MoO_2(sal)_2]$ (370 mg, 1 mmol) i $[VO(acac)_2]$ (60 mg, 0,2 mmol) otope se u 30 mL metanola uz zagrijavanje. Smjesa se profiltrira i doda L-ornitin hidroklorid (340 mg, 2 mmol), tetrabutilamonijev bromid (1,61 g, 5 mmol) i 10 mL metanola. U reakcijsku smjesu doda se 100 µL trietilamina. Otopina se zagrijava na temperaturi vrelišta 6 sati pri čemu dolazi do promjene boje otopine u crvenosmeđu. Smjesa se ohladi na sobnu temperaturu, profiltrira i filtrat upari na približno 15 mL, ponovo profiltrira i ostavi stajati na sobnoj temperaturi. Stajanjem preko noći dolazi do kristalizacije smjese produkata iz otopine. Smjesa žutih štapića i narančastih pločica ($(Bu_4N)_2[Mo_4V_6O_{28}]\cdot 3H_2O$) izolira se filtracijom uz sniženi tlak i

suši na zraku. Iz matičnice stajanjem izlaze gotovo crni krupnokristaliničan produkt (40 mg). Reakcija je ponovljena, pri čemu je vrijeme reakcije produženo na 24 sata. Promjene u reakcijskoj smjesi praćene su *in-line* FT-IR spektroskopijom kako je opisano u analitičkim metodama.

Nakon 12 sati reakcije nastaje tamni sitnokristaliničan produkt, tipa aniona $[Mo^{V}_{x}Mo^{VI}_{13-x}V^{IV}_{5}V^{V}_{(5-x)}O_{62}Br]^{n-}$. Po završetku reakcije, smjesa se ohladi na sobnu temperaturu i ostavi stajati nekoliko sati. Produkt se profiltrira uz sniženi tlak, ispere s 10 mL metanola, te suši na zraku (290 mg). Produkt je podvrgnut ICP-AES analizi te mu je snimljen IR spektar (tablica 20).

Tablica 20. Rezultati spektroskopskih analiza $[Mo^{V}_{x}Mo^{VI}_{13-x}V^{IV}_{5}V^{V}_{(5-x)}O_{62}Br]^{n-}$.

Rezultati spektroskopskih mjerenja	
Značajne IR vrpce $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	528; 776; 816; 868; 949; 988; 1461; 1483; 2873; 2935; 2961
ICP- AES	39,79 (% Mo), 8,18 (%V)

3.4.5. Reakcija bez dodatka aminokiseline: izolacija $[BrMo^{V}_{x}Mo^{VI}_{13-x}V^{IV}_{y}V^{V}_{(5-y)}O_{62}]^{n-}$

$[MoO_2(sal)_2]$ (370 mg, 1 mmol) i $[VO(acac)_2]$ (60 mg, 0,2 mmol) otope se u 30 mL metanola uz zagrijavanje. Smjesa se profiltrira i doda tetrabutilamonijev bromid (1,61 g, 5 mmol) i 10 mL metanola. U reakcijsku smjesu doda se 100 µL trietilamina. Reakcijska otopina zagrijavana je na temperaturi vrenja 16 sati pri čemu se nakon 4 sata primjećuje pojava tamnih kristala. Reakcija je praćena *in-situ* infracrvenom spektroskopijom. Otopina se ohladi na sobnu temperaturu i profiltrira. pH smjese je iznosio 2,3. Tamni praškasti produkt se profiltrira uz sniženi tlak i ispere s 2 x 5 mL metanola.

Izolirano je 150 mg praškastog produkta nakon sušenja na sobnoj temperaturi uz sniženi tlak. Produkt je podvrgnut ICP-AES, termogravimetrijskoj analizi te mu je snimljen IR spektar (tablica 21).

Tablica 21. Rezultati temogravimetrijske i spektroskopske analize $[Mo^{V}_{x}Mo^{VI}_{13-x}V^{IV}_{y}V^{V}_{(5-y)}O_{62}Br]^{n-}$

Rezultati termogravimetrijske analize		
temperaturni interval/ °C	40-240	240-450
Δm / %	8,05	34,62
Rezultati spektroskopskih mjerenja		
Značajne IR vrpce $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	528; 776; 816; 868; 949; 988; 1461; 1483; 2873; 2935; 2961	
ICP- AES	31,16 (% Mo), 8,49 (%V)	

3.5. MATERIJALI I METODE

3.5.1. Polazne supstancije

Aminokiseline (L-aspraginska kiselina, D,L-asparagin, L-glutamin i L-ornitin hidroklorid), trietilamin i tetrabutilamonijev bromid korišteni su od dobavljača Sigma-Aldrich.
Amonijev heptamolibdat i pentan-2,4-dion korišten je od dobavljača Kemika d.o.o.
Vanadijev (V) oksid i salicilaldehid korišteni su od dobavljača Alpha Aesar.
Metanol, etanol, diklormetan i trifluoroetanol korišteni su od dobavljača Merck d.o.o.

3.5.2. Kemijska analiza

Pripravljenim tvarima određen je sadržaj ugljika, vodika i dušika u Centralnom analitičkom servisu instituta Ruđer Bošković. Sadržaj molibdena određen je metodom opisanom u literaturi.

3.5.3. Nuklearna magnetska rezonancijska (NMR) spektroskopija

1D i 2D NMR spektri snimljeni su na Bruker Avance DRX500 i DPX 300 spektrometrima. Kao interni standard korišten je TMS. Koncentracija uzorka u DMSO-d_6 iznosila je 20 mg/mL. Rezolucija za ^{1}H spektre iznosila je 0,1 Hz, dok je za ^{13}C spektre iznosila 0,3 Hz.

3.5.4. Rentgenska strukturna analiza

Difrakcijski podaci za jedinične kristale prikupljeni su na Oxford difraction Xcalibur 3 CCD difraktometru pri 295 K.
Strukturnu analizu na jediničnim kristalima proveli su red. prof. dr.sc. Dubravka Matković-Čalogović, izv. prof. dr.sc. Biserka Prugovečki, izv. prof. dr.sc. Mirta Rubčić i red. prof. dr. sc. Gordana Pavlović.

3.5.5. FT-IR spektroskopija

Infracrveni spektri homometalnih sustava snimani su na spektrofotometru Perkin Elmer Fourier-Transform Spectrum RX1 u području od 4000 cm^{-1} do 450 cm^{-1} za uzorke izometalnih vrsta i organskih lignada. Uzorci su pripremani tehnikom KBr pastile.

Infracrveni spektri uzoraka dobivenih iz reakcija heterometalnih vrsta snimani su na Nicolet 6700 FT-IR spektrofotometru opremljenom s IR izvorom KBr beamsplitter, DTGS detektorom and Smart Orbit Diamond horizontal ATR kućištem, rezolucijom 4 cm^{-1} u spektralnom području 4000– 400 cm^{-1}. Broj snimaka iznosio je 32.

Reakcije s L-asparaginom, L-ornitin hidrokloridom i bez dodatka aminokiseline praćene su infracrvenom spektroskopijom *in- line*, pri čemu je vrijeme reakcije iznosilo 24 sata, dok su spektri snimani svakih 5 minuta. ATR IR spektri snimani su spektrofotometrom BRUKER MATRIX- MF dijamantnom sondom. Kao spektralno područje koje nosi najviše informacija i pogodno za kvalitativnu obradu je 650–1800 cm^{-1}. Analizom glavne komponenete (eng. *principal component analysis*) utvrđena je odgovarajuća kvaliteta prikupljenih spektara. Za obradu spektara korišteni su softverski alati UnscramblerX ver 12.0 i OPUS 7.2.

3.5.6. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza provedena je na instrument Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e uz korištenje aluminijevih posudica. Sva mjerenja su provedena u struji kisika, uz brzinu zagrijavanja 10 °C/min u temperaturnom području od 25 do 600 °C.

3.5.7. Određivanja udjela molibdena i vanadija

25 mg uzorka se razori uz dodatak 5 mL dušične kiseline i mikrovalno zračenje. U uzorak je po razaranju dodano NH_4OH sve dok nije nastala bistra otopina (oko 3 mL). Otopina uzorka je kvantitativno prebačena u odmjernu tikvicu od 50 mL te je tikvica nadopunjena deioniziranom vodom do oznake. Kako bi se dobio prihvatljiv koncentracijski raspon na instrumentu otopina je dodatno razrijeđena na način da je iz izvorne otopine uzet 1 mL i prebačen u odmjernu tikcvicu od 50 mL, dodano je 100 µL itrija kao internog standard te nadopunjeno 1% v/v HNO_3.

Pripremljene su otopine za kalibracijski pravac poznatih koncentracija za elemente molibden i vanadij. Određivanje sadržaja molibdena i vanadija u otopini uzoraka provedeno je atomskom emisijskom spektrometrijom metodom direktne kalibracije s induktivno spregnutom plazmom.

Sadržaj molibdena i vanadija u % izračunava se sljedećom jednadžbom:

$$\frac{c(\mu g/mL)\times V_{otopina1}(mL)}{m(mg)}\times\frac{V_{otopina2}(mL)}{V_{pipetirano2}(mL)}\times\frac{1}{10000}$$

pri čemu je

c (μg/mL) = očitana koncentracija

$V_{otopina1}$ (mL) = volumen otopljenog uzorka po razaranju (50 mL)

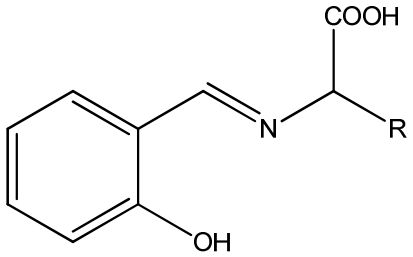
$V_{otopina2}$ (mL) = završni volumen uzorka (50 mL)

$V_{pipetirano2}$ (mL) = volumen dodanog uzorka otopine 1 u otopinu 2

Masa analiziranog uzorka iznosila je približno 25 mg.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

Aminokiseline korištene u istraživanju odabrane su na temelju kiselo-baznih svojstava i duljine bočnog lanca (tablica 22). Upravo o svojstvima bočnog lanca ovisiti će način na koji će se Schiffove baze vezati na ion metala.



Slika 19. Prikaz strukturne formula liganda, R-bočni aminokiselinski ostatak.

Obzirom da okso vrste molibdena i vanadija kao i miješani polioksometalati ovise i o pH, aminokiselinski ostatak djelovati će i kao korektor pH vrijednosti. U tablici 22 dane su pK_a vrijednosti karboksilne i amino skupine kao i R skupine bočnog lanca odabranih aminokiselina.

Tablica 22. Prikaz svojstava odabranih aminokiselina.

Aminokiselina	bočni lanac (R)	broj nefunkcionaliziranih C atoma bočnog lanca	pK_a(COOH)	pK_a(NH_2)	pK_a(R)
L-aspartat	-CH_2**C(O)OH**	**1**	**2,09**	9,82	**3,86**
D,L-asparagin	-CH_2**C(O)NH_2**	**1**	**2,02**	8,80	**-**
L-glutamin	-$(CH_2)_2$**C(O)NH_2**	**2**	**2,17**	9,13	**-**
L-ornitin	-$(CH_2)_3$**NH_2**	**3**	**1,71**	8,69	**10,76**

Kao polazni spojevi u reakcijama oksovanadija(IV) korišteni su $VOSO_4$ za reakcije u vodenoj otopini, a $[VO(C_5H_7O_2)_2]$ za reakcije u metanolu kao otapalu. Nužno je napomenuti, da $[VO(C_5H_7O_2)_2]$ u metanolu podliježe oksidaciji pri čemu su R. Grybos i suradnici[77] ustanovili da je konačni produkt oksidacije spoj $[VO(OH)(OCH_3)(C_5H_7O_2)]$ čije se nastajanje može prikazati jednadžbom reakcije

$$4[V^{IV}O(C_5H_7O_2)_2] + 4\,CH_3OH + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 4[V^{V}O(OH)(OCH_3)(C_5H_7O_2)] + 4C_5H_8O_2. \quad (4)$$

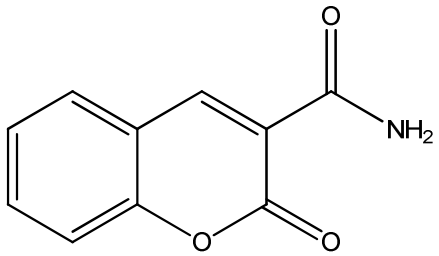
Kao prekursor kompleksa molibdena(VI) korišten je salicilaldehidatni kompleks molibdena(VI) $[MoO_2(C_7H_5O_2)_2]$.

Reakcije molibdovanadata izvođene su u metanolu s $[VO(C_5H_7O_2)_2]$ i $[MoO_2(C_7H_5O_2)_2]$ kao ishodnim supstancijama uz dodatak salicilaldehida i tetrabutilmonijevog bromida, te odgovarajuće aminokiseline i trietilamina. Tetrabutilamonijev bromid dodan je u reakcije molibdovanadata u svrhu pospješivanja kristalizacije iz sustava zbog njegove konformacijske fleksibilnosti.

4.1. Reakcije nastajanja izopolioksometalata

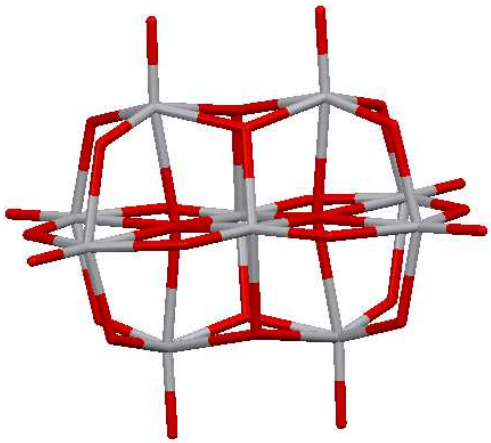
4.1.1. Reakcije s D,L-asparaginom

I molibden i vanadij pokazali su katalitičku aktivnost u reakcijama s polaznim D,L-asparaginom pri čemu je u oba slučaja nastao kumarin-3-karboksamid kao jedan od produkata reakcije (slika 20).



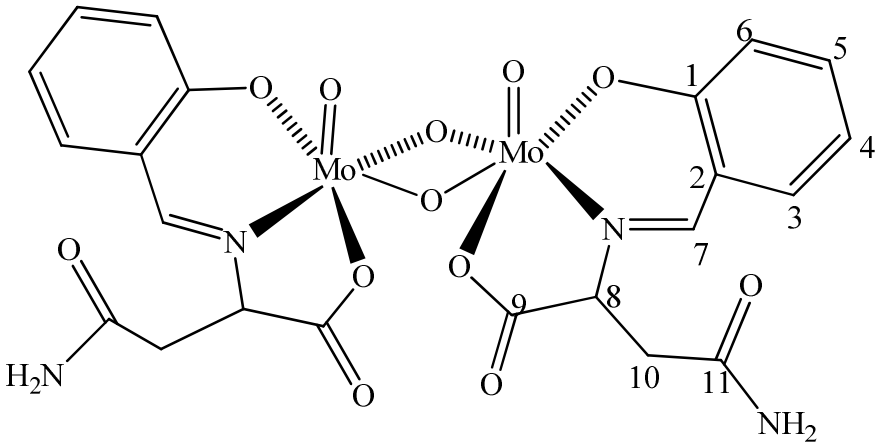
Slika 20. Strukturna formula kumarin−3−karboksamida

U reakciji s vanadil sulfatom izoliran je produkt kojem je riješena kristalna struktura difrakcijom rentgenskih zraka na monokristalnom uzorku, molekulske formule $4(H_3O^+)[\{Na(H_2O)_4\}_2(\mu\text{-}H_2O)_2\}\{V_9^V(V^{IV})O_{28}\}]$ (slika 21). EPR spektar u skladu je s literaturnim podacima. U infracrvenom spektru opažene su vrpce pri 989, 639 i 616 cm^{-1} koje su također u skladu s literaturnim podacima i odgovaraju vibracijama istezanja $V{=}O_t$, $V{-}O_b{-}V$ i $V{-}O_c{-}V$ veza. Potpuno oksidirani oblik dekavanadatnog aniona opisan je u literaturi.[78]



Slika 21. Strukturni prikaz dekavanadata $[V^{V}_{9}V^{IV}O_{28}]^{7-}$. Vanadij je prikazan sivom, a kisik crvenom bojom.

Kada je kao ishodna supstancija korišten $[MoO_2(sal)_2]$ u metanolu kao otapalu, uz kumarin-3-karboksamid bilo je moguće izolirati i dinuklearni kompleks molibdena(VI) $[Mo_2O_4(L3)_2]$ čija je pretpostavljena strukturna formula prikazan na slici 22, a čiji je sastav potvrđen ^{13}C i ^{1}H NMR spektroskopijom (tablica 23).



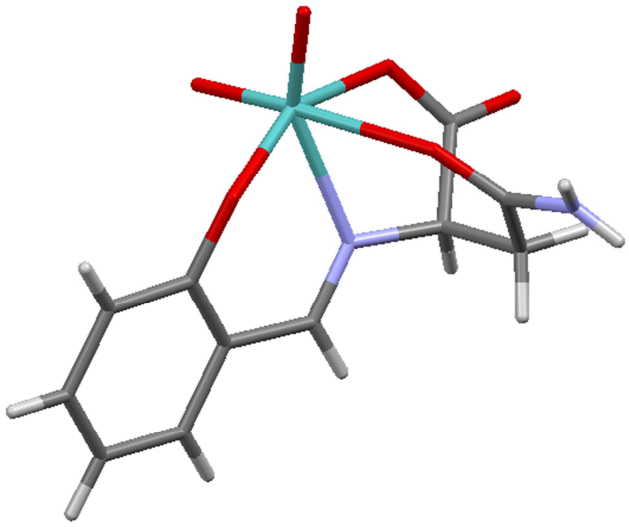
Slika 22. Strukturna formula $[Mo_2O_4(L3)_2]$. Atomi ugljika su označeni brojem i odgovaraju oznakama u NMR spektrima.

Tablica 23. Kemijski pomaci u ^{1}H i ^{13}C NMR spektrima za ligand L3 (δ /ppm)

Atom	^{1}H	^{13}C
1	-	159,74
2	-	121,53
3	7,67	134,79
4	7,11	121,34
5	7,61	135,99
6	6,99	118,55
7	8,76	164,89
8	4,92	65,91
9	-	174,67
10	2,93	39,21
11	-	170,79
NH_2	7,34; 7,31	-

U infracrvenom spektru kompleksa $[Mo_2O_4(L3)_2]$ opažaju se dvije oštre vrpce karakteristične za simetrično i asimetrično istezanje $Mo{=}O_t$ veze pri 944 i 908 cm^{-1} te oštra vrpca pri 761 cm^{-1} koja upućuje na prisutnost premošćujućeg kisikova atoma ($Mo–O_b$). Takva spektralna kombinacija vrpci karakteristična je za $[Mo_2O_4]^{2+}$ jezgru. Vrpca opažena na 1667 cm^{-1} odgovara istezanju imino skupine (–C=N–) te se istovremeno primjećuje izostanak asimetričnog N–H istezanja karakterističnog za slobodnu amino- skupinu bočnog lanca asparagina pri 3067 cm^{-1}. Pomaci ^{1}H i ^{13}C NMR spektara također su potvrdili nastajanje *N*-saliciliden-D,L-asparaginatnog liganda. Dinuklearni kompleks molibdena $[Mo_2O_4(L3)_2]$ zrcalne je simetrije u kojem svaki ligand L3 koordinira atom molibdena tridentatno, preko iminskog dušika, kisika karboksilne skupine aminokiselinskog dijela i oksi kisika iz salicilaldehidnog prekursora. Uočena zrcalna simetrija može se pripisati činjenici da je u pripravi kompleksa korišten racemat asparagina pri čemu je stereocentar aminokiselinskog dijela zadržao konfiguraciju. Termogravimetrijska analiza pokazuje da do gubitka mase od 60,56 % dolazi u jednom koraku, u temperaturnom rasponu 200–600 °C, a što ujedino potvrđuje izostanak otapala bilo koordiniranog ili solvatirajućeg. Gubitak mase odgovara gubitku dvije molekule liganda pri čemu zaostaje MoO_3 kao ostatak.

U reakciji s $[MoO_2(sal)_2]$ i u diklormetanu kao otapalu izoliran je samo mononuklearni oktaedarski kompleks, molekulske formule $[MoO_2(R\text{-L3})]$ u kojem je ligand vezan tetradentatno na molibden (slika 24).

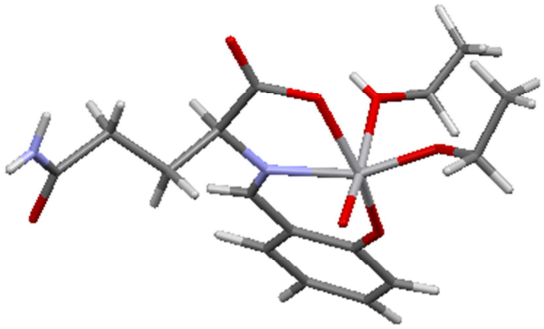


Slika 24. Prikaz molekulske strukture kompleksa [MoO_2(*R*-L3)], pri čemu je ion molibdena označen svijeltloplavom, kisik crvenom, dušik plavom, ugljik sivom, a vodik bijelom bojom.

Vrpce opažene u infracrvenom spektru na 944 i 928 cm^{-1} koje se pripisuju asimetričnom i simetričnom istezanju Mo=O_t veze te izostanak vrpci u području oko 800 cm^{-1} karakteristične za vibracije Mo−O_b−Mo veze potvrđuju prisutnost *cis*-$[MoO_2]^{2+}$ jezgre. Nastanak Schiffove baze potvrđen je prisutnošću vrpce karakteristične za vibracije –C=N– veze pri 1665 cm^{-1}.

4.1.2. Reakcija s L-glutaminom

U reakciji vanadil sulfata i L-glutamina nastao je monokristalni produkt kojemu je bilo moguće odrediti molekulsku i kristalnu strukturu [VO(L4)(OC_2H_5)(HOC_2H_5)] (slika 25). Termogravimetrijska analiza je pokazala da dolazi do gubitka mase od 78,6 % u temperaturnom rasponu 50–500 °C. Gubitak mase je konstantan, ali uočene promjene u krivulji gubitka mase upućuje da je riječ o tri koraka koji se preklapaju u temperaturnim intervalima. Prvi potencijalni korak počinje pri 50°C te završava oko 110 °C, drugi korak završava u interval između 150 i 200 °C, a treći korak kojem pripada najveći gubitak mase završava oko 500 °C. Prvi gubitak mase može se pripisati gubitku koordiniranog etanola, drugi gubitak mase pripada izlaženju etoksidnog aniona, a treći gubitak mase termičkom raspadu iminskog dijela kompleksa.



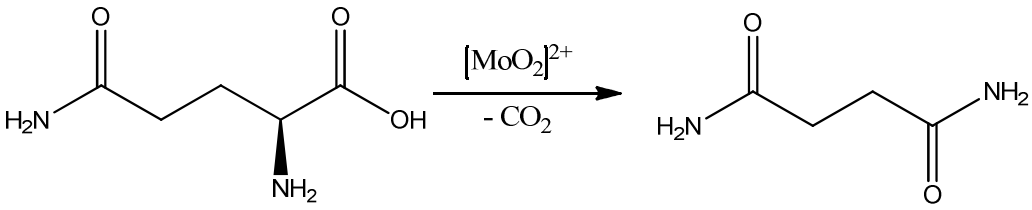
Slika 25. Prikaz strukturne formule $[VO(L4)(OC_2H_5)(HOC_2H_5)]$ štapićima. Vanadijev ion prikazan je svijetlosivom bojom, dok su atomi kisika, dušika, ugljika i vodika prikazani crvenom, svijetloplavom, sivom odnosno bijelom bojom.

U infracrvenom spektru opažena je vrpca koja je u skladu s literaturnim podacima i odgovara istezanju $V{=}O_t$ pri 976 cm^{-1}. Vrpca pri 1642 cm^{-1} pripisuje se istezanju nastale imino (–C=N–) skupine u ligandu L4, dok vrpca na 3389 cm^{-1}, karakteristična za O−H istezanje, potječe iz koordiniranog etanola.[79]

Da je etanol koordiniran na atom metala potvrđuje i početak gubitka mase tijekom termičke analize pri zagrijavanju na 50 °C, dok je za solvate karakterističan gubitak mase već na sobnoj temperaturi. Vrpca pri 1290 cm^{-1} odgovara C–O istezanju etanola i etoksi liganda.

