

Polimolibdeniany stanowią grupę połączeń w których atomy molibdenu (przeważnie na VI stopniu utlenienia) w otoczeniu sześciu atomów tlenu łączą się w bardziej złożone jednostki tworząc polianionowe połączenia. Związki te charakteryzują się znaczną różnorodnością form i znajdują zastosowania między innymi w produkcji sensorów (np. w czujnikach dymu) oraz w produkcji materiałów jako inhibitory spalania jak również jako katalizatory reakcji utleniania-redukcji.

Celem badań opisanych w projekcie jest opracowanie metod syntezy i otrzymanie rodziny krystalicznych pochodnych polimolibdenianów, modyfikowanych związkami organicznymi. W obrębie projektu znajduje się również określenie struktur krystalicznych takich nowych materiałów (przestrzenne rozmieszczenie atomów obecnych w strukturze kryształu), w oparciu o zarejestrowane dane dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, oraz charakterystyka własności fizykochemicznych i katalitycznych uzyskanych połączeń.

Grupa materiałów będących w obrębie zainteresowania projektu ma zawierać związki organiczne połączone z ugrupowaniami polioksomolibdenowymi poprzez karboksylowe atomy tlenu, które wiążą się z centrum molibdenowym włączając tym samym cząsteczkę organiczną w skład „polianionu”. Taka modyfikacja wpływać będzie na możliwe do uzyskania formy/struktury jak również na własności chemiczne produktów syntez, oraz będą pozwalać na wprowadzanie dodatkowych modyfikacji poprzez dobór odpowiednich cząsteczek związków organicznych zawierających oprócz grupy karboksylowej inne podstawniki takie jak grupy aminowe, tiolowe, hydroksylowe czy dodatkowe grupy karboksylowe.

Stosowanie związków o większej ilości grup karboksylowych może prowadzić do sieciowania tworzonych struktur czyli tworzenia połączeń pomiędzy ugrupowaniami polioksomolibdenowymi za pośrednictwem modyfikujących cząsteczek organicznych. Skuteczne tworzenie takich połączeń umożliwi poprzez odpowiedni dobór cząsteczek organicznych projektowanie materiałów o interesujących własnościach.

Grupą związków organicznych, które mogą w interesujący sposób modyfikować właściwości uzyskiwanych materiałów będą związki zawierające więcej niż jedną grupę karboksylową, które to grupy połączone są układem sprzężonych wiązań wielokrotnych. „Przewodzący charakter” takiego układu wiązań, po związaniu się grup karboksylowych do różnych centrów molibdenowych, modyfikowałby własności utleniająco-redukujące katalizatora ze względu na zwiększenie dostępności elektronów na poszczególnych centrach, dzięki możliwości przeniesienia ich z innego centrum. Jednocześnie stabilizacja elektronów/dziur wprowadzanych do katalizatora w wyniku utleniania/redukcji w układzie wiązań sprzężonych również będzie bardzo korzystna dla działania takiego materiału. Podobne badania z wykorzystaniem materiałów w których układy polimolibdenianowe łączone są z polimerami przewodzącymi można odnaleźć w literaturze. Istotną różnicą między opublikowanymi badaniami a tymi planowanymi w projekcie byłoby uzyskanie materiałów w postaci uporządkowanych faz krystalicznych co dawałoby większą kontrolę nad własnościami co mogłoby wpływać na późniejsze opracowywanie specjalistycznych zastosowań.

W ramach projektu planuje się prowadzić zarówno proste syntezy polegające na ogrzewaniu substratów rozpuszczonych w rozpuszczalniku pod chłodnicą zwrotną jak również z wykorzystaniem metod solwotermalnych (czyli reakcji prowadzonych pod zwiększonym ciśnieniem w rozpuszczalniku powyżej jego normalnej temperatury wrzenia), reakcji zachodzących na granicy faz niemieszających się rozpuszczalników (ze względu na potencjalne problemy w doborze rozpuszczalnika pozwalającego rozpuścić wszystkie substraty) oraz reakcji mechanochemicznych czyli polegających na prowadzeniu reakcji pomiędzy reagentami w stanie stałym poprzez ich ucieranie ze sobą. Dodatkowo planuje się wykorzystanie ogrzewania mikrofalowego gdyż często pozwala ono uzyskać produkty różniące się od tych uzyskiwanych w wyniku konwencjonalnego ogrzewania. Charakterystyka otrzymanych materiałów w dużej mierze będzie opierać się na rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej. W badaniach stosowany będzie laboratoryjny dyfraktometr proszkowy, a w przypadkach szczególnie trudnych zostaną złożone wnioski o czas pomiarowy na synchrotronie w celu uzyskania danych lepszej jakości. Pomiar dyfrakcyjne w funkcji temperatury pozwolą na określenie stabilności uzyskanych faz krystalicznych, wykrycie ewentualnych, strukturalnych przejść fazowych oraz identyfikację produktów rozpadów termicznych. Dodatkowo, informacje te będą uzupełniane na podstawie danych z pomiarów termogravimetrycznych oraz kalometrii różnicowej. Badania materiałów będą uzupełniane o kontrolę morfologii uzyskanych kryształów metodami skaningowej mikroskopii elektronowej. Własności katalityczne będą testowane w specjalnych reaktorach poprzez analizę produktów reakcji redoks za pomocą chromatografii GC i HPLC

Opisany temat badawczy został podjęty ze względu na brak dotychczasowych publikacji opisujących połączenia tego typu oraz spodziewane własności proponowanych w projekcie materiałów. Początkowe zainteresowanie tematem wzięło się z przypadkowego uzyskania związków należących do opisanej grupy, będących połączeniem wstęgowych jednostek polimolibdenianowych z cząsteczkami kwasu octowego oraz w drugim przypadku kwasu nikotynowego. Struktury te dały impuls do badań pozwalających na określenie warunków w jakich tworzą się takie materiały.