

NANOPARTIKEL TITANIUM–KARBON TERKURUNG DALAM SILIKA
MESOPORUS SEBAGAI KATALISATOR UNTUK PENGOKSIDAAN STIRENA

SYAMSI AINI

Tesis ini dikemukakan sebagai memenuhi
syarat penganugerahan ijazah
Doktor Falsafah (Kimia)

Fakulti Sains
Universiti Teknologi Malaysia

JANUARI 2015

DEDIKASI

*Alhamdulillahirabbal 'alamin
Hasil karya ini saya dedikasikan buat;*

Keluarga Tersayang :

Ibunda Hj. Hanida Yang sentiasa mendo'akan kejayaan anak-anaknya

*Suamiku H. Eko Erlambang, SH, ST, MT yang dengan ikhlas dan sabar telah mengizinkan
mami menuntut ilmu di Negeri jiran, serta sentiasa memberi dorongan dan menaikkan semangat
serta turut langsung membantu penyelesaian pengajian ini.*

*Adik-adikku, Hj. Yusvia Diana, Hj. Herlina Makmur, Hidayatturrahimi, yang selalu
mendo'akan, memberigalakan moril dan materi untuk kelancaran pengajian ini.*

*Anak-anakku tercinta, Hibatul Wafi Khosy, Habibullah Carlsey Khosy, Hadyan Al-Muhiith
Khosy yang tulus ikhlas merelakan mami menuntut ilmu di Negeri Jiran, dan dengan sabar
mendapatkan perhatian dari mami lebih banyak hanya lewat telefon dan skype.*

*INSYAALLAH KEJAYAAN INI BOLEH MEMBAWA BERKAH
BUAT KITA SEMUA*

PENGHARGAAN

Saya ingin merakamkan ucapan terima kasih tidak terhingga dan penghargaan kepada Penyelia Utama Projek saya, Prof. Dr. Hadi Nur, untuk penyeliaannya, nasihat dan galakan. Kebaikan dan kemurahan hati beliau dalam berkongsi pengetahuan dan pengalaman amatlah dihargai.

Saya juga merakamkan ucapan terima kasih dan penghargaan kepada penyelia bersama Dr. Hendrik Oktendy Lintang, dan Dr. Jon Efendi, serta Dr. Leny Yulianti yang telah memberikan kemudahan menggunakan bahan kimia dan alatan yang saya perlukan untuk pengajian ini. Saya amat berterima kasih kepada semua kakitangan makmal di Institut Ibnu Sina (IIS) dan Jabatan Kimia Fakulti Sains, Universiti Teknologi Malaysia. Mereka telah sentiasa menjadi sangat mesra dan banyak membantu saya untuk menyelesaikan masalah saya sepanjang tempoh kajian. Saya juga ingin mengucapkan terima kasih kepada penaja saya Pemda Tingkat I Sumatera Barat dan Universitas Negeri Padang.

Akhir sekali, saya mengucapkan terima kasih kepada ahli keluarga tercinta saya, suami saya Eko Erlambang, anak-anak saya Hibatul Wafi Khosy, Habibullah Carlsey Khosy, Hadyan Al-Muhith Khosy, Mama, dan adik-adik saya atas sokongan, do'a, cinta kasih, pemahaman dan galakan mereka, serta rakan-rakan satu lab. saya, kerana telah memberi sokongan dan bertimbang rasa apabila saya memerlukan bantuan mereka.