Ligand (*S)-(E*)-5-amino-2-((2-oksidobenziliden)amino)-5-oksopentanoat, sa zadržanim stereocentrom polazne aminokiseline u *E*–konformaciji u odnosu na iminsku vezu, je koordiniran tridentatno preko dušika nastale imino skupine, kisika karboksilne skupine i kisika salicilaldehidatnog prstena. Etoksidni anion koordiniran na vanadij zauzima mjesto u ravnini dok je etanol koordinira ion vanadija aksijalno.

U reakciji $[MoO_2(sal)_2]$ i L-glutamina izoliran je, uz gotovo kvantitativno iskorištenje, sukcinamid, čije je nastajanje prikazano na slici 26. Reakcijom oksidativne dekarboksilacije dolazi do nastanka sukcinamida uz oslobađanje CO_2. Molibdenski ostatak iz reakcijske smjese nije bilo moguće identificirati budući da se najvjerojatnije radi o produktu raspada.

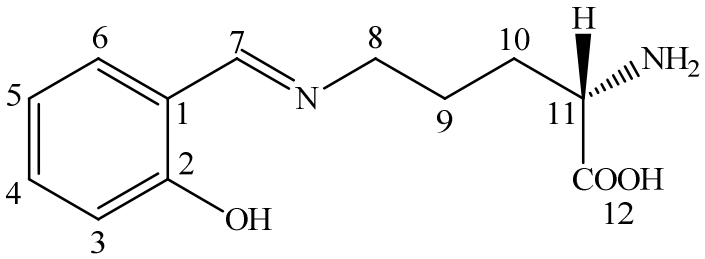


Slika 26. Prikaz oksidativne dekarboksilacije L-glutamina

Oksidativnom dekarboksilacijom nastaje simetrična molekula sukcinamid. U infracrvenom spektru opažaju se vrpce karaketristične za C−H ravnolančana istezanja veza pri 2935 cm^{-1} te vrpce značajne za vibracije $C(=O)NH_2$ veza pri 3170 i 3334 cm^{-1} koje su u skladu sa literaturnim podacima i vrpcama amidne skupine bočnog lanca L-glutamina. Izostanak vrpci značajnih za vibracije −COOH skupine pri 1500 cm^{-1}, potvrđuju gubitak iste.

4.1.3. Reakcije s L-ornitin hidrokloridom

Reakcijom salicilaldehida i L-ornitin hidroklorida nastaje Schiffova baza (*S)*-2-amino-5-((2-hidroksibenziliden)amino)pentanska kiselina (slika 27), čija molekulska formula je potvrđena ^{13}C i ^{1}H NMR spektroskopijom (tablica 24). Dolazi do nastajanja imina reakcijom amino skupine bočnog lanaca L-ornitina i salicilaldehida.



Slika 27. Strukturna formula monoiminskog liganda (*S)*-2-amino-5-((2-hidroksibenziliden)amino)pentanske kiseline (5-*N*-saliciliden-L-ornitina, L5).

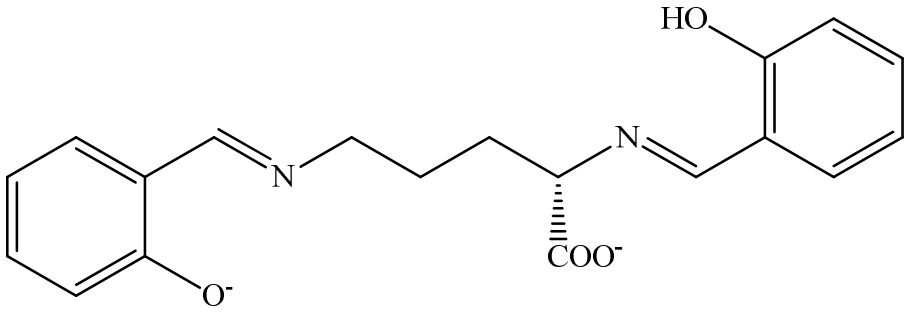
Tablica 24. Kemijski pomaci u ^{1}H i ^{13}C NMR spektrima za ligand L5 (δ /ppm)

Atom	^{1}H	^{13}C
1	-	118,50
2	-	160,75
3	6,86	116,40
4	7,31	132,12
5	6,88	118,29
6	7,42	131,47
7	8,55	160,75
8	3,58	57,97
9	1,76−1,66	28,67
10	1,76−1,66	26,65
11	3,14	53,88
12	-	nije bilo moguće asignirati

U infracrvenom spektru primjećuje se promjena u području N−H simetrične i asimetrične vibracije amino skupine bočnog lanca na 3092 cm^{-1}, odnosno izostanak iste. Vrpce u spektralnom području 2600–3400 cm^{-1} su preklapajuće i široke, pretpostavljeno zbog vodikovih veza O–H vibracija skupine salicilaldehidnog prstena sa zwitterionskim dijelom molekule. Nastanak iminske veze potvrđuje i prisutnost –C=N− istezanja pri 1604 cm^{-1}.

U reakciji vanadilsulfata, L-ornitin hidroklorida i salicilaldehida u molnom omjeru 1:1:2 nastao produkt koji je bio nestabilan pa je bilo moguće snimiti jedino infracrveni spektar u kojem je prisutna vrpca pri 963 cm^{-1} karakteristična za $V=O_t$ istezanje te vibracija iminske grupe pri 1624 cm^{-1}. Na temelju dobivenih podataka nije bilo moguće identificirati izolirani produkt.

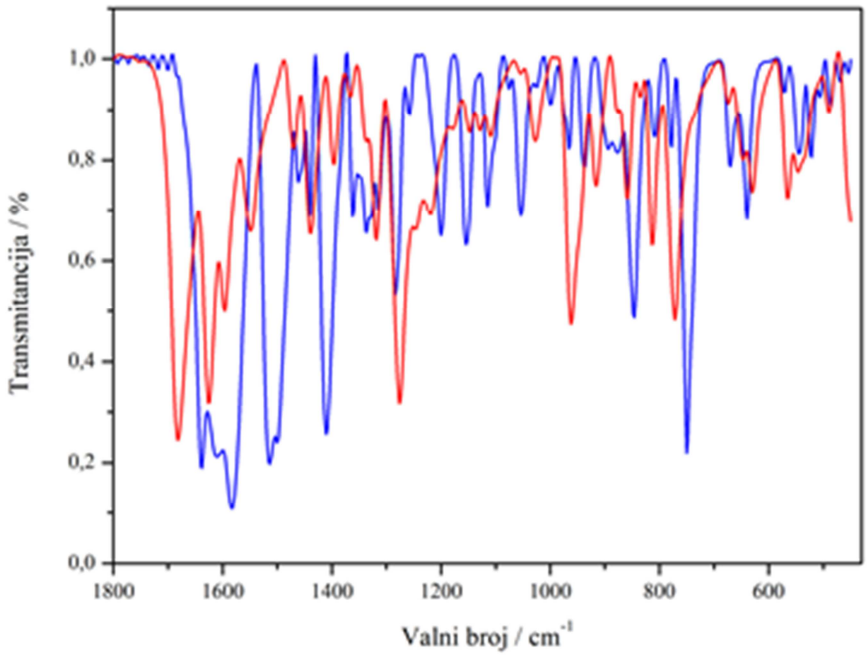
Iz reakcije vanadil sulfata, L-ornitina i salicilaldehida u molnom omjeru 1:1:1, te reakcijom $[VO(acac)_2]$ s ligandom L5, dobiveni su kompleksni spojevi za koje je pretpostavljena molekulska formula $[VO(OR)(sal_2L5)]$, gdje je OR metoksi odnosno etoksi skupina. Na slici 28 prikazana je strukturna formula liganda (*S*)-2-((2-hidroksibenziliden)amino)-5-((2-oksidobenzilidene)amino)pentanoata (sal_2L5).



Slika 28. Predložena strukturna formula
(*S*)-2-((2-hidroksibenziliden)amino)-5-((2-oksidobenzilidene)amino)pentanoata (sal_2L5).

U infracrvenom spektru opaža se istezanje veze $V{=}O_t$ pri 962 cm^{-1}. Vrpce pri 1036 cm^{-1} i 1276 cm^{-1} odgovaraju vibraciji veze –C−O metoksi odnosno etoksi skupine koordinirane na atom vanadija. Opažena je odsutnost vrpci pri 1500 cm^{-1} i 850 cm^{-1} koje odgovaraju savijanju veze N–H–N, odnosno njihanju veze NH_2 koje su prisutne kod monoimiskog liganda (L5). Izostanaki navedenih vrpci potvrđuje da je došlo do stvaranja iminske veze s α-amino skupinom ornitina. Usporede li se infracrveni spektri kompleksa MoO_2L5_{cikl} i $[VO(OCH_3)(sal_2L5)]$, primjećuje se značajna razlika u vrpcama koje potječu od piperazinskog prstena (slika 29). Iz navedenih podataka može se zaključiti da u sustavu u kojem je prisutan vanadij dolazi do stvaranja diimina, ali ne i ciklizacije te nastajanja piperidinskog prstena.

Rezultati termogravimetrijske analize pokazuju gubitak mase u temperaturnom intervalu od 50−520 °C, pri čemu dolazi do promjene nagiba krivulje. Prvi potencijalni skok pripisuje se gubitku alkoksi skupine koordinirane na atom vanadija, dok drugi gubitak mase odgovara termičkom raspadu organskog liganda. Produkt termičkog raspada kompleksa je narančasti V_2O_5.

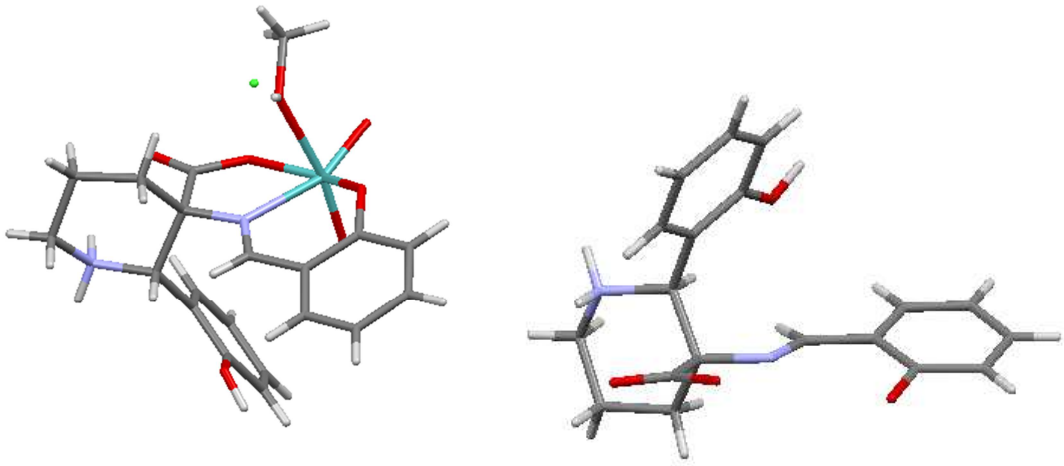


Slika 29. Usporedba IR spektara pripravljenog liganda (L5) i $[VO(OCH_3)(sal_2L5)]$

Reakcijom $[MoO_2(sal)_2]$ i L-ornitina nastao je monokristalan produkt $[MoO_2(C_{19}H_{19}N_2O_5)(CH_3OH)]Cl{\cdot}CH_3OH$ kojem je bilo moguće odrediti molekulsku i kristalnu strukturu (slika 30). Izolirani kompleks molibdena oktaedarske je geometrije u kojem ligand koordinira ion molibdena tridentatno dušikovim atomom imino skupine, kisikovim atomom karboksilne skupine te kisikovim atomom jedne salicilaldehidatne podjedinice. Ligand vezan na atom molibdena sadrži dvije salicilne podjedinice i piperidinski prsten uz zadržane funkcionalne skupine aminokiseline, odnosno, dolazi do formiranja diimina iz dvije molekule salicilaldehida i jedne molekule ornitina, te ciklizacije u piperidinski prsten.

U infracrvenom spektru izoliranog kompleksa $[MoO_2(C_{19}H_{19}N_2O_5)(CH_3OH)]Cl$ prisutna je vrpca N−H istezanja pri 3172 cm^{-1} a pripisuje se N−H istezanju piperidinskog prstena. Pri 1664 cm^{-1} prisutna je oštra vrpca koja je pripisana vibraciji −C=N−veze.Vrpce karakteristične za asimetričnu i simetričnu vibraciju istezanja veza *cis*-$[MoO_2]^{2+}$ jezgre opažene su pri 909 i 934 cm^{-1}, dok su vrpce na 2938 i 3028 cm^{-1} pripisane vibracijama C− H veza piperidinskog prstena. Široka vrpca u području od 3000 do 3500 cm^{-1} može se pripisati

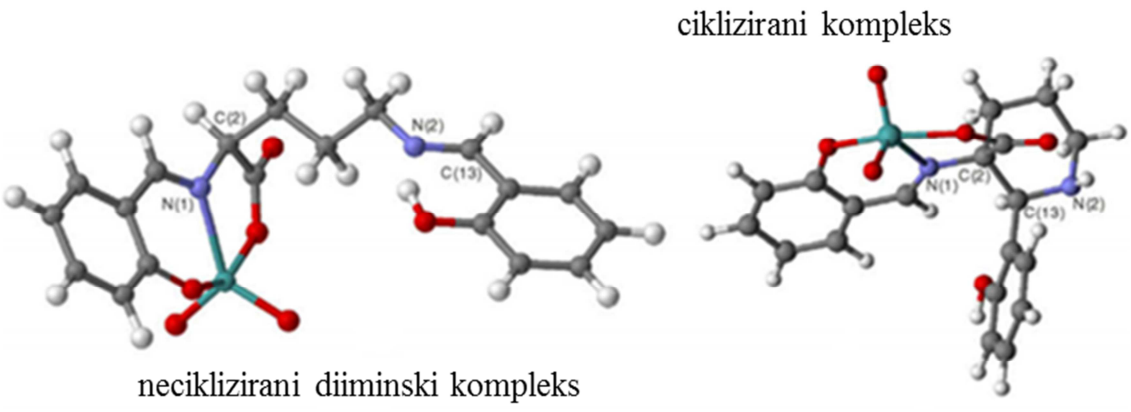
vibraciji istezanja O−H veze protoniranog salicilnog prstena zbog prisutnih vodikovih veza u molekuli. [80]



Slika 30. Prikaz molekulske strukture a) $[MoO_2(L5_{cikl})(CH_3OH)]Cl$ i b) liganda (*S*)-2-(2-hidroksifenil)-3-((*E*)-(2-oksidobenziliden)amino)piperidin-3-karboksilata ($L5_{cikl}$) štapićima. Ion molibdena prikazan je zelenom, atomi kisika crvenom, ugljika sivom a vodika bijelom bojom.

U nastalom ligandu ostaje zadržana enantiomernost α-ugljika, koji potječe iz aminokiseline, dok je molekula uslijed nastale imino skupine u *E*-konformaciji, pretpostavljeno zbog smanjenja repulzija salicilnog i piperidinskog ostatka s *O,N,O* donornim atomima liganda, (*S*)-2-(2-hidroksifenil)-3-((*E*)-(2-oksidobenziliden)amino)piperidin-3-karboksilata.

U reakcijama s asparaginom i glutaminom, nedvojbeno je potvrđen nastanak Schiffove baze iz α–amino skupine, pa je predložen mehanizam reakcije u kojoj prvotno dolazi do nastanka diiminskog spoja iz dvije molekule salicilaldehida i jedne molekule ornitin hidroklorida, a potom do zatvaranja piperidinskog prstena Mannichovom reakcijom koja je literaturno opisana.[81] Kako bi se objasnila uloga molibdena u zatvaranju piperidinskog prstena, autori su proveli komputacijske studije, pri čemu je utvrđeno da je kompleks koji sadrži necikliziranu diiminski ligand za svega 2,8 kcal mol^{-1} manje stabilan od kompleksa u kojem je koordiniran ligand $L5_{cikl}$ na dioksomolibdensku jezgru. Na slici 31 prikazane su strukturne formule kompleksa s diiminskim ligandom te izostrukturnog kompleksa s (*S*)-2-(2-hidroksifenil)-3-((*E*)-(2-oksidobenziliden)amino)piperidin-3-karboksilata ($L5_{cikl}$) kao ligandom.



Slika 31. Strukturne formule necikliziranog diiminskog kompleksa [MoO2sal$_2$L5] i kompleksa s ligandom u kojem je zatvoren piperidinski prsten [MoO_2L5_{cikl}] korištene u izračunima.[81]

Zbog steričkih repulzija prisutnih u $[MoO_2(L5_{cikl})(CH_3OH)]^+$, a koje su posljedica postojanja velikih substituenata na susjednim položajima šesteročlanog prstena, očekivana je veća razlika u energiji. Zamjeni li se, pak, $[MoO_2]^{2+}$ jezgra $–CH_2$ skupinom, energetska razlika se povećava na 6,7 kcal mol^{-1}.

Osnovne pretpostavke o mehanizmu uključuju aktivaciju C(2) kao nukleofila, što je moguće postići ili pomoću uklanjanja vezanog H atoma bazom (pri čemu dolazi do nastajanja karbaniona) ili putem keto-enol tautomerije. Razlika energije između keto- i enolnog oblika u necikliziranom diiminu iznosi 16,3 kcal mol^{-1} u korist keto oblika, što je značajno niže nego u slučaju u kojem je dioksomolibdenska jezgra zamijenjena $–CH_2$ skupinom, gdje je razlika jednaka 26,4 kcal mol^{-1}. Geometrija liganda oko $[MoO_2]^{2+}$ jezgre pridonosi učinkovitoj delokalizaciji naboja putem rezonancijskih učinaka sve do C(3) atoma.

Alternativni put aktivacije C(2) atoma preko H prijenosa na susjedni imin N(1) atom manje je vjerojatan. U tom slučaju, nakon protoniranja, N(1) brzo izlazi iz koordinacijske sfere molibdena, koja iskrivljuje prsten koji sadrži $[MoO_2]^{2+}$ jezgru i destabilizira strukturu za nekoliko desetaka kcal mol^{-1}. Slično tome, N(2) atom Schiffove baze je preslab da izravno deprotonira C(2) atom. Također, da bi došlo do ciklizacije, mora doći do prijenosa protona s atoma kisika O(6) na atom dušika N(2), pri čemu dolazi do povećanja elektrofilnosti susjednog C(13) atoma, čineći ga mnogo skloniji napadu nukleofilnog C(2) atoma, koji

završava ciklizaciju. Prilaz C(2) i C(13) reakcijskih centara olakšan je zbog strukturne mobilnosti alifatskog $-(CH_2)_3$ lanca. Posljedično dolazi do nastajanja zwitterionske vrste koja sadrži pozitivno nabijen amonijev i negativno nabijen fenolni prsten. Dodatni izračuni potvrđuju ovaj zwitterionski oblik kao nestabilan, s time da se proton vraća od N(2) na O(6) atom. Nastajanje enolnog oblika (nukleofilna aktivacija C(2) atoma) praćena prijenosom vodika sa O(6) na N(2) su najvjerojatniji koraci inicijacije u eksperimentalnim uvjetima uz CH_3OH kao otapalo. Kao najveća barijera identificirana je keto-enolna tautomerija, te je stoga i najvjerojatniji korak koji određuje brzinu ciklizacije (reakcije).

4.1.4. Usporedba katalitičke uloge vanadija(IV) i molibdena(VI) u reakcijama oksidativne dekarboksilacije

Iz literature je poznato da prilikom priprave kompleksa [VO(L3)(py)(H_2O)], iz matičnice stajanjem nastaje kumarin-3-karboksamid. Autori I. Cavaco i J. Costa−Pessoa, su predložili mehanizam oksidativne dekarboksilacije asparagina.[82]

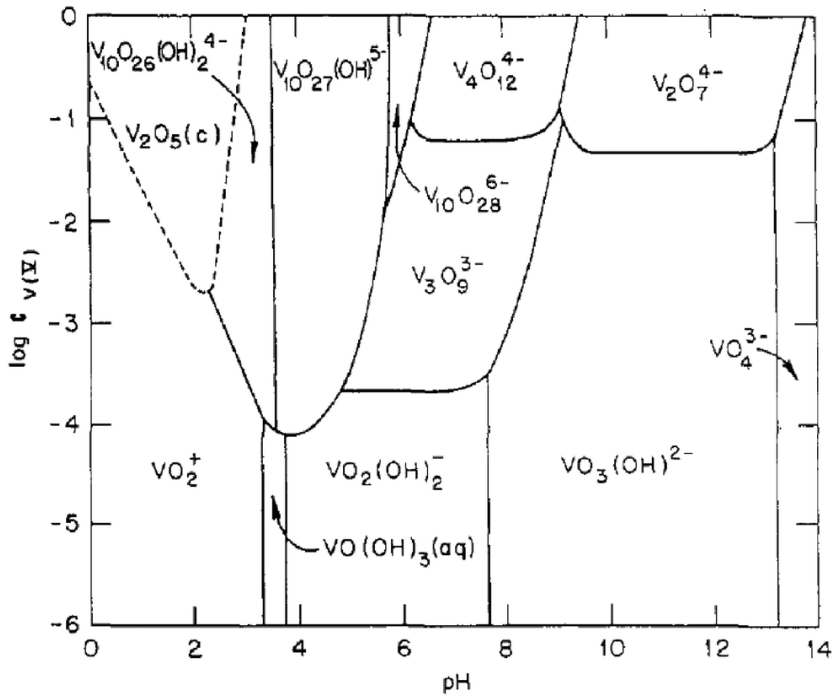
U svrhu potvrde mehanizma i katalitičke, odnosno oksidacijske, uloge vanadija napravljeni su eksperimenti u kojima je i) vanadij dodan u katalitičkoj količini, ii) reakcija vođena bez prisustva kisika uz propuhivanje argonom te iii) uz prisustvo peroksida i vanadija u katalitičkoj količini. U eksperimentima u kojima je korištena katalitička količina vanadija (oko 5 %), iskorištenje reakcije bilo je 24 %, s obzirom na kumarin-3-karboksamid, ali je bilo potrebno u otopinu uvoditi zrak, dok je u prisustvu vanadija u ekvimolarnoj količini uz dodatak peroksida iskorištenje bilo 37 %. Kumarin-3-karboksamid nije izoliran iz reakcijske smjese koja je provedena u inertnoj atmosferi.

Usporede li se ti rezultati s rezultatima opisanim u literaturnom izvoru, te s rezultatima dobivenim iz reakcije vanadil sulfata s L-glutaminom, u kojoj nastaje oktaedarski kordiniran kompleks vanadija sa Schiffovom bazom izvedenom iz salicilaldehida i aminokiseline, može se pretpostaviti sljedeće: u prvom koraku dolazi do nastanka analognog kompleksa s asparaginom, ali peto i šesto koordinacijsko mjesto zauzima molekula kisika, odnosno peroksida i nastaje [VO(O_2)(L3)] kao intermedijar, nakon toga dolazi do oksidativne dekarboksilacije na aminokiselinskom ostatku i obnove $[VO]^{2+}$ jezgre. Ciklizacija kumarinskog prstena vjerojatnija je uz oksidativnu dekarboksilaciju, a ne iz diamida i salicilaldehida u otopini kako su predložili Cavaco i Costa−Pessoa.[83]

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da vanadij ima ulogu katalizatora, a ne oksidansa, te da dolazi do obnove $[VO]^{2+}$ jezgre.

