

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ



***ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΗ ΠΟΛΥΜΕΤΑΛΛΟ-ΟΡΓΑΝΙΚΑ
ΠΛΕΓΜΑΤΑ.
ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
ΣΤΗ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΑΛΚΟΟΛΩΝ***

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΙΡΗΝΗ ΚΟΥΤΣΟΥΡΟΥΜΠΗ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2015

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
1.1 Πορώδη υλικά.....	6
1.2 Μεσοπορώδη πυριτικά υλικά	8
1.3 Πολυξομεταλλικές ενώσεις	10
1.4 Πορώδη οργανο-πολυξομεταλλικά πλέγματα	14
1.5 Μεσοπορώδη οργανοπυριτικά πλέγματα	17
2. ΣΚΟΠΟΣ	19
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	20
3.1 Παρασκευή πολυξομεταλλικών συμπλόκων $K_8[\alpha-SiW_{11}O_{39}]$	20
3.2 Παρασκευή οργανικά τροποποιημένων 11-πυριτοβολφραμικών πλειάδων	20
3.3 Παρασκευή υβριδικών υλικών $x\% SiW_{11}/MES$	21
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	24
4.1 Μορφολογία και πορώδες των υλικών $x\% SiW_{11}/MES$	24
4.1.1 Θερμοβαρομετρική ανάλυση	24
4.1.2 Μεσοσκοπική οργάνωση και κρυσταλλικότητα	25
4.1.3 Επιφάνεια και πορώδες	28
4.1.4 Μοριακή δομή ακινητοποιημένων πολυξομεταλλικών συμπλόκων	31
4.2 Καταλυτική μελέτη	35
4.2.1 Καταλυτική οξείδωση 1-φαινυλαιθανόλης	36
4.2.2 Καταλυτική οξείδωση διαφόρων άρυλο αλκοολών	41
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	46
6. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	47
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	49

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η σύνθεση περιοδικά οργανωμένων μεσοπορωδών πλεγμάτων, τα οποία αποτελούνται από 11-πυριτιο-βολφραμικές πολυοξομεταλλικές πλειάδες ($[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ ή SiW_{11}) και οργανικούς συνδέσμους 1,2-bis(triethoxysilyl) ethane (BTSE). Η ανάπτυξη αυτών των υλικών ($\text{SiW}_{11}/\text{MES}$) πραγματοποιήθηκε μέσω υδρόλυσης-πολυμερισμού (sol-gel) των ενώσεων BTSE με οργανικά-τροποποιημένες πολυοξομεταλλικές πλειάδες $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{O}(\text{Si}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OH})_3)_2\}]^{4-}$ παρουσία επιφανειοδραστικών μορίων Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$; EO = αιθυλενοξείδιο, PO = προπυλενοξείδιο) σε όξινο διάλυμα. Πειράματα περίθλασης ακτίνων-X (XRD), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) και ποροσιμετρίας αζώτου έδειξαν μια οργανωμένη μεσοδομή με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια και ομοιόμορφους πόρους. Επίσης, η μοριακή δομή Keggin των πολυοξομεταλλικών συμπλόκων SiW_{11} που ενσωματώνονται στο υβριδικό πλέγμα επιβεβαιώθηκε με στοιχειακή ανάλυση ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X (EDS) και φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR), ορατού-υπεριώδους (UV/vis) και φασματοσκοπία Raman. Καταλυτικές μελέτες έδειξαν ότι τα υλικά αυτά εμφανίζουν εξαιρετική δραστηριότητα στη φωτοκαταλυτική οξείδωση διαφόρων *para*-υποκατεστημένων βενζυλο-αλκοολών και 1-φαίνυλο-αιθανολών προς τις αντίστοιχες αλδεΐδες και κετόνες κάτω από ακτινοβολία ορατού-υπεριώδους ($\lambda > 360$ nm), χρησιμοποιώντας μοριακό οξυγόνο ως οξειδωτικό. Τα νέα αυτά οργανο-πολυοξομεταλλικά πλέγματα, τα οποία παρουσιάζουν υψηλό ποσοστό καταλυτικών κέντρων, υψηλή ειδική επιφάνεια και οργανωμένη πορώδη δομή, αποδεικνύονται να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στην φωτοκαταλυτική οξείδωση άρυλο αλκοολών με μοριακό οξυγόνο.

ABSTRACT

In the present thesis work, we present the synthesis of mesoporous framework materials comprising lacunary 11-silicotungstate ($[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ or SiW_{11}) polyoxometalate clusters covalently connected by ethane-bridged silsesquioxane linkers through a block copolymer-templated cross-linking polymerization of 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane (BTSE) in acid solution. Structural characterization by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and nitrogen porosimetry showed a well-organized mesostructure with large internal surface area and uniform pores. Also, the molecular structure of Keggin polyoxometalate anions SiW_{11} incorporated in the hybrid matrix, was confirmed by elemental X-ray microanalysis (EDS) and infrared (FT-IR), ultraviolet-visible (UV/vis) and Raman spectroscopy. Catalytic studies demonstrated that these new hybrid materials, which exhibit a high density of catalytic sites, large pore surface and ordered pore structure, are shown to be highly effective in the photocatalytic oxidation of aryl alcohols. They exhibit excellent activity and chemical stability in the photocatalytic oxidation of various *para*-substituted benzyl-alcohols and 1-phenyl-ethanols to the corresponding aldehydes and ketones, respectively, under UV-visible ($\lambda > 360$ nm) light irradiation, using molecular oxygen as oxidant.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Γεράσιμου Αρματά στο Εργαστήριο Χημείας Υλικών. Θα ήθελα λοιπόν να ευχαριστήσω θερμά τον κύριο Γεράσιμο Αρματά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθώς και για την βοήθεια που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της εργασίας. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής, την κυρία Καλλιόπη Βελώνια, επίκουρη καθηγήτρια του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών Πανεπιστημίου Κρήτης και τον κύριο Ιωάννη Λυκάκη, επίκουρο καθηγητή του Τμήματος Χημείας Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους φίλους μου καθώς και τους συναδέλφους μου που ο καθένας συνέβαλε με τον τρόπο του στην εκπόνηση αυτής της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω ιδιαίτερα τις ευχαριστίες μου σε όλη μου την οικογένεια και κυρίως στους γονείς μου Δημήτρη και Αργυρώ-Ειρήνη για την υλική και ηθική συμπαράσταση που μου παρείχαν όλα αυτά τα χρόνια και ελπίζω να συνεχίσω να τους κάνω υπερήφανους.

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο – ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: **ΑΡΙΣΤΕΙΑ-I** (Κωδικός πρότασης: **2691**). Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Πορώδη υλικά

Τα πορώδη υλικά περιέχουν στην εσωτερική τους δομή ένα μεγάλο πλήθος από κοιλότητες ή διαύλους (πόροι). Οι πόροι αυτοί κατανέμονται ομοιόμορφα ή με τυχαίο τρόπο στο εσωτερικό των στερεών σχηματίζοντας ένα συνεχές δίκτυο από κενές περιοχές. Πορώδη υλικά χρησιμοποιούνται συνήθως ως καταλύτες, υποστηρικτικά καταλυτών, προσροφητικά, μέσα αποθήκευσης αερίων ή μεμβράνες για το διαχωρισμό αερίων. Επισημαίνεται ότι κατά ένα μεγάλο μέρος η δραστηριότητα των καταλυτών καθώς και η προσροφητική ικανότητα των στερεών εξαρτώνται από την ειδική τους επιφάνεια, τον ειδικό όγκο πόρων και τη κατανομή μεγέθους πόρων. Στα πορώδη υλικά η αρχιτεκτονική των πόρων τους είναι δυνατό να επηρεάσει σε σημαντικό βαθμό τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας που λαμβάνουν χώρα σ' αυτά.

Γενικά τα πορώδη στερεά ταξινομούνται ανάλογα με τη διάμετρο του πόρου σε μικροπορώδη, μεσοπορώδη και μακροπορώδη. Τα μικροπορώδη στερεά έχουν πόρους με διάμετρο μικρότερη από 2 nm, τα μακροπορώδη έχουν πόρους με διάμετρο μεγαλύτερη από 50 nm, ενώ τα μεσοπορώδη στερεά καλύπτουν το ενδιάμεσο με μέγεθος πόρων μεταξύ 2 και 50 nm. Τα μικρο- και μεσο-πορώδη στερεά συνήθως περιγράφονται με τον όρο 'νανοπορώδη' στερεά (1–100 nm). Αυτά τα στερεά εμφανίζουν δομικές ιδιότητες ανάλογα με τις διαφορετικές συνθήκες και τη συνθετική διαδικασία παρασκευής τους. Επομένως σύμφωνα με τη δομή τους τα πορώδη στερεά μπορεί να ταξινομηθούν στις εξής κατηγορίες:

I. *Αμορφα πορώδη υλικά*, τα οποία εμφανίζουν τυχαία εσωτερική διεύθετηση πόρων. Τα υλικά αυτά συνήθως παρασκευάζονται με την τεχνική της υδρόλυσης και συμπύκνωσης (sol-gel) μεταλλικών οξειδίων και αλκοοξειδίων (π.χ. Al_2O_3 , MgO , AlPO_4 , $\text{Si}(\text{OMe})_4$, $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Al}(\text{OEt})_3$, $\text{Zr}(\text{OEt})_4$ κ.α.). Το ανόργανο πολυμερικό πλέγμα σχηματίζεται με τη συμπύκνωση των υδρολυμένων μεταλλικών παραγώγων, π.χ. $\text{Si}(\text{OH})_5^-$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{P}(\text{OH})_4^+$. Η διαδικασία ανάπτυξης του συμπυκνώματος εξαρτάται κυρίως από την παρουσία και τη φύση του καταλύτη (οξύ ή βάση), τη φύση του διαλύτη, το pH του διαλύματος, την παρουσία αλάτων, την ιοντική ισχύ του διαλύματος και τη θερμοκρασία. [1,2,3]

II. *Κρυσταλλικά πορώδη υλικά*, στα οποία τα άτομα ή μόρια βρίσκονται σε διακριτές θέσεις μέσα σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα και οι πόροι έχουν καθορισμένο μέγεθος και

διευθέτηση. Αυτή η κατηγορία των υλικών αποτελείται κυρίως από τρεις κατηγορίες οργανωμένων στερεών: τα φυλλόμορφα στερεά (clays), τους ζεόλιθους και τα οργανομεταλλικά πλέγματα (metal organic frameworks - MOFs) ή πολυμερή συναρμογής (coordination polymers). Τα φυλλόμορφα στερεά και οι ζεόλιθοι είναι φυσικά ορυκτά ή προκύπτουν συνθετικά στο εργαστήριο. Αυτά τα υλικά αποτελούνται από ένα αργίλο-πυριτικό σκελετό στον οποίο η σχετική διευθέτηση των ατόμων Si και Al επιτρέπει την δημιουργία δικτύου καναλιών με καλά καθορισμένη διάμετρο πόρων (μικροπόροι). [4,5]

Τα τετραεδρικός διευθετημένα άτομα Si και Al ενώνονται μεταξύ τους με γέφυρες οξυγόνου σχηματίζοντας κυκλικές δομές με τη μορφή τετρα-, εξα- ή οκτα-μελών δακτυλίων. Στους ζεόλιθους η δημιουργία της τρισδιάστατης δομής βασίζεται στην διασύνδεση αυτών των αργίλο-πυριτικών δακτυλίων μεταξύ τους, σχηματίζοντας έτσι ένα εσωτερικό διασυνδεδεμένο δίκτυο πόρων. Λόγω του χαμηλότερου σθένους του αργιλίου ως προς το πυρίτιο, υπάρχει έλλειμμα θετικού φορτίου. Για την αντιστάθμιση του, ενυδατωμένα ανόργανα ή οργανικά κατιόντα βρίσκονται μέσα στις κοιλότητες του ανόργανου ή υβριδικού ανόργανου-οργανικού σκελετού και μπορούν να ανταλλάγουν εύκολα με άλλα χωρίς να αλλοιωθεί ο σκελετός του ζεόλιθου. [6] Τα αντισταθμιστικά ιόντα μπορεί να είναι αυτά των αλκαλίων (Li^+ , Na^+ , K^+) ή αλκαλικών γαιών (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}), ιόντα τεταρτοταγούς αμμωνίου, πρωτόνια καθώς και σπάνιες γαίες.

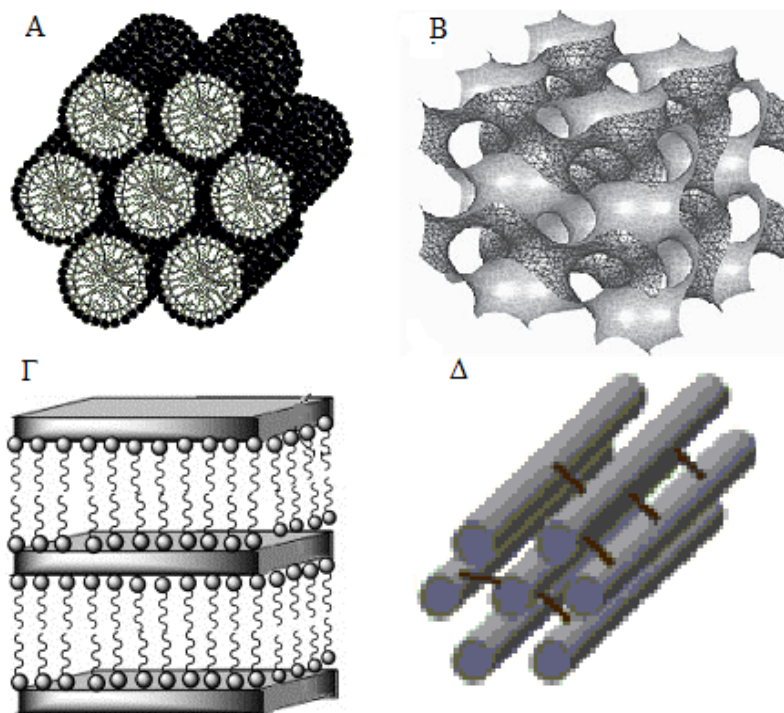
Τα συνθετικά φυλλόμορφα στερεά και οι ζεόλιθοι παρασκευάζονται με την υδροθερμική ή διαλυτοθερμική διαδικασία. Συγκεκριμένα αυτή περιλαμβάνει τα εξής στάδια: (i) την υδρο/διαλυτο-θερμική παρασκευή της άργιλο-πυριτικής πηχτής (gel) παρουσία προτύπων υποστρωμάτων (substrates), (ii) την επαναδιαλυτοποίησή της σε νερό, συνήθως παρουσία ορισμένων ιόντων (π.χ. OH^- , F^-) και ωρίμανση αυτής, και (iii) την κρυστάλλωση. Η σύνθεση συνήθως λαμβάνει χώρα στους 100–180 °C για μερικές ημέρες ή εβδομάδες. Η επιλογή του προτύπου υποστρώματος (π.χ. τετρα-αιθυλαμμώνιο, τετρα-προπυλαμμώνιο, αιθέρας, αμίνη) στη σύνθεση των ζεόλιθων καθορίζει τις μορφολογικές τους ιδιότητες όπως είναι η ειδική επιφάνεια, ο ειδικός όγκος πόρων και το μέγεθος των πόρων. [7,8]

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη δομή αυτών των υλικών και, κατά συνέπεια, τις μορφολογικές ιδιότητες είναι η παρουσία ιόντων, το pH του διαλύματος, η θερμοκρασία και ο χρόνος αντίδρασης.

III. *Δομημένα πορώδη υλικά*, τα οποία αποτελούνται από τακτοποιημένες δομικές μονάδες οι οποίες είτε μιμούνται κάποια φυσική δομή είτε σχηματίζονται με κάποια πρότυπα. Οι πόροι στα υλικά αυτά έχουν επίσης καθορισμένη δομή και γεωμετρία. Ο κυριότερος εκπρόσωπος αυτής της κατηγορίας υλικών είναι τα οργανωμένα μεσοπορώδη υλικά (π.χ. τύπου MCM).

1.2 Μεσοπορώδη πυριτικά υλικά

Τα πρώτα μεσοπορώδη υλικά αναφέρθηκαν στην διεθνή βιβλιογραφία το 1992 από ερευνητές της εταιρίας Mobil οι οποίοι δημοσίευσαν μία νέα –επαναστατική– μέθοδο σύνθεσης υλικών με το όνομα M41S. [9] Τα υλικά αυτά τελικά επικράτησε να χαρακτηρίζονται με την ονομασία MCM (Mobil Composition of Matter). Τα συγκεκριμένα, πρόκειται για πυριτικά στερεά που διαθέτουν στενή και ελεγχόμενη κατανομή μεγέθους πόρων στη περιοχή 1.5–20 nm, υψηλό βαθμό οργάνωσης των πόρων (εξαγωνική, κυβική ή φυλλόμορφη) και μεγάλη ειδική επιφάνεια (>1000 m²/g). Η καινοτομία των ερευνητών της Mobil εντοπίζεται στην χρήση επιφανειοδραστικών οργανικών μορίων (surfactants) τα οποία υπό κατάλληλες συνθήκες (διαλύτης, συγκέντρωση, pH διαλύματος, θερμοκρασία) έχουν την ιδιότητα να αυτο-οργανώνονται σε μικκύλια και, έπειτα, σε εκτεταμένες μεσοδομές οι οποίες δρουν ως δομικό καλούπι (template) για την ανάπτυξη του ανόργανου σκελετού. Η συγκεκριμένη συνθετική διαδικασία έχει εφαρμοστεί τα τελευταία 20 χρόνια με αξιοσημείωτη επιτυχία για την ανάπτυξη πολλών διαφορετικών μεσοπορωδών πυριτικών στερεών. Οι κυριότερες ομάδες αυτής της οικογένειας υλικών είναι τα MCM-41 τα οποία διαθέτουν δισδιάστατη (2D) εξαγωνική δομή πόρων, τα στερεά MCM-48 και KIT-6 (Korean Institute of Technology) τα οποία έχουν τρισδιάστατη (3D) κυβικά οργανωμένη δομή πόρων με ομάδα χώρου συμμετρίας *Ia-3d* (space group No. 230), τα στερεά τύπου SBAs (Santa Barbara Amorphous) με τρισδιάστατη οργανωμένη δομή, κυβική (SBA-1, *Pm-3n*) ή εξαγωνική (SBA-15, *p6mm*) και τα MCM-50 με διαδοχικά επίπεδη δομή πόρων (*La*) (Σχήμα 1).



Σχήμα 1. Τυπικές δομές οργανωμένων μεσοπορωδών υλικών: Α) MCM-41, Β) MCM-48, Γ) MCM-50 και Δ) SBA-15 (πορώδης δομή).

Η μεγάλη σημασία της συγκεκριμένης τεχνικής εντοπίζεται, όχι τόσο στις ιδιότητες των στερεών που λαμβάνονται, αλλά στην πρωτοποριακή μέθοδο που εφαρμόζεται. Αυτά τα υλικά διαφέρουν από τους ζεόλιθους στο γεγονός ότι εμφανίζουν οργανωμένους πόρους στη μεσοπορώδη περιοχή, γι' αυτό και κατά αναλογία ονομάστηκαν μεσοπορώδη μοριακά κόσκινα (Mesoporous Molecular Sieves). Διαφέρουν επίσης στο γεγονός ότι τα τοιχώματα των πόρων τους συνήθως είναι άμορφα.