ABSTRAK

Logam bersaiz nano untuk proses pemangkinan heterogen telah menarik perhatian ramai penyelidik kerana keluasan permukaan dan kecekapan yang tinggi dalam sistem tindak balas fasa cecair-cecair. Untuk pengoksidaan sebatian organik oleh H_2O_2 sebagai pengoksida, bukan sahaja mangkin bersaiz nano diperlukan, tetapi kehadiran moiety organik pada tapak aktif permukaan logam, juga diperlukan mempunyai cangkerang silika. Oleh sebab itu nanozarah titanium berikatan kovalen dengan sebatian organik (Ti-C), dan mempunyai cangkerang silika dijangka boleh meningkatkan kestabilan dan aktiviti nanozarah Ti-C (Ti-C@SiO₂). Dalam kajian ini, nanozarah Ti-C dengan tiga kumpulan organik yang berbeza iaitu fenil, fenol dan tiofenol, telah disintesis dengan kaedah tindak balas penurunan. Sementara itu, cangkerang silika di permukaan Ti-fenil, Ti-fenol, Ti-tiofenol telah disintesis melalui hidrolisis TEOS. Mangkin telah dicirikan menggunakan pelbagai teknik seperti FTIR, DR UV-Vis, TGA, RMN, XRD, FESEM, TEM, analisis penjerapan-nyahjerapan gas nitrogen (BET) dan analisis isipadu. Kewujudan cangkerang silika di mana morfologi dan keliangannya telah disahkan dengan FESEM dan BET, menunjukkan bahawa Ti-C teraglomerat dalam cangkerang silika adalah berbentuk hampir sfera dan bersaiz liang dalam julat meso. Logam titanium dengan jarak kekisi 2.2Å dan 1.8Å dalam nanozarah masing-masing Ti-fenil@SiO₂, Ti-fenol@SiO₂ dan Ti-tiofenol@SiO₂ mempunyai saiz dalam julat 3–5 nm, 3–10 nm, dan 3–10 nm. Tambahan pula, Ti-fenil, Ti-fenil@SiO₂ dan anatasa (TiO₂) telah digunakan sebagai mangkin untuk pengoksidaan alkena seperti 1-dodekena, 1-oktena, dan stirena. Keputusan menunjukkan bahawa Ti-fenil@SiO₂ tidak aktif untuk pengoksidaan kedua-dua 1-oktena dan 1-dodekena. Ti-fenil, Ti-fenol dan Ti-tiofenol menunjukkan aktiviti pemangkinan yang sangat tinggi untuk pengoksidaan stirena tetapi tidak boleh digunakan semula. Walau bagaimanapun, Ti-fenil@SiO₂ menunjukkan aktiviti pemangkinan sangat tinggi untuk pengoksidaan stirena dan boleh digunakan semula dengan penukaran menyusut sekitar 10%. Ti-fenil@SiO₂ dengan nisbah mol Si/Ti bersamaan 2 menunjukkan aktiviti pemangkinan paling tinggi untuk pengoksidaan alkena, terutamanya stirena dengan penukaran sebanyak 92% dan kepilihan terhadap benzaldehid sebanyak 99%. Di samping itu, Ti-fenol@SiO₂(1) adalah paling aktif di kalangan mangkin dengan 90% penukaran dan 99% kepilihan terhadap benzaldehid. Sementara itu, Ti-tiofenol@SiO₂(2) adalah mangkin yang paling aktif antara kumpulannya menghasilkan benzaldehid dengan penukaran adalah 80% dan kepilihan 97%. Aktiviti yang tinggi bagi mangkin Ti-C@SiO₂ dalam pengoksidaan stirena boleh dijelaskan berdasarkan persamaan struktur antara kumpulan fenil pada mangkin Ti-C@SiO₂ dengan stirena, serta substrat lebih mudah untuk mengakses tapak aktif Ti disebabkan cangkerang silika mesoliang.

ABSTRACT

Nano-sized metal for heterogeneous catalytic process has attracted the attention of many researchers due to its surface area and high efficiency in the liquid-liquid phase reaction. For oxidation of organic compounds with H_2O_2 as the oxidant, not only nano-sized catalysts are needed, but also the presence of organic moiety at the surface of metal active site, besides having the silica shell. Therefore, titanium nanoparticles that have covalent bonding with organic compounds (Ti-C) and with the silica shell are expected to increase stability and activity of the Ti-C nanoparticles (Ti-C@SiO₂). In this study, the Ti-C nanoparticle was synthesized by the reduction method with three different organic groups *i.e.* phenyl, phenol and thiophenol. Meanwhile, the silica shells of the Ti-phenyl, Ti-phenol, Ti-thiophenol surfaces were synthesized via hydrolysis of TEOS. The catalysts were characterized using various techniques such as FTIR, DR-UV-Vis, TGA, NMR, XRD, FESEM, TEM, adsorption-desorption of nitrogen analysis (BET) and pore volume analysis. The existence of silica shell with its morphology and porosity confirmed by FESEM and BET showed the agglomeration of Ti-C in the silica shell with nearly spherical shape and in mesopore size range. The titanium metals with lattice spacings of 2.2 Å and 1.8 Å in Ti-phenyl@SiO₂, Ti-phenol@SiO₂ and Ti-thiophenol@SiO₂ nanoparticles have sizes in the range of 3–5 nm, 3–10 nm, and 3–10 nm, respectively. Furthermore, the Ti-phenyl, Ti-phenyl@SiO₂ and commercial anatase (TiO₂) were applied as catalysts for the oxidation of alkenes such as 1-dodecene, 1-octene, and styrene. The results show that, Ti-phenyl@SiO₂ was inactive for both 1-octene and 1-dodecene oxidation. Ti-phenyl, Ti-phenol, and Ti-thiophenol show high catalytic activity for oxidation of styrene but cannot be reused. However, the Ti-phenyl@SiO₂ shows high catalytic activity for styrene oxidation and can be reused with only ca. 10% decrease in conversion. The Ti-phenyl@SiO₂ with Si/Ti mol ratio of 2 exhibits the highest catalytic performance for alkene oxidation, especially for styrene with 92% of conversion and 99% of selectivity towards benzaldehyde. In addition, the Ti-phenol@SiO₂(1) was the most active among the catalysts with 90% of conversion and 99% of selectivity towards benzaldehyde. Meanwhile, the Ti-thiophenol@SiO₂(2) catalyst was the most active to produce benzaldehyde with the conversion of 80% and selectivity of 97%. The high catalytic activity shown by Ti-C@SiO₂ catalysts in the oxidation of styrene can be explained based on structural similarity of the phenyl group of Ti-phenyl@SiO₂ catalysts with the styrene structure, and the easier access of the substrates to the Ti active sites due to the mesoporous silica shells.