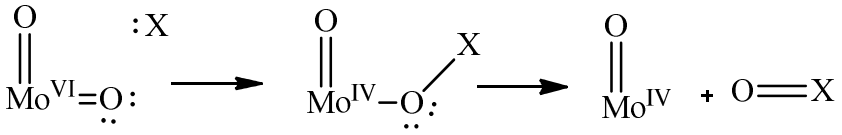
Nastajanje dekavanadata može se objasniti promjenom pH sustava, obzirom da nastajanjem kumarin-3-karboksamida dolazi do nastajanja amonijevog karbonata (produkta oksidativne dekarboksilacije i deaminacije). Istraživanjem nije ni potvrđena ni opovrgnuta katalitička aktivnost dekavanadata. U reakcijama koje su provedene s vanadil sulfatom u katalitičkoj količini, nastajanje dekavanadata nije primjećeno. U prilog činjenici da je nastajanje dekavanadata ovisno o pH otopine ide i prikaz raspodjele oksovrsta vanadija u ovisnosti o pH i koncentraciji (slika 32). Prema literaturnim podacima, u uvjetim reakcije, preferirana je mononuklearna vrsta, a raspodjela okso vrsta vanadija u ovisnosti o pH i

logaritmu koncentracije očekivano je nešto drugačija za sustav etanol : voda 1:1 u odnosu na vodenu otopinu.



Slika 32. Raspodjela okso vrsta vanadija u vodenoj otopini u ovisnosti o pH i molarnoj koncentraciji. [84]

Usporedivši katalitičku aktivnost molibdena i vanadija u sustavu s asparaginom, moguće je zaključiti da oba metalna centra posjeduju usporedivu katalitičku ulogu u oksidativnoj dekarboksilaciji asparagina.[85] Međutim, sam mehanizam i uvjeti katalize na $[MoO_2]^{2+}$ jezgri su drugačijeg tipa. Naime, sve reakcije priprave kompleksa molibdena(VI) bile su provedene u suhim uvjetima i u inertnoj atmosferi. Poznate su i dobro opisane reakcije prijenosa kisika u enzimima koji sadrže $[MoO_2]^{2+}$ jezgru (slika 33) pri čemu dolazi do formiranja σ-veze između supstrata i kisika dioksomolibdenske jezgre, a potom i do transfera π- elektrona Mo=O veze na metalni centar i posljedično redukcije Mo(VI) u Mo(IV), što u konačnici dovodi do slabljenja Mo−O veze i njena pucanja[86- 88]

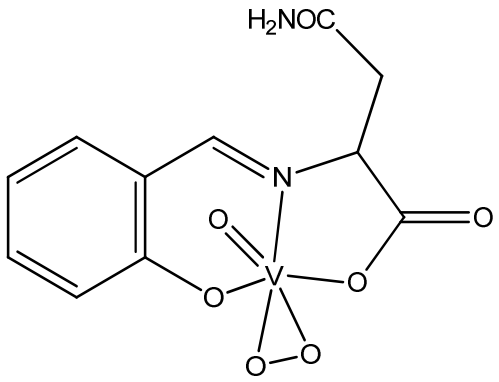


Slika 33. Shematski prikaz reakcija prijenosa kisika na $[MoO_2^{2+}]$ jezgri.

Činjenica da iz reakcije $[MoO_2(sal)_2]$ u diklormetanu nije izoliran kumarin-3-karboksamid, te da je izoliran mononuklerani kompleks dioksomolibdena(VI) koordiniran tetradentatno sa *N*-saliciliden-D,L-asparaginatom, dok je iz metanola izoliran dinuklearni kompleks oksomolibdena (VI) koordiniran tridentatno s navedenim ligandom, upućuje na mogućnost prijenosa atoma kisika s dioksomolibdenske vrste i posljedičnu stabilizaciju u dinuklearnu $[Mo_2O_4]^{2+}$ jezgru.

S druge strane, nastajanje zrcalno simetričnog dinuklearnog kompleksa u reakciji provedenoj u metanolu pri čemu ostaje zadržan stereocentar liganda, dok u reakciji provedenoj u diklormetanu dolazi do inverzije *S*-enantiomorfa, upućuje na stereoselektivnost $[MoO_2]^{2+}$ jezgre u ovisnosti o otapalu, što otvara nove mogućnosti uporabe $[MoO_2]^{2+}$ jezgre u reakcijama stereoselektivne sinteze i katalize.

Uzevši u obzir i produkte reakcija vanadija i molibdena s L-glutaminom, kada se radi o sustavu s vanadijem do ciklizacije i nastajanja kumarinskog derivata dolazi uz nastajanje perokso kompleksa vanadija kao intermedijera, a čija je strukturna formula prikazana na slici 34.



Slika 34. Prikaz predložene molekulske formule intermedijarnog kompleksa $[VO(O_2)(L3)]$.

Nastajanje sukcinamida u reakciji s glutaminom potvrđuje da prvo dolazi do oksidativne dekarboksilacije aminokiseline na $[MoO_2]^{2+}$, a potom, ili istovremeno, do ciklizacije u kumarinski derivat u slučaju L-asparagina.

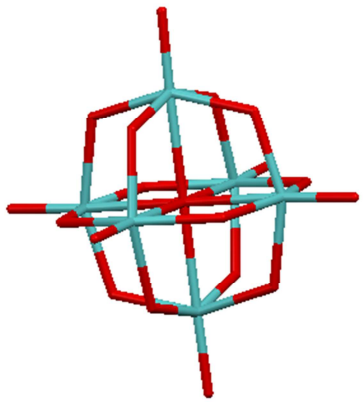
4.2. Reakcije molibdovanadata

4.2.1. Reakcije s L-asparaginskom kiselinom

Iz smjese produkata reakcije $[MoO_2(sal)_2]$ i $[VO(acac)_2]$ s L-aspartatom uz tetrabutilamonijev bromid i trietilamin u reakcijskom omjeru 5:1:10:25, izdvojen je monokristal kojem je bilo moguće odrediti kristalnu i molekulsku strukturu. Ustanovljeno je da se radi o reduciranom polioksomolibdatu $(Bu_4N)_3[Mo^{V}Mo_5{}^{VI}O_{19}]$.

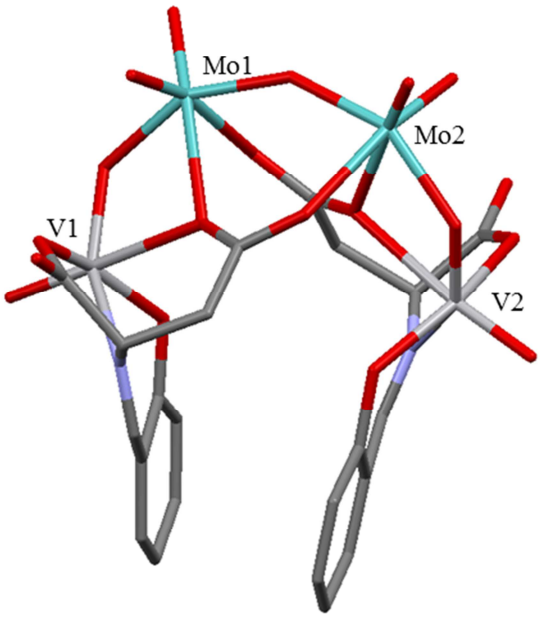
Tijekom termičke razgradnje u temperaturnom interval od 220– 420 °C dolazi do 38 %-tnog gubitka mase što odgovara raspadu tetrabutilamonijevog kationa.

Produktu je snimljen IR spektar, u kojem su vidljive oštre vrpce jakog intenziteta pri 956 i 800 cm^{-1} što odgovara istezanju veza $Mo-O_b-Mo$ i $Mo=O_t$, i u skladu je s literaturnim podacima. Pri 746 cm^{-1} prisutna je vrpca slabog intenziteta kao izraženo rame vrpce na 800 cm^{-1} što upućuje na istezanje veze $Mo-O_c$ (kisikov atom koordiniran s 6 atom molibdena) i karakteristična je za Lindquistov tip aniona, $[Mo_6O_{19}]^{n-}$. Vrpce srednjeg intenziteta pri 2875, 2935 i 2965 cm^{-1} (ravnolančana istezanja C− H veza) karakteristične su za tetrabutilamonijev kation.



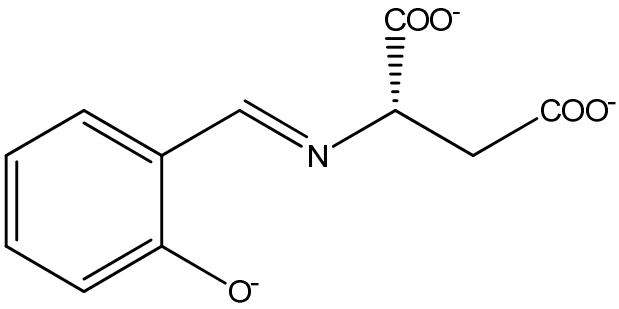
Slika 35. Prikaz molekulske strukture $[Mo^{V}Mo_5{}^{VI}O_{19}]^{3-}$ aniona Lindquist tipa. Molibdenovi ioni prikazani su svijetloplavom, a atomi kisika crvenom bojom.

Nakon izolacije $(Bu_4N)_3[Mo^{V}Mo_5{}^{VI}O_{19}]$ iz matičnice je izoliran $(Bu_4N)(Et_3NH)[Mo_2V_2O_9(L_2)_2]\cdot CH_3OH$ kojem je također bilo moguće odrediti kristalnu i molekulsku strukturu (slika 36).



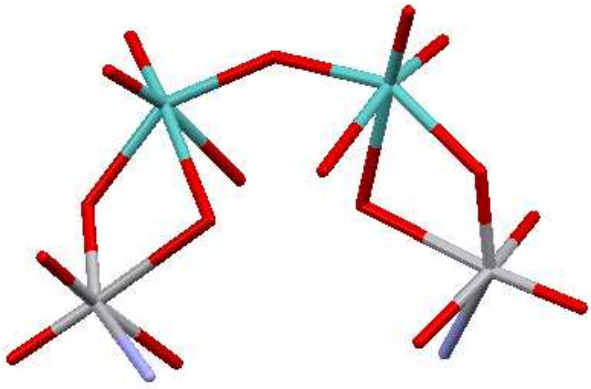
Slika 36. Prikaz molekulske strukture $[Mo_2V_2O_9(L2)_2]^{2-}$ aniona. Ioni molibdena prikazani su zelenom, ioni vanadija svijetlosivom, atomi kisika crvenom, dušika plavom i ugljika sivom bojom.

Kompleksni anion $[Mo_2V_2O_9(L_2)_2]^{2-}$ sastoji se od četiri atoma metala, oktaedarske koordinacije, od kojih je središnja dinuklearna $[Mo_2O_7]^{2+}$ vrsta, dok su $[VO]^{3+}$ jezgre povezane jednim premošćujućim kisikom na atom molibdena. Ligand koordinira atom vanadija tetradentatno, kisikovim atomom karboksilne skupine aminokiselinskog ostatka aksijalno, kisikovim atomom α– karboksilne skupine aminokiselinskog ostatka, kisikom oksi skupine salicilaldehidne podjedinice te dušikovim atomom iminske skupine ekvatorijalno. Kisikov atom karboksilne skupine aminokiselinskog ostatka, koji koordinira atom vanadija ujedno je koordiniran i na susjedni atom molibdena, čime preuzima premošćujuću ulogu, dok drugi atom kisika karboksilne skupine koordinira Mo2 atom, što dodatno pridonosi stabilizaciji tetranuklearne okso vrste. Iz ukupne koordinacije, ligand se opisuje kao pentadentatni, pri čemu se zadržava enantiomer polazne aminokiseline (slika 37).



Slika 37. Strukturna formula liganda (*S*)-(*E*)-2-((2-oksidobenziliden)amino)sukcinata (L2)

Koordinacijska sfera $\{Mo_2\}$ podjedinice može se usporediti s dva oktaedra povezana vrhom i odgovara $\{Mo_2O_{11}\}$ vrsti, što je u suprotnosti s Lipscombovim pravilom (slika 38). Do stabilizacije nastale vrste dolazi funkcionalizacijom $\{Mo_2O_{11}\}$ jezgre kompleksom oksovanadija(IV) i (*S*)-(*E*)-2-((2-oksidobenziliden)amino)sukcinata.



Slika 38. Prikaz okruženja $\{Mo_2O_{11}\}$ vrste. Ioni molibdena prikazani su zelenom, ioni vanadija srebrnom, atomi kisika crvenom i dušika plavom bojom.

Termogram uzorka pokazuje tri značajna slijedna gubitka mase od čega prvi odgovara gubitku jedne molekule metanola u temperaturnom intervaul od 20 do 80 °C i iznosi 4 %, drugi gubitak mase odgovara gubitku raspadu trietilamina u području od 80 do 180 °C i iznosi 5 %, a treći gubitak mase od 180 do 500 °C te iznosa od 43 % može se pripisati raspadu tetrabutilamonijevog kationa i iminskog liganda. I DSC analiza

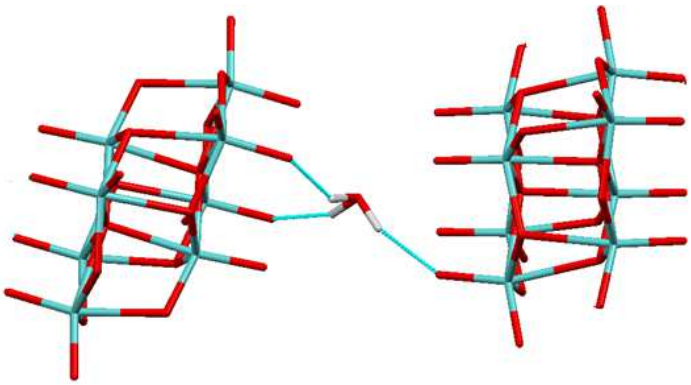
$(Bu_4N)(Et_3NH)[Mo_2V_2O_9(L2)_2]\cdot CH_3OH$ potvrdila je stupnjevite promjene u navedenom temperaturnom intervalu s najznačajnijom entalpijskom promjenom pri 250 °C.

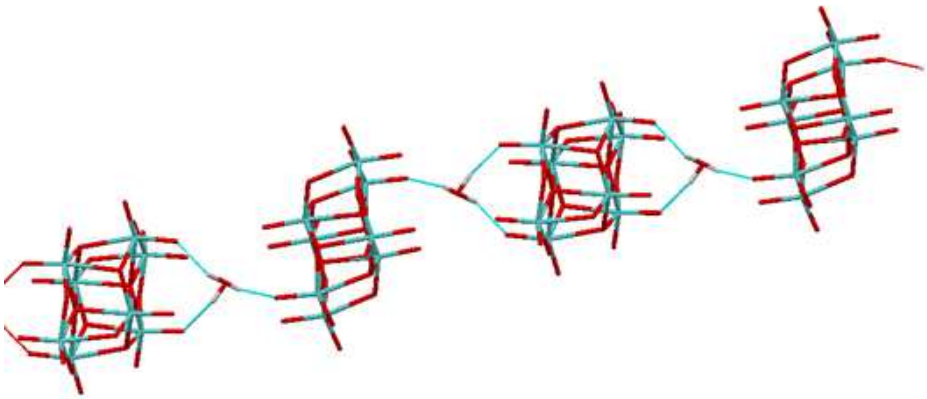
U infracrvenom spektru produkta opažene vrpce pri 941, 906, 807 i 693 cm^{-1} upućuju na prisutnost $[Mo_2O_5]^{2+}$ kationa i karakteriziraju redom asimetričnu i simetričnu vibraciju istezanja $Mo{=}O_t$ te $Mo{-}O_b{-}Mo$ veza. Vrpca pri 973 cm^{-1} odgovara istezanju $V{=}O_t$ veze, dok vrpca na 764 cm $V{-}O_b{-}V$ veze. Prisutnost liganda potvrđuje vrpca pri 1655 cm^{-1}, karakteristična za –C=N– vibraciju nastale iminske veze dok izostanak vrpce pri 1700 cm^{-1} upućuje na koordinaciju liganda preko C=O karboksilne skupine bočnog lanca. Vrpce u području od 1400-1595 cm^{-1} karakteristične su za vibracije karboksilatnih veza.

Kao prvi produkt reakcije u kojem je molarni odnos $[MoO_2(sal)_2]$ i $[VO(acac)_2]$ iznosio 1 : 1 izoliran je $(Bu_4N)(Et_3NH)[Mo_2V_2O_9(L3)_2]\cdot CH_3OH$, dok su iz matičnice uz miješane MoV komplekse izolirani već opisani $(Bu_4N)_3[Mo^{V}Mo_5{}^{VI}O_{19}]$ i bijeli monokristaličan produkt $(Bu_4N)(Et_3N)(H_3O^+)_{1/2}[\beta\text{-}Mo_8O_{26}]$ kojemu je određena kristalna i molekulska struktura (slika 39a).

Jedno od svojstava polioksometalatnih vrsta je njihova strukturna ili kemijska kiralnost, koja može biti posljedica funkcionalizacije polioksometalatne vrste optički aktivnim molekulama ili posljedica strukturne konformacije oktaedarskih građevnih jedinica. Oktamolibdatni anion prikazan na slici 39a, podliježe konformacijskoj izomeriji zbog intramolekulskih vodikovih veza s oksonijevim ionom te gradi beskonačnu uzvojnicu P–konformacije (slika 39b). Konačno, molekulska formula poliokso vrste može se zapisati kao $[Mo_4O_{13}(H_3O^+)Mo_4O_{13}]_n$.

a)





b)

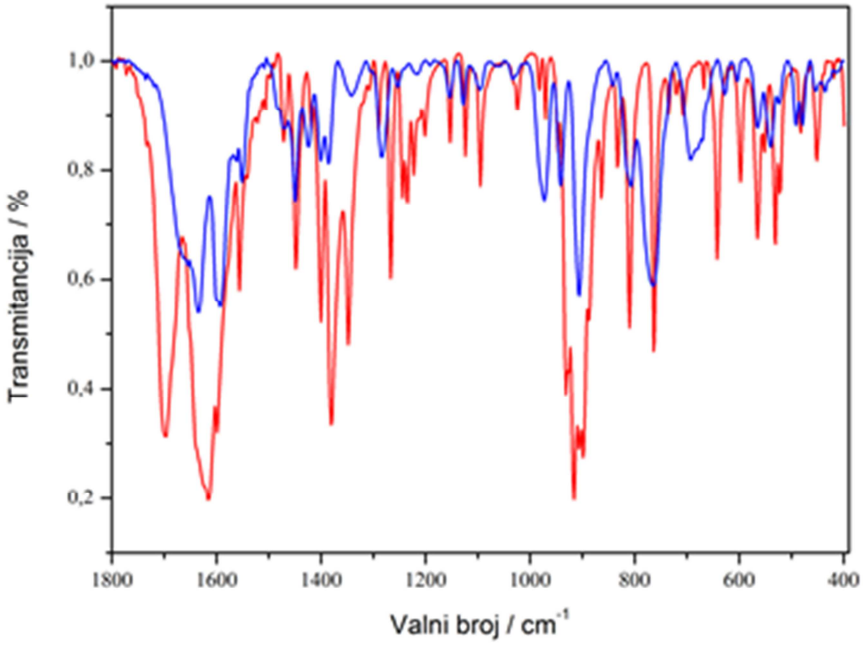
Slika 39. a) Prikaz strukturne formule $[\beta\text{-}Mo_8O_{26}]^{2-}$ aniona s intermolekulskim vodikovim vezama; b) Prikaz kiralnosti P-$[\beta\text{-}Mo_8O_{26}]^{2-}$ aniona kao posljedice izmjenivanja usmjerenja intermolekulskih vodikovih veza terminalnih kisikovih atoma s oksonijevim ionom.

Iz reakcije $[MoO_2(sal)_2]$ s L-asparaginskom kiselinom uz dodatak tetrabutilamonijevog bromida izoliran je žuti sitnokristaličan produkt, koji je podvrgnut termogravimetrijskoj analizi. U području 140–240 °C dolazi do gubitka mase od 2,29 % dok u području 240–500 °C taj gubitak iznosi 35,45 %. Diferencijalna pretražna kalorimetrija ukazuje na značajnu energetsku promjenu pri drugom gubitku mase oko 340 °C, što je u skladu s energetskim promjenama primijećenima kod izoliranih produkata koji sadrže tetrabutilamonijev kation i organski ligand.

U infracrvenom spektru produkta primjetne su četiri oštre vrpce u spektralnom području karakterističnom za istezanja $Mo{=}O_t$ veze, na 931, 926, 916 i 906 cm^{-1}, te dvije vrpce pri 887 i 810 cm^{-1} karakteristične za prisutnost $Mo{-}O_b$ veze. Takva kombinacija vrpci upućuje na postojanje dvije različite $[Mo_2O_5]^{2+}$ jezgre. Usporede li se infracrveni spektri produkta koji

sadrži $[Mo_2V_2O_9(L2)_2]^{2-}$ anion sa spektrom nastalog produkta (slika 40), primjetna je strukturna analogija. Vrpca pri 1267 cm^{-1} u skladu je s literaturnim podacima za slobodnu COH vibraciju bočnog lanca asparaginske kiseline koja ne sudjeluje u vodikovoj vezi, što dodatno potvrđuju i vrpce u spektralnom području od 1200–1300 cm^{-1}. Izostanak N–H simetričnog i asimetričnog istezanja prisutnog u spektru L-asparaginske kiseline pri 3024 i 2960 cm^{-1} potvrđuje nastanak iminske veze.

Na temelju podataka dobivenih iz infracrvenog spektra produkta i usporedbom s infracrvenim spektrom molibdovanadata $[Mo_2V_2O_9(L2)_2]^{2-}$, te rezultata termogravimetrijske analize može se pretpostaviti da je nastao produkt sastava $[Mo_4O_{11}(HL2)_2]$.



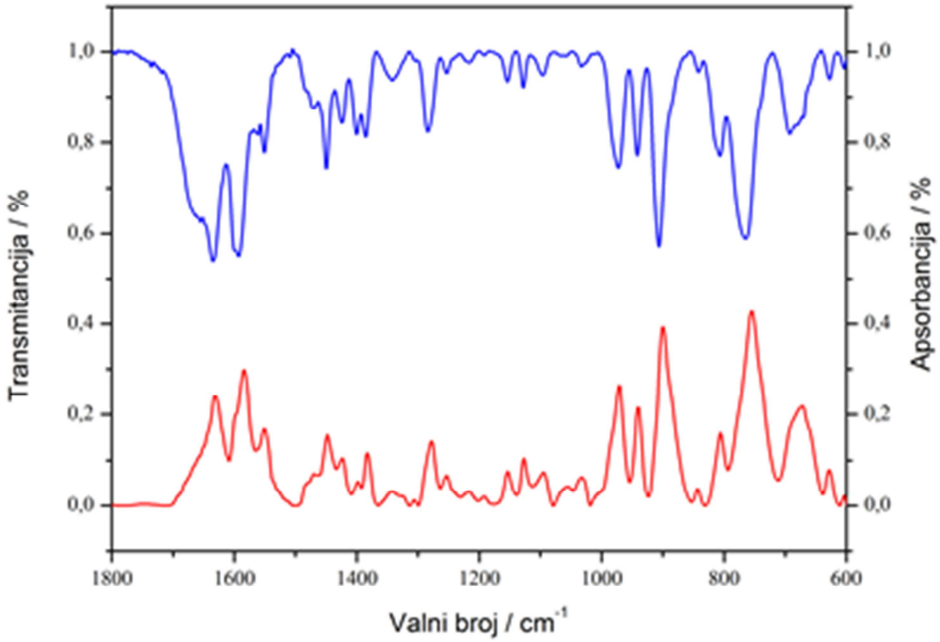
Slika 40. Usporedba IR spektra $[Mo_2V_2O_9(L2)_2]^{2-}$ aniona (plavo) i $[Mo_4O_{11}(L2H)_2]$ (crveno).

U literaturi je opisana priprava i molekulska i kristalna struktura $(NH_4)_6[Mo_2V_2O_{24}(C_2O_4)_2]$[89] u kojoj oksalatni anion koordinira isključivo atom vanadija didentatno. Autori su pripravili seriju molibdovanadata i kod svih pripravljenih spojeva oksalatni ligand je koordiniran na vanadijev ion.

Kako bi se ispitao utjecaj ishodnih supstancija, odnosno izvora okso vrsta vanadija i molibdena, provedeni su eksperimenti u kojima su korištene različite ishodne supstancije. U

jednom eksperimentu korišten je vanadil sulfat, dok je u drugom eksperimentu uz $[MoO_2(sal)_2]$ i $[VO(acac)_2]$ dodan i amonijev heptamolibdat. Ostali reakcijski uvjeti nisu mijenjani.