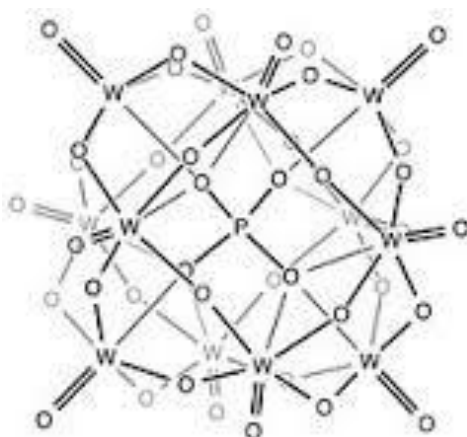
Όπως αναφέρθηκε η μέθοδος των ερευνητών της Mobil στηρίζεται στην ιδιότητα των επιφανειοδραστικών μορίων να σχηματίζουν μικκύλια και εκτεταμένες μεσοδομές, από εξαγωνικές σε κυβικές σε φυλλόμορφες, μέσα σε πολικούς διαλύτες όπως το νερό. Το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και το μέγεθος του υδρόφιλου τμήματος επηρεάζουν σημαντικά τη γεωμετρία των οργανικών μεσοδομών. Συνήθως τα επιφανειοδραστικά μόρια σχηματίζουν ραβδοειδές σχήμα και είναι οργανωμένα με τέτοιο τρόπο ώστε το υδρόφοβο τμήμα της αλυσίδας να βρίσκεται προς το κέντρο του μικκυλίου και το υδρόφιλο άκρο εξωτερικά, προς τον διαλύτη. [10] Η σύνθεση των μεσοπορωδών πυριτικών στερεών περιλαμβάνει αρχικά την αλληλεπίδραση

επιφανειοδραστικών μορίων (π.χ. αλάτων τεταρτοταγών αμινών όπως το cetyltrimethylammonium bromide C_nTAB , cetyltrimethylammonium chloride C_nTAC , cetyltrimethylammonium hydroxide C_nTAOH όπου $n = 10 - 22$) με υδρολυμένα μονομερή ή ολιγομερή υδροξείδια/οξειδία μετάλλων (π.χ. $Si(OH)_4$, $Al(OH)_4^-$, $Ti(OH)_4$) τα οποία προσροφώνται στην εξωτερική επιφάνεια των αναπτυσσομένων κυλινδρικών μικκυλίων. Τα ανόργανα συστατικά συμπυκνώνονται μεταξύ τους παρουσία συνήθως κάποιου καταλύτη, οξέως (HCl) ή βάσης (NaOH), ή πολυμερίζονται με αντιδράσεις συναρμογής με κάποια οργανική (π.χ. αμίνη) ή ανόργανη ένωση. Η σχηματιζόμενη ανόργανη-οργανική υβριδική δομή συγκρατείται με ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ θετικά φορτισμένης ομάδας του επιφανειοδραστικού και των αρνητικά φορτισμένων οξο-υδροξο-μεταλλικών ($MO_x(OH)_y^{n-}$) συστατικών. Το διάλυμα των αντιδρώντων υφίσταται ωρίμανση συνήθως στους 35–150 °C για μερικές ώρες ή ημέρες και το στερεό προϊόν διηθείται πλένεται και ξηραίνεται. Τελικά η πορώδης δομή αυτών των υλικών προκύπτει μετά από προσεκτική απομάκρυνση των οργανικών μορίων, συνήθως με θέρμανση στους 500–600°C υπό συνεχή ροή αέρα ή αζώτου. Με την έψηση των υλικών, το οργανικό κομμάτι απομακρύνεται (με καύση) αφήνοντας πίσω μια δομή από κανάλια με διάταξη παρόμοια με αυτή που είχαν τα μικκύλια. Στην περίπτωση που η ανόργανη δομή είναι θερμικά ασταθής, τότε εφαρμόζονται πιο ήπιες συνθήκες για την απομάκρυνση των επιφανειοδραστικών όπως είναι η ιοντο-ανταλλαγή και η συνεχής έκπλυση με διάλυμα αιθανόλης/HCl (soxhlet).

1.3 Πολυοξομεταλλικές ενώσεις

Τα οξο-μεταλλικά σύμπλοκα των πρώτων μεταβατικών στοιχείων (V, Nb, Mo, Ta, W) που βρίσκονται στην υψηλότερη (d^0 ή d^1) οξειδωτική τους κατάσταση, γνωστά και ως πολυοξομεταλλικές (POMs) πλειάδες, αποτελούν μια σημαντική οικογένεια νανοϋλικών με ενδιαφέρουσες φυσικές και χημικές ιδιότητες και με πληθώρα χημικών και ηλεκτρονικών δομών. [11] Οι σύμπλοκες αυτές ενώσεις είναι ισχυρά οξέα κατά Brønsted και παρουσιάζουν εξαιρετική οξειδωτική δράση. Δεδομένου ότι είναι διαλυτές σε πολικούς διαλύτες (όπως νερό, μεθανόλη, αιθανόλη κ.α.) και εμφανίζουν υψηλή σταθερότητα της χημικής και ηλεκτρονικής τους δομής σε αντιδράσεις οξειδωτικής, θερμικής και υδρολυτικής διάσπασης, μπορούν να

δράσουν ως καταλύτες τόσο σε ομογενείς όσο και σε ετερογενείς συνθήκες. Για παράδειγμα, πολυοξομεταλλικές πλειάδες του βολφραμίου (π.χ. $H_3PW_{12}O_{40}$) και του μολυβδαινίου (π.χ. $H_3PMo_{12}O_{40}$) έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στη καταλυτική οξείδωση των υδρογονανθράκων (π.χ. αλκάνια, αλκένια) και τη διάσπαση αερίων ρύπων (π.χ. de- NO_x , CO). [12,13]



Σχήμα 2. Τυπική α -Keggin δομή του ανιόντος $[PW_{12}O_{40}]^{4-}$.

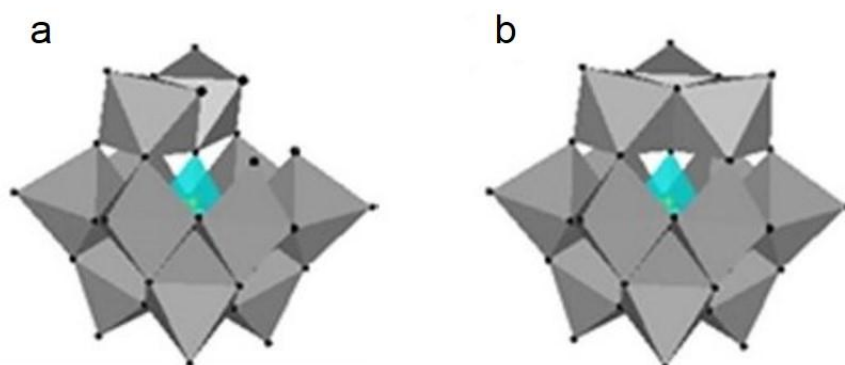
Οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις αποτελούνται από πολύεδρα μετάλλου-οξυγόνου όπου το μέταλλο ενώνεται στις γωνίες (corner-), ακμές (edge-) και πιο σπάνια στις έδρες (face-sharing) με άτομα οξυγόνου. Το οκτάεδρο είναι η πιο κοινή δομική μονάδα που παρατηρείται στα πολυοξομεταλλικά σύμπλοκα. [10] Γενικά, οι πολυοξομεταλλικές σύμπλοκες ενώσεις σχηματίζονται εύκολα κατά την αλλαγή του pH ενός υδατικού διαλύματος πρόδρομων ενώσεων, όπως το Na_2MoO_4 , Na_2WO_4 και NH_4VO_3 , όπου ο αριθμός συναρμογής στο άτομο του μετάλλου αλλάζει από τέσσερα σε (συνήθως) έξι. [14,15] Η γενική μορφή ενός ετεροπολυανιόντος $[X_xM_yO_z]^{n-}$ περιλαμβάνει ένα κεντρικό ετεροάτομο X, συνήθως P, Si ή As, που είναι τετραεδρικά ενταγμένο με οξυγόνα και περιβάλλεται από 2 έως 18 άτομα οξυγόνου που συνδέονται με τα άτομα του μετάλλου M, συνήθως μολυβδαίνιο (Mo), βολφράμιο (W) και σπανιότερα βανάδιο (V), ταντάλιο (Ta) ή νιόβιο (Nb). [16] Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί διάφορες δομές πολυοξομεταλλικών πλειάδων, με πιο συνήθεις τις δομές Keggin, Wells-Dawson και Anderson-Evans. Τα πιο γνωστά ωστόσο ετεροπολυανιόντα είναι αυτά που έχουν δομή Keggin με μοριακό τύπο της μορφής

$[X^{(n+)}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$, όπου n είναι η οξειδωτική κατάσταση του κεντρικού ατόμου X. [17] Το ανιόν $[X^{(n+)}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ αποτελείται από ένα κεντρικό τετράεδρο XO_4 , το οποίο περιβάλλεται από δώδεκα οκτάεδρα MO_6 . Τα οκτάεδρα είναι οργανωμένα σε τέσσερα συγκροτήματα των τριών οκτάεδρων M_3O_{13} που ενώνονται μεταξύ τους μέσω κοινών κορυφών. Τα οκτάεδρα μιας ομάδας M_3O_{13} είναι ενωμένα μεταξύ τους μέσω κοινών ακμών, αλλά και κάθε οκτάεδρο μιας ομάδας είναι ενωμένο με το κεντρικό τετράεδρο. [18] Μια σχηματική περιγραφή της δομής του Keggin ανιόντος $[X^{(n+)}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ φαίνεται στο Σχήμα 2.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις που προκύπτουν με απομάκρυνση ενός ή περισσότερων γειτονικών οκτάεδρων MO_6 από μια πρωτογενή (primary) δομή. [12] Τα πιο γνωστά Keggin και Wells-Dawson πολυανιόντα αυτού του τύπου σχηματίζονται εύκολα με την προσθήκη ελεγχόμενων ποσοτήτων αλκαλίων σε υδατικό διάλυμα πρωταρχικών πολυοξομεταλλικών συμπλόκων. [19,20]

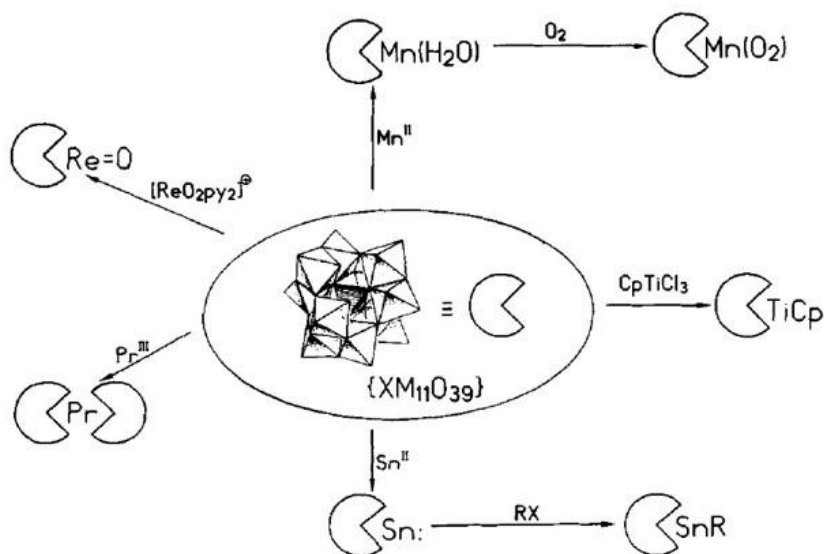


Στο Σχήμα 3 φαίνεται η δομή, υπό μορφή πολυέδρων, του ετεροπολυανιόντος που προκύπτει με αφαίρεση μιας οκταεδρικής μονάδας MO_6 από το Keggin ανιόν $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$.



Σχήμα 3. Σχηματική αναπαράσταση της δομής Keggin των ετεροπολυανιόντων: (a) $[XM_{11}O_{39}]^{q-}$ και (b) $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ ($q > n$).

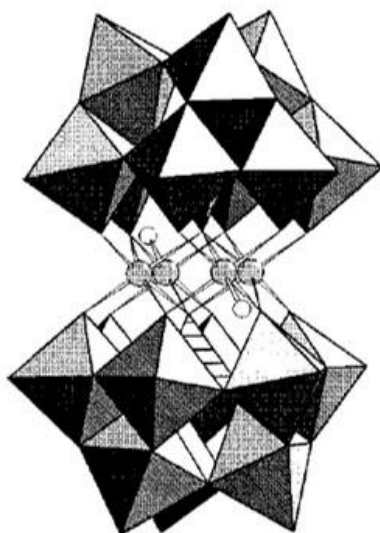
Γενικότερα, η αφαίρεση ενός ή περισσοτέρων οκταεδρικών μονάδων MO_6 από τη πρωτογενή Keggin δομή, καθιστά το προκύπτον ανιόν περισσότερο πυρηνόφιλο. [13] Για παράδειγμα, το ανιόν $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ φέρει υψηλότερο αρνητικό φορτίο σε σχέση με το $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$. Επιπρόσθετα, η κενότητα (lacuna) σε ένα ανιόν τύπου Keggin ή Wells-Dawson δρα ως πυρηνόφιλο κέντρο, όπως για παράδειγμα στη δομή $[(SiW_{11}O_{39})Co(H_2O)]^{6-}$ με το οκταεδρικό ιόν Co^{2+} και στη δομή $[(PW_{11}O_{39})Cu]^{5-}$ με το τετραγωνικό ιόν Cu^{2+} . [21] Στο Σχήμα 4 περιγράφονται σχηματικά τυπικά παραδείγματα αντιδράσεων υποκατάστασης τέτοιων συμπλόκων. Οι υποκατεστημένες με μέταλλο μετάπτωσης (M') πολυοξομεταλλικές ενώσεις, όπως το $[(PW_{11}O_{39})M']^{n-}$ και το $[(SiW_{11}O_{39})M']^{n-}$, θεωρούνται τα ανόργανα ανάλογα των μεταλλοπορφυρινών. Ωστόσο, ένα σημαντικό πλεονέκτημα αυτών των ανόργανων συμπλόκων έναντι των μεταλλοπορφυρινών ή άλλων παρόμοιων οργανομεταλλικών ενώσεων είναι η υψηλή σταθερότητα της δομής τους στην οξειδωτική και θερμική διάσπαση. [22,23]



Σχήμα 4. Χαρακτηριστικές αντιδράσεις υποκατάστασης του πολυανιόντος $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$.

Οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις με περισσότερες από μία κενότητες, όπως τα ανιόντα $[PW_9O_{34}]^{n-}$ και $[SiW_9O_{34}]^{n-}$, μπορούν και σχηματίζουν πληθώρα συμπλόκων με μεγάλο εύρος δομών. [24] Τέτοια ανιόντα δύναται να εμπεριέχονται σε

μεγαλύτερες –σύνθετες– πολυοξομεταλλικές δομές, είτε απευθείας, όπως στην περίπτωση των ανιόντων Wells-Dawson, είτε με υποκατάσταση ιόντων μετάλλου όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.



Σχήμα 5. Σχηματική αναπαράσταση της δομής $[M'_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$. Η συστάδα M'_4 , η οποία αποτελείται από τέσσερα οκτάεδρα μετάλλου-οξυγόνου ($[M'=Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}$ κτλ), περιβάλλεται από δύο Keggin δομές β - $\{PW_9O_{34}\}$.

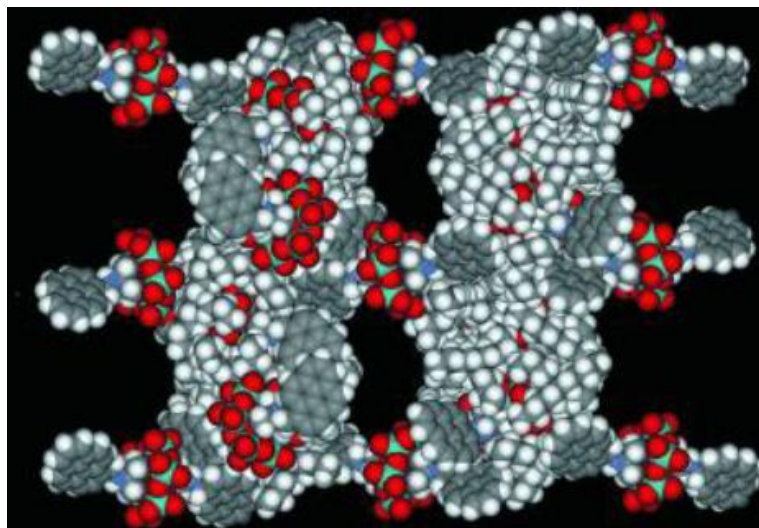
1.4 Πορώδη οργανο-πολυοξομεταλλικά πλέγματα

Η ιδέα ενός μεσοδομημένου πλέγματος από οργανικές ενώσεις και πολυοξομεταλλικά σύμπλοκα φαίνεται ελκυστική καθώς τέτοιου είδους υλικά αναμένεται να εμφανίζουν βελτιωμένες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Αυτό διότι η ιδιαιτερότητα ενός μεσοπορώδους τοιχώματος που ενσωματώνει πολυοξομεταλλικές πλειάδες μπορεί να επιφέρει νέες λειτουργικότητες με εφαρμογές, για παράδειγμα, στην εκλεκτική ως προς το μέγεθος των μορίων κατάλυση και προσρόφηση. Συγκεκριμένα, ενώ τα πολυοξομεταλλικά σύμπλοκα είναι πολύ καλοί καταλύτες, εντούτοις, στερούνται σημαντικών πλεονεκτημάτων σε διάφορες καταλυτικές διεργασίες συγκριτικά με τα υποστηριγμένα ανάλογά τους. Πλεονεκτήματα των υποστηριγμένων πολυοξομεταλλικών ενώσεων έναντι των μεμονωμένων πλειάδων είναι ο εύκολος διαχωρισμός τους από το μίγμα της αντίδρασης και η ανακύκλωση τους χωρίς να χάσουν την καταλυτική τους δραστηριότητα. Οι υποστηριγμένοι

καταλύτες μπορούν να επαυξήσουν την καταλυτική τους δράση ως αποτέλεσμα της μεγαλύτερης συγκέντρωσης των αντιδρώντων κοντά στα ενεργά κέντρα, της υψηλής εσωτερικής επιφάνειας και της πολύ καλής διασποράς των καταλυτικών κέντρων πάνω στον οργανικό σκελετό. Επιπρόσθετα, οι πολυοξομεταλλικές πλειάδες που είναι ακινητοποιημένες μέσα σε ένα πολυμερικό πλέγμα (π.χ. πολυανιλίνη) μπορούν να εμφανίζουν υψηλότερη θερμική σταθερότητα. Από την άλλη, η πορώδης δομή μπορεί να ευνοεί γρήγορες κινητικές διάχυσης προς και από τα ενεργά κέντρα. Αυτά τα χαρακτηριστικά θα μπορούσαν, για παράδειγμα, να ευνοήσουν μεγαλύτερο ρυθμό αντίδρασης και, συνεπώς, βελτιωμένη καταλυτική απόδοση.

Μια ενδιαφέρουσα μέθοδος για τη δημιουργία νέων πορωδών υλικών βασιζόμενων σε πολυοξομεταλλικές πλειάδες είναι ο πολυμερισμός με διασύνδεση (cross-linking) των ανιόντων POMs με οργανικές ενώσεις παρουσία επιφανειοδραστικών μορίων (surfactants) ή συσταδικών συμπολυμερών (block copolymer) ως μαλακά εκμαγεία. [25,26] Η προσέγγιση αυτή περιλαμβάνει τη συναρμογή των πολυοξομεταλλικών πλειάδων με οργανικούς συνδέσμους, όπως οι 1,2,4-τριαζόλες [27] και πολυκαρβοξυλικές ενώσεις [28], τα μεταλλο-οργανικά σύμπλοκα [29,30] και τα κατιόντα σπάνιων γαιών (Ln^{3+}) [31], προς το σχηματισμό τρισδιάστατων πολυμερικών δομών ανοιχτού πλέγματος (Σχήμα 6). Αυτή η μέθοδος, για παράδειγμα, έχει οδηγήσει στο σχηματισμό διαφόρων οργανο-πολυοξομεταλλικών πλεγμάτων με πορώδη δομή. [32] Σημαντικό πλεονέκτημα αυτών των υβριδικών υλικών είναι ότι τα πολυοξομεταλλικά ιόντα, όχι μόνο μπορούν να διατηρήσουν τη δομική ακεραιότητά τους, αλλά προσδίδουν τις εγγενείς φυσικές τους ιδιότητες στη μεσοπορώδη δομή. Επίσης, τα οργανικά συστατικά παίζουν σημαντικό ρόλο και μπορούν να επηρεάσουν δραματικά τις ιδιότητες του υβριδικού πλέγματος. [33] Χάρη παραδείγματος αναφέρεται ότι ο συμπολυμερισμός των πολυοξοβαναδικών ιόντων $[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{3-}$ με ηλεκτρονιόφιλες οργανικές ενώσεις (π.χ. τετραθειοφουλβαλένιο (TTF), τετρακυανοαιθυλένιο (TCNE)) μπορεί να δώσει συζυγή (conjugated) πολυμερή με δύο ή περισσότερες λειτουργικές ιδιότητες. [34] Σε αυτά τα υβριδικά πλέγματα οι πλειάδες $[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{3-}$ ενσωματώνουν πρόσθετη λειτουργικότητα δρώντας ως δέκτης ηλεκτρονίων σε διαδικασίες μεταφοράς φορτίου με ένα υπόστρωμα δότη ηλεκτρονίου (π.χ. TTF). Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζει το γεγονός ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίου σε αυτά τα αγωγά πολυμερή

μπορούν εύκολα να ελεγχθούν μεταβάλλοντας το μέγεθος, το σχήμα και το φορτίο των πολυοξομεταλλικών πλειάδων.