| | | | |
|-----|---------|---|----|
| | 2.1.2.2 | Penurunan Garam Logam Pelopor oleh Kaedah Elektrokimia | 21 |
| 2.2 | | Nanozarah Ti-Karbon Ikatan Kovalen | 22 |
| | 2.2.1 | Sintesis dan Sifat Nanozarah Ti-Karbon Ikatan Kovalen | 22 |
| | 2.2.2 | Penggunaan Nanozarah Logam Peralihan- Karbon Ikatan Kovalen Sebagai Mangkin | 26 |
| 2.3 | | Diazonium | 28 |
| | 2.3.1 | Pengertian dan Jenis Diazonium | 28 |
| | 2.3.2 | Penyediaan Garam Diazonium | 30 |
| | 2.3.2.1 | Penyediaan Garam Diazonium Bawah Mineral Asid Aqueous Cair | 30 |
| | 2.3.2.2 | Penyediaan Garam Diazonium Bawah Keadaan Kontang | 31 |
| | 2.3.3 | Penggunaan Garam Diazonium | 32 |
| 2.4 | | Cangkerang Silika Mesoliang | 33 |
| | 2.4.1 | Sintesis Silika Mesoliang Pada Keadaan Hidroterma | 34 |
| | 2.4.1.1 | Sintesis Silika Mesoliang oleh Pemangkin Bes | 37 |
| | 2.4.1.2 | Sintesis Silika Mesoliang oleh Mangkin Asid | 38 |
| | 2.4.2 | Sintesis Silika Mesoliang Bukan Aqueous | 40 |
| | 2.4.3 | Mekanisme Sintesis dan Laluan Sintesis Silika Mesoliang | 41 |
| | 2.4.3.1 | Laluan Templat Hablur Cecair | 41 |
| | 2.4.3.2 | Laluan Pemasangan Templat- Surfaktan dengan Oligomer Bukan Organik atau Nanozarah | 42 |
| 2.5 | | Pengoksidaan Alkena | 45 |
| | 2.5.1 | Pengoksidaan stirena | 48 |
| | 2.5.2 | Pengoksidaan 1-oktena | 51 |
| | 2.5.3 | Pengoksidaan 1-dodekena | 53 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.6 | Teknik Pencirian | 54 |
| 2.6.1 | Spektroskopi Inframerah Transformasi Fourier | 54 |
| 2.6.2 | Spektroskopi Resonans Magnet Nukleus (RMN) | 56 |
| 2.6.3 | Spektroskopi Pembauran Kepantulan Ultra Lembayung-Nampak (DR-UV-Vis) | 58 |
| 2.6.4 | Analisis Termogravimetri/Pembezaan Termogravimetri (TGA/DTG) | 60 |
| 2.6.5 | Spektroskopi Fotopendarcahaya (<i>Photoluminescence/PL</i>) | 61 |
| 2.6.6 | Pembelauan Sinar-X (XRD) | 62 |
| 2.6.7 | Spektroskopi Pendarflour Sinar-X (XRF) | 64 |
| 2.6.8 | Mikroskopi Elektron Imbasan Pelepasan Medan (FESEM) | 66 |
| 2.6.9 | Mikroskopi Penghantaran Elektron (TEM) | 66 |
| 2.6.10 | Penjerapan dan Nyahjerapan Gas Nitrogen | 68 |
| 2.6.11 | Analisis Kromatografi Gas (GC) | 78 |
| 3 | EKSPERIMEN | 80 |
| 3.1 | Pendahuluan | 80 |
| 3.2 | Bahan Kimia | 80 |
| 3.3 | Sintesis Nanozarah Ti–fenil@SiO ₂ | 81 |
| 3.4 | Sintesis Nanozarah Ti–fenol@SiO ₂ | 82 |
| 3.4.1 | Sintesis Nanozarah Ti–fenol@SiO ₂ Cl dengan Kaedah Tindak Balas Satu Periuk Menggunakan HBF ₄ untuk Sintesis Diazonium dan TiCl ₄ Sebagai Sumber Ti | 83 |
| 3.4.2 | Sintesis Nanozarah Ti–fenol@SiO ₂ S dengan Kaedah Tindak Balas Satu Periuk dan Menggunakan HBF ₄ untuk Sintesis Diazonium dan Ti(SO ₄) ₂ Sebagai Sumber Ti | 84 |