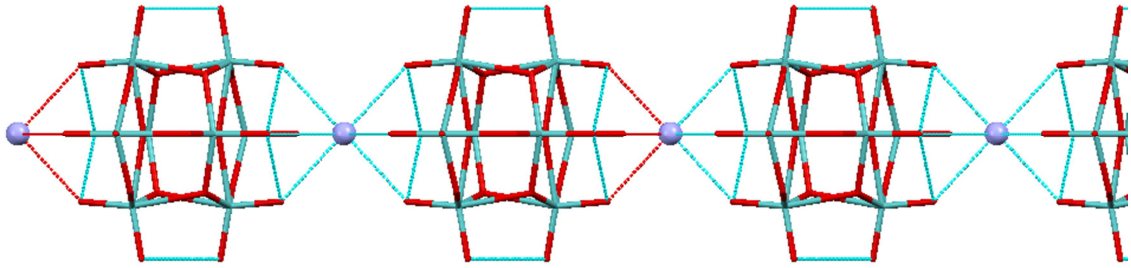
Usporedbom infracrvenih spektara (slika 41) $(Bu_4N)(Et_3NH)[Mo_2V_2O_9(L_2)_2]\cdot CH_3OH$ i crvenog produkta izoliranog iz reakcijske smjese u kojoj je korišten vanadil sulfat kao ishodna supstanca, primjetno je preklapanje vrpce u spektralnom području 650–1000 cm^{-1} koje odgovara V=O_t, Mo=O_t, V–O_b–V i Mo–O_b–Mo vibracijama.



Slika 41. Usporedba IR spektra $[Mo_2V_2O_9(L3)_2]^{2-}$ aniona (plavo) i produkta izoliranog iz reakcije s vanadil sulfatom (crveno).

Iz reakcijske smjese u koju je dodan i amonijev heptamolibdat izoliran je svjetlo plavi produkt kojem je bilo moguće odrediti molekulsku i kristalnu strukturu $(NH_4)_y[\beta\text{-}Mo^{V}Mo^{VI}_{(8-x)}O_{26}]\cdot 3H_2O$. Utvrđeno je da je nastao β–oktamolibdatni anion, slične strukture kao β–oktamolibdatni anion izolirani iz reakcije bez dodatka heptamolibdata. Oktamolibdatne jedinice povezane su vodikovim vezama preko amonijevog iona u ravnolančanu strukturu. Ustanovljena je prisutnost intermolekulskih vodikovih veza N–H···O vrste, a plava boja produkta dokaz je da je došlo do djelomične redukcije Mo(VI) u Mo(V).

U infracrvenom spektru primjećene su vrpce pri 952, 900, 858, 710 i 626 cm^{-1} koje su u skladu s literaturnim podacima za vibracije Mo=O_t i Mo−O_b−Mo veza, dok vrpce pri 1628 i 3476 cm^{-1} odgovaraju literaturnim podacima za vibracije svijanja i istezanja H−O−H odnosno O−H veza, a što je u skladu s činjenicom da se radi o hidratu.



Slika 42. Prikaz molekulske strukture $[Mo_4O_{13}(NH_4^+)Mo_4O_{13}]_n$ aniona štapićima, prikazan je pogled oktamolibdatnih jedinica vezanih vodikovim vezama N–H ···O tipa preko amonijevog iona, kao dokaz ravnolančanog polimera $[Mo_4O_{13}(NH_4^+)Mo_4O_{13}]_n$.

Kao i kod već opisanog kiralnog tetrabutilamonijevog oksonijevog oktamolibdata, gdje je svojstvo kiralnosti postignuto slaganjem uzvojnice preko oksonijevog iona, u amonijevom oktamolibdatu dolazi do polimerizacije preko amonijevog kationa (slika 42), čime je pokazana mogućnost utjecanja na procese povezivanja jedinica ugradnjom kationa različitih geometrija. Iz matičnice, nakon izolacije reduciranog oktamolibdata, stajanjem nastaje $(Bu_4N)_3[Mo^VMo_5{}^{VI}O_{19}]$.

Iz eksperimenata provedenih u trifluoroetanolu i diklormetanu kao otapalu, nije bilo moguće izolirati polioksometalatne vrste.

U tablici 25 prikazani su rezultati eksperimenata provedenih s L- asparaginskom kiselinom, pri čemu {Mo_6} označava Lindquistov anion miješanih oksidacijskih stanja molekulske formule $[Mo^VMo_5{}^{VI}O_{19}]^{2-}$, {$Mo_2V_2$} označava polinuklearni kompleks $[Mo_2V_2O_9(L2)_2]^{2-}$, analogno tome {Mo_4} predstavlja $[Mo_4O_{11}(L2H)_2]$, dok {Mo_8} označava $[\beta\text{-}Mo_8O_{26}]^{2-}$ anion i {Mo_8'} $[\beta\text{-}Mo^VMo^{VI}{}_{(8-x)}O_{26}]^{(2+x)-}$ anion.

Tablica 25. Rezultati eksperimenata provedenih s L-asparaginskom kiselinom; produkt 1 označava produkt najvećeg masenog udjela, dok produkt 2 označava produkt izoliran iz matičnice.

$[MoO_2(sal)_2]$ /mol	$[VO(acac)_2]$ /mol	otapalo	*t*/h	produkt 1	produkt 2
1	0,2	CH_3OH	16	$\{Mo_6\}$	$\{Mo_2V_2\}$
1	1	CH_3OH	16	$\{Mo_2V_2\}$	$\{Mo_6\}$, $\{Mo_8\}$
1	1	CH_3OH	24	$\{Mo_6\}$	-
1	1	CH_3OH	4	L-asp	$\{Mo_2V_2\}$
1 (+1 $\{Mo_7\}$)	1	CH_3OH /H_2O	16	$\{Mo_8'\}$	$\{Mo_6\}$
1	1	CH_2Cl_2	24-72	L-asp	-
1	1	F_3EtOH	24-72	L-asp	-
1	0	CH_3OH	3	$\{Mo_4\}$	-
1	1mol($VOSO_4$)	CH_3OH	16	$\{Mo_2V_2\}$	-

Dobiveni rezultati potvrđuju da je miješani polinuklearni anion $[Mo_2V_2O_9(L2)_2]^{2-}$ (slika 38) intermedijarna vrsta u nastajanju Lindquistovog aniona $[Mo^{V}Mo_5{}^{VI}O_{19}]^{2-}$. Povezivanje građevnih jedinica potpomognuto je funkcionalizacijom poliokso vrsta. Na temelju rezultata eksperimenata provedenih s $[MoO_2(sal)_2]$ i $[VO(acac)_2]$, kao ishodnim supstancijama, uz različite molarne omjere i reakcijska vremena, utvrđeno je da preferirano nastaje $[Mo^{V}Mo_5{}^{VI}O_{19}]^{3-}$ vrsta. Vrijeme reakcije potrebno za potpunu konverziju u produkt $[Mo^{V}Mo_5{}^{VI}O_{19}]^{3-}$ iznosi 24 sata. $[Mo_2V_2O_9(L2)_2]^{2-}$ intermedijarni je anion koji povezivanjem dovodi do nastajanja konačnog $\{Mo_6\}$ produkta. U eksperimentima u kojima je omjer $[MoO_2(sal)_2]$ i $[VO(acac)_2]$ iznosio 1:1, primjećena je i manja količina oktamolibdatnog $[\beta\text{-}Mo_8O_{26}]^{2-}$ aniona što upućuje na mogućnost daljnje agregacije u reakcijskim uvjetima. Kako je iz eksperimenta bez dodatka $[VO(acac)_2]$ izoliran kompleks $[Mo_4O_{11}(L3H)_2]$, razvidno je da stabilnost pojedine polioksovrste ovisi o reakcijskim uvjetima.

Dinuklearna građevna jedinica $\{Mo_2\}$ je funkcionalizirana vanadijevim kompleksom s *N*-saliciliden-L-aspartatom(L2). Sam kompleks dodatno je stabiliziran koordinacijom karboksilne skupine bočnog lanca aminokiselinskog ostatka koja premošćuje središnje ione molibdena, što je ujedno i razlog sporijeg povezivanja u $\{Mo_6\}$.

U eksperimentu u kojem je kao polazna supstancija korišten vanadil sulfat, također je nastao miješani polinuklearni kompleks dok je iz eksperimenta u kojem je korišten i amonijev heptamolibdat uz $[MoO_2(sal)_2]$ i $[VO(acac)_2]$, nastao je reducirani oblik $[\beta\text{-}Mo_8O_{26}]^{n-}$ anion miješanih oksidacijskih stanja. Usporede li se molekulske strukture heptamolibdatnog i

oktamolibdatnog aniona, vidljivo je da dodatkom monomerne {Mo} jezgre ne može doći do nastajanja β-oktamolibdatne strukture, što je u skladu s literaturno dostupnim podacima i principima sinteze polioksometalatnih vrsta. Ovisno o pH sustava, dolazi do hidrolitičke razgradnje kada se polioksometalatnih vrsta koje se koriste kao polazne supstancije. U prvom koraku dolazi do hidrolize heptamolibdata na $\{Mo_4\}$ ili $\{Mo_2\}$, te {Mo} podjedinicu, koje se zatim povezuju u β-oktamolibdatni anion. U opisanom eksperimentu molarni omjer Mo:V iznosio je 8:1, dok je u eksperimentu u kojem je pripravljen $\{Mo_6\}$ anion, molarni omjer Mo:V iznosio 5:1. Sve to dodatno upućuje da dolazi do hidrolize heptamolibdata u $\{Mo_4\}$ podjedinice, a zatim do ponovnog povezivanja.

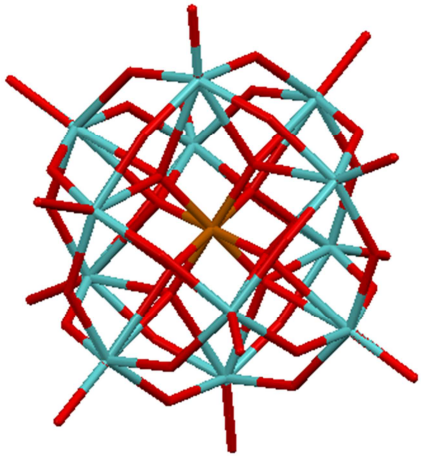
Usporede li se rezultati eksperimenata provedenih u trifluoroetanolu i diklormetanu s rezultatima eksperimenata provedenih u metanolu s fizikalnim svojstvima metanola, trifluoroetanola i diklormetana te literaturno najzastupljenijim otapalima u postupcima priprave polioksometalata, vode i acetonitrila (tablica 26), relativna permitivnost otapala jest ključno svojstvo u pripravi polioksometalatnih vrsta budući da su polioksometalati tvari čija je površina izrazito elektronegativna. Rezultati provedenih istraživanja uz korištenje različitih otapala u skladu su sa svojstvima polioksometalata.

Tablica 26. Fizikalna svojstva otapala korištena tijekom priprave polioksometalata

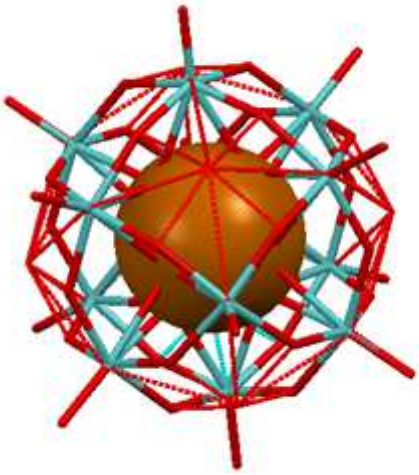
Otapalo	t_v/ °C	p*K*a	ε_r	POM nastajanje
CH_3OH	65	15,5	32,7	+
CH_2Cl_2	40	-	8,93	-
F_3CCH_2OH	78	11,4; 12,4	8,55	-
CH_3CN	82	25	37,5	+
H_2O	100	15,7	80,1	+

4.2.2. Reakcije s D,L-asparaginom i L-glutaminom

Iz reakcijske smjese s D,L- asparaginom izolirana je mala količina svijetlozelenog praškastog produkta $[H_yBrMo^V_xMo^{VI}_{(12-x)}O_{40}]^{n-}$ (slika 43), dok je iz matičnice izolirana smjesa tamnog kristaliničog produkta i žutih igličastih kristala. Smjesu produkata nije bilo moguće razdvojiti na temelju topljivosti. Iz smjese kristala izdvojen je tamni monokristalni produkt za koji je na temelju preliminarnih rezultata strukturnih istraživanja predložena molekulska formula aniona $[H_yBrMo^V_xMo^{VI}_{(12-x)}O_{40}]^{n-}$. Tijekom izlaganja rentgenskom zračenju, dolazi do raspada poliokso vrste. Da u izoliranom polioksometalatu nije prisutan vanadija potvrđeno je ICP–AES analizom. U infracrvenom spektru produkta primjetne su vrpce koje odgovaraju ravnolančanim C−H istezanjima karakterističnim za tetrabutilamonijev kation, a koje su u skladu s prethodnim istraživanjima. Da je dio atoma molibdena prisutan u reduciranom obliku potvrđuje plava boja produkta. Iz literature su poznati slični anioni koji umjesto bromida sadrže druge heteroatome te je pretragom Cambridge Structural Database, pronađeno je riješenih kristalnih struktura nekoliko primjera takvih aniona, čiji faktor nepouzdanosti iznosi 8-12 %. Poznata je fotoosjetljivost polioksometalatnih vrsta, pa je razumljivo upitna stabilnost vrsta koje sadrže bromidni ion pri izlaganju rentgenskom zračenju. Molekulska struktura odgovara Kegginovom tipu polioksometalatne vrste.



a)



b)

Slika 43. Prikaz a) molekulske strukture $[H_yBrMo^V_xMo^{VI}_{(12-x)}O_{44}]^{n-}$ pri čemu je y = 17-x; b) potencijalnih vodikovih veza predloženih na temelju O···O udaljenosti koje stabiliziraju anion poliokso vrste; ioni molibdena prikazani su svijetloplavom, atomi kisika crvenom, a bromidni ion smeđom bojom.

Žuti kristalni produkt izoliran iz reakcijske smjese identificiran je kao već opisani djelomično reducirani Lindquistov anion $(Bu_4N)_3[Mo^VMo_5{}^{VI}O_{19}]$.

Iz reakcije u kojoj je korišten L-glutamin također je izoliran djelomično reducirani Lindquistov anion ali uz vrlo nisko iskorištenje. Reakcija je provođena 24 sata, a ukoliko se provodi 5 ili 16 sati izolirana je smjesa L-glutamina i djelomično reduciranog Lindquistovog aniona $(Bu_4N)_3[Mo^{V}Mo_5{}^{VI}O_{19}]$.

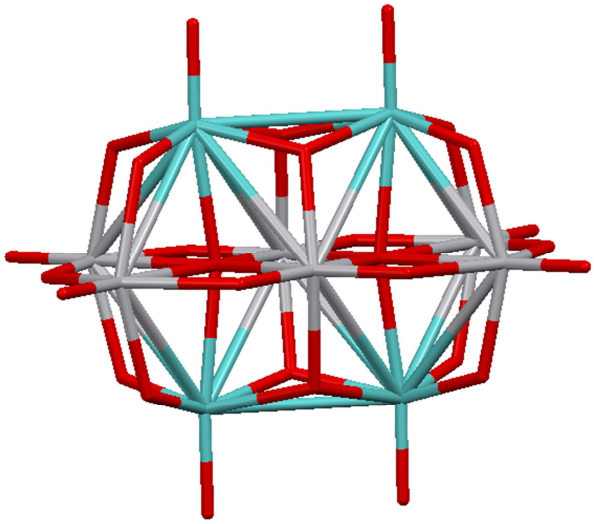
4.2.3. Reakcija s L-Ornitin hidrokloridom

Iz reakcije u kojoj je kao aminokiselina korišten L-ornitin hidroklorid, izoliran je $(Bu_4N)_n[Mo^{V}{}_xMo^{VI}{}_{13-x}V^{IV}{}_yV^{V}{}_{(5-y)}O_{62}Br]^{n-}$.

U infracrvenom spektru primjetne su vrpce srednjeg intenziteta pri 2875, 2935 i 2965cm^{-1} (ravnolančana C−H istezanja) karakteristične za tetrabutilamonijev kation. U području otiska prsta glavna vrpce pri 942 cm^{-1} karakteristična je za istezanje Mo=O_t veze, dok najintenzivnija vrpca spektra pri 860 cm^{-1} odgovara vibraciji Mo−O_b−Mo veze, dok su vrpce pri 760 i 740 cm^{-1} u skladu s literaturnim podacima za istezanja V−O_b−V veze. Vrpce pri 985 i 1000 cm^{-1} odgovaraju vibraciji istezanja V=O_t veze. Takva raspodjela vrpci u infracrvenom spektru odgovara literatunim podacima za poliokso molibdovanadate Kegginovog tipa.[90] Grijanjem produkta u dušičnoj kiselini nastaje blijedo narančasti talog, koji je smjesa MoO_3 i V_2O_5, što potvrđuje prisutnost oba metala u produktu. Analiza udjela molibdena i vanadija ICP-AESom, pri čemu utvrđen omjer Mo:V iznosi 13:5. Argentometrijski je potvrđena prisutnost bromida u uzorku.

Na temelju rezultata i interpretacije analitičkih podataka molekulska struktura pretpostavljeno je da se radi o anionu $[Mo^{V}{}_xMo^{VI}{}_{13-x}V^{IV}{}_yV^{V}{}_{(5-y)}O_{62}Br]^{n-}$, koji se ubraja u poliokso vrstu *super* Kegginovog tipa. Da su u anionu prisutna miješana oksidacijska stanja metala potvrđuje tamna boja produkta te primjetan magnetizam prilikom provedbe analiza.

Monokristalnom narančastom produktu izoliranom iz matičnice, bilo je moguće odrediti molekulsku i kristalnu strukturu te je ustanovljeno da se radi o spoju formule $(Bu_4N)_2[Mo_4V_6O_{28}]$. Anion je dekavanadatnog tipa, pri čemu su 4 atoma vanadija iznad i ispod ravnine heksavanadatnog prstena zamjenjena s četiri atoma molibdena (slika 44).



Slika 44. Prikaz molekulske stukture $[Mo_4V_6O_{28}]^{2-}$. Ioni molibdena prikazani su svijetloplavom, vanadija svijetlosivom, a atomi kisika crvenom bojom.

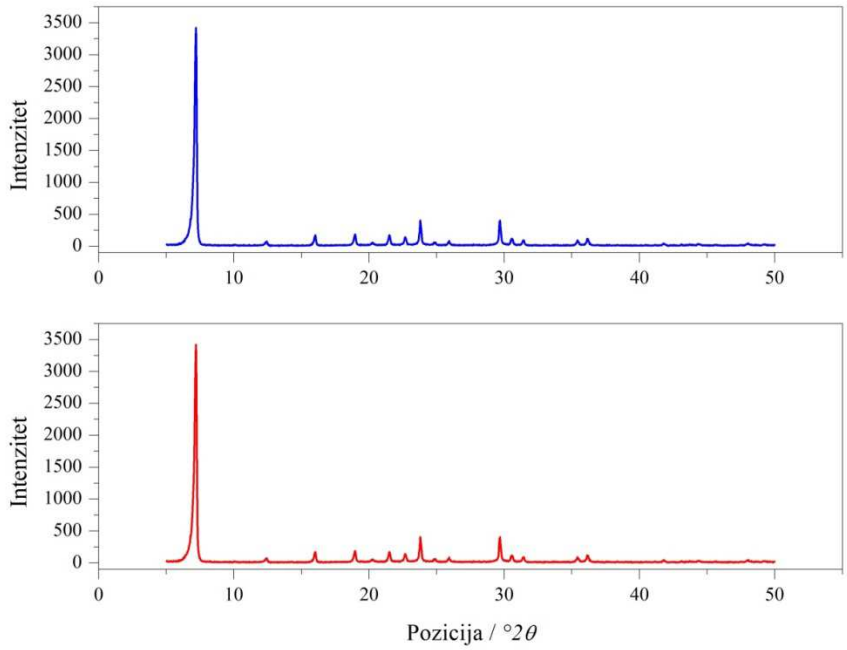
4.2.4. Reakcija bez dodatka aminokiseline

Kako bi se pobliže razjasnila uloga aminokiselina u reakcijskim sustavima, provedene su reakcije bez dodatka aminokiselina. Izoliran je tamnoplavi kristaličan produkt.

Infracrveni spektar uzorka odgovara spektru produkta izoliranog iz reakcije s L-ornitin hidrokloridom formule $[Mo^{V}_{x}Mo^{VI}_{13-x}V^{IV}_{5}V^{V}_{(5-x)}O_{62}Br]^{n-}$, pri čemu je primjetna razlika u području oko 1000 i 500 cm^{-1}. Vibracijske vrpce su prisutne u oba uzorka, ali je njihov omjer različit, što je karakteristično za Kegginov tip poliokso vrsta.

Analiza udjela molibdena i vanadija ICP-AESom, rezultirala je omjerom Mo:V u molekulskoj strukturi 2:1. Argentometrijski je potvrđena prisutnost bromida.

Difrakcijom rentgenskih zraka u polikristalnom uzorku i usporedbom dobivenog difraktograma s izračunatim difraktogramom praha za $[H_yBrMo^{V}_{x}Mo^{VI}_{(12-x)}O_{40}]^{n-}$ vidljivo je da je došlo do nastanaka istog produkta (slika 45). Na temelju analitičkih podataka, pretpostavljena je molekulska formula aniona $[H_yBrMo^{V}_{x}Mo^{VI}_{(8-x)}O_{44}\ V^{IV}_{y}V^{V}_{(4-y)}]^{n-}$.



Slika 45. Usporedba difraktograma polikristalnog uzorka

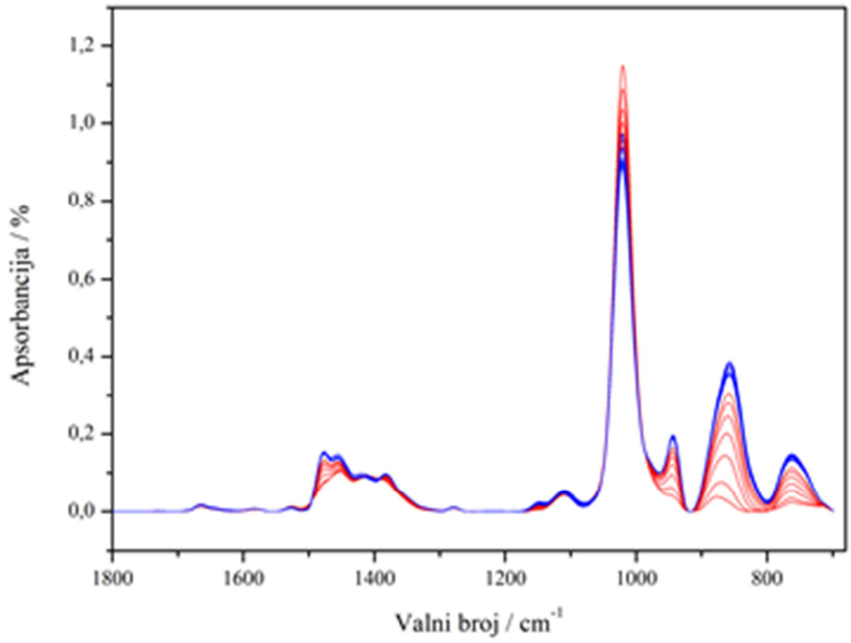
$[H_yBrMo^V{}_xMo^{VI}{}_{(8-x)}O_{44}\ V^{IV}{}_yV^V{}_{(4-y)}]^{n-}$ (crveno) i računatog difraktograma

$[H_yBrMo^V{}_xMo^{VI}{}_{(8-x)}O_{44}\ V^{IV}{}_yV^V{}_{(4-y)}]^{n-}$.