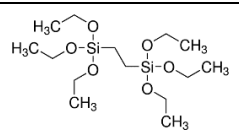
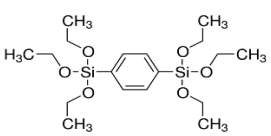
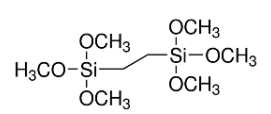
Σχήμα 6. Σχηματική αναπαράσταση της υβριδική δομής $[N(C_4H_9)_4]_3[MnMo_6O_{18}\{(OCH_2)_3CNHCH_2C_{16}H_9\}_2]$. [35]

Ωστόσο, παρά τη μεγάλη πρόοδο που έχει επιτευχθεί στον τομέα αυτό, η πορώδης δομή αυτών των υλικών αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από μικροπόρους (μέγεθος πόρων < 2 nm), όπου στις περισσότερες περιπτώσεις δεν είναι πλήρως προσβάσιμη σε μόρια ξενιστές (guest molecules). [36] Πρόσφατα, μια σειρά από άμορφα μεσοπορώδη πλέγματα από πολυοξομεταλλικές πλειάδες συζευγμένες με οργανικές ενώσεις έχουν παρασκευασθεί με αντιδράσεις συναρμογής του Zn-υποκατεστημένου πολυοξομεταλλικού συμπλόκου $[ZnWZn_2(H_2O)_2(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$ με διάφορα ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια (π.χ. διακλαδισμένα πολυαμμωνιακά κατιόντα). [37] Παρόλο που αυτά τα υλικά έχουν όγκο πόρων προσβάσιμο σε διαλύτη (π.χ. νερό και αιθανόλη), εντούτοις εμφανίζουν χαμηλή ειδική επιφάνεια (< 50 m²/g). Γενικά, οργανο-πολυοξομεταλλικά πλέγματα με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια και ομοιόμορφους πόρους δεν είναι ιδιαίτερα γνωστά, λόγω της δυσκολίας των πολυοξομεταλλικών ανιόντων να οργανώνονται και να σχηματίζουν μεσοσκοπικές δομές καθώς και της δυσκολίας αφαίρεσης των επιφανειοδραστικών από το εσωτερικό των πόρων και της αστάθειας της δομής των οξομεταλλικών ενώσεων κατά τη διαδικασία της σύνθεσης.

1.5 Μεσοπορώδη οργανοπυριτικά πλέγματα

Τα μεσοπορώδη οργανοπυριτικά υλικά (periodic mesoporous organosilicas ή PMOs), τα οποία αποτελούνται από ένα τρισδιάστατο πολυμερικό πλέγμα οργανοσιλοξανίων ($-\text{OSi}-\text{R}'-\text{SiO}-$), αποτελούν μία ενδιαφέρουσα κατηγορία καινοτόμων υλικών με συναρπαστικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. [38,39,40] Έχοντας ομοιόμορφα κατανεμημένες οργανικές ομάδες R' στο πλέγμα τους και ιεραρχημένους πόρους με διάμετρο πόρων από 1 έως 20 nm, τα PMOs παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για μία ευρεία γκάμα τεχνολογικών εφαρμογών. Για παράδειγμα, συγκριτικά με τα μακροπορώδη υλικά [41,42], η παρουσία οργανωμένων πόρων στην κλίμακα των νανομέτρων των PMOs προσδίδει μεγαλύτερη προσβασιμότητα στις λειτουργικές ομάδες. Το πλεονέκτημα αυτό εκτιμάται ιδιαίτερα κυρίως σε εφαρμογές που σχετίζονται με φαινόμενα μεταφορά μάζας, όπως η κατάλυση [43] και η προσρόφηση [44].

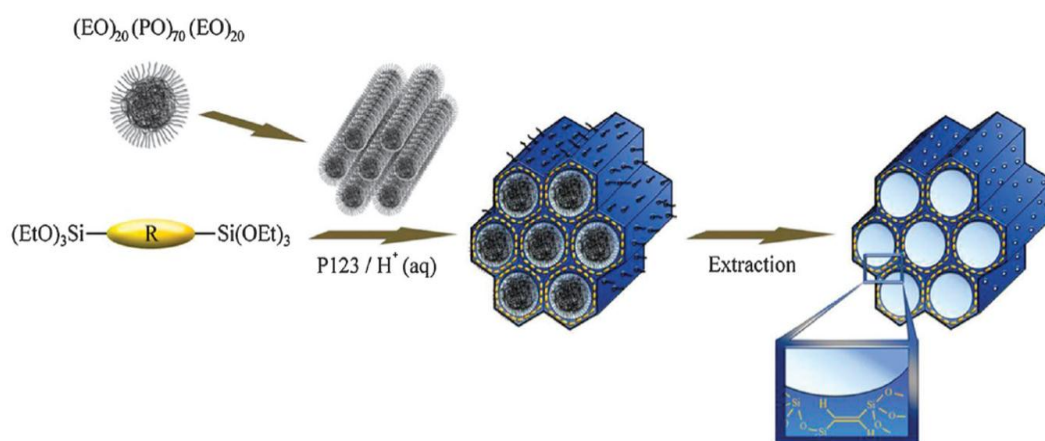
Πίνακας 1. Παραδείγματα πρόδρομων ενώσεων που χρησιμοποιούνται συχνά στη σύνθεση των PMOs.

Συντομογραφία	Πλήρες όνομα	Συντακτικός Τύπος
BTSE	1,2-Bis(triethoxysilyl) ethane	
BTEB	1,4-Bis(triethoxysilyl) benzene	
BTME	1,2-Bis(trimethoxysilyl) ethane	

Τα μεσοπορώδη οργανοπυριτικά πλέγματα παρασκευάζονται με την μέθοδο υδρόλυσης-πολυμερισμού (sol-gel) των σιλεναμισοξανικών (silsesquioxanes) ενώσεων παρουσία επιφανειοδραστικών μορίων ως εκμαγεία. Οι σιλεναμισοξανικές ενώσεις περιέχουν μία οργανική ομάδα μεταξύ των ατόμων πυριτίου, εν συντομία $\text{R}_3\text{Si}-\text{R}'-\text{SiR}_3$, όπου το R υποδηλώνει την υδρολύσιμη ομάδα (συνήθως αιθόξυ- ή

μεθόξυ-ομάδα) και το R' υποδηλώνει την οργανική λειτουργική ομάδα (συνήθως αιθυλο ή φαίνυλο ομάδα). Στον Πίνακα 1 παρατίθενται μερικά παραδείγματα τέτοιων πρόδρομων ενώσεων που χρησιμοποιούνται συχνά στη σύνθεση των PMOs.

Στο Σχήμα 7, απεικονίζονται τα πιο σημαντικά βήματα για την σύνθεση των μεσοπορωδών οργανοπυριτικών πλεγμάτων. [45] Σε αυτό το παράδειγμα, η πρόδρομη ένωση 1,2-bis(triethoxysilyl) ethylene (BTSENE) αλληλεπιδρά με τα μικύλλια επιφανειοδραστικών μορίων Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) σε υδατικό διάλυμα υπό όξινες συνθήκες. Συγκεκριμένα, η οργανοπυριτική ένωση οργανώνεται και πολυμερίζεται γύρω από τα μικύλλια, ενώ οι υδρόφιλες ομάδες του επιφανειοδραστικού εισέρχονται στα τοιχώματα του πολυμερικού πλέγματος. Ανάλογα με τον τύπο του επιφανειοδραστικού μορίου (π.χ. CTAB, Brij-76, P123, F127), της πρόδρομης ένωσης και των συνθηκών αντίδρασης (π.χ. όξινο, βασικό ή ουδέτερο διάλυμα) που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση των PMOs, λαμβάνεται και η ανάλογη δομή/συμμετρία, για παράδειγμα τρισδιάστατη εξαγωνική με ομάδα χώρου συμμετρίας $P6mm$ [46] ή κυβική με ομάδα χώρου συμμετρίας $Im3m$ [47].



Σχήμα 7. Σχηματική απεικόνιση σύνθεσης ενός οργανοπυριτικού υλικού.

2. ΣΚΟΠΟΣ

Η παρούσα εργασία αναφέρεται στη σύνθεση και στο χαρακτηρισμό υβριδικών μεσοπορωδών υλικών τα οποία αποτελούνται από ένα πολυμερικό δίκτυο από πολυοξομεταλλικές πλειάδες $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ ενωμένες με γέφυρες οργανο-σιλανίου (ethane-silane). Η μέθοδος, που εφαρμόζεται για την σύνθεση των υλικών, περιλαμβάνει υδρόλυση-πολυμερισμό (sol-gel) των ενώσεων 1,2-bis(triethoxysilyl) ethane (BTSE) με οργανικά-τροποποιημένες πολυοξομεταλλικές πλειάδες $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{O}(\text{Si}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OH})_3)_2\}]^{4-}$ παρουσία επιφανειοδραστικών μορίων (Pluronic P123) σε όξινο διάλυμα. Αυτά τα νέα υβριδικά υλικά αναμένεται να παρουσιάζουν υψηλό αριθμό καταλυτικών κέντρων, μεγάλη εσωτερική επιφάνεια πόρου και οργανωμένη πορώδη δομή.

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της σύστασης των υλικών (i.e. περιεκτικότητα σε πολυοξομεταλλικές πλειάδες) στις καταλυτικές ιδιότητες, παρασκευάστηκε μια σειρά από υβριδικά πλέγματα με διαφορετική περιεκτικότητα (x%) σε πλειάδες $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$ (SiW_{11}). Πετύχαμε να συνθέσουμε υλικά με ποικίλη κατανομή ακινητοποιημένων συμπλόκων SiW_{11} μέσα στο οργανοπυριτικό πλέγμα, τα οποία συμβολίζονται ως x% $\text{SiW}_{11}/\text{MES}$ όπου x αντιστοιχεί στο ποσοστό (επί τις εκατό) κατά βάρος των πλειάδων SiW_{11} , περίπου ίσο με 9, 15 και 25%. Για τον χαρακτηρισμό των υλικών αυτών, μελετήθηκε η χημική σύσταση με θερμική ανάλυση (TGA) και στοιχειακή ανάλυση ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X (EDS). Η μορφολογία και το πορώδες της δομής των υλικών χαρακτηρίστηκε με πειράματα περίθλασης ακτίνων-X (XRD), ποροσιμετρίας αζώτου και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM). Επίσης, η μοριακή δομή των ακινητοποιημένων συμπλόκων μελετήθηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), ορατού-υπεριώδους (UV-vis) και φασματοσκοπία Raman.

Η καταλυτική μελέτη των υλικών x% $\text{SiW}_{11}/\text{MES}$ αποτελεί ένα ακόμη αντικείμενο της παρούσας εργασίας. Συγκεκριμένα, τα παρασκευασθέντα υλικά μελετήθηκαν ως καταλύτες στη φωτοκαταλυτική οξειδωση διαφόρων *para*-υποκατεστημένων άρυλο αλκοολών χρησιμοποιώντας μοριακό οξυγόνο ως οξειδωτικό.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Παρασκευή πολυξομεταλλικών συμπλόκων $K_8[\alpha-SiW_{11}O_{39}]$

Η σύνθεση των πολυξομεταλλικών πλειάδων $K_8[\alpha-SiW_{11}O_{39}]$ πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την μέθοδο που περιγράφεται από τους Tézé και Hervé [48]. Συγκεκριμένα, 50 mmol μεταπυριτικού νατρίου (Na_2SiO_3) διαλύθηκαν σε 100 mL απιονισμένου νερού υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου (αν το διάλυμα δεν είναι διαυγές, φιλτράρεται) ώστε να προκύψει το διάλυμα **A**. Παράλληλα, σε μια άλλη σφαιρική φιάλη των 500 mL, 0.55 mol βολφραμικού νατρίου ($NaWO_4$) αναμίχθηκαν με 300 mL απιονισμένου νερού, το οποίο προηγουμένως είχε θερμανθεί στους 100 °C για μερικά λεπτά, ώστε να προκύψει το διάλυμα **B**. Στο διάλυμα **B** προστέθηκαν 165 mL διαλύματος HCl συγκεντρώσεως 4 M με αργό ρυθμό (περίπου 30 λεπτά) υπό έντονη ανάδευση, έτσι ώστε να διαλυθεί πλήρως το ίζημα του βολφραμικού οξέος που δημιουργείται. Έπειτα, το διάλυμα **A** προστέθηκε στο διάλυμα **B** και ευθύς αμέσως, στο μίγμα που προέκυψε, προστέθηκαν 50 mL διαλύματος 4 M HCl. Η τιμή του pH του διαλύματος κυμαίνονταν στο 5–6. Το μίγμα που σχηματίστηκε αφέθηκε να αντιδράσει, για 1 ώρα, υπό συνεχή ανάδευση και βρασμό. Στη συνέχεια, ακολουθήθηκε διήθηση σε ηθμό Gooch υπό κενό και στο διήθημα προστέθηκε περίσσεια KCl (150 g) υπό ανάδευση. Το λευκό στερεό προϊόν που καταβύθιστηκε, συλλέχθηκε με διήθηση, πλύθηκε διαδοχικά με υδατικό διάλυμα KCl συγκεντρώσεως περίπου 1 M και κρύο νερό, και ξηράνθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Πραγματοποιήθηκε επίσης η σύνθεση του συμπλόκου $(NBu_4)_8[\alpha-SiW_{11}O_{39}]$ σύμφωνα με την παραπάνω διαδικασία, χρησιμοποιώντας, ωστόσο, άλας $(NBu_4)Br$ για την καταβύθιση του προϊόντος.

3.2 Παρασκευή οργανικά τροποποιημένων 11-πυριτοβολφραμικών πλειάδων

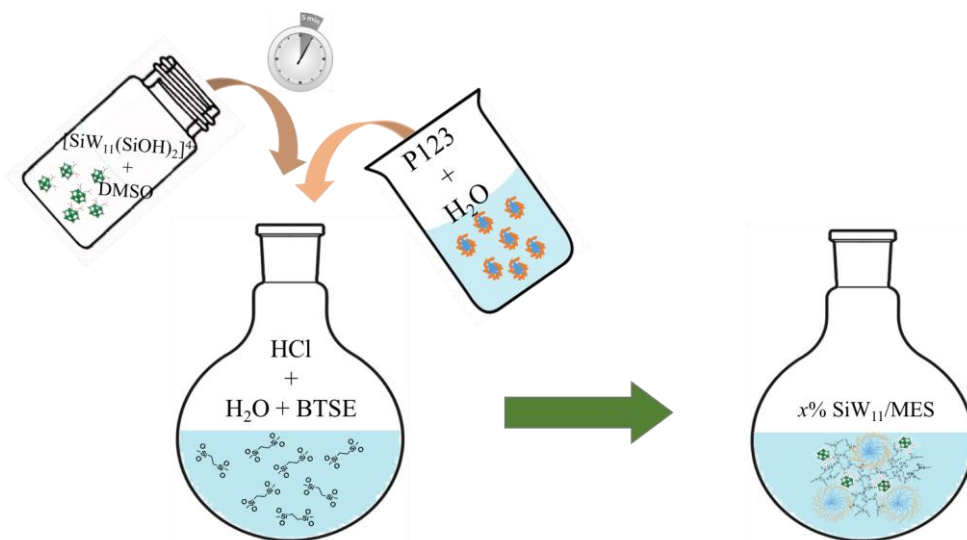
Οι υβριδικές πλειάδες $[SiW_{11}O_{39}\{O(Si(OH)_2C_2H_4Si(OH)_3)_2\}]^{4-}$ ή $SiW_{11}(SiOH)_2^{4-}$ όπως θα συμβολίζονται στο εξής (Σχήμα 9a), παρασκευάστηκαν ακολουθώντας μια παρόμοια διαδικασία όπως αναφέρθηκε από τους Zhang και συνεργάτες του [49]. Συγκεκριμένα, 2 g $K_8[SiW_{11}O_{39}]$ διαλύθηκαν σε 50 mL απιονισμένου νερού υπό

ανάδευση. Έπειτα, 0.437 mL 1,2-bis(triethoxysilyl) ethane προστέθηκαν στάγδην στο παραπάνω διάλυμα και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε κοντά στο 1 με προσθήκη διαλύματος HCl συγκεντρώσεως 1 M. Το μίγμα που προέκυψε, αναδεύθηκε για περίπου 20 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου για να ληφθεί ένα διαυγές διάλυμα. Το διάλυμα στη συνέχεια συμπυκνώθηκε με χρήση περιστρεφόμενου εξατμιστή κενού μέχρις ότου προκύψει λευκό ίζημα. Το στερεό αυτό επαναδιαλύθηκε σε 25 mL απιονισμένου νερού, και στη συνέχεια ακολουθήθηκε διήθηση σε ηθμό Gooch (no. 4) υπό κενό και το προϊόν $(\text{NMe}_4)_4[\text{SiW}_{11}(\text{SiOH})_2]$ λήφθηκε με προσθήκη περίσσειας άλατος τετραμεθυλαμμωνίου ($\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$, 0.276 g). Οι λευκοί κρύσταλλοι (1.7 g, 71%) απομονώθηκαν με διήθηση, εκπλύθηκαν με 2-προπανόλη και ξηράθηκαν σε φούρνο υπό κενό στους 40 °C. Η σύμπλοκη ένωση $(\text{NMe}_4)_4[\text{SiW}_{11}(\text{SiOH})_2]$ χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία υπερύθρου (IR (KBr) ν 2961, 2936, 2874, 1485, 1043, 950, 907, 798, 714 cm^{-1})

3.3 Παρασκευή υβριδικών υλικών x% $\text{SiW}_{11}/\text{MES}$

Τα υλικά x% $\text{SiW}_{11}/\text{MES}$ όπως θα συμβολίζονται στο εξής, παρασκευάστηκαν με μια μέθοδο παρόμοια με αυτή που περιγράφηκε για την σύνθεση των μεσοπορωδών οργανοπυριτικών πλεγμάτων (PMOs) [50]. Η σημαντικότερη διαφορά έγκειται στη προσθήκη των οργανικά-τροποποιημένων 11-πυριτοβολφραμικών πλειάδων ώστε να προκύψουν οι υβριδικές ανόργανες-οργανικές μεσοπορώδεις δομές. Συγκεκριμένα, 1 g επιφανειοδραστικών Pluronic P123 ($(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}$, EO: αιθυλενοξειδίο, PO: προπυλενοξειδίο) διαλύθηκε σε 12 mL απιονισμένου νερού σε σφαιρική φιάλη των 100 mL. Σε ένα ξεχωριστό φιαλίδιο, 5.16 mmol 1,2-bis(triethoxysilyl) ethane προστέθηκαν σε ένα μείγμα που περιείχε 12 mL απιονισμένου νερού και 2.5 mL διαλύματος 1 M HCl. Τα δύο διαλύματα στη συνέχεια αναμίχθηκαν υπό συνεχή ανάδευση στους 40 °C και στο προκύπτον διάλυμα, μετά από 5 λεπτά, προστέθηκε ένα διαυγές διάλυμα $(\text{NMe}_4)_4[\text{SiW}_{11}(\text{SiOH})_2]$ σε 5 mL διμεθυλοσουλφοξειδίο (DMSO). [51] Τα αντιδρώντα αφέθηκαν να αντιδράσουν από συνεχή ανάδευση, για περίπου 24 ώρες, στους 40 °C. Η μοριακή σύσταση στο μίγμα ήταν 0.17 P123: 1333 H_2O : 5.16 BTSE: $n[\text{SiW}_{11}(\text{SiOH})_2]^{4-}$: 2.5 HCl: 70.4 DMSO, όπου $n = 0.033, 0.052$ και 0.125. Το μίγμα στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε αυτόκλειστο από teflon και θερμάνθηκε σε φούρνο στους 100 °C για 5 ημέρες. Το λευκό ίζημα διηθήθηκε υπό

κενό σε ηθμό Gooch, εκπλύθηκε σχολαστικά με νερό και αιθανόλη και ξηράνθηκε στο φούρνο στους 60 °C. Τελικά, η απομάκρυνση των επιφανειοδραστικών από τους πόρους της υβριδικής δομής επιτεύχθηκε με έκπλυση σε αιθανόλη, για 6 ώρες, στους 70 °C. Στο Σχήμα 8 φαίνεται σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης των υβριδικών υλικών $x\%$ SiW₁₁/MES.