| | | |
|--------|--|----|
| 3.4.3 | Sintesis Nanozarah Ti-fenol@SiO ₂ N dengan Kaedah Tindak Balas Dua Periuk Menggunakan NOBF ₄ untuk Sintesis Diazonium dan TiCl ₄ Sebagai Sumber Ti | 84 |
| 3.5 | Sintesis Nanozarah Ti-tiofenol@SiO ₂ dengan Kaedah Tindak Balas Dua Periuk, Menggunakan NOBF ₄ untuk Sinesis Diazonium dan Menggunakan TiCl ₄ Sebagai Sumber Ti | 86 |
| 3.6 | Teknik Pencirian | 87 |
| 3.6.1 | Spektroskopi Inframerah Transformasi Fourier (FTIR) | 87 |
| 3.6.2 | Spektroskopi Pembauran Kepantulan Ultra-Lembayung Nampak (DRUV-Vis) | 88 |
| 3.6.3 | Spektroskopi Resonans Magnet Nukleus (RMN) | 88 |
| 3.6.4 | Analisis Termogravimetri (TGA) | 88 |
| 3.6.5 | Spektroskopi Fotopendarcahaya (Photoluminescence/PL) | 89 |
| 3.6.6 | Pembelauan Sinar-X (XRD) | 89 |
| 3.6.7 | Spektroskopi Pendarflour Sinar-X (XRF) | 90 |
| 3.6.8 | Mikroskopi Imbasan Elektron Pelepasan Medan (FESEM) | 90 |
| 3.6.9 | Mikroskopi Penghantaran Elektron (TEM) | 91 |
| 3.6.10 | Analisis Penjerapan-Nyahjerapan Gas Nitrogen (Kaedah BET) | 91 |
| 3.7 | Pengujian Mangkin | 91 |
| 3.7.1 | Pengoksidaan 1-Oktena, 1-Dodekena dan Stirena pada Keadaan Refluks dengan Ti-fenil@SiO ₂ | 92 |
| 3.7.2 | Pengoksidaan Stirena oleh Ti-fenil@SiO ₂ pada Suhu Bilik | 94 |
| 3.7.3 | Pengoksidaan Stirena oleh Ti-fenil@SiO ₂ di bawah Penyinaran UV | 95 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.7.4 | Pengujian Mangkin Ti-fenol@SiO ₂ Cl, Ti-fenol@SiO ₂ S, Ti-fenol@SiO ₂ N untuk Pengoksidaan Stirena pada Keadaan Refluks | 95 |
| 3.7.5 | Pengujian Mangkin Ti-tiofenol@SiO ₂ untuk Pengoksidaan Stirena pada Keadaan Refluks | 96 |
| 4 | SINTESIS, PENCIRIAN DAN AKTIVITI Ti-fenil@SiO₂ SEBAGAI MANGKIN BAGI PENGOKSIDAAN ALKENA | 97 |
| 4.1 | Pendahuluan | 97 |
| 4.2 | Hasil Kajian dan Perbincangan | 100 |
| 4.2.1 | Pengoptimuman dan Pembentukan Ti-fenil Menggunakan Data Pencirian dari FTIR, RMN dan TEM | 100 |
| 4.2.2 | Pengujian Kumpulan Organik pada Sampel Ti-fenil@SiO ₂ Menggunakan Data FTIR, UV-Vis dan TGA | 110 |
| 4.2.3 | Kajian Kewujudan, Saiz, Kehabluran Logam Ti dalam Sampel Ti-fenilSiO ₂ Menggunakan Data PL, XRD dan TEM | 117 |
| 4.2.4 | Pengujian Morfologi dan Keliangan Sampel Ti-fenil@SiO ₂ Menggunakan Data FESEM dan Penjerapan-Nyahjerapan Gas Nitrogen | 123 |
| 4.3 | Aktiviti dan Kepilihan Sampel Ti-fenil dan Ti-fenil@SiO ₂ Bagi Pengoksidaan Alkena | 133 |
| 4.3.1 | Kesan Kesamaan Moieti dan Kewujudan Cangkerang Silika Bagi Sampel Ti-fenil@SiO ₂ pada Pengoksidaan 1-Oktena, 1-Dodekena dan Stirena | 133 |
| 4.3.2 | Kesan Suhu pada Penukaran dan Kepilihan Hasil Pada Pengoksidaan Stirena Bagi Sampel Ti-fenil@SiO ₂ | 140 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.3.3 | Kesan Keadaan Fotomangkin pada Penukaran dan Kepilihan Hasil Bagi Pengoksidaan Stirena oleh Sampel Ti-fenil@SiO ₂ | 143 |
| 4.4 | Kesimpulan | 145 |
| 5 | SINTESIS, PENCIRIAN DAN PENGGUNAAN Ti-fenol@SiO₂ UNTUK PENGOKSIDAAN STIRENA | 147 |
| 5.1 | Pendahuluan | 147 |
| 5.2 | Hasil dan Perbincangan | 150 |
| 5.2.1 | Pengujian Kumpulan Organik Bagi Sampel Ti-fenol@SiO ₂ Cl, Ti-fenol@SiO ₂ S dan Ti-fenol@SiO ₂ N Menggunakan Data FTIR, UV-Vis dan TGA | 150 |
| 5.2.2 | Kajian Keabluran dan Saiz Logam Ti Bagi Sampel Ti-fenol@SiO ₂ Cl, Ti-fenol@SiO ₂ S dan Ti-fenol@SiO ₂ N Menggunakan Data XRD dan TEM | 170 |
| 5.2.3 | Pengujian Morfologi dan Keliangan Bagi Sampel Ti-fenol@SiO ₂ Cl, Ti-fenol@SiO ₂ S dan Ti-fenol@SiO ₂ N Menggunakan Data FESEM dan Penjerapan dan Nyahjerapan Gas Nitrogen | 180 |
| 5.3 | Penukaran dan Kepilihan Hasil Bagi Sampel Ti-fenolCl, Ti-fenolS, Ti-fenolN dan Ti-fenol@SiO ₂ Cl, Ti-fenol@SiO ₂ S dan Ti-fenol@SiO ₂ N pada Pengoksidaan Stirena | 192 |
| 5.4 | Kesimpulan | 200 |
| 6 | SINTESIS, PENCIRIAN DAN AKTIVITI Ti-tiofenol@SiO₂ UNTUK PENGOKSIDAAN STIRENA | 205 |
| 6.1 | Pendahuluan | 205 |
| 6.2 | Hasil dan Perbincangan | 206 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 6.2.1 | Pengujian Kumpulan Organik Bagi Sampel Ti-tiofenol@SiO ₂ Menggunakan Data FTIR, UV-Vis dan TGA | 206 |
| 6.2.2 | Pengujian Saiz, Kehabluran Logam Ti Bagi Sampel Ti-tiofenol@SiO ₂ Menggunakan Data XRD dan TEM | 214 |
| 6.2.3 | Pengujian Morfologi dan Keliangan Bagi Sampel Ti-tiofenol@SiO ₂ Menggunakan Data FESEM dan Penjerapan Gas Nitrogen | 218 |
| 6.3 | Aktiviti dan Kepilihan Sampel Ti-tiofenol dan Ti-tiofenol@SiO ₂ Bagi Pengoksidaan Stirena | 222 |
| 6.4 | Kesimpulan | 224 |
| 7 | KESIMPULAN UMUM | 227 |
| 7.1 | Kesimpulan | 227 |
| 7.2 | Cadangan | 232 |
| | RUJUKAN | 234 |
| | Lampiran A-C | 254 |