4.2.5. Kvalitativna in-line vremenski ovisna infracrvena spektroskopija reakcijskih smjesa

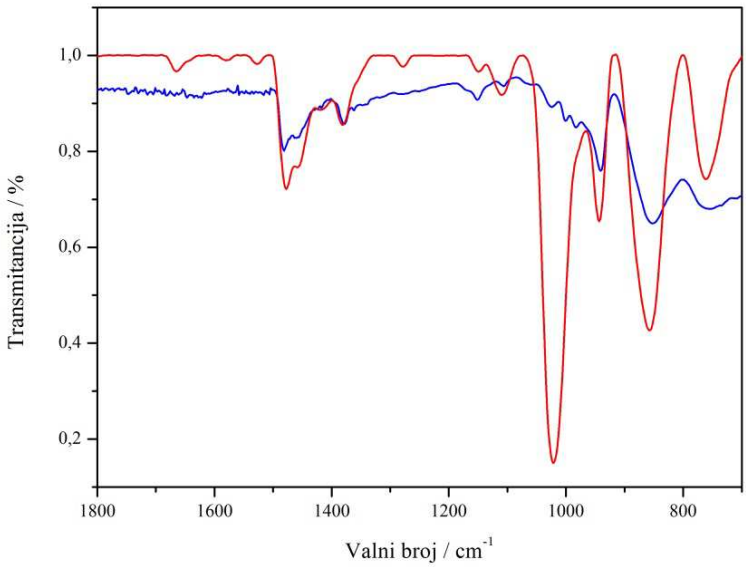
Kako bi se opisali reakcijski sustavi, obzirom na veliki broj izoliranih smjesa produkata, reakcije s L-asparaginom, L-ornitinom sa i bez dodatka aminokiseline praćene su nfracrvenom spektroskopijom *in- line*.

Na slici 46 prikazani su vremenski ovisni infracrveni spektri prikupljeni iz eksperimenta bez dodatka aminokiseline, iz koje je vidljivo da do najvećih promjena dolazi tijekom prvog sata reakcije. Najveće spektralne promjene vidljive su u području od 650–1000 cm^{-1}. Vrpca najvećeg intenziteta odgovara C−O vibraciji metanola, i preklapa se sa $V{=}O_t$ vibracijom.



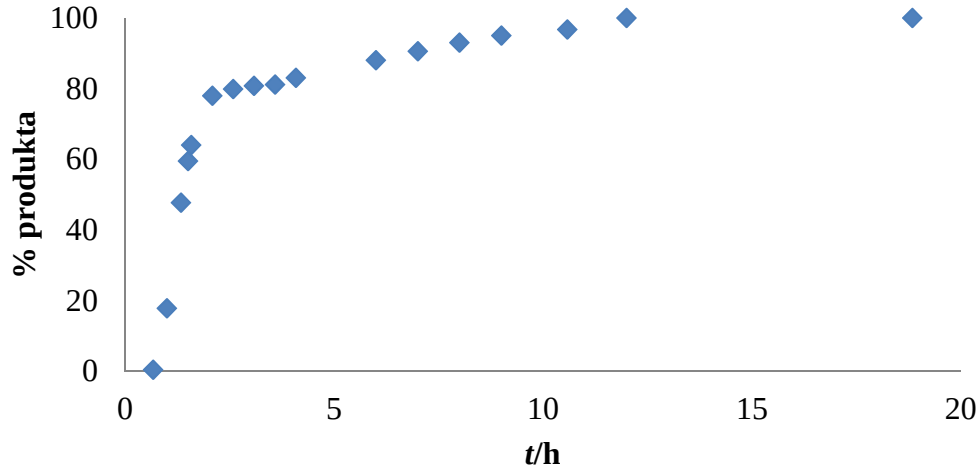
Slika 46. Prikaz vremenski ovisnih IR spektara reakcijske smjese snimanih in situ. Spektri snimani tijekom prvog sata prikazani su crvenom bojom, a spektri snimani tijekom sljedeća 23 sata plavom bojom. Vrijeme *t*=0 je pridruženo kada je temperature reakcijske smjese dosegla temperaturu vrelišta.

Usporede li se spektralna područja glavnih komponenti i produkta (slika 47) zaključuje se da u spektralnom području od 800 do 850 cm^{-1} ne dolazi do preklapanja vrpci, te da je moguće opisati nastajanje produkta. Spektri su snimani izotermno, na temperaturi vrelišta smjese, pri čemu je *t*=0 pridruženo trenutku postizanja temperature vrelišta. Na sobnoj temperaturi nisu uočene značajne vrpce niti jedne od polaznih supstancija. Uočena je vrpca koja odgovara istezanju $V{=}O_t$ veze pri 998 cm^{-1} dok je vrpca karakteristična za asimetrično istezanje veze $Mo{=}O_t$ prisutna i u spektru produkta i ishodne supstancije $[MoO_2(sal)_2]$. Iako ta vrpca nije prisutna u spektru reakcijske smjese u vremenu *t*=0, nije moguće nedvojbeno zaključiti o udjelu pojedine supstancije u produktu.



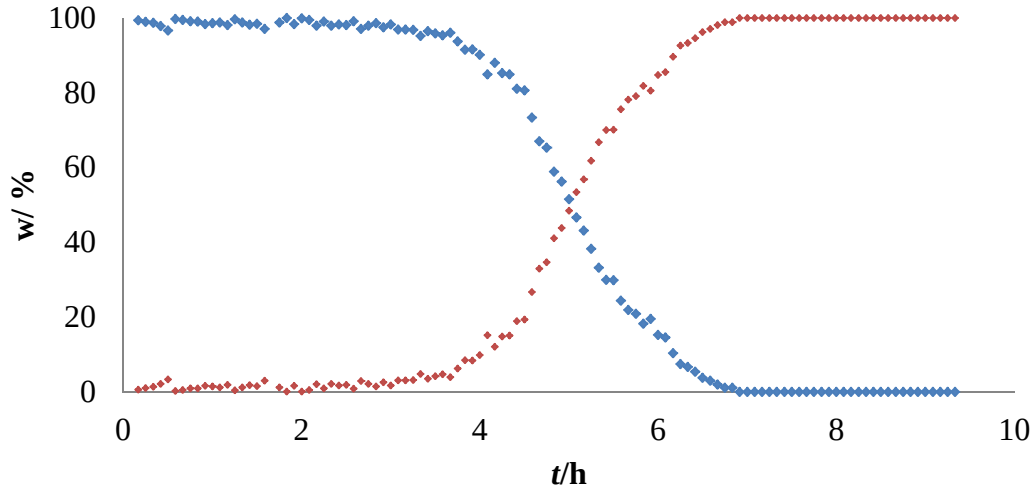
Slika 47. Usporedba spektra reakcijske smjese u *t*= 10h (crveno) sa spektrom produkta (plavo)

Integracijom vrpci karakterističnih za produkt i pridruživanjem najvišoj vrijednosti 100 % konverzije, izračunat je relativan nastanak produkta koji je prikazan na slici 48. Reakcijska smjesa kroz sat vremena postiže konverziju od približno 80 %, a potom kroz devet sati konvertira sljedećih 20 %. Nakon 10 sati nije primjetna promjena u reakcijskoj smjesi. Zbog niske koncentracije reakcijske smjese, nije bilo moguće razlučiti sve prisutne tvari.



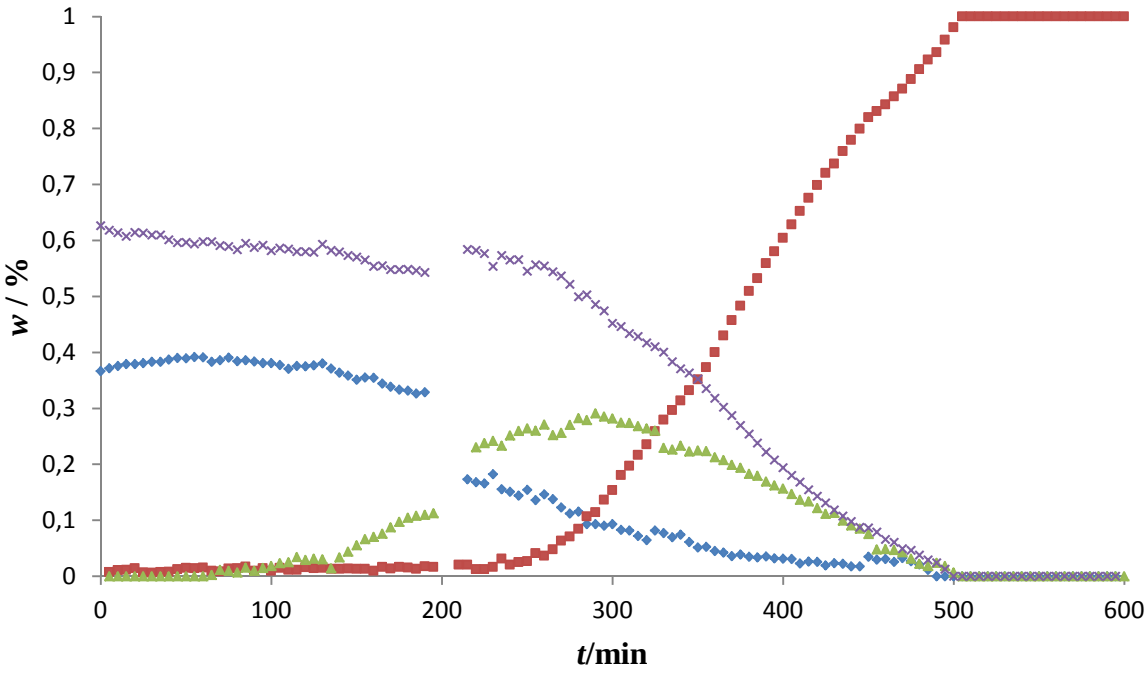
Slika 48. Profil reakcije praćene infracrvenom spektroskopijom, pri čemu je *t*=0 vrijeme postizanja temperature vrelišta.

Praćenje reakcije s L-ornitin hidrokloridom, kao polaznom supstancijom, infracrvenom spektroskopijom *in-line*, pri čemu je vrijeme reakcije iznosilo 24 sata, dok je interval snimanja iznosio 5 minuta, te obradom prikupljenih spektara izračunat je reakcijski profil metodom multivarijantne rezolucije krivulje (eng. *multivariate curve resolution*) pri čemu je obrađeno spektralno područje od 650 do 960 cm^{-1} te od 1100 do 1800 cm^{-1}. Izračunati spektar produkta u potpunosti odgovara spektru izoliranog produkta iz reakcijske smjese, dok spektar polazne komponente jest kombinacija spektara koja upućuje na nastanak miješane vrste naznačene kao međuprodukt. U prva 3 sata reakcije nema primjetnih promjena u infracrvenom spektru, nakon čega dolazi do potpune konverzije u sljedeća 3 sata (slika 49).



Slika 49. Profil reakcije s L-ornitinom, pri čemu je produkt prikazan crvenom, a intermedijar plavom bojom

Metodom multivarijantnog razlučenja krivulje u spektralnom području od 650 do 960 cm^{-1} te od 1100 do 1800 cm^{-1}, razlučeni su spektri 4 komponentne, čije su promjene u koncentracijskom profilu smjese dane na slici 50. Od razlučenih spektara, dva spektra odgovaraju spektrima polaznih tvari korištenih u reakciji, dok treći spektar odgovara spektru intermedijarnog produkta u kojem su vidljive vremenski ovisne promjene u spektralnom području koje je karakteristično za nastali iminskog ligand od 1400 do 1700 cm^{-1} te vrpce u spektralnom području od 850–900 cm^{-1}. Spektar komponente čija je promjena koncentracije u smjesi naznačena crvenom bojom odgovara spektru nastalog produkta.



Slika 50. Vremenski ovisna promjena relativnog masenog udjela vrsta u reakcijskoj smjesi s L-ornitinom dobivena multivarijantnom rezolucijom krivulja vremenski ovisnih infracrvenih spektara, pri čemu je prikazan relativna koncentracija produkta crvenom, a intermedijara zelenom bojom.

Iz prikaza vidljiv je nastanak intermedijara te njegova konverzija u produkt. Vrijeme reakcije iznosi 5 sati.

4.2.6. Uloga aminokiselina u nastanku polioksometalatnih vrsta

U tablici 27 dan je pregled rezultata provedenih eksperimenata s aminokiselinama. Pri nižim pH vrijednostima dolazi do nastanka polioksometalatnih vrsta, što je u skladu s literaturnim podacima. Primjetno je, da u reakcijama s L-asparaginskom kiselinom nastaje $\{Mo_6\}$ Lindquistov anion, dok u reakciji s L-ornitinhidrokloridom i bez dodatka aminokiseline nastaju $\{Mo_{12}\}$ heteropoli vrste, a primarno Kegginova i *super*-Kegginova poliokso vrsta. Poliokso vrsta nižeg stupnja polimerizacije nastala je u reakciji s L-asparaginskom kiselinom kao posljedica funkcionalizacije primarne $\{Mo_2\}$ jedinice kompleksom vanadija s *N*-saliciliden–L-aspartatom. Dodatak L-ornitina ne sprječava polimerizaciju.

Tablica 27. Pregled odabranih eksperimenata pri čemu $\{Mo_6\}= [Mo^{V}Mo_5{}^{VI}O_{19}]^{2-}$, $\{Mo_2V_2\}= [Mo_2V_2O_9(L3)_2]^{2-}$, $\{Mo_8\} = [\beta\text{-}Mo_8O_{26}]^{2-}$, $\{Mo_{12}Br\}=[H_yBrMo^{V}{}_xMo^{VI}{}_{(12-x)}O_{40}]^{n-}$, $\{Mo_{13}V_5\} = [Br\ Mo^{V}{}_xMo^{VI}{}_{13-x}V^{IV}{}_5V^{V}{}_{(5-x)}O_{62}]^{n-}$, $\{Mo_8V_4\} = [BrMo^{V}{}_xMo^{VI}{}_{(8-x)}O_{44}\ V^{IV}{}_yV^{V}{}_{(4-y)}]^{n-}$, $\{Mo_4V_6\} = [Mo_4V_6O_{28}]^{2-}$, produkt 1 označava primarni reakcijski produkt, dok produkt 2 označava produkt izoliran iz matičnice nakon izolacije produkta 1.

$[MoO_2(sal)_2]$ /*eq*	$VO(acac)_2]$ /*eq*	*t*/ h	produkt 1	produkt 2	pH reakcijske smjese
Asp, (pK_a(R)= 3,86)					
1	0,2	16	$\{Mo_6\}$	$\{Mo_2V_2\}$	2,4
1	1	16	$\{Mo_2V_2\}$	$\{Mo_8\}$,$\{Mo_6\}$	
1	1	24	$\{Mo_6\}$		
D,L-Asn					
1	1	6	D,L-Asn	$\{Mo_{12}Br\}$	5,6
1	1	24	$\{Mo_{12}Br\}$		
L-Gln					
1	1	5	L-Gln		4,64
1	1	24	$\{Mo_6\}$	$\{Mo_8\}$	5,55
1	1	48	$\{Mo_6\}$		
L-Orn, (pK_a(R) = 10,76)					
1	1	24	$\{Mo_{13}V_5\}$	$\{Mo_4V_6\}$	2,1
bez dodatka aminokiseline					
1	1	24	$\{Mo_8V_4\}$		2,3

Ujedno, iz eksperimenata provedenih s L-asparaginskom kiselinom nije bilo moguće izolirati miješane, već samo molibdatne poliokso vrste, što je u skladu s primijećenim nastankom najmanjeg funkcionaliziranog polioksometalata. Vrijednosti pH reakcijskih smjesa u reakcijama u kojima nije korištena aminokiselina, te s L-asparaginskom kiselinom i L-ornitinom, su usporedive, što upućuje na važnost kelatirajuće sposobnosti aminokiselinskog ostatka.

U tablici 28 dan je pregled svojstava aminokiselina upotrebljenih u istraživanju sa rezultatima dobivenih pololioksometalata, pri čemu je kao produkt naznačena vrsta koja je izolirana nakon 24 sata reakcije.

Tablica 28. Rezultati provedenog istraživanja pri čemu je dan pregled osnovnih svojstava odabranih aminokiselina i izoliranog produkta iz reakcijske smjese nakon 24 sata. C (nf) označava broj nefunkcionaliziranih atoma ugljika bočnog lanca aminokiseline. $\{Mo_6\}= [Mo^{V}Mo_5{}^{VI}O_{19}]^{2-}$, $\{Mo_{12}Br\}=[H_yBrMo^{V}{}_xMo^{VI}{}_{(12-x)}O_{40}]^{n-}$,
$\{Mo_{13}V_5\} = [Br\ Mo^{V}{}_xMo^{VI}{}_{13-x}V^{IV}{}_5V^{V}{}_{(5-x)}O_{62}]^{n-}$,
$\{Mo_8V_4\} = [BrMo^{V}{}_xMo^{VI}{}_{(8-x)}O_{44}\ V^{IV}{}_yV^{V}{}_{(4-y)}]^{n-}$ pri čemu * označava nisko iskorištenje reakcije.

Aminokiselina	bočni lanac (R)	C (R)	pK_a(COOH)	pK_a(NH_2)	pK_a(R)	**POM**
L-Asp	-CH_2**C(O)OH**	**1**	**2,09**	9,82	**3,86**	$\{Mo_6\}$
D,L-Asn	-CH_2**C(O)NH_2**	**1**	**2,02**	8,80	-	*$\{Mo_{12}Br\}$
L-Gln	-$(CH_2)_2$**C(O)NH_2**	**2**	**2,17**	9,13	-	*$\{Mo_6\}$
L-Orn	-$(CH_2)_3$**NH_2**	**3**	**1,71**	8,69	**10,76**	$\{Mo_{13}V_5\}$
bez dodatka aminokiseline						$\{Mo_8V_4\}$

Rezultati upućuju da L-asparaginska kiselina sprečava rast polinuklearne okso vrste u odnosu na reakciju bez dodatka aminokiseline, iz koje je izolirana dodekanuklearna miješana vrsta. Polinuklearnom intermedijarna vrsta izolirana iz reakcije s L-asparaginskom kiselinom, u kojoj je aspartatni derivat liganda pentadentatno koordinira atom vanadija i oba atoma

molibdena, čime dodatno stabilizira polinuklearnu vrstu i usmjerava prema nastanku heksamolibdatnog aniona Lindquistovog tipa. L-ornitin, pak, pogoduje nastanku miješanih vrsta oktadeka nuklearnosti. Polioksomolibdatne vrste nastaju pri nižim pH vrijednostima, što nije karakteristično za polioksovanadate, stoga je nastanak molibdatne vrste u reakciji s L-asparaginskom kiselinom u skladu sa očekivanjima. Nastanak molibdovanadata u reakciji s L-ornitinom (koja sadrži bazičnu amino skupinu) i bez dodatka aminokiseline, je u skladu s podacima dostupnim u literaturi.

§ 5. ZAKLJUČAK

I. Ispitane su reakcije $[MoO_2(sal)_2]$ s odabranim aminokiselinama (D,L-asparaginom, L-glutaminom i L-ornitinom). Ispitivane reakcije provedene su bez prisustva kisika:

- Reakcijom $[MoO_2(sal)_2]$ s D,L-asparaginom u metanolu kao otapalu nastaje zrcalno simetričan dinuklearni kompleks, u kojem ligand (*E*)-4-amino-2-((2-oksidobenziliden)amino)-4-oksobutanoat koordinira tridentatno molibdenov ion. Reakcijom nastaje i kumarin-3-karboksamid, kao produkt oksidativne dekarboksilacije i deaminacije katalizirane dioksomolibdenom(VI).
- U reakciji koja je provedena u diklormetanu kao otapalu nastao je mononuklearni kompleks u kojem ligand (*R*)-(*E*)-4-amino-2-((2-oksidobenziliden)amino)-4-oksobutanoat tetradentano koordinira molibden(VI).
- U reakciji $[MoO_2(sal)_2]$ s L-glutaminom nastaje sukcinamid kao produkt oksidativne dekarboksilacije.
- U reakciji $[MoO_2(sal)_2]$ s L-ornitinom nastaje mononuklearni diokso vrsta molibdena(VI) pri čemu nastali ligand (*S*)-2-(2-hidroksifenil)-3-((*E*)-(2-oksidobenziliden)amino)piperidin-3-karboksilat koordinira ion molibdena tridentatno. Templatnom sintezom na ionu molibdena dolazi do stvaranja diimina iz 2 molekule salicilaldehida i L-ornitina, a potom dolazi do zatvaranja piperidinskog prstena nastalog Mannichovom reakcijom.

II. Ispitane su reakcije spojeva oksovanadija(IV) s odabranim amnokiselinama (D,L-asparaginom, L-glutaminom i L-ornitinom). Ispitivane reakcije provedene su uz prisustvo kisika.

- Reakcijom $VOSO_4$ u smjesi etanol – voda uz dodatak natrijevog acetata s D,L-asparaginom izoliran je kumarin-3-karboksamid i dekavanadat. Dolazi do oksidativne dekarboksilacije i deaminacije aminokiselinskog ostatka te zatvaranja kumarinskog

prstena. Dokazano je kako nastajanje perokso vrsta vanadija ima ključnu ulogu u katalizi oksidativne dekarboksilacije.

- Reakcijom vanadil sulfata, salicilaldehida i L-glutamina izoliran je mononuklearni kompleks oksovanadija(V) u kojem ligand (*S*)-(*E*)-5-amino-2-((2-oksidobenziliden)amino)-5-oksopentanoat koordinira ion vanadija tridentatno.
- U reakciji $[VO(acac)_2]$ sa (*S*)-2-amino-5-((2-hidroksibenziliden)amino)pentanskom kiselinom, u metanolu kao otapalu, nastaje mononuklearni kompleks vanadija(V). Kompleks pripravljen reakcijom $VOSO_4$ s L-ornitinom i salicilaldehidom iz smjese etanol-voda uz dodatak natrijevog acetata u molarnom omjeru 1:1:1 je analogne molekulske strukture. Kada je molarni omjer iznosio 1:1:2, nije bilo moguće izolirati stabilni produkt kojem bi bilo moguće odrediti sastav.

III. Ispitane su reakcije i opisani produkti molibdovanadata s četiri odabrane aminokiseline (L-asparaginskom kiselinom, D,L-asparaginom, L-glutaminom i L-ornitinom) i produkt reakcije bez dodatka aminokiseline u metanolu kao otapalu.

- U reakciji s L-asparatatom nastala je tetranuklearna oksovrsta $[Mo_2V_2O_9]^{6-}$ u kojoj nastali iminski ligand, (*S*)-(*E*)-2-((2-oksidobenzilidene)amino)sukcinat koordinira atom vanadija tetradentatno. Promjena polazne oksovrste vanadija (IV) u vanadil sulfat nije utjecala na nastajanje polinuklearne okso vrste.
- Reakcijom $[MoO_2(sal)_2]$ i $[VO(acac)_2]$ u molarnom omjeru 5:1 s L-asparaginskom kiselinom nastaje reducirana heksamolibdatna vrsta $(Bu_4N)_3[Mo^{V}Mo_5{}^{VI}O_{19}]$ Lindquistovog tipa, dok je kao drugi produkt iz matičnice izoliran β-oktamolibdatni anion $[Mo_4O_{13}(H_3O)Mo_4O_{13}]_n$ u kojem je prisutna kiralnost P–-uzvojnice, kao posljedica povezivanja oktamolibdatnih jedinica vodikovim vezama preko oksonijevog iona.
- Reakcijom amonijevog heptamolibdata, $[MoO_2(sal)_2]$, $[VO(acac)_2]$ s L-asparaginskom kiselinom nastaje produkt koji sadrži β–oktamolibdatni anion $[Mo_4O_{13}(NH_4)Mo_4O_{13}]_n$ pri čemu dolazi do nastanka lančastog polimera a što je rezultat povezivanja oktamolibdata vodikovim vezama.

- Reakcijom s D,L-asparaginom, nastaje reducirana polioksomolibdatna vrsta Kegginovog tipa strukture $[H_yBrMo^V{}_xMo^{VI}{}_{(12-x)}O_{40}]^{n-}$, koja sadrži endohedarski bromidni anion.
- Reakcijom s L-glutaminom nastaje reducirana heksamolibdatna vrsta $(Bu_4N)_3[Mo^VMo_5{}^{VI}O_{19}]$ Lindquistovog tipa.
- Reakcijom s L-ornitinom nastaje oktadekanuklearna reducirana poliokso vrsta koja sadrži $[Mo^V{}_xMo^{VI}{}_{13-x}V^{IV}{}_yV^V{}_{(5-y)}O_{62}Br]^{n-}$ anion *super*-Kegginovog tipa endohedarski bromidni ion. Kao drugi produkt reakcije nastaje i tetrabutilamonijev molibdovanadat $[Mo_4V_6O_{28}]^{2-}$ dekavanadatnog tipa.
- U reakciji bez dodatka aminokiseline nastaje reducirana polioksovrsta koja sadrži $[BrMo^V{}_xMo^{VI}{}_{13-x}V^{IV}{}_5V^V{}_{(5-x)}O_{62}]^{n-}$ anion Kegginovog tipa i endohedarski bromidni ion.
- Kelatni potencijal bočnog lanca aminokiseline u ovisnosti o pK_a vrijednosti sprečava ili potiče rast polioksometalatnih vrsta. Ukoliko je bočni lanac aminokiseline neutralnih kiselo-baznih svojstava, polioksovrste nastaju uz nisko iskorištenje. Uočeno je da bočni lanac L-asparaginske kiseline koja sadrži karboksilnu skupinu, sprečava rast polinuklearne okso vrste, dok bočni lanac L-ornitina, koji sadrži bazičnu amino skupinu potiče rast polinuklearnih vrsta
- U svim poliokso vrstama Keginnovog i *super*-Kegginovog tipa strukture aniona prisutan je endoedarski bromidni anion.