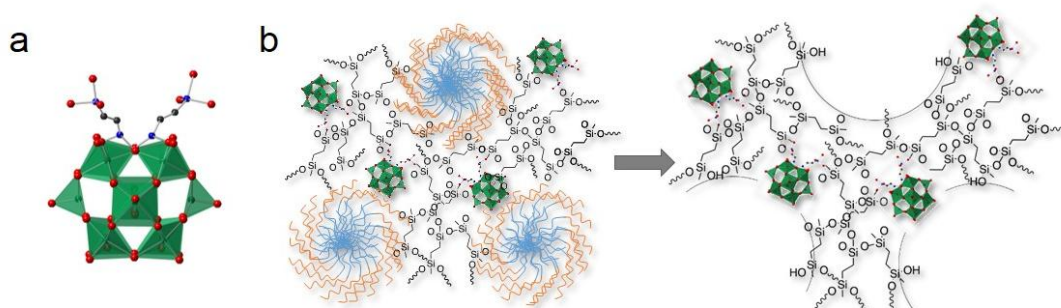


Σχήμα 8. Σχηματική αναπαράσταση παρασκευής υβριδικών υλικών $x\%$ SiW₁₁/MES μέσω πολυμερισμών των οργανικά-τροποποιημένων πλειάδων $[\text{SiW}_{11}(\text{SiOH})_2]^{4-}$ με οργανικούς συνδέσμους BTSE παρουσία επιφανειοδραστικών Pluronic P123.

Μια σειρά από μεσοπορώδη υβριδικά υλικά $x\%$ SiW₁₁/MES με διαφορετική περιεκτικότητα σε πλειάδες $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$ (SiW₁₁) παρασκευάστηκαν σύμφωνα με την παραπάνω διαδικασία (Σχήμα 9b), χρησιμοποιώντας διαφορετική ποσότητα οργανικά-τροποποιημένων συμπλόκων $[\text{SiW}_{11}(\text{SiOH})_2]^{4-}$ στο μίγμα της αντίδρασης. Η ποσότητα των συμπλόκων $(\text{NMe}_4)_4[\text{SiW}_{11}(\text{SiOH})_2]$ που χρησιμοποιήθηκε ήταν 33, 52 και 125 μmol για να προκύψουν μεσοπορώδη υβριδικά υλικά $x\%$ SiW₁₁/MES με $x= 9, 15$ και 25% κατά βάρος (w/w) σε SiW₁₁, αντίστοιχα. Η χημική σύσταση των υβριδικών πλεγμάτων προσδιορίστηκε με φασματική ανάλυση ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X (EDS), Πίνακας 2. Οι μικροαναλύσεις των στοιχείων Si και W έγιναν με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) τύπου JSM-6390LV (JEOL, Japan) εφοδιασμένο με αναλυτή τύπου INCA PentaFETx3 (Oxford Instruments, UK). Πριν από κάθε μέτρηση, τα δείγματα σε μορφή λεπτεπίλεπτης σκόνης τοποθετήθηκαν σε ταινία άνθρακα, σχηματίζοντας επίπεδη επιφάνεια.

Φάσματα EDS καταγράφηκαν από διαφορετικές περιοχές του δείγματος εφαρμόζοντας δυναμικό επιτάχυνσης 20 kV και χρόνο συλλογής δεδομένων 120 s. Σημειώνεται ότι το ποσοστό των πλειάδων SiW₁₁ που ακινητοποιούνται μέσα στο μεσοπορώδες πλέγμα των υλικών είναι ελαφρώς χαμηλότερο από εκείνο που αναμένεται από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, δηλαδή 10, 15 και 30% (w/w).

Το μεσοπορώδες οργανοπυριτικό υλικό (υποδηλώνεται ως MES) παρασκευάστηκε επίσης με παρόμοια διαδικασία με αυτή των υλικών x% SiW₁₁/MES, με την διαφορά ότι στο μίγμα της αντίδρασης δεν προστέθηκε (NMe₄)₄[SiW₁₁(SiOH)₂].



Σχήμα 9. (a) Μοριακή δομή του συμπλόκου $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{O}(\text{Si}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OH})_3)_2\}]^{4-}$ (O: κόκκινο, C: μαύρο, Si: μπλε, {WO₆}: πράσινο). (b) Προτεινόμενη δομή των παρασκευασθέντων μεσοδομημένων (που περιέχουν επιφανειοδραστικό) (αριστερά) και μεσοπορώδων (δεξιά) υβριδικών πλεγμάτων x% SiW₁₁/MES.

Πίνακας 2. Αποτελέσματα ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X (EDS) για τα μεσοπορώδη υλικά x% SiW₁₁/MES που ενσωματώνουν (a) 9%, (b) 15% και (c) 25% w/w SiW₁₁.

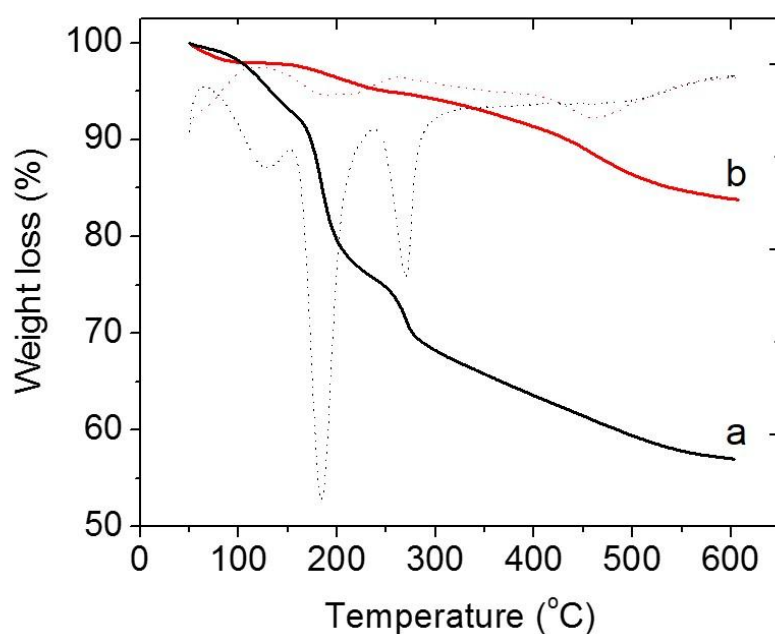
Δείγμα	Ατομική αναλογία (Si:W)	Περιεκτικότητα σε SiW ₁₁ (wt. %)
9% SiW ₁₁ /MES	96.89:3.11	9.4
15% SiW ₁₁ /MES	94.60:5.40	15.5
25% SiW ₁₁ /MES	91.79:8.21	24.6

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Μορφολογία και πορώδες των υλικών $x\%$ $\text{SiW}_{11}/\text{MES}$

4.1.1 Θερμοβαρομετρική ανάλυση

Η μέθοδος της θερμοβαροτομετρικής ανάλυσης (TGA) των υλικών $x\%$ $\text{SiW}_{11}/\text{MES}$ χρησιμοποιήθηκε για να διευκρινιστεί η απομάκρυνση των επιφανειοδραστικών μορίων στα τελικά υλικά. Για τη θερμική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε θερμοζυγός Pelkin-Elmer Diamond συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Σε κάθε μέτρηση χρησιμοποιήθηκαν περίπου 10 mg υλικού και τα δείγματα τοποθετήθηκαν μέσα σε αντίστοιχα καψάκια από αλουμίνιο, ώστε να σχηματίσουν ομοιόμορφη κλίνη σωματιδίων. Τα θερμογραφήματα μετρήθηκαν στην περιοχή θερμοκρασιών 40 – 600 °C, με ρυθμό ανόδου 5 °C/min και σε ροή αέρα 100 mL/min.



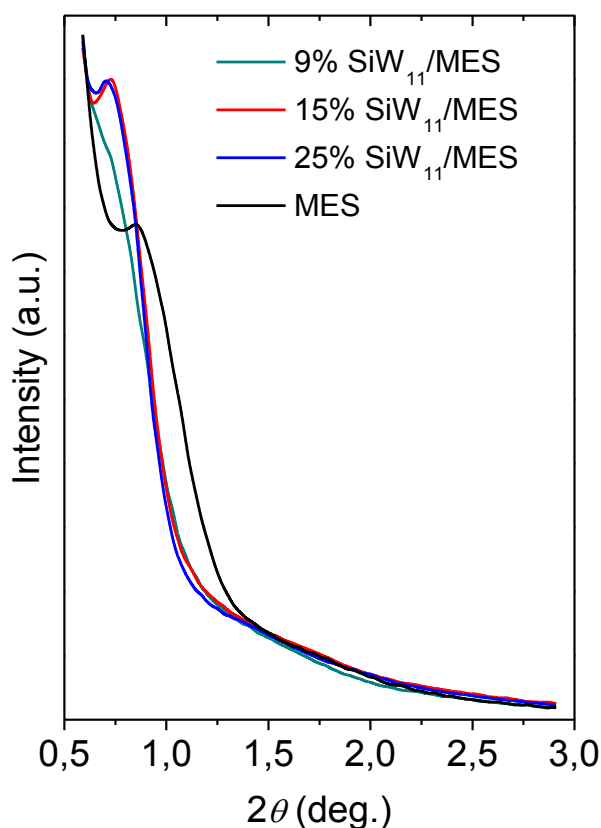
Σχήμα 10. Τυπικά διαγράμματα θερμοβαροτομετρικής ανάλυσης (TGA) (συνεχείς καμπύλες) και τα αντίστοιχα διαγράμματα του ρυθμού μεταβολής του βάρους (DTG) (διακεκομμένες καμπύλες) (a) του μεσοδομημένου υλικού (που περιέχει επιφανειοδραστικά) 15% $\text{SiW}_{11}/\text{MES}$ και (b) του αντίστοιχου υλικού έπειτα από πλύσεις σε αιθανόλη.

Στο Σχήμα 10 φαίνονται τυπικά διαγράμματα θερμικής ανάλυσης του μεσοδομημένου υλικού 15% SiW₁₁/MES και του αντίστοιχου μεσοπορώδους υλικού 15% SiW₁₁/MES έπειτα από πλύσεις σε αιθανόλη στους 70 °C. Το θερμογράφημα TGA του πρόδρομου υλικού (που περιέχει επιφανειοδραστικά) έδειξε μία απώλεια βάρους ~6% στην περιοχή θερμοκρασιών 50 – 150 °C, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση του διαλύτη (Σχήμα 10, μαύρη καμπύλη). Η απώλεια βάρους (~29%) που παρατηρείται μεταξύ 150 και 350 °C, η οποία συνοδεύεται από μία διαδικασία τουλάχιστον δύο ή περισσοτέρων σταδίων όπως υποδεικνύεται από την καμπύλη του ρυθμού της θερμικής μεταβολής του βάρους DTG (Σχήμα 10, διακεκομμένη καμπύλη), αποδίδεται κυρίως στη καύση των οργανικών ομάδων. Το θερμογράφημα TGA για το μεσοπορώδες υλικό 15% SiW₁₁/MES έδειξε μία απώλεια βάρους περίπου 5.1% μεταξύ 150 και 360 °C, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση με καύση του επιφανειοδραστικού που παραμένει εγκλωβισμένο μέσα στους πόρους (Σχήμα 10, κόκκινη καμπύλη). Αυτή η διαδικασία ακολουθείται από μία σταδιακή απώλεια βάρους (~ 7%) σε θερμοκρασίες μεταξύ 400 και 600 °C που αντιστοιχεί στην απώλεια των συστάδων αιθανίου των σιλεναμισοξανικών συστατικών.

4.1.2 Μεσοσκοπική οργάνωση και κρυσταλλικότητα

Η μελέτη των παρασκευασθέντων μεσοπορώδων υλικών, υπό μορφή σκόνης, για την εξακρίβωση του βαθμού οργάνωσης της δομής τους έγινε με περίθλαση ακτίνων-X (XRD) σε μικρές γωνίες και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM). Για την καταγραφή των διαγραμμάτων σκέδασης ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε συσκευή PANanalytical X'pert Pro MPD, εφοδιασμένη με λυχνία ακτίνων-X (40 mA και 45 kV) με περιστρεφόμενη άνοδο Cu ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), σε γεωμετρία Bragg-Brentano. Τα διαγράμματα XRD των υβριδικών υλικών MES και x% SiW₁₁/MES, στο Σχήμα 11, δείχνουν μια κύρια κορυφή περίθλασης στην περιοχή χαμηλών γωνιών $2\theta \sim 0.7 - 0.85^\circ$, η οποία αντιστοιχεί σε μια μέση πλεγματική απόσταση (d-spacing) περίπου στα 10.3, 12.0, 12.1 και 12.5 nm για το μεσοπορώδες MES και τη σειρά των υλικών x% SiW₁₁/MES που περιέχουν 9, 15 και 25% (w/w) SiW₁₁, αντίστοιχα. Δεδομένου ότι η πορώδης δομή των υλικών αυτών λαμβάνεται ως εκμαγείο ίδιων επιφανειοδραστικών μορίων (Pluronic P123), η συστηματική αύξηση της πλεγματικής απόστασης d με την περιεκτικότητα σε πολυοξομεταλλικές πλειάδες

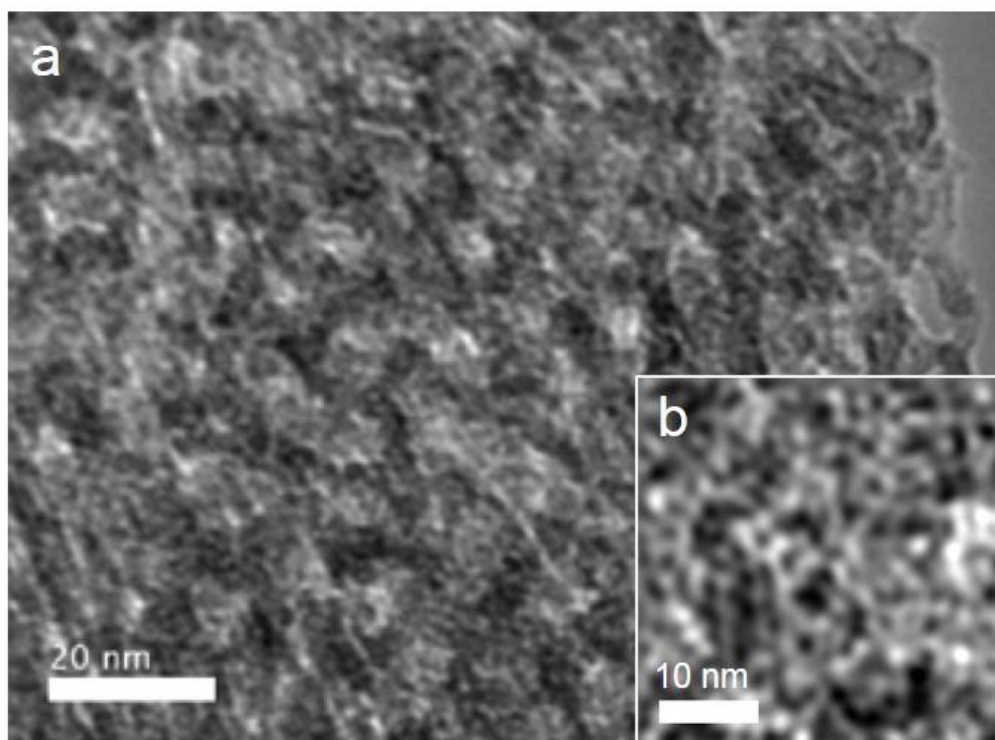
υποδηλώνει την ενσωμάτωση των πλειάδων $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{12-}$ μέσα στα τοιχώματα των πόρων. Ωστόσο, η μείωση στην ένταση της κορυφής XRD καθώς αυξάνει η περιεκτικότητα σε SiW_{11} υποδεικνύει ένα σταδιακό εκφυλισμό της πορώδους μεσοδομής των υβριδικών υλικών.



Σχήμα 11. Διαγράμματα XRD σε μικρές γωνίες του μεσοπορώδους MES και της σειράς των υβριδικών υλικών $x\% \text{SiW}_{11}/\text{MES}$.

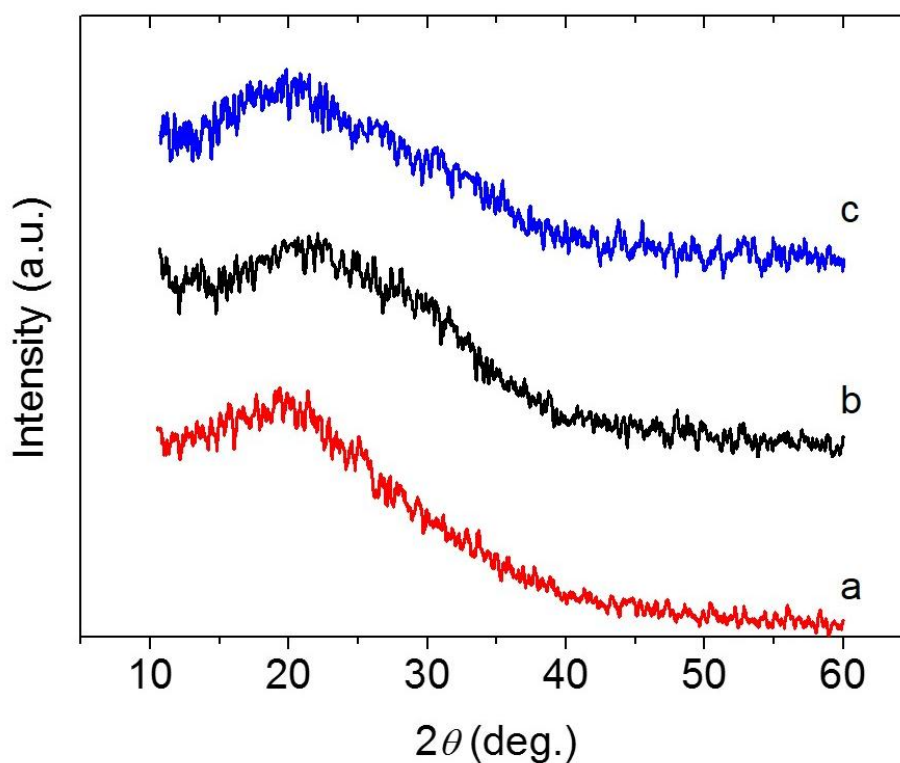
Η μεσοσκοπική οργάνωση των υλικών που παρασκευάστηκαν επιβεβαιώθηκε επίσης με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης. Στο Σχήμα 12 φαίνονται αντιπροσωπευτικές εικόνες TEM του υλικού 15% $\text{SiW}_{11}/\text{MES}$, οι οποίες λήφθηκαν από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης JEOL JEM-2100. Σύμφωνα με τις εικόνες TEM, το υλικό αυτό εμφανίζει μία δομή από ομοιόμορφους πόρους οι οποίοι κατανέμονται τυχαία στο υβριδικό πλέγμα. Με τη βοήθεια αυτής της τεχνικής, η μέση διάμετρος των πόρων εκτιμήθηκε να είναι περίπου 7–8 nm. Τυπικές εικόνες TEM

υψηλής ευκρίνειας (HRTEM) έδειξαν ότι η δομή αυτού του υλικού αποτελείται από πολυοξομεταλλικές πλειάδες που διασπείρονται ομοιόμορφα μέσα στα τοιχώματα των πόρων. Η εικόνα HRTEM, στο Σχήμα 12, απεικονίζει σκουρόχρωμα σημεία, τα οποία αντιστοιχούν στα ανόργανα συστατικά SiW_{11} , που διασπείρονται ομοιόμορφα μέσα σε ανοιχτόχρωμες περιοχές οι οποίες αντιστοιχούν στο οργανοπυριτικό δίκτυο.



Σχήμα 12. Αντιπροσωπευτική εικόνα (a) TEM και (b) υψηλής ευκρίνειας TEM (HRTEM) για το μεσοπορώδες υλικό 15% SiW_{11} /MES.