SENARAI JADUAL

| NO. JADUAL | TAJUK | HALAMAN |
|------------|---|---------|
| 2.1 | Laluan sintesis bahan-bahan mesoliang silika | 44 |
| 2.2 | Beberapa ciri jalur penjerapan inframerah (keamatan dinyatakan sebagai kuat (k), sederhana (s), lemah (l)). | 55 |
| 4.1 | Jumlah Ti dan Si daripada hasil pencirian menggunakan XRF dan EDX | 119 |
| 4.2 | Luas permukaan spesifik, taburan saiz liang dan jumlah isi padu liang daripada sampel Ti-fenil@SiO ₂ | 126 |
| 4.3 | Prestasi mangkin TiO ₂ , Ti-fenil dan Ti-fenil@SiO ₂ dalam pengoksidaan 1-oktena, 1-dodekena dan stirena oleh hidrogen peroksida akueus | 134 |
| 5.1 | Jumlah Ti dan Si bagi sampel Ti-fenol@ SiO ₂ Cl hasil pencirian menggunakan XRF | 167 |
| 5.2 | Jumlah Ti dan Si bagi sampel Ti-fenol@ SiO ₂ S hasil pencirian menggunakan XRF | 167 |
| 5.3 | Jumlah Ti dan Si bagi sampel Ti-fenol@ SiO ₂ N hasil pencirian menggunakan XRF | 168 |
| 5.4 | Luas permukaan spesifik, taburan saiz liang dan jumlah isipadu liang bagi sampel Ti-fenol@SiO ₂ Cl | 187 |
| 5.5 | Luas permukaan spesifik, taburan saiz liang dan jumlah isipadu liang bagi sampel Ti-fenol@SiO ₂ S | 187 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 5.6 | Luas permukaan spesifik, taburan saiz liang dan jumlah isipadu liang bagi sampel Ti-fenol@SiO ₂ N | 187 |
| 5.7 | Aktiviti mangkin TiO ₂ , Ti-fenol@SiO ₂ Cl dan Ti-fenol@SiO ₂ S bagi pengoksidaan stirena dengan hidrogen peroksida akueus pada keadaan refluks pada suhu 80°C dan pada keadaan fotomangkin | 193 |
| 6.1 | Jumlah Ti dan Si bagi sampel Ti-tiofenol@SiO ₂ hasil analisis XRF | 213 |
| 6.2 | Luas permukaan spesifik, taburan saiz liang dan jumlah isipadu liang bagi sampel Ti-tiofenol@SiO ₂ | 220 |
| 7.1 | Sampel yang memberikan penukaran dan kepilihan hasil benzaldehid tertinggi pada pengoksidaan stirena dengan nisbah mol Si/Ti yang dimiliki dan masa kondensasi yang diperlukan. | 233 |

