

Ανάπτυξη υπεροξο-βαναδικών υλικών με αμφοτερικούς υποκαταστάτες στην κατάλυση εποξειδώσεων ολεφινών βιομηχανικής σπουδαιότητας.

Ευφροσύνη Κιοσέογλου, Αθανάσιος Σαλίφογλου

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, Αριστοτέλειο

Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 54124

E-mail: efi.kioseoglou@gmail.com

Τις τελευταίες δεκαετίες, η χημεία των (υπεροξο)-βαναδικών υλικών έχει αποκτήσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, λόγω των πιθανών εφαρμογών στην κατάλυση οξειδωσης διαφόρων οργανικών ενώσεων. Υπεροξο-βαναδικά σύμπλοκα είναι διαλυτά σε πολικούς οργανικούς και υδατικούς διαλύτες, παρέχοντας έτσι τη δυνατότητα χρησιμοποίησής τους και σε διαστικά συστήματα. Η ανάγκη καλά καθορισμένων τέτοιων δυαδικών-τριαδικών υλικών ενισχύει το καταλυτικό δυναμικό του βαναδίου σε βιομηχανικές καταλυτικές μετατροπές κλειδιά, προσφέροντας έτσι ένα εύφορο πεδίο έρευνας με απτές εφαρμογές [1-3]. Η καταλυτική δράση του βαναδίου αναδύεται ως η δεύτερη μεγαλύτερη εφαρμογή μετά τη χρήση του ως πρόσθετου βελτίωσης της παραγωγής χάλυβα. Οι καταλύτες βαναδίου έχουν δείχθει ότι μεταφέρουν αποτελεσματικά άτομα οξυγόνου σε ένα υπόστρωμα (βρωμίδια-σουλφίδια-αλκένια), οδηγώντας συνθετικά στην απόκτηση πολύτιμων οξειδωμένων μοριών μέσω αντίδρασης με υψηλό βαθμό επιλεκτικότητας. Παράλληλα, η χρήση οικολογικών οξειδωτικών (αλκυλο-υδροϋπεροξειδίου) ενισχύει σημαντικά την εφαρμογή καταλυτών βαναδίου σε βιομηχανικό επίπεδο. Η επιλογή του βαναδίου ως μεταβατικού στοιχείου στην ανάπτυξη νέων καταλυτικών υλικών στην παρούσα πρόταση στηρίζεται α) στις ηλεκτρονικές ιδιότητές του, αντικατοπτρίζοντας πληθώρα προσβάσιμων-οξειδωτικών καταστάσεων σε ενζυματικά και αβιοτικά συστήματα, β) στην ευελιξία προαγωγής συγκρότησης οργανομεταλλικών/μεταλλο-οργανικών υβριδικών συμπλόκων ενώσεων, με διακριτά δομικά-φυσικοχημικά χαρακτηριστικά (σφαίρα συναρμογής, αριθμός συναρμογής, γεωμετρία) που ικανοποιούν πληθώρα καταλυτικών αντιδράσεων στον έμβιο/αβιοτικό κόσμο, και γ) στην ευέλικτη κινητική θερμοδυναμική συμπεριφορά του που διαμορφώνεται από τη φύση των συναρμοσμένων υποκαταστατών-ligands, τη χημεία πρόσβασης στο κέντρο συναρμογής και τη φύση-χημική δραστηριότητα του υποστρώματος, ο καταλυτικός μετασχηματισμός του οποίου επιδιώκεται με επιλεκτικότητα/εξειδίκευση. Στο πλαίσιο αυτό, στην παρούσα εργασία, εφαρμόστηκε pH-εξαρτώμενη σύνθεση σε τριαδικά συστήματα βαναδίου-(H₂O₂)-βεταϊνών, η οποία οδήγησε σε καλά-καθορισμένα και διακριτά υλικά, η ευέλικτη διαμόρφωση των οποίων γύρω από το βανάδιο επιτρέπει έλεγχο της χημικής-καταλυτικής δραστηριότητάς του σε εποξειδώσεις υποστρωμάτων, όπως των ολεφινών με βιομηχανική σημασία και ενισχυμένη εκλεκτικότητα.

Η καταλυτική ικανότητα των νέων υλικών βαναδίου εξετάστηκε σε οικογένειες αντιδράσεων που εμπλέκουν εποξειδωση ολεφινών και διερευνήθηκαν οι πιθανοί μηχανισμοί των πιο σχετικών σταδίων των καταλυτικών αντιδράσεων. Η χρησιμοποίηση σύγχρονων φυσικοχημικών τεχνικών για την ταυτοποίηση των ενδιάμεσων-τελικών προϊόντων (CP-MASNMR/ NMR (υγρή-κατάσταση), ESI-MS) των μελετηθέντων αντιδράσεων προσφέρει ουσιαστική γνώση με άμεση εφαρμογή στην κατανόηση των υπό διερεύνηση καταλυτικών εργασιών. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η περιγραφείσα συλλογική τεχνολογική προσέγγιση (σχεδιασμός-σύνθεση-κατάλυση) αναμένεται να εισάγει νέα γνώση στο πεδίο της μεταλλο-επαγόμενης κατάλυσης στην περίπτωση του βαναδίου και να συνεισφέρει στην

εφαρμογή νέων προηγμένων υλικών στις βιομηχανικής σημασίας εποξειδώσεις ολεφινών. [4-7]

Ευχαριστίες

Η εργασία αυτή χρηματοδοτήθηκε από το Ίδρυμα Ελληνικών Κρατικών Υποτροφιών “ΙΚΥ” .

Βιβλιογραφία

- [1] V. Conte, B. Floris, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 1935–1946, and references therein.
- [2] V. Conte, A. Coletti, B. Floris, G. Licini, C. Zonta, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2165–2177, and references therein.
- [3] A. Coletti, P. Galloni, A. Sartorel, V. Conte, B. Floris, *Catalysis Today* **2012**, 192,44–55
- [4] M. Kaliva, C. Gabriel, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, G. Voyiatzis, M. Zervou, C. Mateescu, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11423–11436.
- [5] C. Gabriel, E. Kioseoglou, J. Venetis, V. Psycharis, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, G. Voyiatzis, M. Bertmer, C. Mateescu. *Inorg. Chem.* **2012**, 51(11), 6056-6069.
- [6] E. Kioseoglou, C. Gabriel, S. Petanidis, V. Psycharis, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Salifoglou. *Zeitschrift für Anorg. und Allgem. Chemie* **2013**, 639(8-9), 1407–1416.
- [7] C. Gabriel, M. Kaliva, J. Venetis, P. Baran, I. Rodriguez-Escudero, G. Voyiatzis, M. Zervou, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 476–487.