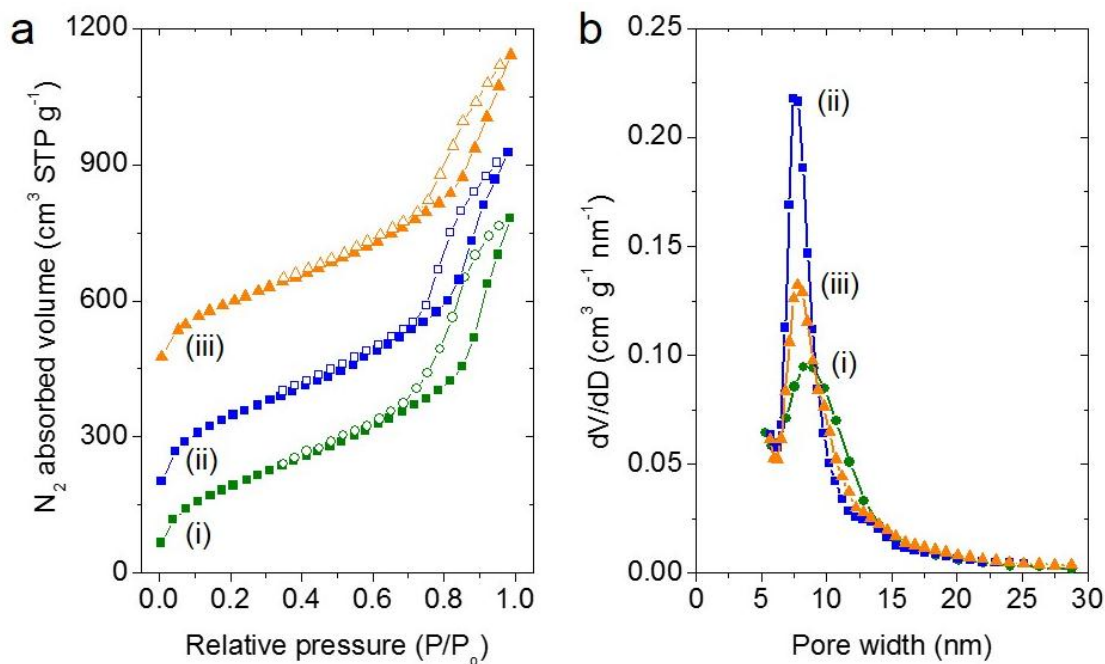
Σαφής απόδειξη της κρυσταλλικότητας της δομής των υλικών $x\%$ SiW_{11} /MES προκύπτει από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες ($2\theta > 10^\circ$). Τα διαγράμματα XRD δεν εμφάνισαν κάποια κορυφή περίθλασης Bragg, γεγονός που υποδεικνύει την μη-περιοδική φύση των υλικών $x\%$ SiW_{11} /MES σε ατομική κλίμακα (Σχήμα 13). Η απουσία κορυφών Bragg που να αντιστοιχούν σε κρυσταλλική δομή 11-πυριτοβολφραμικών συμπλόκων υποδηλώνει επίσης τη μοριακή διασπορά των πλειάδων SiW_{11} μέσα στο υβριδικό πλέγμα. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πλήρη συμφωνία με εκείνα από μετρήσεις υψηλής ευκρίνειας TEM (HRTEM).



Σχήμα 13. Διαγράμματα ακτίνων-Χ σε ευρείες γωνίες των μεσοπορώδων υβριδικών υλικών: (a) 9% SiW₁₁/MES, (b) 15% SiW₁₁/MES και (c) 25% SiW₁₁/MES.

4.1.3 Επιφάνεια και πορώδες

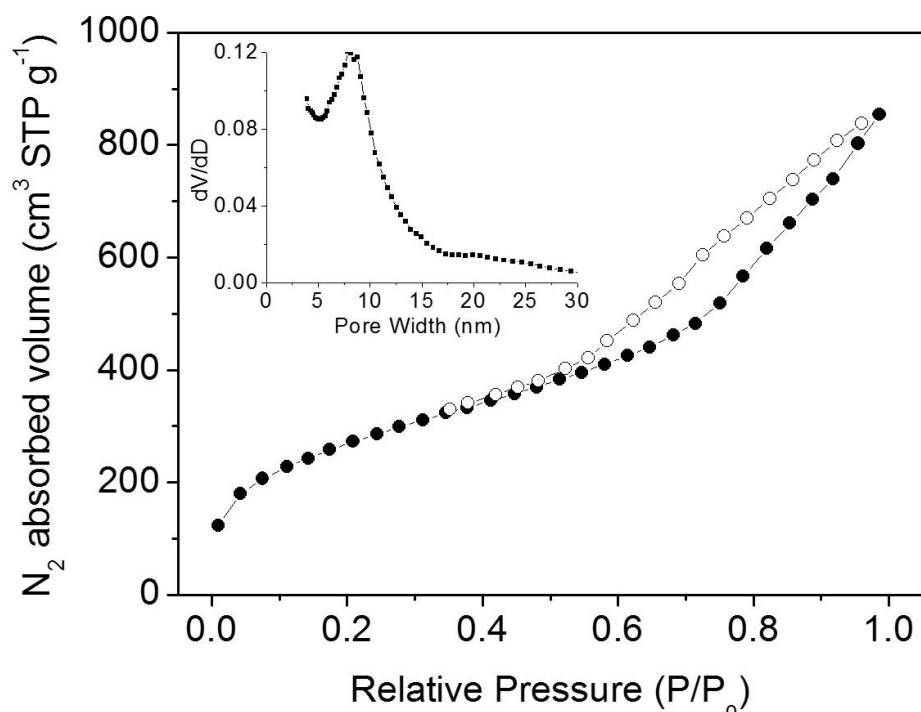
Το πορώδες της δομής των υλικών που παρασκευάστηκαν προσδιορίστηκε με πειράματα ρόφησης αζώτου. Για την λήψη των ισόθερων προσρόφησης και εκρόφησης N₂ σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (-196 °C) χρησιμοποιήθηκε συσκευή NOVA 3200e του οίκου Quantachrome (USA). Πριν από κάθε μέτρηση είναι σημαντική η διαδικασία της απαέρωσης για τον καθαρισμό της επιφάνειας του δείγματος από διάφορες προσροφημένες ουσίες. Η απαέρωση έγινε με θέρμανση των δειγμάτων υπό κενό (<10⁻⁴ mbar) στους 150 °C για 12 ώρες. Η ειδική επιφάνεια των υλικών υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των Brunauer-Emmett-Teller (BET) [52] στον κλάδο της ισόθερμης προσρόφησης, στην περιοχή των μερικών πιέσεων (P/P₀) 0.05 – 0.25. Ο ειδικός όγκος πόρων υπολογίστηκε από τον όγκο του ροφημένου αερίου στη μερική πίεση P/P₀ = 0.98. Η κατανομή μεγέθους πόρων υπολογίστηκε σύμφωνα με την θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας (Nonlocal Density Functional Theory – NLDFT), θεωρώντας σχισμοειδή γεωμετρία πόρου. [53]



Σχήμα 14. (a) Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης–εκρόφησης N_2 σε θερμοκρασία υγρού αζώτου ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) και (b) οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων NLDFT όπως υπολογίζονται από τα δεδομένα προσρόφησης για τα υβριδικά υλικά $x\%$ SiW_{11}/MES με 9% (i), 15% (ii) and 25% (iii) (w/w) περιεκτικότητα σε SiW_{11} .

Οι ισόθερμες προσρόφησης–εκρόφησης N_2 των υλικών $x\%$ SiW_{11}/MES , παρουσιάζουν τυπικές καμπύλες τύπου-IV με ένα βρόχο υστέρησης που είναι συνδυασμός τύπου H1 και H3 σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά IUPAC, χαρακτηριστικά των μεσοπορωδών στερεών με διασυνδεδεμένο δίκτυο πόρων. Οι ισόθερμες προσρόφησης εμφανίζουν οξεία κλίση προς τα πάνω, στη περιοχή μερικών πιέσεων (P/P_0) $\sim 0.75 - 0.85$, χαρακτηριστική της τριχοειδούς συμπίκνωση μέσα στους μεσοπόρους με ομοιόμορφη διάσταση (Σχήμα 14a). Η ανάλυση των δεδομένων προσρόφησης με την μέθοδο BET έδειξε ότι τα υλικά $x\%$ SiW_{11}/MES διαθέτουν υψηλή ειδική επιφάνεια και όγκο πόρων. Ωστόσο, παρατηρούμε ότι η προσθήκη πλειιάδων SiW_{11} στο οργανοπυριτικό πλέγμα επιφέρει σταδιακή μείωση στην ειδική επιφάνεια από $978\text{ m}^2/\text{g}$ για το πρωταρχικό υλικό MES σε $725\text{ m}^2/\text{g}$ για το υβριδικό υλικό SiW_{11}/MES με 25% περιεκτικότητα σε SiW_{11} . Ανάλογα αποτελέσματα παρατηρούνται όσον αφορά τον ειδικό όγκο των πόρων. Στον Πίνακα 3 παρατίθενται

οι μορφολογικές ιδιότητες του μεσοπορώδους υλικού MES καθώς και των υβριδικών υλικών $x\%$ SiW₁₁/MES.



Σχήμα 15. Ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης–εκρόφησης N₂ σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (-196 °C) και η αντίστοιχη κατανομή μεγέθους πόρων σύμφωνα με τη μέθοδο NLDFT (ένθετο) για το μεσοπορώδες υλικό MES.

Στο σχήμα 14b φαίνονται οι κατανομές όγκου των πόρων σύμφωνα με τη μέθοδο NLDFT από τον κλάδο της ισοθέρμου προσρόφησης. Οι καμπύλες αυτές δείχνουν μια στενή κατανομή μεγέθους πόρων για την σειρά των υβριδικών υλικών $x\%$ SiW₁₁/MES. Όσον αφορά την επικρατέστερη διάμετρο αυτών των κατανομών, αυτή ελάχιστα μεταβάλλεται με την εισαγωγή των πλειάδων SiW₁₁ στο οργανοπυριτικό πλέγμα και παραμένει στην περιοχή $D_p = 7.7 - 7.8$ nm. Οι τιμές αυτές είναι σε πολύ καλή συμφωνία με την μέση διάμετρο πόρων που προσδιορίστηκε από τις εικόνες TEM. Η επικρατέστερη διάμετρος πόρων για το μεσοπορώδες υλικό MES υπολογίστηκε περίπου ίση με 8.3 nm (Σχήμα 15).

Πίνακας 3. Τιμές ειδικής επιφάνειας BET, ειδικού όγκου πόρων, επικρατέστερης διαμέτρου πόρων (D_p) της κατανομής όγκου πόρων σύμφωνα με τη μέθοδο NLDFT και πλεγματικής απόστασης (d) για τα μεσοπορώδη υλικά MES και $x\%$ SiW₁₁/MES.

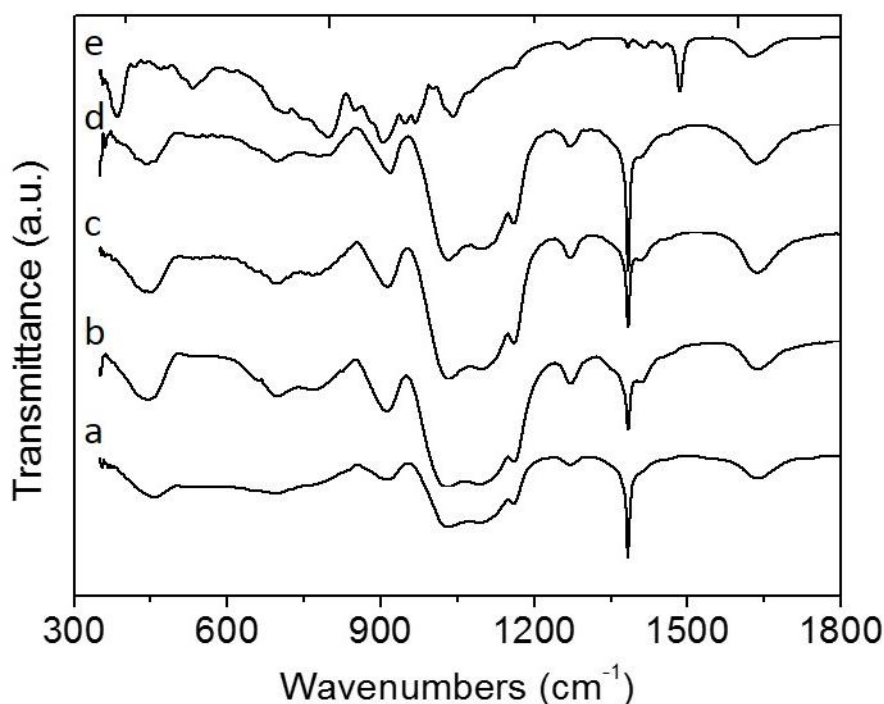
Δείγμα	Επιφάνεια (m ² /g)	Όγκος πόρων [†] (cm ³ /g)	Διάμετρος πόρων (D_p) (nm)	d -spacing (nm)
MES	978	1.24	8.3	10.4
9% SiW ₁₁ /MES	962	1.28	7.8	12.1
15% SiW ₁₁ /MES	867	1.19	7.8	12.3
25% SiW ₁₁ /MES	725	1.04	7.7	12.6

[†]Όγκος πόρων στη περιοχή μερικών πιέσεων $P/P_0 = 0.98$.

4.1.4 Μοριακή δομή ακινητοποιημένων πολυοξομεταλλικών συμπλόκων

Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)

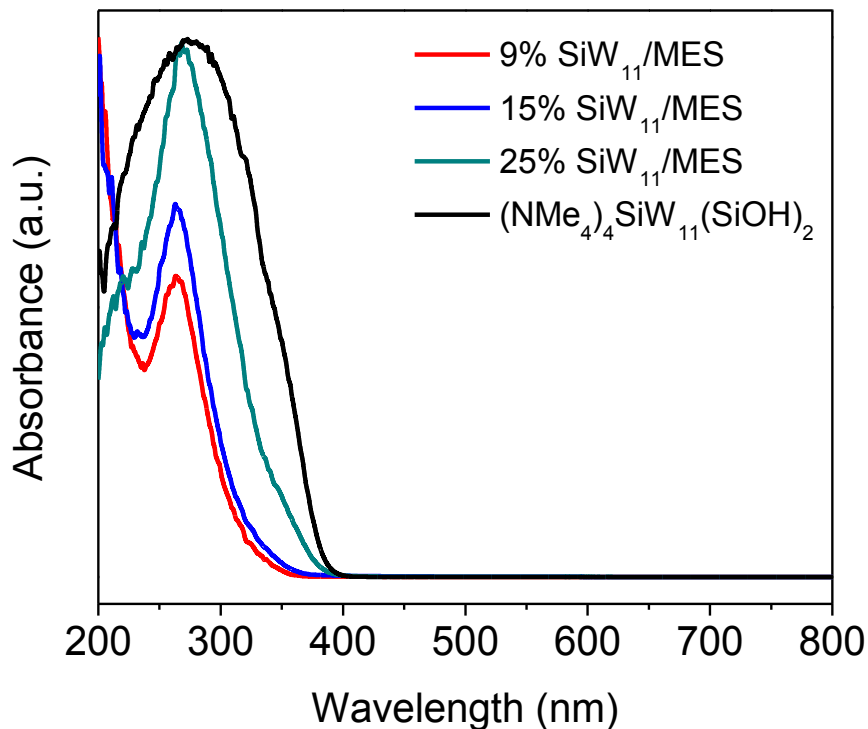
Προκειμένου να εξακριβώσουμε ότι οι ακινητοποιημένες πολυοξομεταλλικές πλειάδες διατηρούν την αρχική Keggin δομή τους, τα υβριδικά υλικά χαρακτηρίστηκαν με τις τεχνικές φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR) και ορατού-υπεριώδους (UV-vis). Η καταγραφή των φασμάτων IR έγινε χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Frontier FT-IR ενώ των φασμάτων UV-vis με ένα φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Lambda 950, χρησιμοποιώντας BaSO₄ ως πρότυπο 100% ανακλαστικότητας. Τα φάσματα IR των υλικών $x\%$ SiW₁₁/MES επιβεβαίωσαν την παρουσία των πολυοξομεταλλικών πλειάδων [SiW₁₁O₃₉]ⁿ⁻, εμφανίζοντας έντονες κορυφές απορρόφησης στα 530–536 cm⁻¹, 780 cm⁻¹ και 914–922 cm⁻¹, οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης (stretching vibrations) των δεσμών $\nu_s(W-O-W)$, $\nu_{as}(W-O-W)$ και $\nu_{as}(W=O_d)$ των πλειάδων SiW₁₁, αντίστοιχα (Σχήμα 16). [54] Τα φάσματα IR εμφάνισαν επίσης τις χαρακτηριστικές δονήσεις τάσης $\nu_{as}(Si-O-Si)$ και $\nu_{as}(Si-O-C)$ και κάμψης $\delta_s(-CH_2-)$ των οργανοπυριτικών συστατικών στην περιοχή κυματαριθμών 1030–1033 cm⁻¹, 1100–1108 cm⁻¹ και 1270 cm⁻¹, αντίστοιχα. [55]



Σχημα 16. Φάσματα IR των μεσοπορωδών υλικών (a) MES και $x\%$ $\text{SiW}_{11}/\text{MES}$ που περιέχουν (b) 9%, (c) 15% και (d) 25% (w/w) SiW_{11} και (e) της σύμπλοκης ένωσης $(\text{NMe}_4)_4[\text{SiW}_{11}(\text{SiOH})_2]$.

Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-vis)

Τα φάσματα ορατού-υπεριώδους (UV-vis) διάχυτης ανακλαστικότητας στερεάς κατάστασης των υβριδικών υλικών $x\%$ $\text{SiW}_{11}/\text{MES}$ εμφάνισαν μια έντονη κορυφή απορρόφησης στην περιοχή μήκους κύματος από 264 έως 268 nm (Σχήμα 17). Η απορρόφηση αυτή αποδίδεται στη μεταφορά φορτίου $\text{O}(-\text{II}) \rightarrow \text{W}(\text{VI})$ στον δεσμό $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ των πολυοξομεταλλικών ιόντων SiW_{11} . [56] Σε σύγκριση με το φάσμα UV-vis της σύμπλοκης ένωσης $(\text{NMe}_4)_4[\text{SiW}_{11}(\text{SiOH})_2]$, τα φάσματα απορρόφησης UV-vis των υλικών $x\%$ $\text{SiW}_{11}/\text{MES}$ εμφάνισαν μία αξιοσημείωτη μετατόπιση, προς χαμηλότερα μήκη κύματος (κατά ~ 10 nm περίπου), της απορρόφησης $\text{O}(-\text{II}) \rightarrow \text{W}(\text{VI})$, πιθανότατα λόγω της μοριακής διασποράς των πλειάδων SiW_{11} στη μεσοπορώδη δομή.

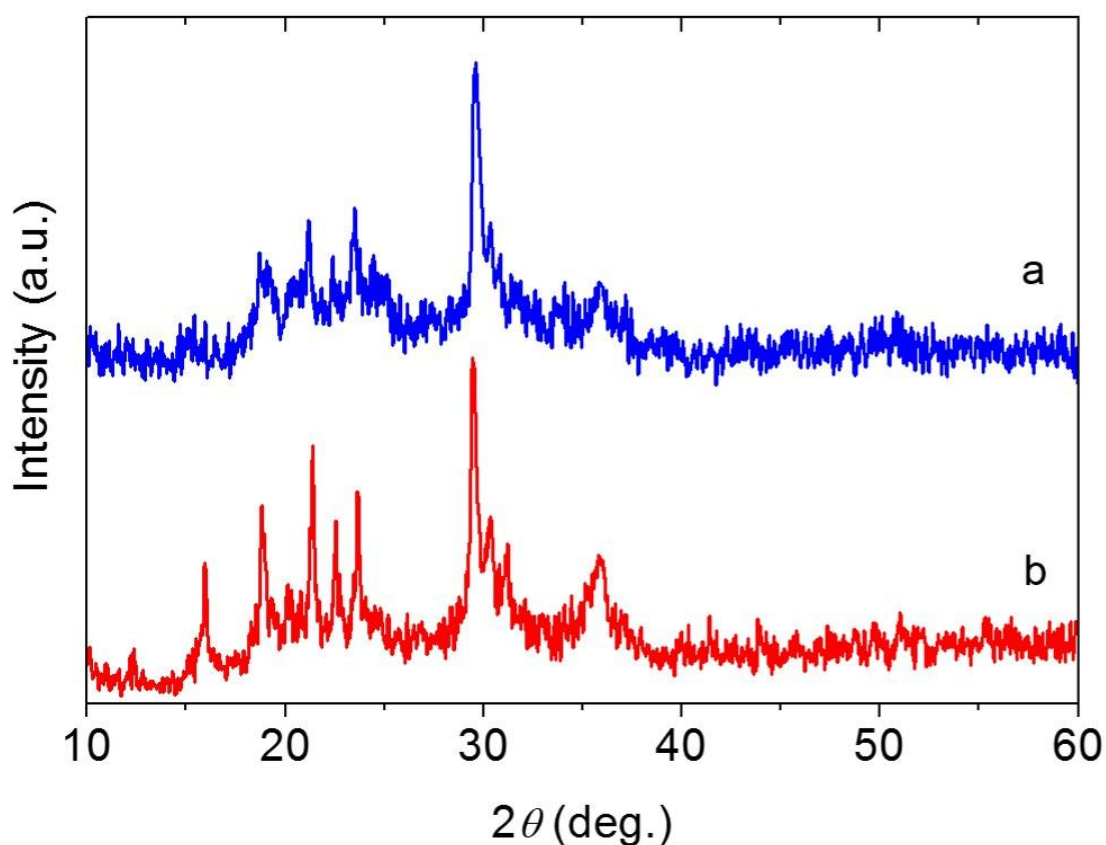


Σχήμα 17. Φάσματα διάχυτης ανάκλασης στη μορφή της συνάρτησης Kubelka-Munk συναρτήσεως του μήκους κύματος των υβριδικών υλικών $x\%$ $\text{SiW}_{11}/\text{MES}$ και της σύμπλοκης ένωσης $(\text{NMe}_4)_4[\text{SiW}_{11}(\text{SiOH})_2]$.