SENARAI RAJAH

| NO. RAJAH | TAJUK | HALAMAN |
|-----------|---|---------|
| 1.1 | Reka bentuk (a) nanozarah logam-karbon ikatan kovalen dengan moiety hidrofobik dan hidrofilik (b) ikatan kovalen logam-karbon dengan struktur teras/cangkerang yang mana cangkerang adalah silika berliang. | 6 |
| 1.2 | Skema pendekatan kajian dan soalan-soalan penyelidikan | 8 |
| 2.1 | Agregat zarah logam disebabkan daya Van Der Waals | 13 |
| 2.2 | Penstabil nanozarah logam menggunakan (a) daya elektrostatik (R=n-Butil), (b) sterik oleh polimer (Au-poli(ditiafulvena) dan (c) ikatan kovalen logam karbon (Pd-binaftil) | 14 |
| 2.3 | Kumpulan Ti_{13} distabilkan oleh enam atom O daripada THF dalam konfigurasi berbentuk oktahedron | 19 |
| 2.4 | Nanozarah Mn dengan penstabil Tetrahidrotiofen | 20 |
| 2.5 | Struktur (a) Nanozarah logam Ti terhablur heksagon rapat padat, dan (b) Nanozarah logam titanium disusun oleh 13 buah atom Ti yang distabilkan oleh enam buah kumpulan fenil pada posisi oktahedron | 23 |
| 2.6 | Pembelahan orbital d bagi Ti yang berikatan kovalen dengan enam kumpulan fenil | 24 |
| 2.7 | Ikatan balik $p\pi-d\pi$ bagi aril kepada logam Ti | 25 |

| | | |
|------|---|----|
| 2.8 | Salah satu sudut bagi empat kumpulan metilen bernilai 92° pada nanozarah $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$ | 26 |
| 2.9 | Sintesis nanozarah Pd distabilkan oleh ikatan kovalen Pd-binaftil | 27 |
| 2.10 | Beberapa aril terbitan berbeza yang boleh dibuat dari garam arildiazonium | 33 |
| 2.11 | Mesoliang silika dengan struktur berbeza | 34 |
| 2.12 | Hidrolisis dan kondensasi TOES dengan mangkin bes | 37 |
| 2.13 | Hidrolisis dan kondensasi TOES dengan mangkin asid | 38 |
| 2.14 | Orbital hibrid sp^2 dan orbital tak hibrid p yang digunakan oleh ikatan kembar pada sebatian alkena | 45 |
| 2.15 | Pengoksidaan alkena dengan dan tanpa belahan ikatan σ | 46 |
| 2.16 | Perantaraan logam perokso dan logam okso | 47 |
| 2.17 | Sebatian terbitan hasil pengoksidaan stirena | 48 |
| 2.18 | Kitaran berbeza spesies aktif Ti untuk tindak balas pengepoksidaan | 49 |
| 2.19 | Kepilihan hasil benzaldehid bagi pengoksidaan stirena menggunakan mangkin dioksovanadium salisilaldehid-2-aminometilbenzimidazol terkurung dalam zeolit-Y oleh pengoksida H_2O_2 dengan kepekatan pengoksida rendah | 49 |
| 2.20 | Pengoksidaan stirena oleh mangkin $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ dengan pengoksida H_2O_2 | 50 |
| 2.21 | Pengoksidaan stirena oleh nanodawai $\text{Pt}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 51 |
| 2.22 | Kepilihan hasil 2-oktanon bagi pengoksidaan 1-oktena oleh mangkin $\text{Pd}@\beta$ -siklodektrin. | 51 |
| 2.23 | Kepilihan hasil 4-oktanol bagi pengoksidaan 1-oktena menggunakan mangkin RhCl_3 , pengoksida H_2O_2 dalam keadaan bes dengan bahan tambahan BH_3 . | 52 |

