

# Kryštalizácia chirálnych komplexov vanádu(V) z racemickej zmesi

Lukáš Krivosudský, Peter Schwendt

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra anorganickej chémie, Mlynská dolina 842 15 Bratislava  
krivosudskyl@fns.uniba.sk

Komplexy vanádu(V) so Schiffovými bázami sú zaujímavé z hľadiska ich využitia v katalýze [1–3]. Menej pozornosti sa však venuje štúdiu ich stereochemie. Cieľom práce bolo lepšie pochopenie syntézy, stereochemie a kryštalizácie komplexu TBA[VO<sub>2</sub>(N-sal-DL-Ile)] z racemického prostredia. Tento komplex obsahuje 3 stereogénne centrá: atóm vanádu(V), sekundárny a terciárny uhlík izoleucínu, preto je možný vznik 8 stereoizomérov. Na základe údajov v literatúre sme predpokladali, že v našom prípade bude tvorba komplexov diastereošpecifická a očakávali sme 4 stereoizoméry TBA[VO<sub>2</sub>(N-sal-DL-Ile)] namiesto 8 možných. Po kryštalizácii TBA[VO<sub>2</sub>(N-sal-DL-Ile)] s obvyklým výťažkom do 30 % bol získaný produkt, ktorého chemický posun v CH<sub>3</sub>CN roztoku –533,483 ppm zodpovedá chemickému posunu TBA(C)-[VO<sub>2</sub>(N-sal-L-Ile)], čo naznačuje, že v produkte sa môžu nachádzať len enantioméry TBA(C)-[VO<sub>2</sub>(N-sal-L-Ile)] a/alebo TBA(A)-[VO<sub>2</sub>(N-sal-D-Ile)], ktoré sa svojim chemickým posunom nelíšia. Pri väčšom výťažku kryštalizácie (> 60 %) sa v <sup>51</sup>V NMR spektre nachádzajú dva signály s rozdielom 1 ppm, pričom sa dá predpokladať, že signál –532,585 ppm zodpovedá ďalším dvom možným vzájomným enantiomérom obsahujúcim D-*allo* alebo L-*allo* izoleucín s konfiguráciou na atóme vanádu A alebo C. Diastereomérený pomer je zhruba 70 : 30 (<sup>1</sup>H, <sup>51</sup>V NMR). <sup>51</sup>V NMR spektrum roztoku TBA[VO<sub>2</sub>(N-sal-DL-Ile)] pred kryštalizáciou poukazuje sa diastereošpecifickú tvorbu samotného komplexu: pomer signálov pre jednotlivé diastereoizoméry je 62 : 38 v prospech TBA(C)-[VO<sub>2</sub>(N-sal-L-Ile)] a/alebo TBA(A)-[VO<sub>2</sub>(N-sal-D-Ile)]. Syntéza TBA[VO<sub>2</sub>(N-sal-DL-Ile)] bola následne zopakovaná 10 krát a kryštalizácia bola zastavená vždy s výťažkom do 20 %. Polarimetrická analýza získaných produktov priniesla jasný dôkaz o tom, že v izolovanom produkte sa nachádza iba jeden z dvoch možných enantiomérov, a to TBA(C)-[VO<sub>2</sub>(N-sal-L-Ile)], ktorý obsahuje do 3 % prímiesí iných stereoizomérov. Tento záver bol potvrdený pomocou ECD a VCD spektroskopie.

Štúdium syntézy a kryštalizácie TBA[VO<sub>2</sub>(N-sal-DL-Ile)] z racemického prostredia prinieslo dôkazy o nielen diastereošpecifickej tvorbe tohto komplexu, ale aj o totálnej spontánnej rezolúcii komplexu, ktorá bola dokázaná izoláciou jediného enantioméru TBA(C)-[VO<sub>2</sub>(N-sal-L-Ile)] zo štyroch predpokladaných a ôsmich teoreticky možných stereoizomérov.

*Autori ďakujú za finančnú podporu Vedeckej grantovej agentúre Ministerstva školstva SR (Grant VEGA 1/0336/13).*

[1] Conte V., Floris B., *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 1935–1946.

[2] Conte V., Floris B. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 1419–1436.

[3] Bolm C., *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 237, 245–256.