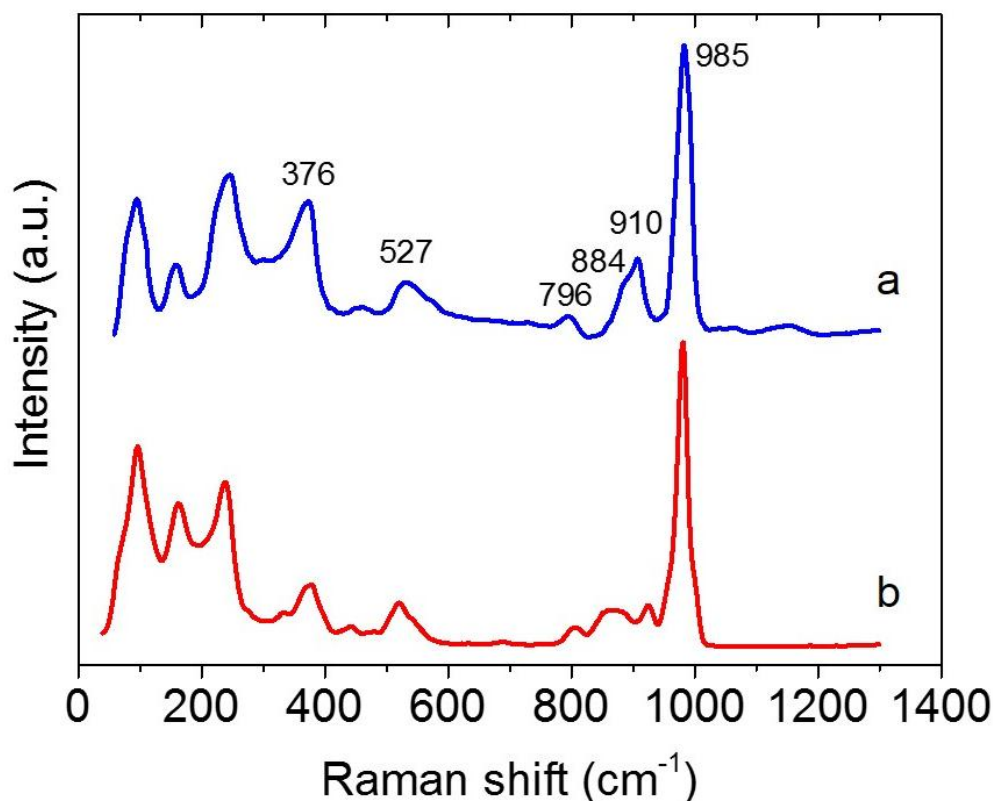
Προσδιορισμός της δομής των ακινητοποιημένων πλειάδων SiW_{11} .

Για τον περαιτέρω προσδιορισμό της μοριακής δομής των πλειάδων SiW_{11} στα υβριδικά πλέγματα $x\%$ $\text{SiW}_{11}/\text{MES}$ πραγματοποιήθηκε το εξής πείραμα: το υλικό 15% $\text{SiW}_{11}/\text{MES}$ αποδομήθηκε με εμβάπτιση σε αραιωμένο διάλυμα HF (5% κατά βάρος σε νερό) και το λευκό ίζημα, το οποίο λήφθηκε με προσθήκη περίσσειας βρωμιούχου τετραβουτυλαμμωνίου (NBu_4Br) απευθείας στο διάλυμα, χαρακτηρίστηκε με περίθλαση ακτίνων-X και φασματοσκοπία Raman. Για την λήψη των φασμάτων Raman χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο micro-Raman τύπου Nicolet Almega XR εφοδιασμένο με πηγή φωτός λέιζερ στα 473 nm (15 mW). Τα αποτελέσματα από αυτές τις μελέτες απέδειξαν ότι το αμμωνιακό άλας που καταβυθίστηκε (ίζημα) έχει παρόμοια μοριακή δομή με εκείνη της πρόδρομης ένωσης $(\text{NBu}_4)_8[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$. Συγκεκριμένα, το διάγραμμα XRD του στερεού που απομονώθηκε με καταβύθιση με NBu_4Br είναι παρόμοιο με αυτό της σύμπλοκης

ένωσης $(\text{NBu}_4)_8[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$, εμφανίζοντας μια σειρά από διακριτές ανακλάσεις Bragg στην ίδια περιοχή γωνιών 2θ (Σχήμα 18). Παρόμοια, το φάσμα Raman του ιζήματος είναι σχεδόν ταυτόσημο με το φάσμα Raman του συμπλόκου $(\text{NBu}_4)_8[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$ (Σχήμα 19). Τα φάσματα Raman έδειξαν έντονες κορυφές απορρόφησης στην περιοχή κυματιριθμών $\sim 900 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ που αντιστοιχούν στη δόνηση τάσης του δεσμού $\text{W}=\text{O}_t$ και δύο ασθενείς κορυφές απορρόφησης μεταξύ 790 και 890 cm^{-1} λόγω της ασύμμετρης δόνησης τάσης των δεσμών $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ στο σύμπλοκο $\alpha\text{-}[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$. [57] Οι μετατοπίσεις Raman στην περιοχή των ~ 527 και $\sim 376 \text{ cm}^{-1}$ συνδέονται με τις δονήσεις κάμψης (bending vibrations) των δεσμών $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ και $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$, αντίστοιχα. Με βάση λοιπόν αυτά τα αποτελέσματα, συμπεραίνουμε ότι τα τοιχώματα των πόρων αυτών των υλικών αποτελούνται από καλά καθορισμένες πολυοξομεταλλικές μονάδες $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$ τύπου Keggin, οι οποίες ενώνονται με οργανοπυριτικές (ethane-silica) γέφυρες.



Σχήμα 18. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X (a) του ιζήματος που λήφθηκε μετά την αποδόμηση του υλικού 15% $\text{SiW}_{11}/\text{MES}$ με HF (5% κατά βάρος σε νερό) και καταβύθιση με NBu_4Br και (b) της σύμπλοκης ένωσης $(\text{NBu}_4)_8[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]$.



Σχήμα 19. Φάσματα Raman (a) του ιζήματος που λήφθηκε μετά την αποδόμηση του υλικού 15% SiW₁₁/MES με HF (5% κατά βάρος σε νερό) και καταβύθιση με NBu₄Br και (b) της σύμπλοκης ένωσης (NBu₄)₈[SiW₁₁O₃₉].

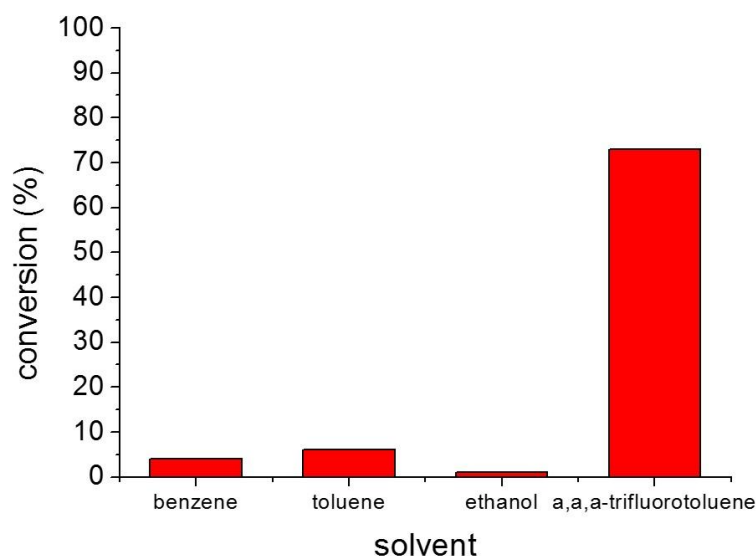
4.2 Καταλυτική μελέτη

Η καταλυτική οξείδωση διαφόρων αρυλο αλκοολών έγινε μέσα σε γυάλινο αντιδραστήρα (όγκου 4 mL) συνεχούς ανάδευσης (batch reactors). Σε κάθε αντιδραστήρα τοποθετήθηκε η ποσότητα του υποστρώματος (0.1 mmol), του καταλύτη (3 μmol βασισμένη στη περιεκτικότητα σε SiW₁₁) και του διαλύτη (2 mL α,α,α-τριφθοροτολουόλιο). Τα παραπάνω αφέθηκαν υπό ανάδευση για περίπου 30 λεπτά στο σκοτάδι ώστε να διασκορπιστεί ομοιογενώς ο καταλύτης στο διάλυμα. Η καταλυτική αντίδραση άρχισε με την ακτινοβολία του μίγματος με λάμπα ορατού-υπεριώδους ($\lambda > 360$ nm) (Variac Cermax 300 W Xenon). Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, το μίγμα απαερωνόταν με συνεχή παροχή οξυγόνου (ρυθμός ροής ~ 15 mL/min) και ψυχόταν στους 20 ± 2 °C με τη βοήθεια υδατόλουτρου. Η πορεία της αντίδρασης παρακολούθηθηκε με τη χρήση φασματογράφου μάζας – αερίου χρωματογράφου (GC-MS) QP2010 Ultra system του οίκου SHIMADZU

εφοδιασμένο με τριχοειδή στήλη (60 m) Mega-5 MS και χρησιμοποιώντας He ως φέρον αέριο. Η απόδοση της αντίδρασης υπολογίστηκε με βάση την συσχέτιση των ολοκληρωμάτων των κορυφών διάχυσης –στον αέριο χρωματογράφο- προϊόντων και αντιδρώντων.

4.2.1 Καταλυτική οξείδωση 1-φαινυλαιθανόλης

Η φωτοκαταλυτική δράση των υβριδικών υλικών $x\%$ SiW₁₁/MES που παρασκευάστηκαν αρχικά αποτιμήθηκε χρησιμοποιώντας την οξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης (**1**) σε ακετοφαινόνη (**1a**) παρουσία μοριακού οξυγόνου, κάτω από ακτινοβολία UV-vis ($\lambda > 360$ nm), ως πρότυπη αντίδραση. Γενικά, η επιλεκτική οξείδωση αρωματικών αλκοολών προς τις αντίστοιχες κετόνες ή αλδεΐδες αποτελεί μία σημαντική καταλυτική διεργασία στην βιομηχανική παραγωγή οργανικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένου φαρμακευτικών, χρωστικών και καλλυντικών προϊόντων. Για την μελέτη της φωτοκαταλυτικής δράσης των υλικών, πραγματοποιήθηκε αρχικά μία σειρά πειραμάτων για την επιλογή του κατάλληλου διαλύτη. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τόσο πολικοί όσο και μη πολικοί. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε η αιθανόλη, το βενζόλιο, το τολουόλιο και το α,α,α -τριφθοροτολουόλιο αντίστοιχα. Στο Σχήμα 20 φαίνεται η μετατροπή της 1-φαινυλαιθανόλης σε ακετοφαινόνη σε χρόνο αντίδρασης 1 ώρα, για τον καταλύτη 15% SiW₁₁/MES, χρησιμοποιώντας διαφορετικούς διαλύτες. Παρατηρείται ότι η απόδοση σε ακετοφαινόνη που προκύπτει σε διαλύτη α,α,α -τριφθοροτολουόλιο είναι εμφανώς πολύ μεγαλύτερη απ' ό,τι στους υπόλοιπους διαλύτες. Συγκεκριμένα χρησιμοποιώντας τον διαλύτη α,α,α -τριφθοροτολουόλιο, παρατηρήθηκε απόδοση 73% σε ακετοφαινόνη έναντι της αιθανόλης, του βενζολίου και του τολουολίου όπου υπό τις ίδιες συνθήκες έδωσαν απόδοση μικρότερη από 10% σε ακετοφαινόνη. Το γεγονός ότι το α,α,α -τριφθοροτολουόλιο δίνει την υψηλότερη απόδοση σε ακετοφαινόνη, ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι το υδρόφοβο περιβάλλον του διαλύτη έχει καλύτερη συγγένεια με το υδρόφοβο περιβάλλον του καταλύτη (i.e. συστάδες αιθυλενίου του οργανοπυριτικού πλέγματος) και, συνεπώς, ευνοεί καλύτερη διάχυση των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης προς και από τα ενεργά κέντρα (πολυζομεταλλικές πλειάδες).



Σχήμα 20. Καταλυτικά αποτελέσματα της 1-φαινυλαιθανόλης σε διάφορους διαλύτες για τον καταλύτη 15% SiW₁₁/MES.

Έπειτα αποτιμήθηκε η συγκέντρωση των πολυξομεταλλικών πλειάδων στην καταλυτική δραστηρότητα των υλικών. Τα αποτελέσματα των καταλυτικών μετρήσεων, τα οποία συνοψίζονται στον Πίνακα 4, υποδεικνύουν ότι η απόδοση της καταλυτικής αντίδρασης στη σειρά των σύνθετων μεσοπορωδών υλικών σχετίζεται έντονα με τη χημική σύσταση του τοιχώματος. Συγκεκριμένα, τα δείγματα x% SiW₁₁/MES με 9 και 25% περιεκτικότητα σε SiW₁₁ εμφανίζουν χαμηλή προς μέτρια (24 – 57%) μετατροπή της 1-φαινυλαιθανόλης σε χρόνο αντίδρασης 1 ώρα. Συγκριτικά το υλικό SiW₁₁/MES που περιέχει 15% SiW₁₁ επιτυγχάνει την υψηλότερη μετατροπή της 1-φαινυλαιθανόλης, δίνοντας 73% απόδοση σε ακετοφαινόνη υπό τις ίδιες συνθήκες. Η δραστηρότητα των υβριδικών καταλυτών x% SiW₁₁/MES επίσης αποτιμήθηκε συγκριτικά με την σύμπλοκη ένωση (NBu₄)₈[SiW₁₁O₃₉]. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 4, όλα τα υβριδικά μεσοπορωδή υλικά παρουσιάζουν υψηλότερη καταλυτική δραστηρότητα σε σχέση με τον ομογενή καταλύτη (NBu₄)₈[SiW₁₁O₃₉], ο οποίος δείχνει μόνο 5% απόδοση σε ακετοφαινόνη στις 4 ώρες. Τα αποτελέσματα αυτά αποτελούν σαφή απόδειξη ότι το πορώδες και η υψηλή κατανομή των πλειάδων SiW₁₁ στην μεσοπορωδή δομή ενισχύουν σημαντικά την καταλυτική δραστηρότητα. Επίσης, η βελτιωμένη δραστηρότητα μπορεί να οφείλεται στο υδρόφοβο περιβάλλον

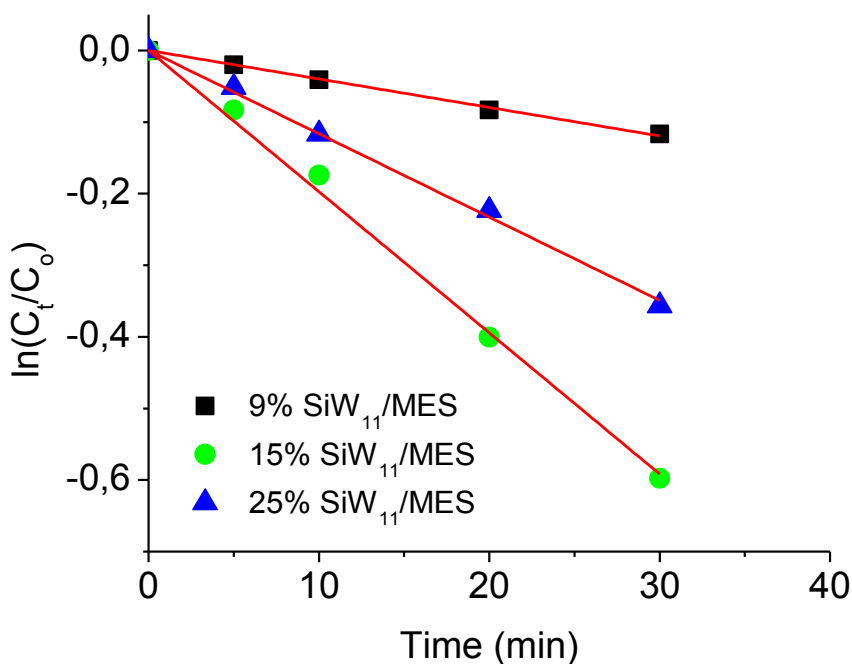
που εννοείται χάρη στην παρουσία των αιθυλενικών ομάδων των σιλεναμισοξαδικών συστατικών. Εδώ, οι οργανικές ομάδες μπορεί να διευκολύνουν την προσέγγιση των υποστρωμάτων (αλκοολών) κοντά στα ενεργά κέντρα των πολυοξομεταλλικών συμπλόκων μέσω υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων με τον φαινυλικό δακτύλιο της 1-φαινυλαιθανόλης.

Πίνακας 4. Αποτελέσματα φωτοκαταλυτικής οξειδωσης της 1-φαινυλαιθανόλης παρουσία O₂ στους 20 °C με χρήση διάφορων καταλυτών.^a

Καταλύτης	Βαθμός μετατροπής (%) ^b	Κινητική σταθερά ^c , <i>k</i> (min ⁻¹)
9% SiW ₁₁ /MES	24	0.004
15% SiW ₁₁ /MES	73	0.020
25% SiW ₁₁ /MES	57	0.012
(NBu ₄) ₈ [SiW ₁₁ O ₃₉]	5 ^d	-

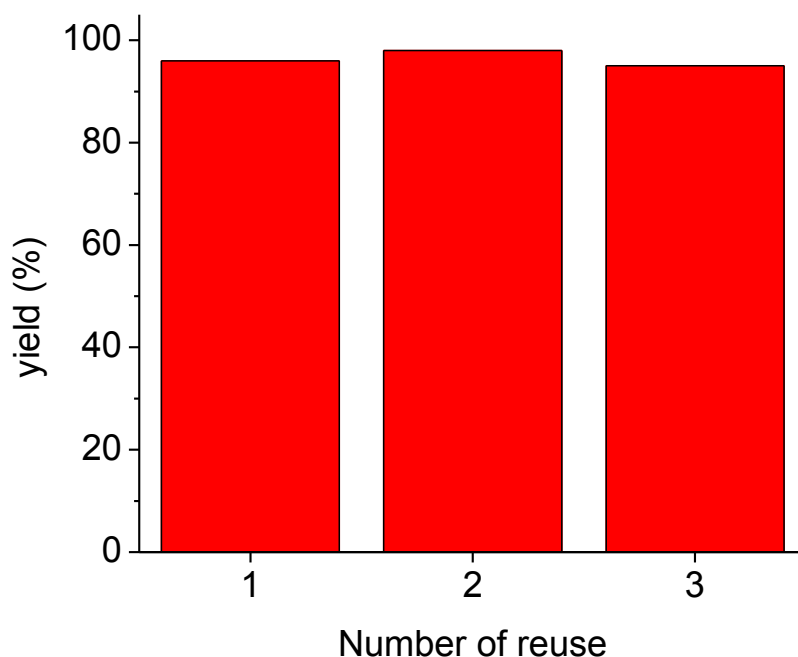
^aΣυνθήκες αντίδρασης: 0.1 mmol 1-φαινυλαιθανόλης, 3×10⁻³ mmol καταλύτης (βασισμένο στη περιεκτικότητα σε SiW₁₁), 2 mL α,α,α-τριφθοροτολουόλιο, ροή O₂ ~15 mL/min, 20 °C, ακτινοβολία UV-vis (λ>360 nm). ^bΑπόδοση σε 1 ώρα, όπως καθορίστηκε με ανάλυση GC-MS, με σφάλμα ±1%. ^cΚινητική σταθερά της αντίδρασης (*k*) θεωρώντας ψευδο-πρώτης τάξεως αντίδραση. ^dΣε 4 ώρες χρόνο αντίδρασης.