| | | |
|------|---|-----|
| 2.24 | Laluan pengoksidaan 1-dodekena menggunakan pelarut ACN dan isopropanol pada suhu 40°C dan suhu < 40 °C. | 53 |
| 2.25 | Kepilihan hasil 1,2-epoksi dodekana bagi pengoksidaan 1-dodekena menggunakan mengkin kompleks Mn dan pengoksida NaOCl. | 53 |
| 2.26 | Jenis renggangan bagi kumpulan silika | 55 |
| 2.27 | Gerakan liukan nukleus pada paksi | 57 |
| 2.28 | Spektrum NMR ¹ H dari anilina | 58 |
| 2.29 | Aras tenaga elektronik dan peralihan elektronik | 58 |
| 2.30 | Tipikal lengkung TGA | 60 |
| 2.31 | Proses penjerapan fizikal dan berikut foton pendarcahaya oleh molekul | 61 |
| 2.32 | Hukum Bragg untuk pembelauan sinar-X | 63 |
| 2.33 | Perwakilan skematik beberapa sinar-X oleh hasil peralihan elektron pada petala L, M ke petala K | 65 |
| 2.34 | Model lazim liang dan jenis gelung histerisisnya | 69 |
| 2.35 | Jenis liang berdasarkan taburan saiz liang | 69 |
| 2.36 | Enam jenis penjerapan isoterma ditakrifkan oleh Brunauer, n_{ads} adalah jumlah bahan terjerap, P/P_0 adalah tekanan relatif | 70 |
| 2.37 | Empat jenis gelung histerisis | 72 |
| 2.38 | Lekuk-t dari pepejal dengan mesoliang, non-liang, makroliang, mikro dan mesoliang. | 74 |
| 4.1 | Spektrum FTIR bagi sampel (a) fenil-diazonium, (b) Ti-fenil(1), (c) Ti-fenil(2), (d) Ti-fenil(3), (e) Ti-fenil(4), (f) Ti-fenil(6),* setelah 10 hari pada suhu bilik. | 101 |
| 4.2 | Tindak balas sintesis nanozarah Ti-fenil dengan mengubahsuai nisbah mol fenil diazonium ke TiCl ₄ . | 102 |
| 4.3 | Tindak balas pemangkinan fenildiazonium membentuk fenol dan tautomerisme keto-enol daripada fenol | 103 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.4 | Tetrahidrofuran hidroperoksida dalam baki tetrahidrofuran yang telah bertindak balas dengan air dan stabil pada suhu hingga 80 °C | 103 |
| 4.5 | Spektrum RMN ¹³ C bagi sampel (a) anilin, (b) fenil diazonium, (c) Ti-fenil(2). | 104 |
| 4.6 | Spektrum RMN ¹ H bagi sampel (a) anilin, (b) fenil diazonium tetra fluoroborat, (c) Ti-fenil(2). | 105 |
| 4.7 | Imej TEM bagi sampel (a) Ti-fenil(1), (b) Ti-fenil(2), (c) Ti-fenil(3), (d) Ti-fenil(4), (e) Ti-fenil(6). | 108 |
| 4.8 | Sifat fizikal bagi Ti-fenil | 109 |
| 4.9 | Spektra FTIR bagi sampel (a) fenildiazonium, (b) Ti-fenil(2), (b)* Ti-fenil(2) setelah 10 hari pada suhu bilik, (c) Ti-fenil@SiO ₂ (1), (d) Ti-fenil@SiO ₂ (2), (e) Ti-fenil@SiO ₂ (3), dan (f) Ti-fenil@SiO ₂ (4). | 110 |
| 4.10 | Spektrum UV-Vis bagi sampel (a) Ti-fenil, (b) Ti-fenil@SiO ₂ (1), (c) Ti-fenil@SiO ₂ (2), (d) Ti-fenil@SiO ₂ (3), dan (e) Ti-fenil@SiO ₂ (4). | 112 |
| 4.11 | Lengkung TGA bagi sampel (a) Ti-fenil, (b) Ti-fenil@SiO ₂ (1), (c) Ti-fenil@SiO ₂ (2), (d) Ti-fenil@SiO ₂ (4). | 114 |
| 4.12 | Lengkung DTA bagi sampel (a) Ti-fenil, (b) Ti-fenil@SiO ₂ (1), (c) Ti-fenil@SiO ₂ (2), dan (d) Ti-fenil@SiO ₂ (4). | 114 |
| 4.13 | Spektrum pancaran fotopendarcahaya bagi sampel (a) Ti-fenil@SiO ₂ (1), (b) Ti-fenil@SiO ₂ (2), (c) Ti-fenil@SiO ₂ (3), (d) Ti-fenil@SiO ₂ (4), (e) SiO ₂ , (f) anilina, dan (g) TiO ₂ . Panjang gelombang pengujian adalah 430 nm untuk TiO ₂ , SiO ₂ , Ti-fenil@SiO ₂ , dan 539.5 nm untuk anilin. | 118 |
| 4.14 | Corak pembelauan Sinar-X bagi sampel (a) Ti-fenil, (b) Ti-fenil@SiO ₂ (1), Ti-fenil@SiO ₂ (2), Ti-fenil@SiO ₂ (3), dan Ti-fenil@SiO ₂ (4). | 120 |