IV.

- Bez prisustva okso vrste molibdena(VI) ili vanadija(IV) ne dolazi do stvaranja imina reakcijom amino skupine α- atoma ugljika aminokiseline i salicilaldehida.
- Iz reakcija provedenih u diklormetanu i trifluoroetanolu kao otapalu nisu izolirane molibdovanadatne oksovrste zbog male električne permitivnosti otapala.

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

Bu_4N	tetrabutilamonijev ion
D,L-asn	D,L-asparagin
Et_3NH	trietilamonijev ion
gly	glicin
L2	(*S*)-(*E*)-2-((2-oksidobenzilidene)amino)sukcinat
L3	(*E*)-4-amino-2-((2-oksidobenziliden)amino)-4-oksobutanoat
L4	(*S*)-(*E*)-5-amino-2-((2-oksidobenziliden)amino)-5-oksopentanoat
L5	(*S*)-2-amino-5-((2-hidroksibenziliden)amino)pentanska kiselina
L5cikl	(*S*)-2-(2-hidroksifenil)-3-((*E*)-(2-oksidobenziliden)amino)piperidin-3-karboksilat
L–asp	L–asparaginska kiselina
L–gln	L–glutamin
L–orn	L–ornitin
$[MoO_2(sal)_2]$	dioksо*bis*(salicilaldehidato)molibden(VI)
py	piridin
sal_2L5	(*S*)-2-((2-hidroksibenziliden)amino)-5-((2-oksidobenzilidene)amino) pentanoat
$[VO(acac)_2]$	oksо*bis*(pentan-2,4-dionato)vanadij(IV)

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. A. M. Evangelou, *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* **42** (2002) 249–265.

2. H. Sakurai, Y. Kojima, Y. Yoshikawa, K. Kawabe i H. Yasui, *Coord. Chem. Rev.* **226** (2002) 187–198.

3. C. Li, W. Qi, H. Cao, Y. Qi, S. Zhang, S.Xu, J. Sun i S. Guo, *Biomed. Pharmacoter.* **79** (2016) 78-86.

4 M.J. Romao, *Dalton Trans.* (2009) 4053-4068.

5. D. Rehder, *Inorg. Chem. Commun.* **6** (2003) 604-617.

6. D. Rehder, *Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 148-154.

7. D. Fenske, M. Gnida, K. Schneider, W. Meyer-Klaucke, J. Schemberg, V. Henschel, A.K. Meyer, A. Knochel i A. Muller, *Chem.Biochem* **6**(2005) 405-413.

8. J.B. Howard, D.C.Rees, *Chem. Rev*. 96 (1996) 2695-2982.

9. J. F. Keggin, *Nature* **132** (1933) 351.

10. J. F. Keggin, *F. Proc. R. Soc. Lond. A Mater.* **144** (1934) 75–100.

11. M. Hutin, M. H. Rosnes, D.−L. Long i L. Cronin, *Comprehensive Inorganic Chemistry II* **2** (2013) 241−269.

12. X. López, J. J. Carbo, C. Bó i J. M. Poblet, *Chem. Soc. Rev.* **41 (**2012) 7537–7571.

13. D.−L. Long, P. Kögerler, L. J. Farrugia i L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42 (**2003) 4180–4183.

14. D.−L. Long i L. Cronin, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 3698–3706.

15. M. T. Pope i A. Müller, *A. Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **30** (1991) 34–48.

16. A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. Bögge, F. Peters, W. Plass, E. Diemann, S. Dilinger, F. Nonnenbruch, M. Randerath i C. Menke, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **34** (1995) 2122–2124.

17. http://www.uni-bielefeld.de/chemie/emeriti/ac1-mueller// (preuzeto 13. travnja 2017.)

18. http://www.uni-bielefeld.de/chemie/emeriti/ac1-mueller/AMU/researchdetail.htm (preuzeto 13. travnja 2017.)

19. A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtmann i F. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 3359–3363.

20. E. Coronado, C. Giménez−Saiz, C. J. Gómez−García, *Coord. Chem. Rev.* **249** (2005) 1776–1796.

21. G. Absillis, E. Cartuyvels, R. Van Deun i T. N. Parac−Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 17400–17408.

22. C. Yang, Q. Jin, H. Zhang, J. Liao, J. Zhu, B. Yu i J. Deng, *Green Chem.* **11** (2009) 1401−1405.

23. E. Cartuyvels, G. Absillis i T. N. Parac−Vogt, *Chem. Commun.* (2008) 85–87.

24. W. Avansi Jr., C. Ribeiro, E. R. Leite i V. R. Mastelaro, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 3626–3631.

25. B. Hasenknopf, K. Micoine, E. Lacôte, S. Thorimbert, M. Malacria i R. Thouvenot, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008** (2008) 5001–5013.

26. J. Fuchs i R. Palm, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **43** (1988) 1529–1537.

27. A. G. Sykes (ur.), *Advances in Inorganic Chemistry*, vol. 49, *Academic Press*, San Diego, 2000.

28. Y. P. Jeannin, *Chem. Rev.* **98** (1998) 51−76.

29. M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.

30. Q. Li, P. F. Wu, Y. Xia, Y. G. Wei i H. Y. Guo, *J. Organomet. Chem.* **691** (2006) 1223.

31. Y. Zhu, Z. Xiao, N. Ge, N. Wang, Y. Wei i Y. Wang, *Cryst. Growth Des.* **6** (2006) 1620−1625.

32. L. Xu, M. Lu, B. B. Xu, Y. G. Wei, Z. H. Peng i D. R. Powell, *Angew. Chem. Int.Ed.* **41** (2002) 4129.

33. T. Yamase i T. Ikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50** (1977) 746.

34. A. Don i T. J. R. Weakley, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **37** (1981) 451.

35. Y. Ohashi, K. Yanagi, Y. Sasada i T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55** (1982) 1254.

36. P. Román, J. M. Gutiérrez-Zorrilla, M. Martínez-Ripoll i S. García-Blanco, *Transition Met. Chem.* **11** (1986) 143.

37. D. Hagrman, P. J. Zapf i J. Zubieta, *Chem. Commun.* (1998) 1283.

38. A. Bridgeman, *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) 12151.

39. L. Wang, P. Yin, J. Zhang, J. Hao, C. Lv, F. Xiao i Y. Wei, *Chem. Eur. J.* **17** (2011) 4796 – 4801.

40. J. Kobayashi, R. Kawahara, S. Uchida , S. Koguchi i Takeru Ito ,*Int. J. Mol. Sci.* **17** *(*2016), 994.

41. R. S. Rarig i J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **312** (2001) 188-194.

42. C. D. Wu, C. Z. Lu, H. H. Zhuang i J. S. Huang, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 5636.

43. D. R. Xiao, Y. Hou, E. B. Wang, S. T. Wang, Y. G. Li, L. Xu i C. W. Hu, *Inorg.Chim. Acta* **357** (2004) 2525.

44. D. G. Allis, E. Burkholder i J. Zubieta, *Polyhedron* **23** (2004) 1145.

45. D. G. Allis, R. S. Rarig, E. Burkholder i J. Zubieta, *J. Mol. Struct.* **688** (2004) 11.

46. Y. Q. Lan, S. L. Li, X. L. Wang, K. Z. Shao, D. Y. Du, H. Y. Zang i Z. M. Su, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 8179.

47. S. Ikegami i A. Yagasaki, *Materials* **2** (2009) 869−875.

48. B. Chen, Z. Lin, B. Wang, X. Feng, L. Fan, S. Yang, X. Huang i C. Hu, *Cryst. Eng. Comm.* **15** (2013) 7410–7413.

49. S. L. Li, Y. Q. Lan, J. F. Ma, J. Yang, X. H. Wang i Z. M. Su, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 8283.

50. J. E. Molinari, L. Nakka, T. Kim i I. E. Wachs, *ACS Catal.* **1** (2011) 1536–1548.

51. F. F. Bamoharram, *Molecules* **14** (2009) 3214−3221.

52. P. Mothé−Esteves, M. Maciel Pereira, J. Arichi i B. Louis, *Cryst. Growth Des.* **10** (2010) 371−378.

53. Y. Xu, L.−B. Nie, D. Zhu, Y. Song, G.−P. Zhou i W.−S. You, Cryst. Growth Des. 7 (2007) 925−929.

54. L. Chen, F. Jiang, M. Wu, N. Li, W. Xu, C. Yan, C. Yue i M. Hong, *Cryst. Growth Des.* **8** (2008) 4092−4099.

55. K. Yu. Monakhov, W. Bensch i P. Kögerler, *Chem. Soc. Rev.* **44** (2015) 8443–8483.

56. W. Yang, C. Lu i H. Zhuang, *Inorg. Chem. Commun.* **5** (2002) 865-868.

57. N. Strukan, M. Devčić, B. Kamenar i G. Giester, *Acta. Cryst.* **E58** (2002) 1114–1116.

58. M. Cindrić, N. Strukan, Z. Veksli i B. Kamenar, *Polyhedron* **15** (1996) 2121–2126.

59. M. Cindrić, B. Kamenar i N. Strukan, *Polyhedron* **14** (1995) 1045–1049.

60. B. Kamenar, M. Cindrić i N. Strukan, *Polyhedron* **13** (1994) 2271–2275.

61. N. Strukan, M. Cindrić i B. Kamenar, *Polyhedron* **16** (1997) 629–634.

62. T. Ueda, Y. Nishimoto, R. Saito, M. Ohnishi i J. Nambu, *Inorganics* 3 (2015) 355−369.

63. C.−M. Liu, D.−Q. Zhang, M. Xiong i D.−B. Zhu, *Chem. Commun.* 0 (2002) 1416−1417.

64. X.−M. Zhang, *Coord. Chem. Rev.* **249** (2005) 1201–1219.

65. B. Pignataro (ur.), *New Strategies in Chemical Synthesis and Catalysis*, 1. izd., *Wiley−CH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Weinheim, 2012.

66. D.−L. Long, E. Burkholder i L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.* **36** (2007) 105–121.

67. T.M.Che, V.W. Day, L.C. Francesconi, M.F. Fredrich, W.G. Klemperer i W. Shum *Inorg.Chem.* **24** (1985) 4055-4062.

68 . Y. Kikiawa, K. Ogihara i Y. Hayashi, *Inorganics* **3** (2015) 295-308.

69. M. Cindrić, T. Kajfež Novak, S. Kraljević, M. Kralj i B. Kamenar, *Inorg. Chim. Acta* **359** (2006) 1673–1680.

70. B. Kamenar, M. Penavić, B. Korpar–Čolig i M. Cindrić, *Z. Kristallogr.* **210** (1995) 535.

71. M. Cindrić, N. Strukan, M. Devčić i B. Kamenar, *Inorg. Chem. Commun.* **2** (1999) 558–560.

72. M. Inoue i T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68** (1995) 3055–3063.

73. U. Kortz, M. G. Savelieff, F. Y. A. Ghali, L. M. Khalil, S. A. Maalouf i D. I. Sinno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 4070–4073.

74. R. A. Rowe i M. M. Jones, *Inorg. synth.* **13** (1972) 181.

75. K. Yamanuochi, S. Yamada, *Inorg. Chim. Acta* **9** (1974) 83–86.

76. Z. Zeying, S. Meicheng, Z. Lin, B. Chunan, *Acta Scientitarum Naturalium Universitatis Pekinensis* **3** (1985) 65-67.

77. R. Grybos, A. Samotus, N. Popova i Bogolitsyn, *Transition Met. Chem.* **22** (1997) 61.

78. B. Kamenar, M. Cindrić i N. Strukan, *Acta. Cryst.* **C52** (1996) 1338–1341.

79. M. R. Maurya, *Coord. Chem. Rev.* **237** (2003) 163–181.

80. M. E. Mohamed, A. M. A. Mohammed, *ILCPA* **10** (2013) 1−17.

81. M. Cindrić, G.Galin, D. Matković-Čalogović, P. Novak, T.Hrenar, I.Ljubić, T. Kajfež−Novak, *Polyhedron* **28** (2009) 562-568.

82 . I. Cavaco, J. C. Pessoa, M. T. Duarte, R. D. Gillard, P. Matias, *Chem. Commun.* (1996) 1365-1366.

83. J. Costa Pessoa, I. Tomaz, T. Kiss i P. Buglyó, *J. Inorg. Biochem.* **84** (2001) 259–270.

84. J. Livage, *Coord. Chem. Rev.* **178–180** (1998) 999–1018.

85. S. K. Adeniyi−Jones i M. L. Karnovsky, *J. Clin. Invest.* **68** (1981) 365−373.

86. M. A. Pietsch i M. B. Hall, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 1273–1278.

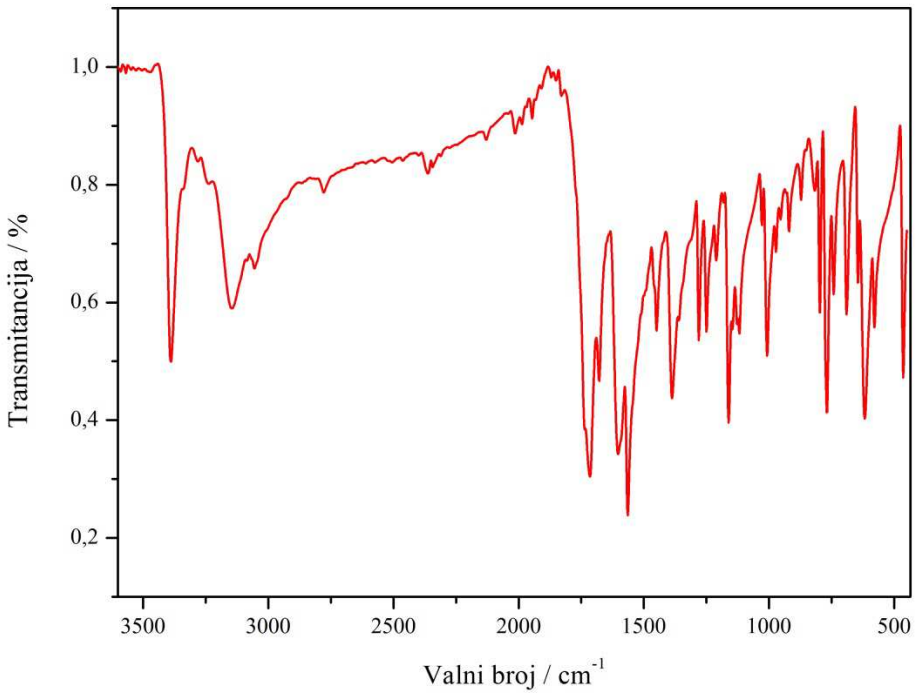
87. Z. Xiao, M. A. Bruck, J. H. Enemark, C. G. Young i A. G. Wedd, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 7508–7515.

88. G. C. Tucci, J. P. Donahue i R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 1602–1608.

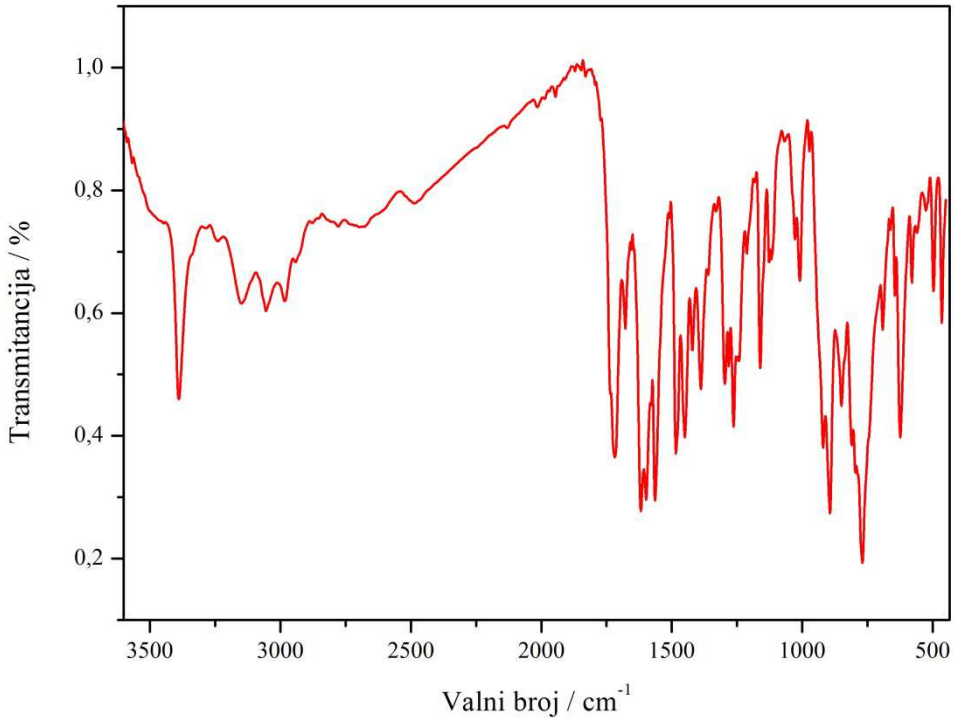
89. M. Cindrić, N. Strukan, V. Vrdoljak, M. Devčić i B. Kamenar, *J. Coord. Chem.* **55** (2002) 705–710.

90. H. Sakurai, Y. Kojima, Y. Yoshikawa, K. Kawabe i H. Yasui, *Coord. Chem. Rev.* **226** (2002) 187–198.

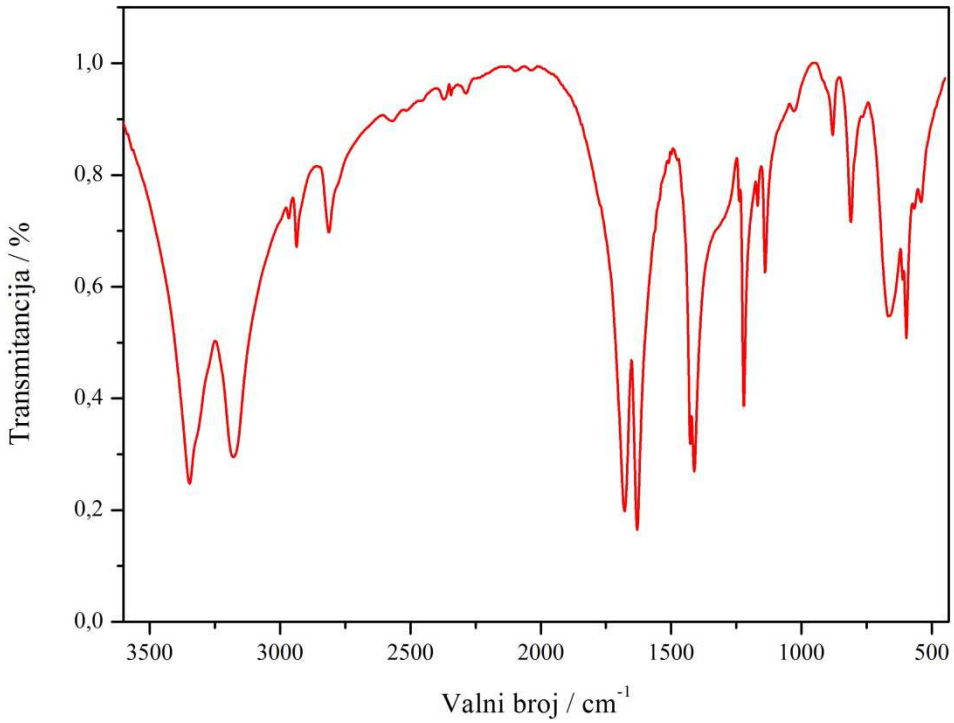
§ 8. DODATAK



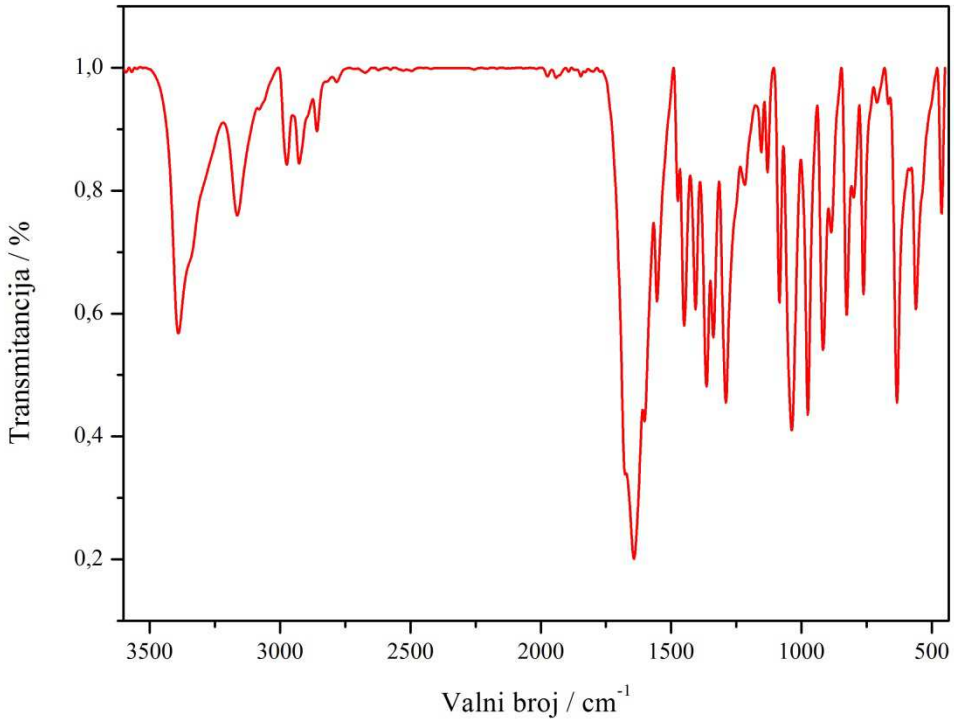
Slika I. Infracrveni spektar kumarin-3- karboksamida



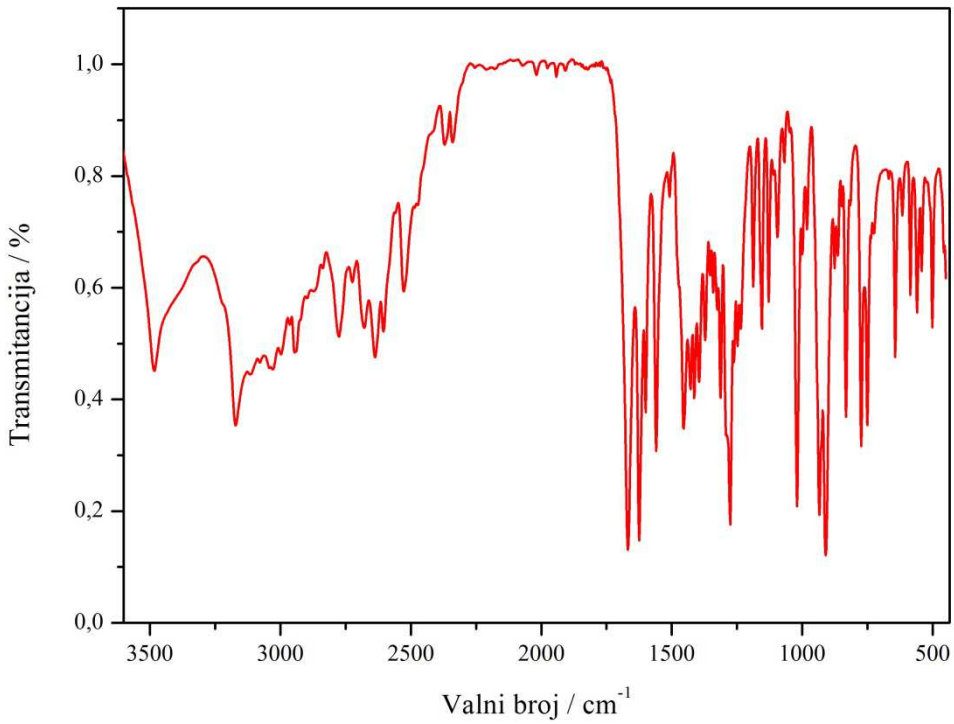
Slika II. Infracrveni spektar $[Mo_2O_4(L3)_2]$