Επίσης, προκειμένου να εξακριβώσουμε το ρυθμό με τον οποίο βαίνει η αντίδραση, υπολογίσαμε την κινητική σταθερά για κάθε καταλυτικό σύστημα θεωρώντας ψευδο-πρώτης τάξης αντίδραση (Πίνακας 4). Οι κινητικές σταθερές (*k*), που υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα του ln(C_t/C₀) συναρτήσει του χρόνου *t* της αντίδρασης, έδειξαν ότι η οξειδωση προχωρά γρηγορότερα για το υλικό 15% SiW₁₁/MES σε σύγκριση με τους άλλους καταλύτες που μελετήθηκαν (Σχήμα 21). Ως εκ τούτου, για τις περαιτέρω καταλυτικές μελέτες επιλέχθηκε ο υβριδικός καταλύτης 15% SiW₁₁/MES.



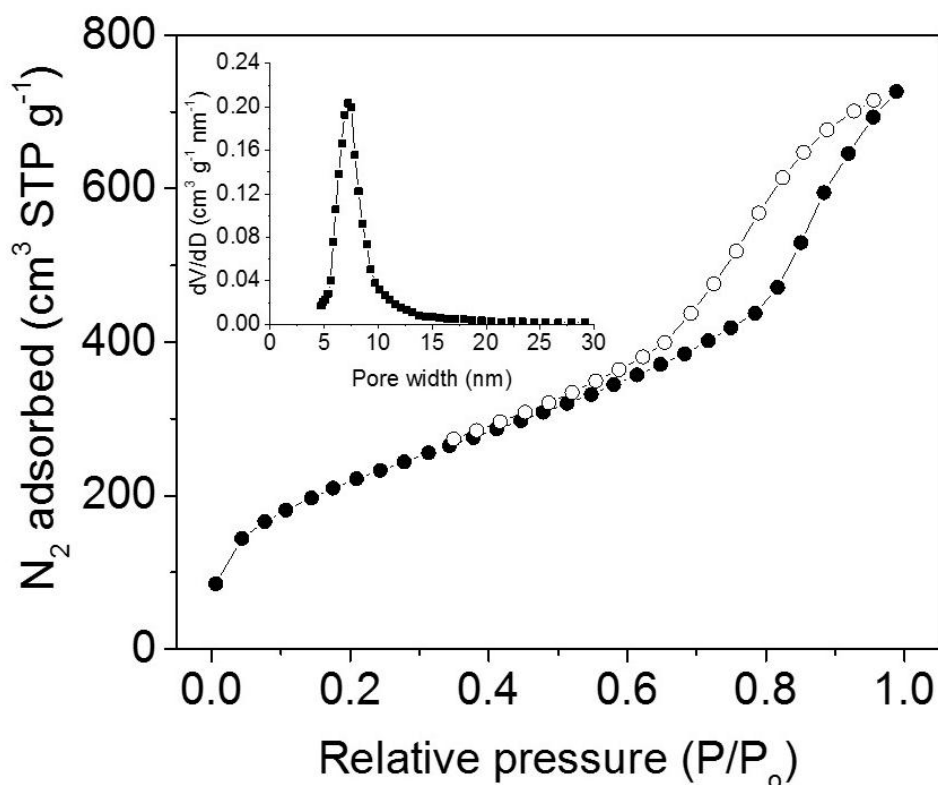
Σχήμα 21. Διαγράμματα ψευδο-πρώτης τάξεως αντίδρασης (όπου C_0 , C_t η αρχική και τελική (σε χρόνο t) συγκέντρωση της 1-φαινυλαιθανόλης, αντίστοιχα) για την οξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης που καταλύεται από τα μεσοπορώδη υλικά $x\%$ $\text{SiW}_{11}/\text{MES}$.

Για να εξακριβώσουμε τον ρόλο του μοριακού οξυγόνου στις αντιδράσεις οξείδωσης, πραγματοποιήθηκαν ελεγχόμενα καταλυτικά πειράματα κάτω από ίδιες συνθήκες χωρίς, ωστόσο, ροή οξυγόνου. Τα αποτελέσματα αυτών των καταλυτικών πειραμάτων έδειξαν ότι η φωτοκαταλυτική μετατροπή της 1-φαινυλαιθανόλης ήταν δραματικά μειωμένη (~1% μετατροπή σε 1 ώρα). Επιπλέον αντιδράσεις που διεξήχθησαν απουσία του καταλύτη ή ακτινοβολίας ορατού-υπεριώδους δεν έδειξαν οποιαδήποτε καταλυτική δράση, υποδεικνύοντας ότι η οξείδωση της 1-φαινυλαιθανόλης πραγματοποιείται με τη συνεργία καταλύτη-ακτινοβολίας UV.



Σχήμα 22. Μελέτη ανακύκλωσης του μεσοπορώδους καταλύτη 15% SiW₁₁/MES. Συνθήκες αντίδρασης: 0,1 mmol 1-φαινυλαιθανόλης, 3 μmol καταλύτης (βασισόμενη στη περιεκτικότητα σε SiW₁₁), 2 mL α,α,α-τριφθοροτολουόλιο, ροή O₂ ~ 15 mL/min, 20 °C, ακτινοβολία UV-vis (λ > 360 nm), 2 ώρες.

Η σταθερότητα του καταλύτη 15% SiW₁₁/MES εξετάστηκε στην επαναλαμβανόμενη οξειδωση της 1-φαινυλαιθανόλης (**1**) κάτω από συνθήκες αντίδρασης παρόμοιες με αυτές που περιγράφηκαν προηγουμένως. Τα αποτελέσματα, στο Σχήμα 22, δείχνουν ότι ο καταλύτης παρουσιάζει υψηλή δραστηριότητα (96 ± 2% μετατροπή) έπειτα από τρεις διαδοχικές καταλυτικές αντιδράσεις. Μετά το πέρας των αντιδράσεων ο καταλύτης ανακτήθηκε από το μίγμα της αντίδρασης με φυγοκέντρηση, εκπλύθηκε σχολαστικά με α,α,α-τριφθοροτολουόλιο, ξηράνθηκε στους 80 °C υπό κενό, και χρησιμοποιήθηκε για τον επόμενο καταλυτικό κύκλο. Η σταθερότητα της δομής του αναγεννημένου καταλύτη επιβεβαιώθηκε με πειράματα στοιχειακής ανάλυσης ακτίνων-X και ποροσιμετρία αζώτου. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων δεν εμφανίζουν κάποια αλλαγή στην χημική σύσταση ή στο πορώδες της δομής (Σχήμα 23), αποδεικνύοντας την υψηλή σταθερότητα και ανακυκλωσιμότητα του καταλύτη.

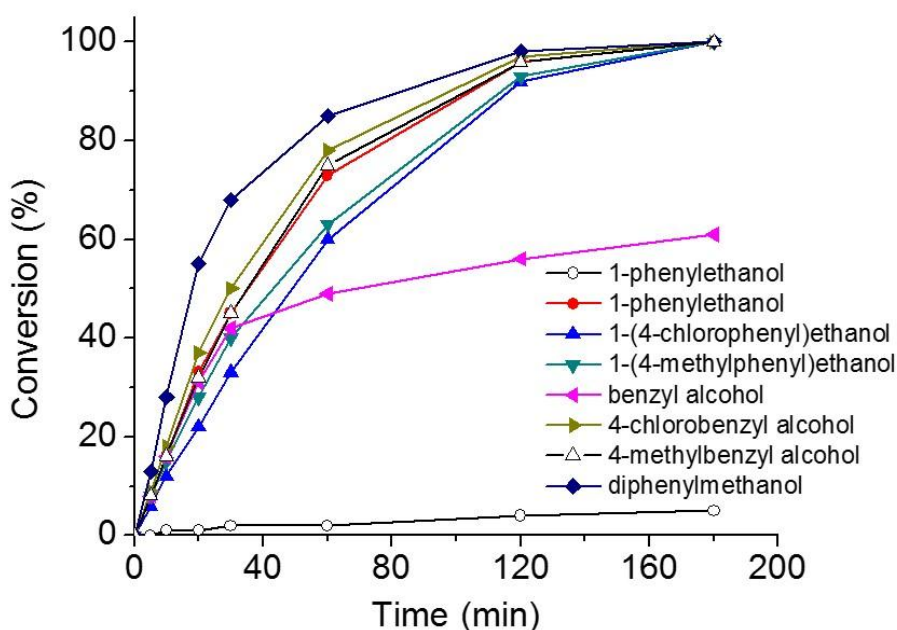


Σχήμα 23. Ισόθερμη προσρόφησης-εκρόφησης N₂ σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (-196 °C) και η αντίστοιχη κατανομή πόρων (NLDFT) του αναγεννημένου καταλύτη 15% SiW₁₁/MES. Ανάλυση των δεδομένων προσρόφησης με την μέθοδο BET έδωσε ειδική επιφάνεια 814 m²/g και ειδικό όγκο πόρων 1.09 cm³/g. Κατανομή μεγέθους πόρων που υπολογίστηκε από τον κλάδο της ισόθερμης προσρόφησης με την μέθοδο NLDFT, η οποία δείχνει στενή κατανομή μεγέθους πόρων με μέση διάμετρο πόρων ~7.5 nm.

4.2.2 Καταλυτική οξείδωση διαφόρων άρυλο αλκοολών

Ο υβριδικός καταλύτης 15% SiW₁₁/MES χρησιμοποιήθηκε επίσης στην εκλεκτική οξείδωση διαφόρων *para*-υποκατεστημένων άρυλο αλκοολών, όπως οι 1-φαινυλαιθανόλες (**2** και **3**) και βενζυλικές αλκοόλες (**5** και **6**). Τα αποτελέσματα από αυτές τις φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις, που συνοψίζονται στον Πίνακα 5 και το Σχήμα 24, δείχνουν ότι οι αλκοόλες αυτές οξειδώνονται εκλεκτικά προς τις αντίστοιχες κετόνες (**2a** και **3a**) και αλδεΰδες (**5a** και **6a**) με απόδοση μεγαλύτερη από 93% σε 2 ώρες χρόνο αντίδρασης. Σημειώνεται ότι ο καταλύτης 15%

SiW₁₁/MES επιτυγχάνει ποσοτική μετατροπή αυτών των αλκοολών με εκλεκτικότητα >99% σε 3 ώρες. Αναφορικά με τη μη-υποκατεστημένη βενζυλική αλκοόλη (**4**), ωστόσο, η ανταγωνιστική οξείδωση της **4** προς βενζοϊκό οξύ (**4b**) είναι σημαντική (13% απόδοση **4b**, σε 2 ώρες), υποδεικνύοντας ένα μηχανισμό αντίδρασης μέσω μεταφοράς ατόμου υδρογόνου (HAT). [58]

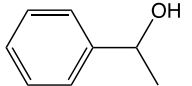
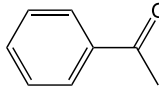
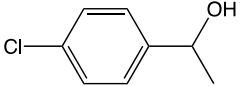
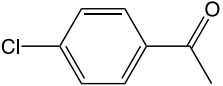
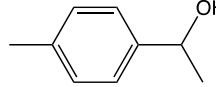
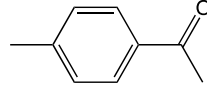
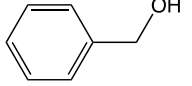
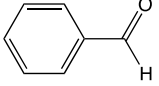
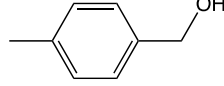
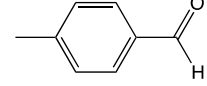
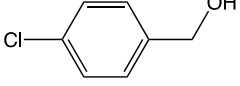
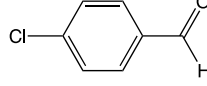
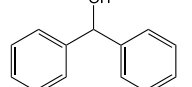
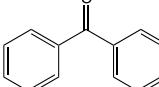
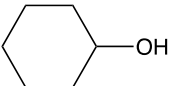
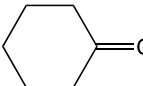
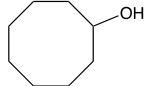
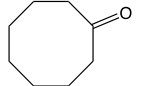


Σχήμα 24. Διαγράμματα μετατροπής συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης για την φωτοκαταλυτική οξείδωση διαφόρων *para*-υποκατεστημένων άρυλο αλκοολών που καταλύεται από το μεσοπορώδες υλικό 15% SiW₁₁/MES.

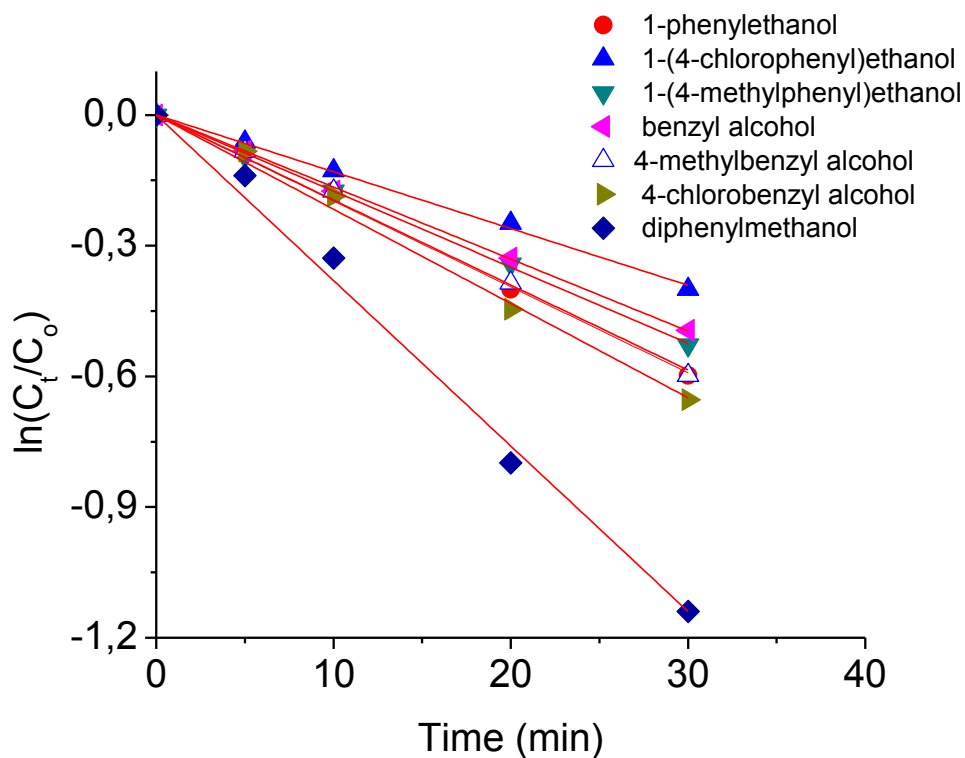
Τα καταλυτικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας απέδειξαν επίσης ότι ηλεκτρονιακά φαινόμενα έχουν μικρή επίδραση στην σταθερότητα του ενδιάμεσου προϊόντος αυτών των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Για παράδειγμα, η 1-(4-μεθυλοφαινυλο) αιθανόλη (**3**) και η 4-μεθυλο βενζυλική αλκοόλη (**5**) με ομάδες δότες ηλεκτρονίων αντιδρούν για να σχηματίσουν την αντίστοιχη κετόνη και αλδεΰδη σε απόδοση >94% (Πίνακας 5). Υψηλά ποσοστά μετατροπής παρατηρήθηκαν επίσης σε αλκοόλες όπως η 1-(4-χλωροφαινυλο) αιθανόλη (**2**) και η 4-χλωρο βενζυλική αλκοόλη (**6**) που φέρουν ως υποκαταστάτες δέκτες ηλεκτρονίων. Θα πρέπει να

τονιστεί ότι στερικοί παράγοντες φαίνεται να μην επηρεάζουν σημαντικά τη μεταβατική κατάσταση της αντίδρασης. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της διφαινυλομεθανόλης (**7**) όπου ο α -υποκαταστάτης είναι μια φαινόλη, η κινητική της οξείδωσης είναι δύο φορές περίπου υψηλότερη συγκριτικά με αυτή των υποστρωμάτων **1** και **4** που περιλαμβάνουν μια μεθυλομάδα και μία ομάδα υδρογόνου δίπλα από τον βενζολικό δακτύλιο, αντίστοιχα ($k_{Ph}/k_{Me} = 1.9$ και $k_{Ph}/k_H = 2.2$, Σχήμα 25, Πίνακας 5). Από όσο γνωρίζουμε, αυτό είναι το πιο ευέλικτο και δραστικό καταλυτικό σύστημα βασιζόμενο σε πολυοξομεταλλικές πλειάδες που έχει αναφερθεί μέχρι σήμερα για την φωτοκαταλυτική μετατροπή των αρωματικών αλκοολών. [59] Συγκεκριμένα, ο καταλύτης 15% SiW₁₁/MES υπερέρχει των νανοσύνθετων υλικών H₃PW₁₂O₄₀/ZrO₂ [60] και SiW₁₂O₄₀⁴⁻/Ag₂S/CdS [61] και των Pd-υποκατεστημένων πολυοξομεταλλικών συμπλόκων [62]. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο καταλύτης 15% SiW₁₁/MES είναι εξίσου δραστικός στην οξείδωση αλεικυκλικών αλκοολών, όπως η κυκλοεξανόλη (**8**) και κυκλοοκτανόλη (**9**), οι οποίες αντιδρούν δύσκολα.[63] Συνεπώς, η αλκοόλες **8** και **9** εμφανίζουν σημαντική οξειδωτική μετατροπή (41% – 46%) προς την αντίστοιχη κυκλοεξανόνη (**8a**) και κυκλοοκτανόνη (**9b**) μετά από χρόνο αντίδρασης 8 ωρών (Πίνακας 5). Τα αποτελέσματα αυτά σηματοδοτούν τη γενική εφαρμοσιμότητα του καταλύτη 15% SiW₁₁/MES στην επιλεκτική οξείδωση των άρυλο αλκοολών χρησιμοποιώντας μοριακό οξυγόνο ως οξειδωτικό.

Πίνακας 5. Αποτελέσματα οξείδωσης διαφόρων *para*-υποκατεστημένων άρυλο και αλεικυκλικών αλκοολών από τον μεσοπορώδη καταλύτη 15% SiW₁₁/MES.

	Υπόστρωμα	Προϊόν	Απόδοση(%) ^b	Κινητική σταθερά, <i>k</i> (min ⁻¹)
1			96	0.020
2			93	0.013
3			94	0.018
4			65 ^c	0.017
5			96	0.020
6			97	0.022
7			98	0.038
8			41 ^d	0.002
9			46 ^d	0.003

^aΣυνθήκες αντίδρασης: 0.1 mmol υποστρώματος, 3μmol καταλύτης (βασισμένο στο loading του SiW₁₁), 2 mL *a,a,a*-τριφθοροτολουόλιο, ροή O₂ (~15 mL/min), 20 °C, ακτινοβολία UV (λ>360 nm). ^bΑπόδοση σε 2 ώρες, όπως καθορίστηκε με ανάλυση GC-MS, με σφάλμα ±1%. ^cΣε αυτή την περίπτωση, παρατηρήθηκε ένας εκλεκτικός σχηματισμός βενζαλδεΐδης (**4a**) και βενζοϊκού οξέος (**4b**) με σχετική αναλογία 65:13. ^dΑπόδοση σε 8 ώρες αντίδραση.



Σχήμα 25. Διαγράμματα της ψευδο-πρώτης τάξεως αντίδρασης (όπου C_0 , C_t η αρχική και τελική (σε χρόνο t) συγκέντρωση του υποστρώματος) για την φωτοκαταλυτική οξείδωση των *para*-υποκατεστημένων αρυλο αλκοολών που καταλύονται από το μεσοπορώδες υλικό 15% SiW₁₁/MES.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία συντέθηκε επιτυχώς μία σειρά υβριδικών μεσοπορωδών υλικών βασισμένα σε πολυοξομεταλλικές πλειάδες $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ (SiW_{11}) ενωμένες με γέφυρες οργανο-σιλανίου. Η σύνθεση αυτών των νέων υβριδικών υλικών επιτεύχθηκε μέσω υδρόλυση-πολυμερισμό (sol-gel) των ενώσεων 1,2-bis(triethoxysilyl) ethane (BTSE) με οργανικά-τροποποιημένες πολυοξομεταλλικές πλειάδες $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{O}(\text{Si}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OH})_3)_2\}]^{4-}$ παρουσία επιφανειοδραστικών Pluronic P123 ως εκμαγείο. Η απομάκρυνση των επιφανειοδραστικών πραγματοποιήθηκε σε ένα δεύτερο στάδιο με έκπλυση των υβριδικών υλικών σε διάλυμα αιθανόλης (στους 70 °C) για να προκύψουν υλικά με υψηλό πορώδες και μεγάλη εσωτερική επιφάνεια. Πετύχαμε να συνθέσουμε υβριδικά υλικά $x\%$ $\text{SiW}_{11}/\text{MES}$ με ποικίλη κατανομή ακινητοποιημένων συμπλόκων SiW_{11} μέσα στο οργανοπυριτικό πλέγμα, δηλαδή 9, 15 and 25% κατά βάρος σε SiW_{11} . Χαρακτηρισμός με περίθλαση ακτίνων-X (XRD), ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) και ποροσιμετρία αζώτου έδειξε ότι τα υλικά αυτά διαθέτουν μια οργανωμένη μεσοδομή με μεγάλη ειδική επιφάνεια (725 – 962 m^2/g) και ομοιόμορφους πόρους (7.7 – 7.8 nm). Η μοριακή δομή των ακινητοποιημένων συμπλόκων επιβεβαιώθηκε με στοιχειακή ανάλυση ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X (EDS), φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), ορατού-υπεριώδους (UV-vis) και φασματοσκοπία Raman.

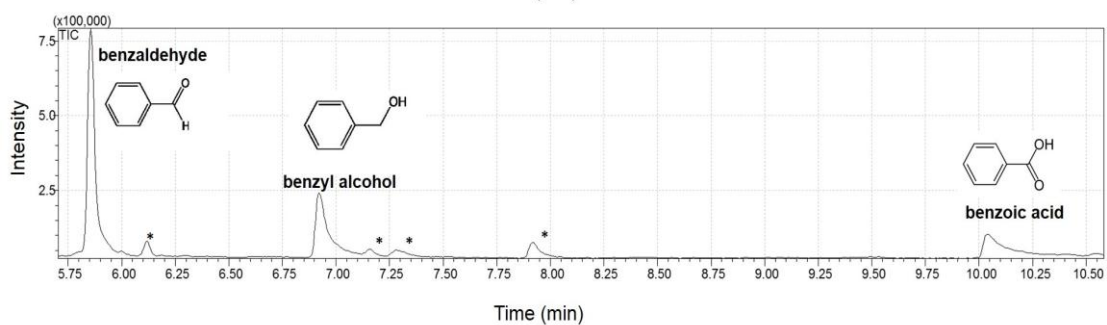
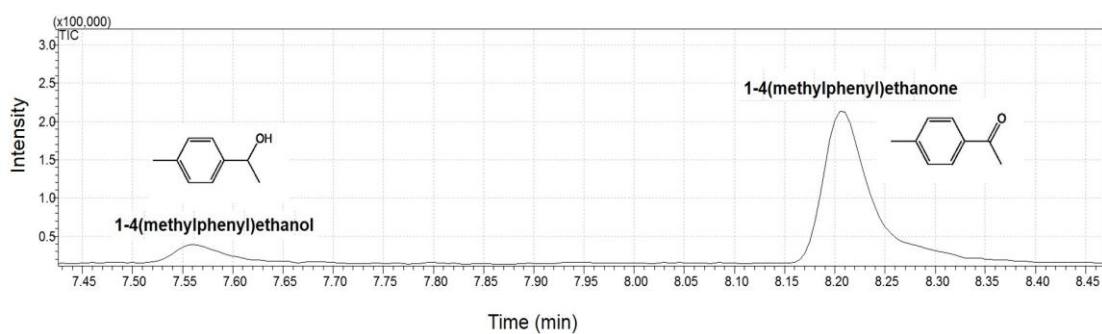
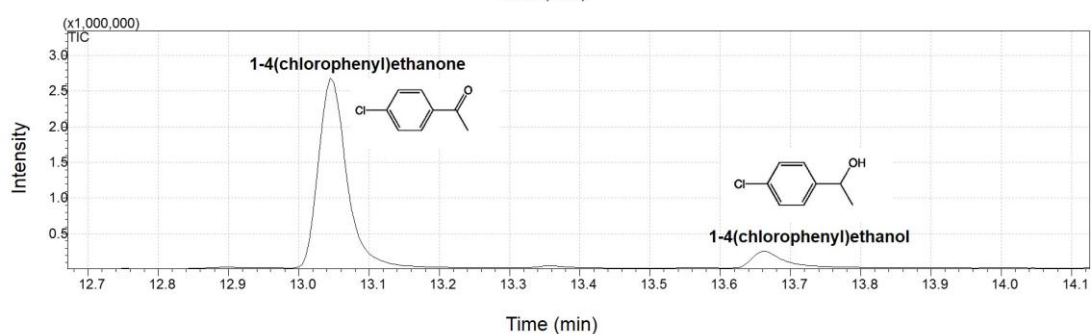
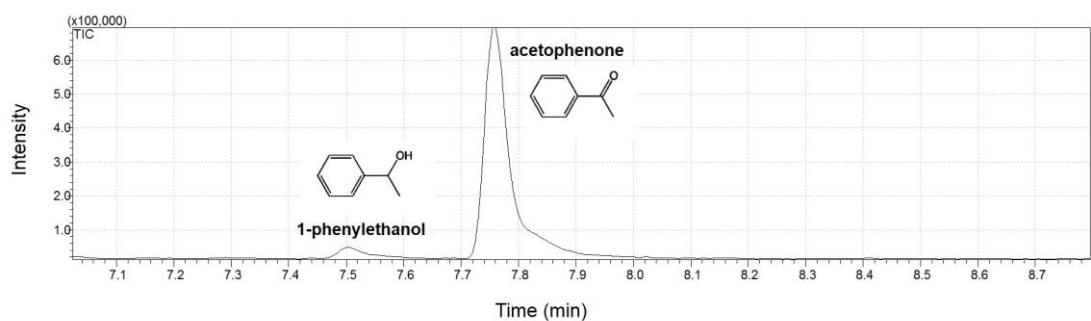
Καταλυτικές μελέτες έδειξαν ότι αυτά τα οργανο-πολυοξομεταλλικά πλέγματα είναι εξαιρετικά δραστικά στη φωτοκαταλυτική οξείδωση διαφόρων αρυλο αλκοολών προς τις αντίστοιχες κετόνες ή αλδεΐδες, χρησιμοποιώντας μοριακό οξυγόνο ως οξειδωτικό. Κινητικές μελέτες απέδειξαν ότι ηλεκτρονιακά φαινόμενα έχουν μικρή επίδραση στην σταθερότητα του ενδιάμεσου προϊόντος αυτών των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Ως εκ' τούτου αρωματικές αλκοόλες που φέρουν ως υποκαταστάτες (σε *para* θέση) ομάδες δότες ηλεκτρονίων ή δέκτες ηλεκτρονίων οξειδώνονται γρήγορα σχηματίζοντας τις αντίστοιχες καρβονυλικές ενώσεις σε υψηλή απόδοση.

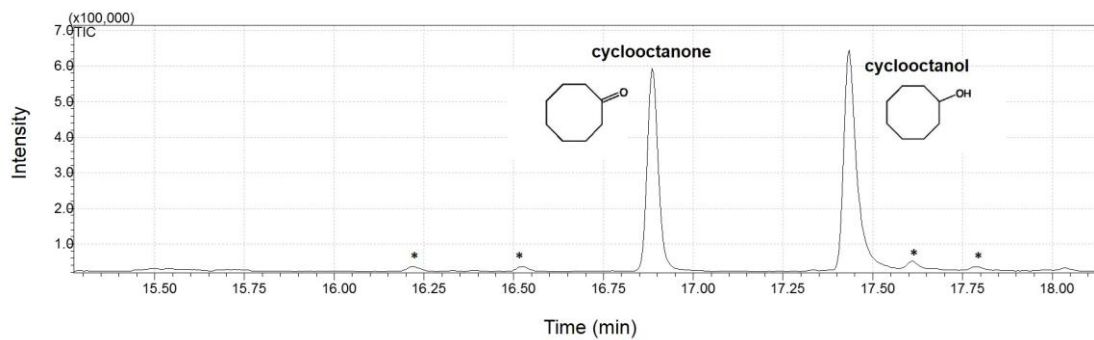
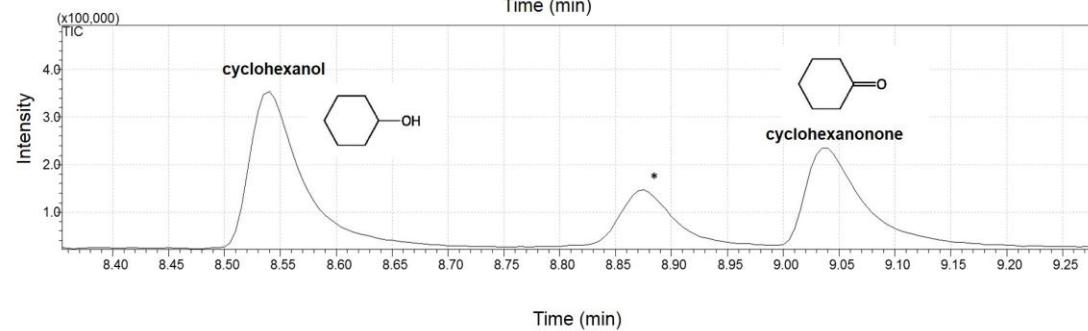
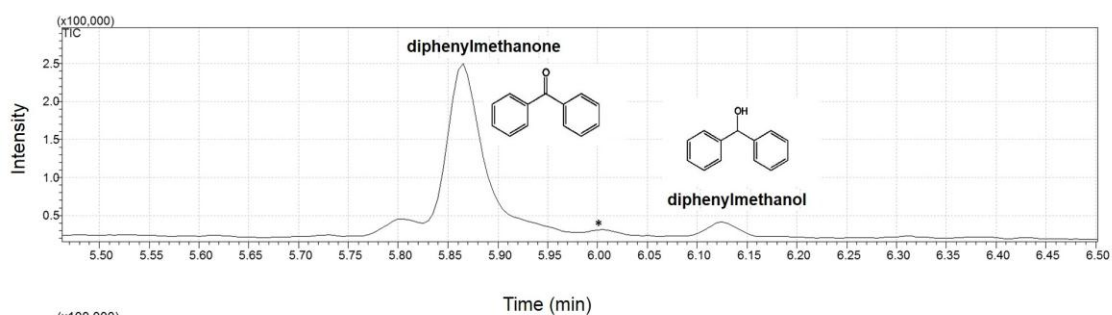
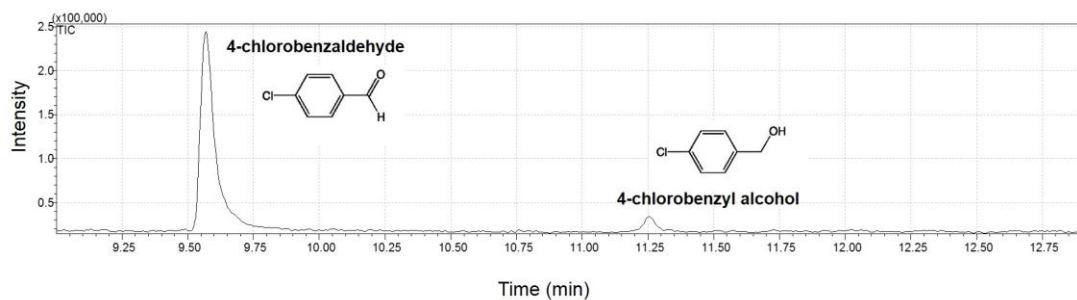
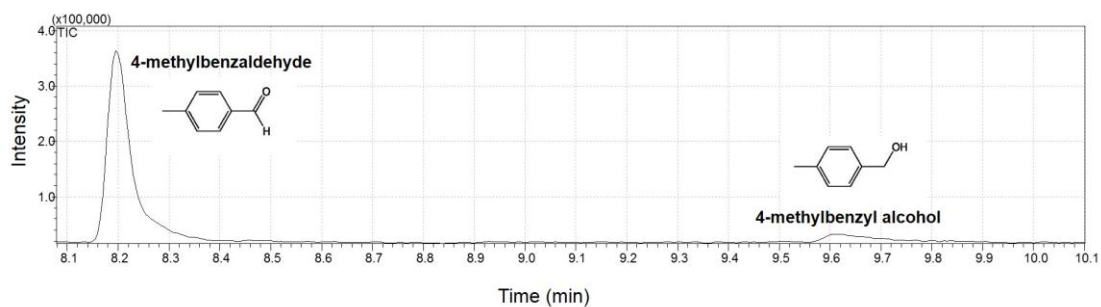
Η μέθοδος σύνθεσης που χρησιμοποιήθηκε για της ανάπτυξη των δειγμάτων $x\%$ $\text{SiW}_{11}/\text{MES}$ φαίνεται να είναι γενική και ουσιαστικά ανοίγει ένα νέο μονοπάτι για την σύνθεση ενός εύρους από οργανωμένα μεσοπορώδη οργανοπυριτικά πλέγματα που ενσωματώνουν πολυοξομεταλλικά ιόντα και λειτουργικές οργανικές ομάδες στα τοιχώματα των πόρων.

6. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ GC-MS

(Σε χρόνο αντίδρασης 2 ωρών)





*Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν σε προσμίξεις του διαλύτη ή σε ακαθαρσίες της στήλης του οργάνου.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] D. C. Bradley, E. Pitzer, W.J. Koves, *Symp. Ser.* 1988, **411**, 398.
- [2] R. C. Mehrotra, *J. Non-Cryst. Solids* 1992, **145**, 1.
- [3] J. F. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston, 1990.
- [4] Y. Yazama, Zeolites, *Clays and Heteropoly Acids in Organic Reactions*, I. Izumi, K. Urabe, M. Onaka (eds), Kodansha Ltd and UCH Pub. Inc., Tokyo, 1992.
- [5] F. Cavani, F. Trifino, A. Vaccari, *Catal. Today* 1991, **11**, 173.
- [6] W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolites Structure Types*, 3rd ed., *Structure Composition of the International Zeolites Association by Butterworth*, London, 1992.
- [7] R. M. Barrer, *Stud. Surf. Sci. Catalysis* 1986, **28**, 4.
- [8] E. M. Flanigen, R.L. Patton, S.T. Wilson in “*Innovation in Zeolite Materials Science*“, P.J. Grobet, W.J. Mortimer, E.F. Vansant (eds), *Stud. In Surf. Sci. and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1988, **37**, 13.
- [9] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* 1992, **359**, 710.
- [10] Isrealachvilli, J. N., Mitchell, D. J., Ninham, B. W. J. *Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1976, **72**, 1525.
- [11] M. T. Pope, A. Muller, *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications*, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 2001.
- [12] C. L. Hill, *Chem. Rev.* 1998, **98**, 1.
- [13] I. V. Kozhevnikov, *Catalysis for Fine Chemical Synthesis: Catalysis by Polyoxometalates*, Wiley-VCH: Chichester, U.K., 2002.
- [14] L. C. W. Baker, D. C. Glick, *Chem. Rev.* 1998, **98**, 3.
- [15] G. Hervé, A. Tézé, R. Contant, *General principles of the synthesis of polyoxometalates in aqueous solution*, in: J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Muller, M.T. Pope (Eds.), *Polyoxometalate Molecular Science*, NATO Science Series, Volume 98, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2003, pp. 33–54.
- [16] T. J. R. Weakley, *Structure and Bonding* 1974, **18**, 131.

-
- [17] J.F. Keggin: *Proc. R. Soc. London A* 1934, **144**, 75.
- [18] M. Filowitz, R. K. C. Ho, W. G. Klemperer and W. Shum, *Inorg. Chem.* 1979, **18**, 99.
- [19] G. A. Tsigdinos, *Top. Curr. Chem.* 1978, **76**, 1.
- [20] G. M. Maksimov, *Russ. Chem. Rev.* 1995, **64**, 445.
- [21] M. T. Pope, A. Muller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, **30**, 34.
- [22] C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.* 1995, **143**, 407.
- [23] R. Neumann, *Progr. Inorg. Chem.* 1998, **47**, 317.
- [24] A. Muller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* 1998, **98**, 239.
- [25] M. Sugawara, K. Kodato, T. Kuranishi, Y. Nodasaka, K. Sugawara, N. Sakaguchi, T. Nagai, Y. Matsui, W. Ueda, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, **47**, 2493.
- [26] U. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* 2011, **40**, 575.
- [27] H. Fu, C. Qin, Y. Lu, Z.-M. Zhang, Y.-G. Li, Z.-M. Su, W.-L. Li, E.-B. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2012, **51**, 7985.
- [28] S. T. Zheng, J. Zhang, G.-Y. Yang, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, **47**, 3909.
- [29] J. Kang, B. Xu, Z. Peng, X. Zhu, Y. Wei, D. R. Powell, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, **44**, 6902.
- [30] E. Burkholder, V. Colub, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* 2004, **43**, 7014.
- [31] D. Liu, Y. Lu, H.-Q. Tan, W.-L. Chen, Z.-M. Zhang, Y.-G. Li, E.-B. Wang, *Chem. Commun.* 2013, **49**, 3673.
- [32] S. Polarz, B. Smarsly, C. Goltner, M. Antonietti, *Adv. Mater.* 2000, **12**, 1503.
- [33] P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem., Int. Ed.* 1999, **38**, 2639.
- [34] E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, C. J. Gomez-Garcia, E. Martinez-Ferrero, M. Almeida, E. B. Lopes, *Adv. Mater.* 2004, **16**, 324.
- [35] Y.-F. Song, D.-L. Long, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, **46**, 3900.
- [36] O. A. Kholdeeva, M. P. Vanina, M. N. Timofeeva, R. I. Maksimovskaya, T. A. Trubitsina, M. S. Melgunov, E. B. Burgina, J. Mrowiec-Bialon, C. L. Hill, *J. Catal.* 2004, **226**, 363.
- [37] M. V. Vasylyev, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 884.
- [38] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. J. Terasaki, *Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 9611.

-
- [39] B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* 1999, **11**, 3302.
- [40] T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* 1999, **402**, 867.
- [41] C. Sanchez, G. J. D. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil, *Chem. Mater.* 2001, **13**, 3061.
- [42] D. A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.* 1995, **95**, 1431.
- [43] C. Baleizao, B. Gigante, D. Das, M. Alvaro, H. Garcia, A. Corma, *Chem Commun.* 2003, 1860.
- [44] M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, M. S. Spector, B. P. Gaber, *Environ. Sci. Technol.* 2002, **36**, 2515.
- [45] P. V. D. Voort, D. Esquivel, E. D. Canck, F. Goethals, I. V. Driessche, F. J. Romero-Salguero, *Chem. Soc. Rev.* 2013, **42**, 3913.
- [46] H. G. Zhu, D. J. Jones, J. Zajac, J. Roziere, R. Dutarte, *Chem. Comm.* 2001, 2568.
- [47] W. Guo, I. Kim, C.-S. Ha, *Chem. Comm.* 2003, 2692.
- [48] A. T  ze, G. Hervé, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1977, **39**, 999.
- [49] R. Zhang, C. Yang, *J. Mater. Chem.* 2008, **18**, 2692.
- [50] X. Y. Bao, X. S. Zhao, X. Li, P.A. Chia, J. Li, *J. Phys. Chem.* 2004, **108**, 4684.
- [51] E. D. Koutsouroubi, A. K. Xylouri, G. S. Armatas, *Chem. Commun.* 2015, **51**, 4481.
- [52] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.* 1940, **62**, 1723.
- [53] P. I. Ravikovitch, D. Wei, W. T. Chueh, G. L. Haller, A. V. Neimark. *J. Phys. Chem. B* 1997, **101**, 3671.
- [54] P. Judeinstein, C. Deprun, L. Nadjo. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1991, 1991.
- [55] P. H. T. Ngamou, J. P. Overbeek, R. Kreiter, H. M. van Veen, J. F. Vente, I. M. Wienk, P. F. Cuperus, M. Creatore. *J. Mater. Chem. A* 2013, **1**, 5567.
- [56] Y. Guo, Y. Yang, C. Hu, C. Guo, E. Wang, Y. Zou, S. Feng, *J. Mater. Chem.* 2002, **12**, 3046.
- [57] J. Kim, A. A. Gewirth, *Langmuir* 2003, **19**, 8934.
- [58] I. N. Lykakis, M. Orfanopoulos, C. Tanielian, *Org. Lett.* **2003**, **5**, 2875.
- [59] A. Patel and S. Pathan, *Polyoxomolybdates as Green Catalysts for Aerobic Oxidation*, Springer, Heidelberg, 2014.

-
- [60] S. Farhadi, M. Zaidi, *App. Catal. A: Gen.* 2009, **354**, 119.
- [61] I. Kornarakis, I. N. Lykakis, N. Vordos, G. S. Armatas, *Nanoscale* 2014, **6**, 8694.
- [62] D. Barats, R. Neumann, *Adv. Synth. Catal.* 2010, **352**, 293.
- [63] S. Paavola, K. Zetterberg, T. Privalov, I. Csöreg, C. Moberg, *Adv. Synth. Catal.* 2004, **346**, 237.