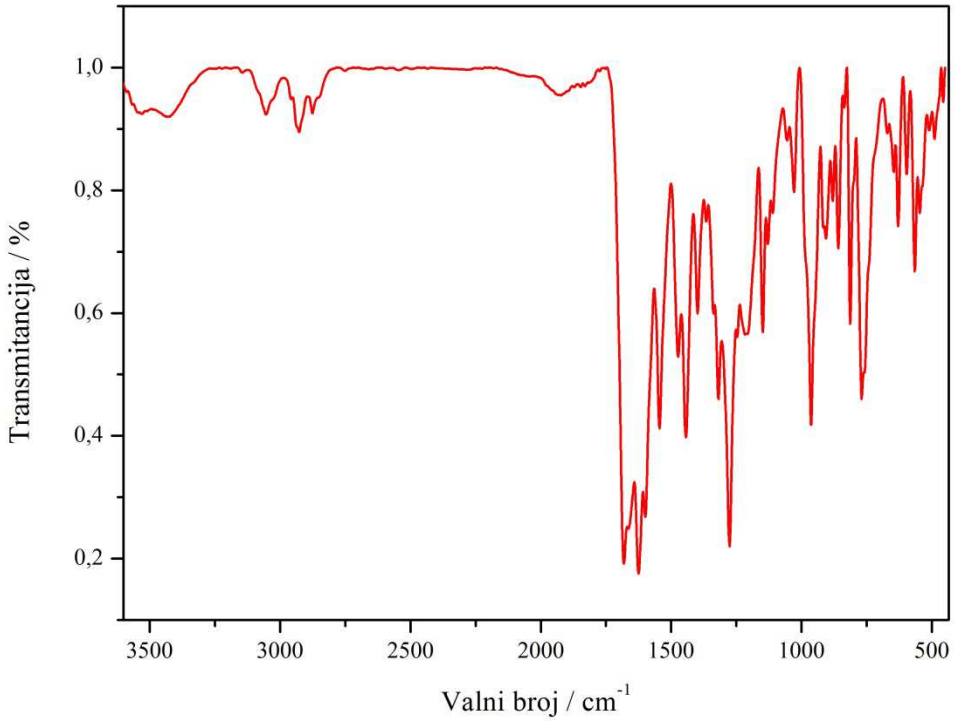
Slika III. Infracrveni spektar sukcinamida



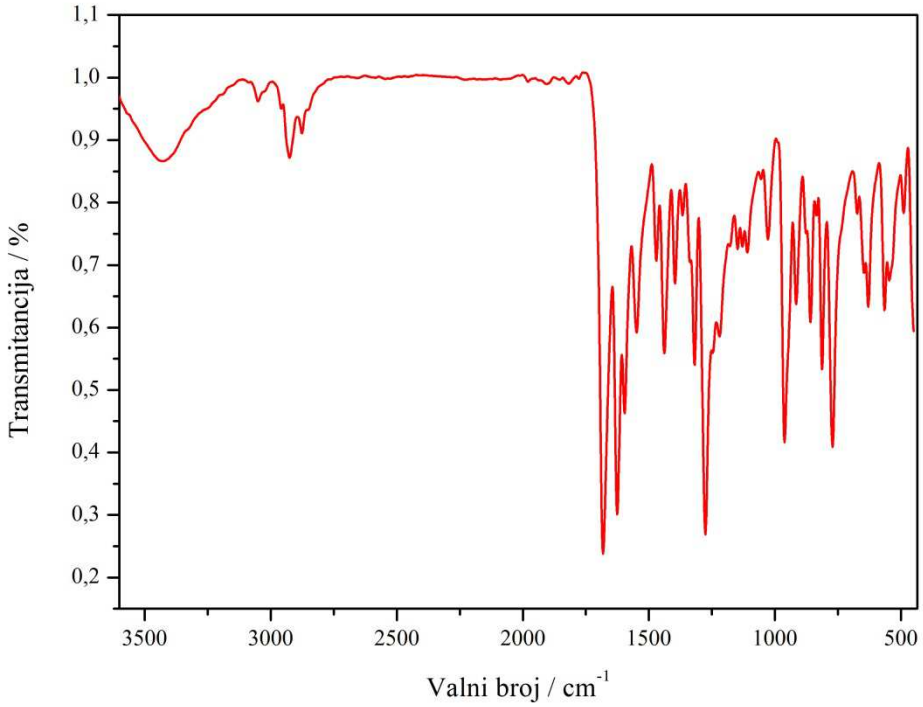
Slika IV. Infracrveni spektar $[VO(L4)(OC_2H_5)(HOC_2H_5)]$.



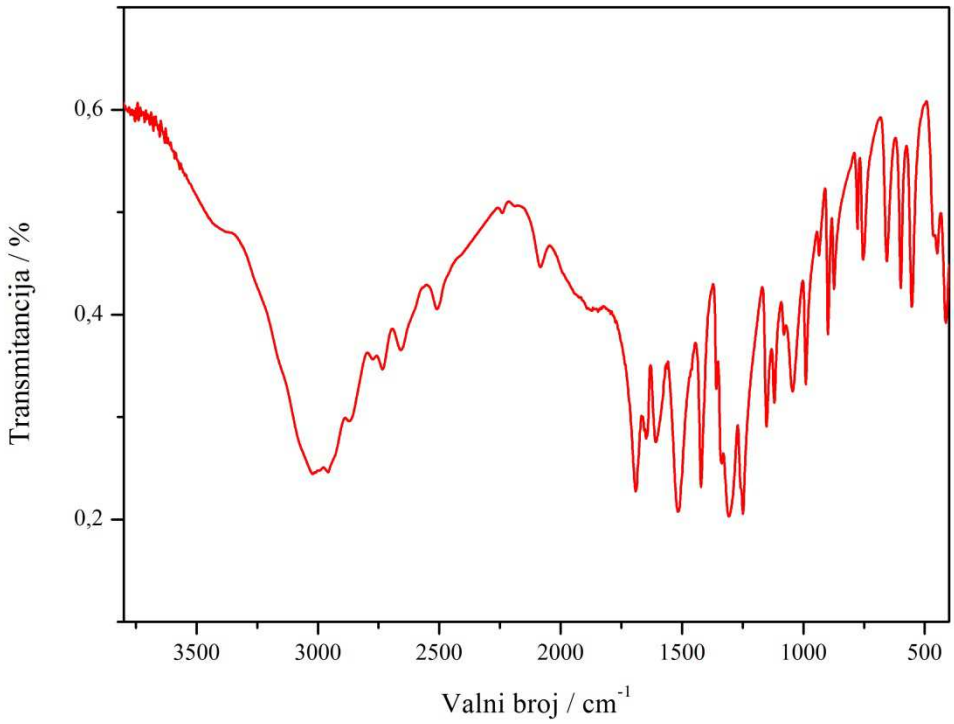
Slika V. Infracrveni spektar $[MoO_2(L5cikl)(CH_3OH)]Cl \cdot CH_3OH$



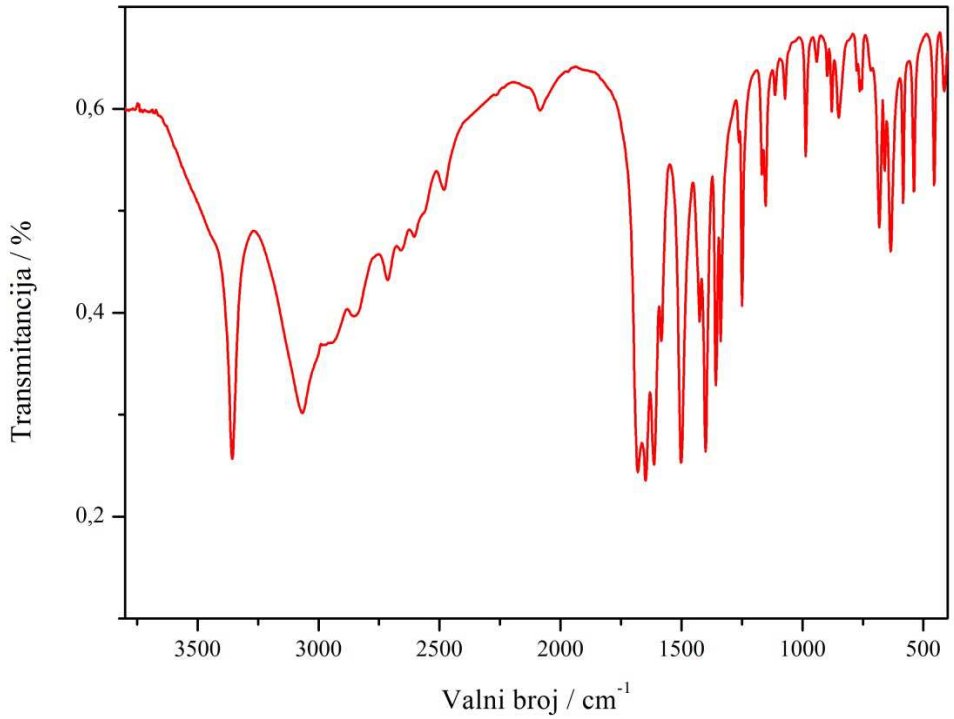
Slika VI. Infracrveni spektar produkta izoliranog iz reakcije vanadilsulfata, salicilaldehida i L-ornitinhidroklorida u molarnom omjeru 1:2:1



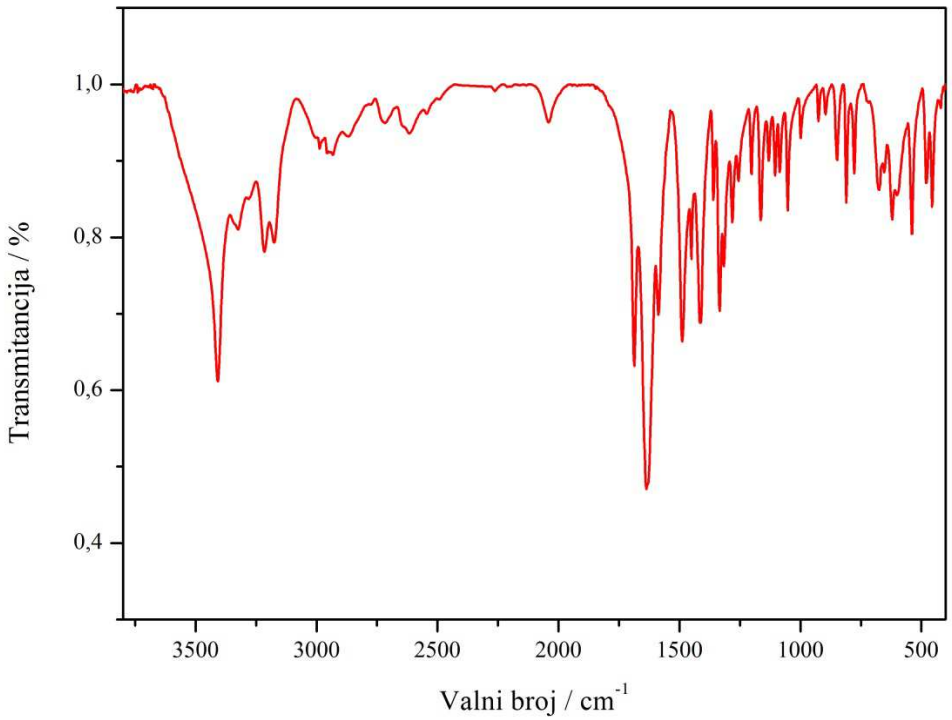
Slika VII. Infracrveni spektar [$VO(OCH_3)(sal_2L5)$]



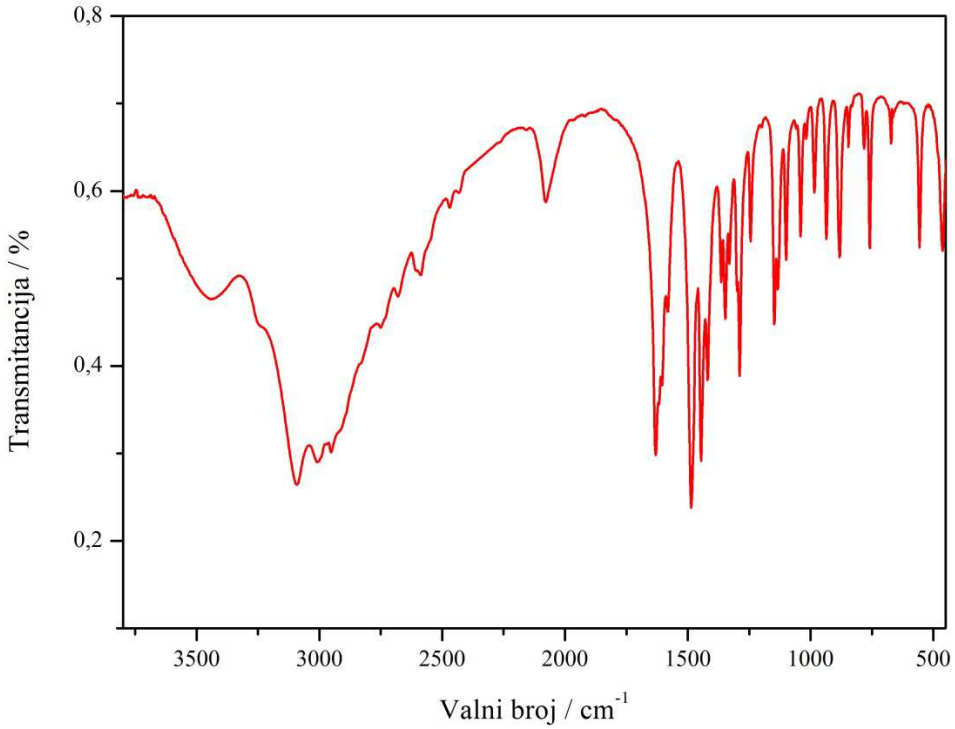
Slika VIII. Infracrveni spektar L-asparaginske kiseline



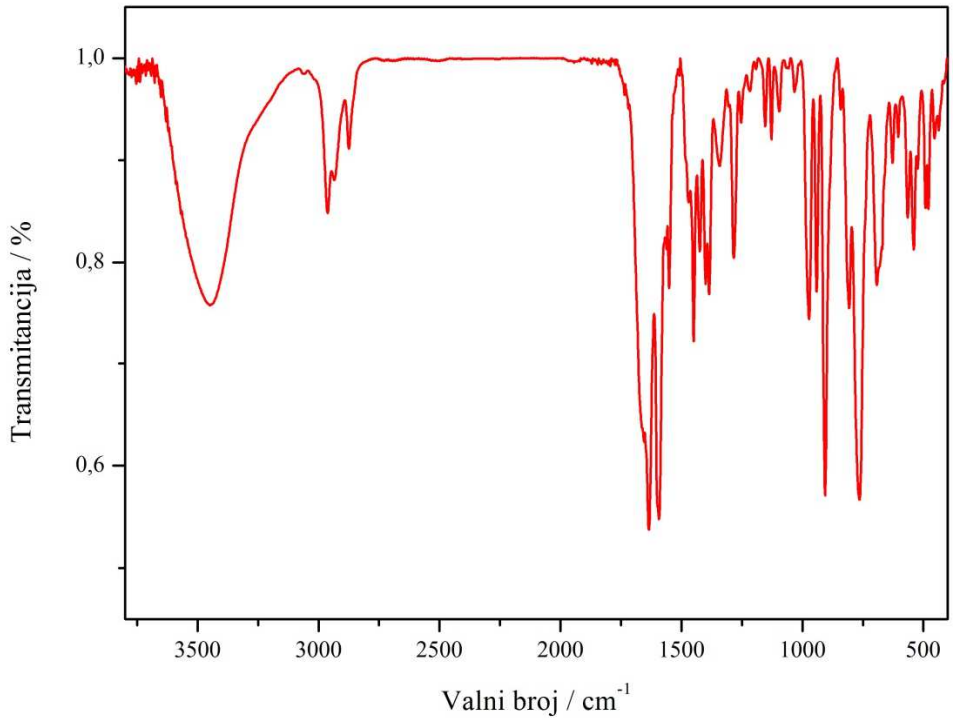
Slika IX. Infracrveni spektar D,L-asparagina



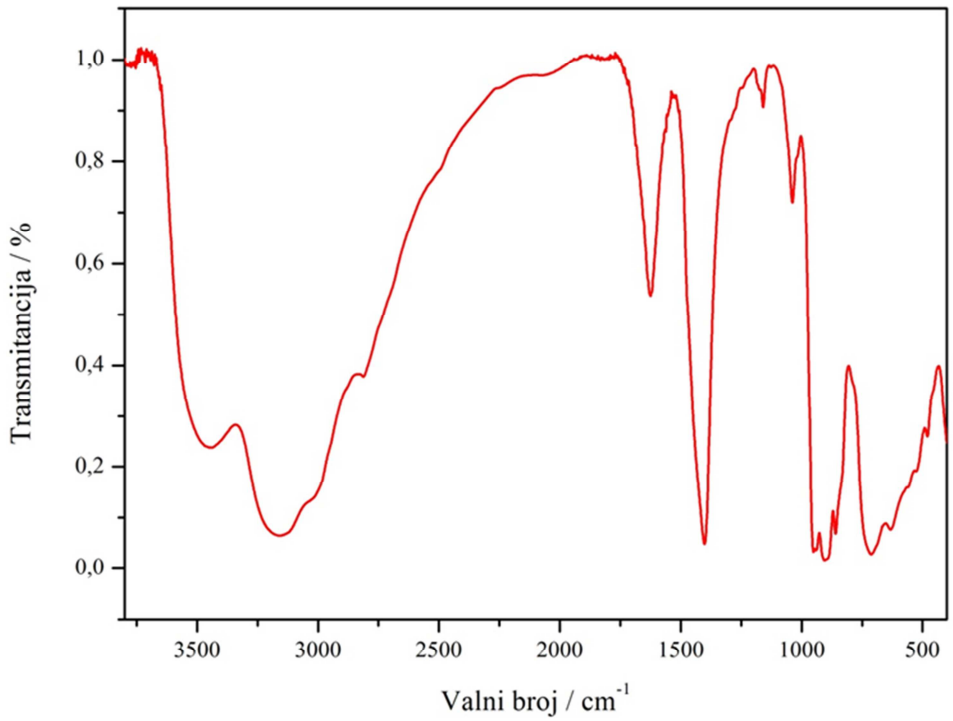
Slika X. Infracrveni spektar L-glutamina



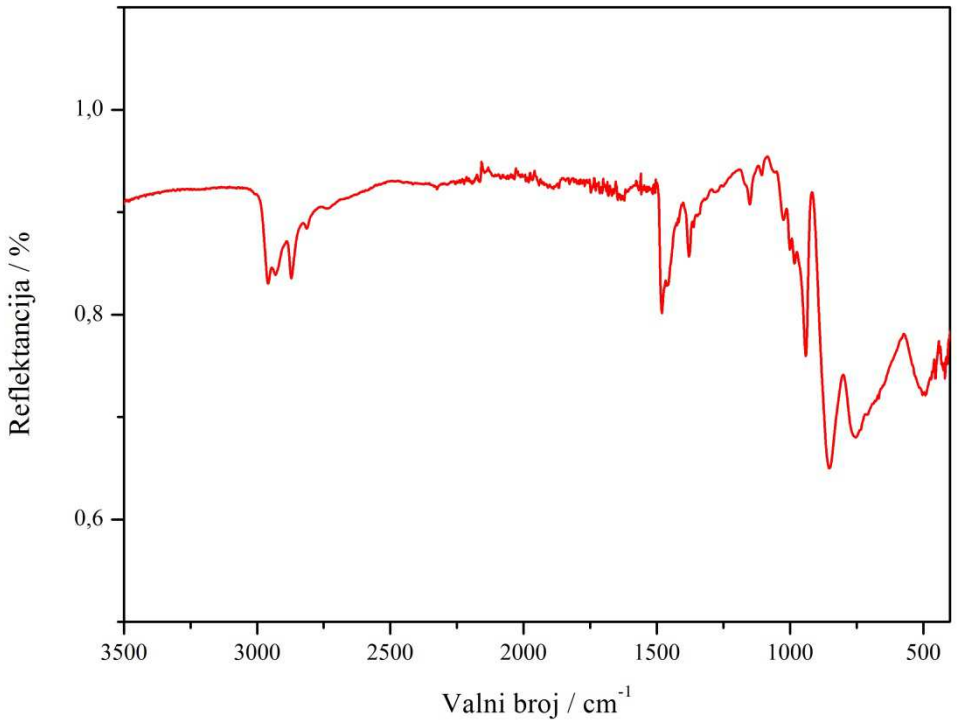
Slika XI. Infracrveni spektar L-ornitin hidroklorida



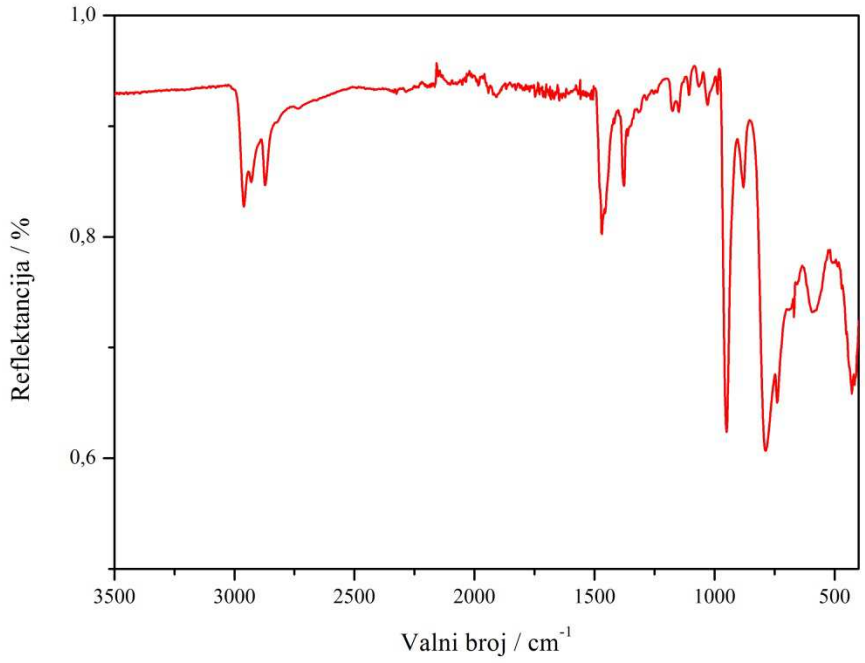
Slika XII. Infracrveni spektar $(Bu_4N)(Et_3NH)[Mo_2V_2O_9(L2)_2] \cdot CH_3OH$



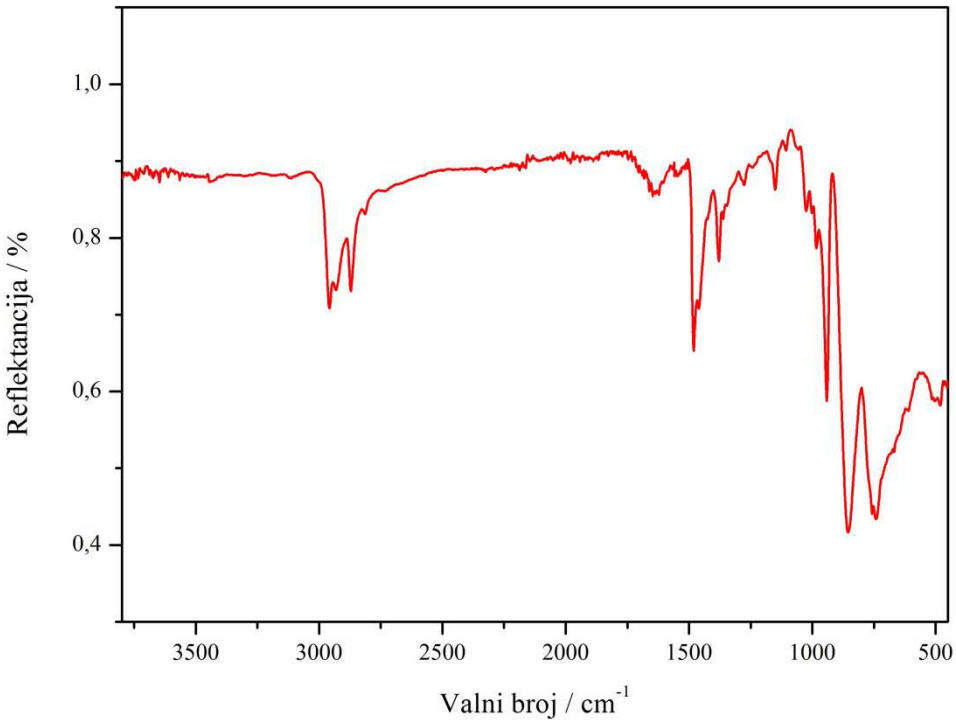
Slika XIII. Infracrveni spektar $(NH_4)y[\beta\text{-}Mo^{V}Mo^{VI}_{(8-x)}O_{26}] \cdot 3H_2O$



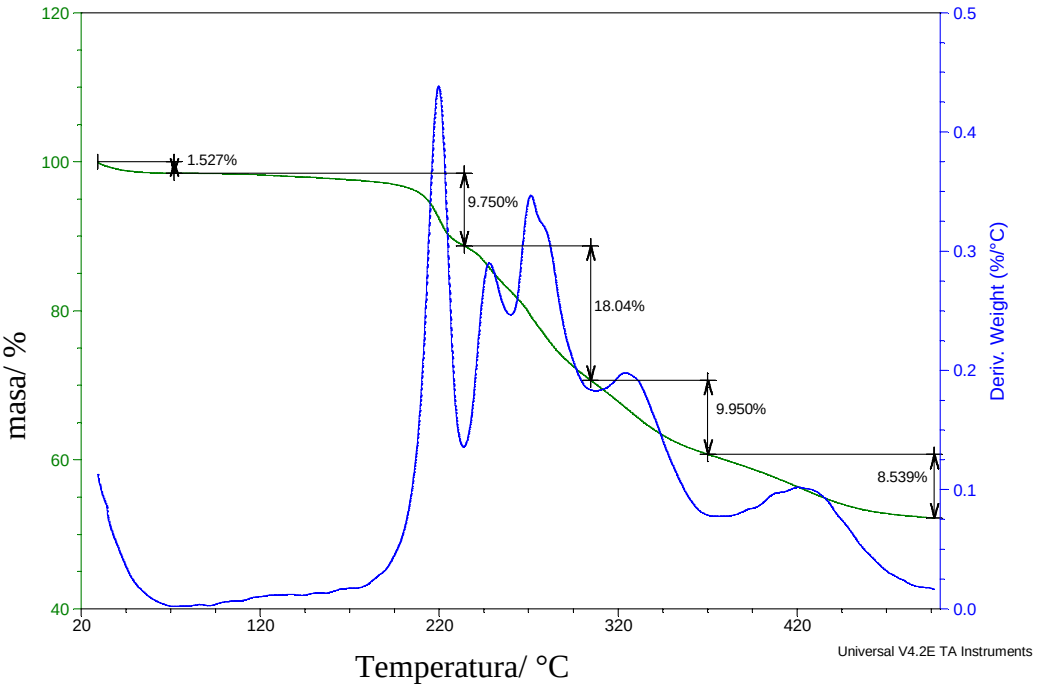
Slika XIV. IR spektar $[Mo^{V}_{x}Mo^{VI}_{13-x}V^{IV}_{y}V^{V}_{(5-y)}O_{62}Br]^{n-}$



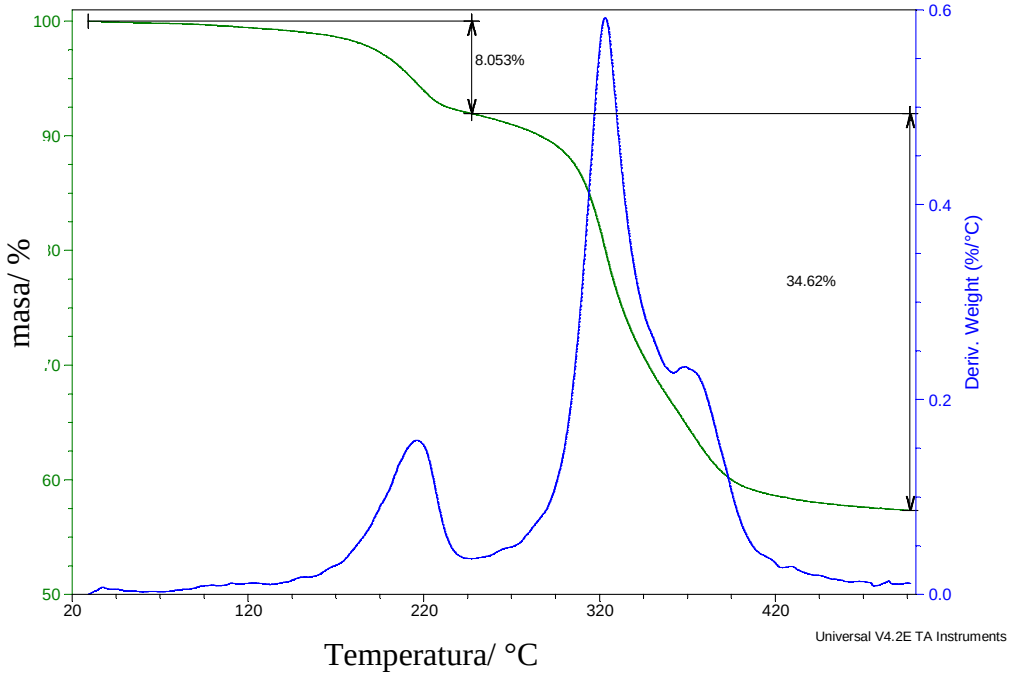
Slika XV. IR spektar [



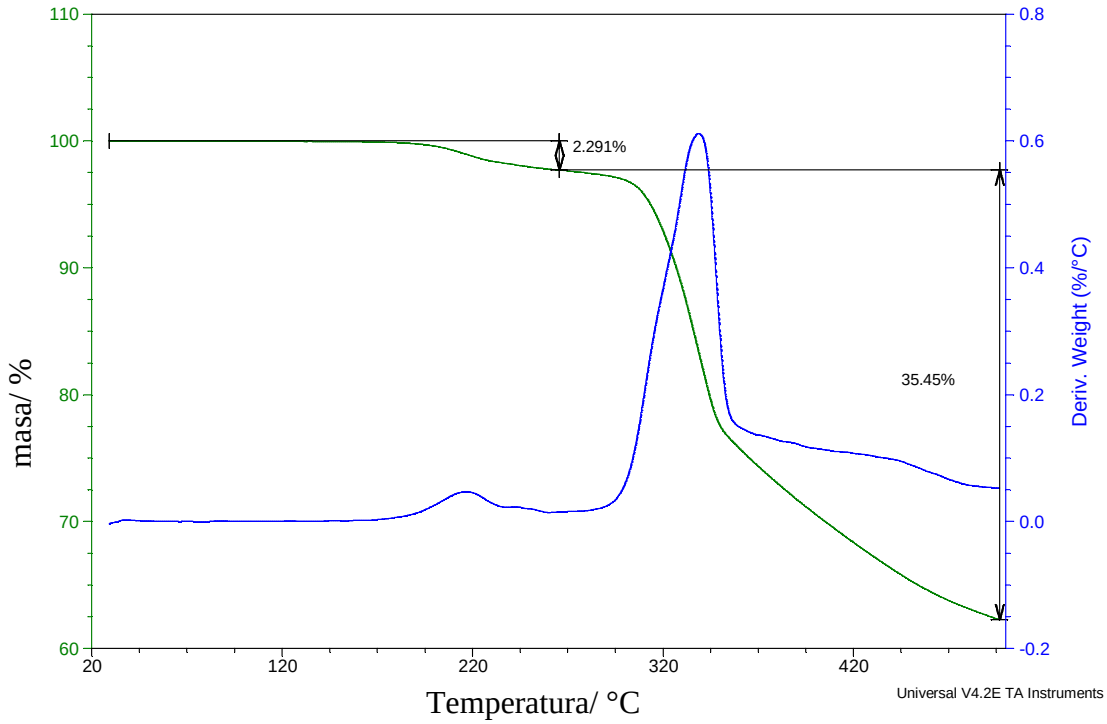
Slika XVI. IR spektar[$Mo^{V}_{x}Mo^{VI}_{13-x}V^{IV}_{5}V^{V}_{(5-x)}O_{62}Br]^{n-}$



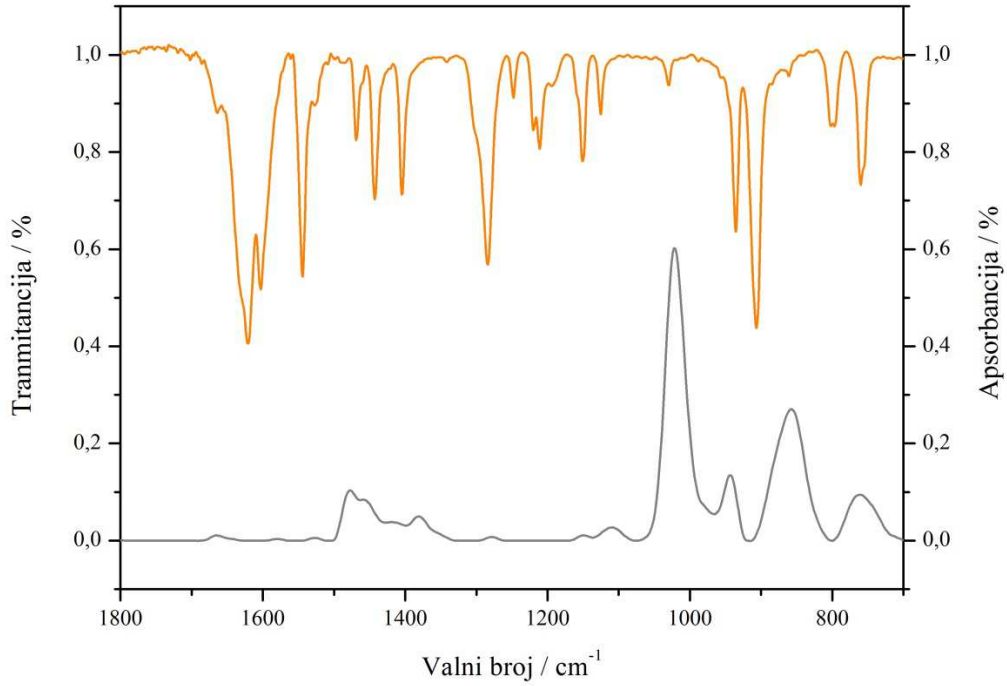
Slika XVII. TGA/DSC krivulja za $(Bu_4N)(Et_3NH)[Mo_2V_2O_9(L2)_2] \cdot CH_3OH$



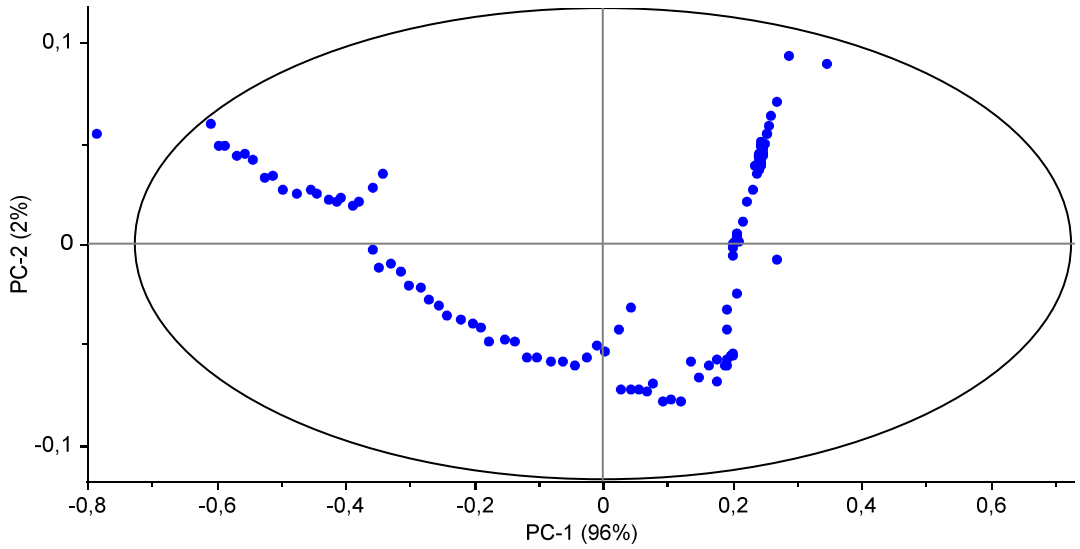
Slika XVIII. TGA/DSC krivulja za $(Bu_4N)_n$ $[BrMo^{V}_{x}Mo^{VI}_{(12-x)}O_{44}]$



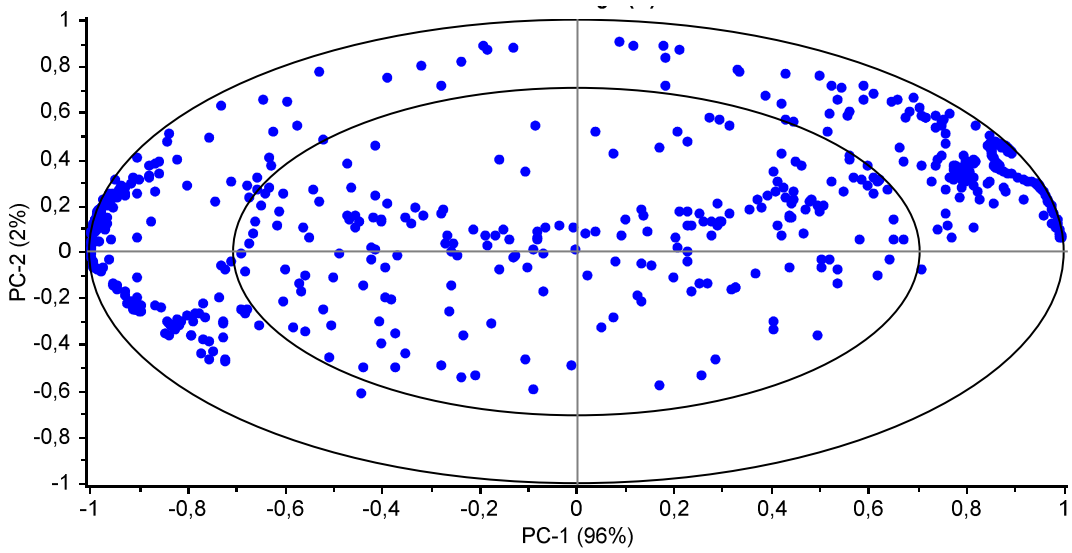
Slika XIX. TGA/DSC krivulja za $[Mo_4O_{11}(L3H)_2]$



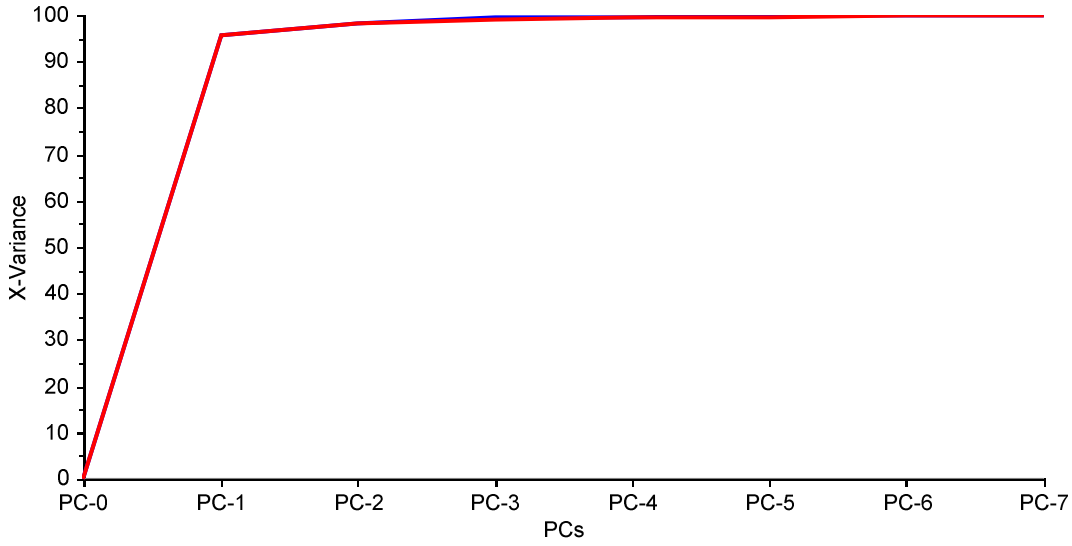
Slika XX: Usporedba IR spektara reakcijske smjese bez dodatka aminokiseline u vremenu *t*=10h (sivo) i $[MoO_2(sal)_2]$ (narančasto)



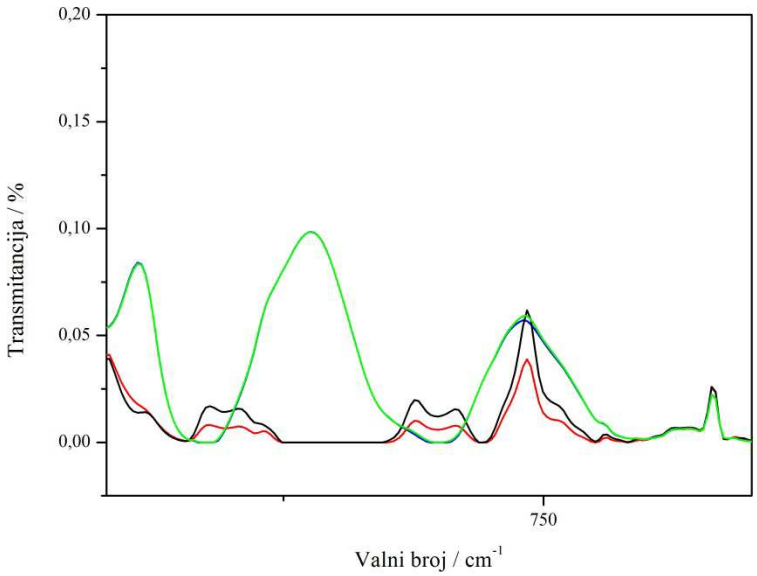
Slika XXI. Analize glavne komponente ulaza za spektre reakcije reakcije molibdovanadata s L-ornitin hidrokloridom



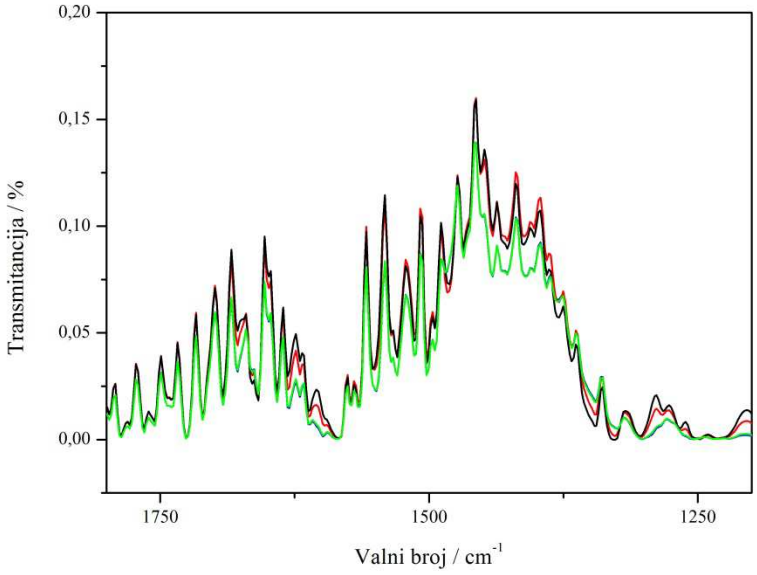
Slika XXII. Analize glavne komponente rezultata za spektre reakcije reakcije molibdovanadata s L-ornitin hidrokloridom



Slika XXIII. Varijanca analize glavne komponenteza spektre reakcije reakcije molibdovanadata s L-ornitin hidrokloridom



a)



b)

Slika XXIV. Izračunati spektri čistih komponenti multivarijantnim razlučenjem krivulje reakcije molibdovanadata s L-ornitin hidrokloridom za 4 komponente u valnom području od a) 700 – 960 cm^{-1} i b)1060 – 1800 cm^{-1}.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 12. svibnja 1979.g. u Zagrebu, gdje završavam osnovnu i srednju školu.
1999/2000 godinu upisujem Prirododslovno-matematički fakultet, diplomski studij Kemije, gdje stječem titulu dipl.inž. kemije.
Po završetku obrazovanja sudjelovala sam u nastavi , kao suradnik u Praktikumu iz Opće i anorganske kemije te Praktikumu iz anorganske kemije.
U Pliva Hrvatska d.o.o. sam zaposlena od 2006. godine u Istraživanju i razvoju, kao suradnik u Razvoju procesa. Od 2009. godine obavljam dužnost Voditelja tima u Istraživnje i Razvoj, Pilot, dok od 2016.g. radim kao Viši voditelj grupe.

Znanstveni radovi u časopisima:

1. P. Novak, A. Kišić, T. Hrenar, T. Jednačak, S. Miljanić, G. Vrbanec, *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis* **54** (2011) 660-666.
2. M.Cindrić, G.Galin, D. Matković-Čalogović, P. Novak, T. Hrenar, I. Ljubić, and T. Kajfež Novak *Polyhedron* **28** (2009) 562-568.

Patentne publikacije:

1. I. Krizmanić, G. Vrbanec, *Process for the preparation of etravirine and intermediates in the synthesis thereof***,** US2012/060991.
2. G. Vrbanec, M. Harča, A. Sučec, D. Šahnić, A. Avdagić, *Process for preparing (R)-7-benzyl-2- (benzyloxycarbonylamino)-(S)-methoxypropionamide***,** US20100240926.

Priopćenja na znanstvenim skupovima

1. T. Jednačak, P.Novak, A. Kišić; T. Hrenar, S. Miljanić, G.Vrbanec
   Monitoring of entacapone synthesis reaction by "in-line" Raman spectroscopy and multivariate analysis // *Book of Abstracts* / Tomašić, Vesna ; Valkaj, Karolina Meduna (ur.). Zagreb : HDKI/Kemija u industriji, 2011. 42-42 (predavanje,sažetak,znanstveni)
2. G.Galin; M. Cindrić; B. Prugovečki; D.Matković-Čalogović
   Kompleksi vanadija (V) sa schiffovim bazama pripravljeni iz aromatskih aldehida i aminokiselina // Knjiga sažetaka VII. susret mladih kemijskih inženjera/Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, FKIT, 2008. 68 ((poster,sažetak,znanstveni).

3. M. Cindrić, G. Galin, P. Novak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović
   N-salicylideneamino Acidato Complexes of Oxovanadium(IV). Molecular and Crystal Structure of [VO(SAL-L-GLN)(ETOH)2] // *Abstract book of the 1st European Chemistry Congress* / Naray-Szabo, Gabor (ur.).
   Budapest : Academic Press, 2006. 356-356 (poster,sažetak,znanstveni).
4. M. Cindrić, G. Galin, P. Novak, D. Matković-Čalogović, T. Hrenar, P. Novak, I. Ljubić, T. Kajfež Novak
   Dioxomolybdenum(VI) tridentate Schiff base complexes: the role of molybdenum(VI) in obtaining novel dissymmetric polydentate Schiff base ligand // Book of Abstracts, ICOMC 2006, Vol. 2., Poster Presentations / Luis A. Oro (ur.).
   Zaragoza : Academic Press, 2006. P432 (poster,sažetak,znanstveni).