- 4.15 Imej TEM bagi sampel (a) Ti–fenil,
(b) Ti–fenil@SiO₂(1), (c) Ti–fenil@SiO₂(2),
(d) Ti–fenil@SiO₂(3), dan (e) Ti–fenil@SiO₂(4). 122
- 4.16 Morfologi bagi sampel (a) Ti–fenil@SiO₂(1),
(b)Ti–fenil@SiO₂(2), (c) Ti–fenil@SiO₂(3),
(d) Ti–fenil@SiO₂(4), (e) Ti–fenil@SiO₂(2) selepas
digunakan sebagai pemangkin. 125
- 4.17 Isoterma Penjerapan-nyahjerapan nitrogen, dan
taburan saiz liang dihitung dengan kaedah BJH
(sisipan) bagi sampel (a) Ti–fenil@SiO₂(1),
(b) Ti–fenil@SiO₂(2), (c) Ti–fenil@SiO₂(3), dan
(d) Ti–fenil@SiO₂(4). 129
- 4.18 Plot-t bagi sampel (a) Ti–fenil@SiO₂(1),
(b) Ti–fenil@SiO₂(2), (c) Ti–fenil@SiO₂(3),
(a) Ti–fenil@ SiO₂(4). 131
- 4.19 Gambar rajah untuk sintesis dan gambar bagi sampel
(a) fenil diazonium dalam THF (b) Ti–fenil, dan
(c) Ti–fenil@SiO₂. 132
- 4.20 Kemungkinan mekanisme pengoksidaan 1-oktena
oleh Ti–fenil@SiO₂ pada suhu 80 °C selama 24 jam
dengan H₂O₂ akueus sebagai bahan pengoksidaan 135
- 4.21 Penukaran dan kepilihan hasil bagi pengoksidaan
stirena dengan H₂O₂ pada suhu 80°C, dengan
menggunakan (a) TiO₂, (b) Ti–fenil@SiO₂(1),
(c) Ti–fenil@SiO₂(2), (d) Ti–fenil@SiO₂(3), dan
(e) Ti–fenil@SiO₂(4) sebagai mangkin. Bar
dilabelkan sebagai, (b)*, (c)*,(d)*,(e)* dan (f)*
adalah penukaran, dan kepilihan produk daripada
mangkin sama semasa tindak balas peringkat kedua 136

- 4.22 Penukaran dan kepilihan hasil bagi pengoksidaan stirena oleh (a) TiO_2 , (b) $\text{Ti-fenil@SiO}_2(1)$, (c) $\text{Ti-fenil@SiO}_2(1)$, (d) $\text{Ti-fenil@SiO}_2(1)$, (e) $\text{Ti-fenil@SiO}_2(1)$ dengan hidrogen peroksida akueus sebagai pengoksida pada suhu bilik. 140
- 4.23 Gambar rajah bagi pengoksidaan stirena oleh mangkin Ti-fenil , Ti-fenil@SiO_2 dan H_2O_2 sebagai pengoksida. 141
- 4.24 Cadangan model mekanisme pengoksidaan stirena ke benzaldehid oleh sampel Ti-fenil@SiO_2 sebagai mangkin dan H_2O_2 sebagai agen pengoksidaan 142
- 4.25 Penukaran dan kepilihan hasil bagi pengoksidaan stirena dengan H_2O_2 pada keadaan fotomangkin dengan menggunakan (a) TiO_2 , (b) $\text{Ti-fenil@SiO}_2(1)$, (c) $\text{Ti-fenil@SiO}_2(2)$, (d) $\text{Ti-fenil@SiO}_2(3)$, dan (e) $\text{Ti-fenil@SiO}_2(4)$ sebagai mangkin, (c)* adalah aktiviti pengoksidaan stirena oleh Ti-fenil@SiO_2 pada suhu 40°C 144
- 5.1 Spektra FTIR bagi sampel (a) aminofenol, (b) fenoldiazonium, (c) Ti-fenolCl , (d) $\text{Ti-fenol@SiO}_2(2)\text{Cl}$, (e) $\text{Ti-fenol@SiO}_2(3)\text{Cl}$, (f) $\text{Ti-fenol@SiO}_2(4)\text{Cl}$, (g) $\text{Ti-fenol@SiO}_2(5)\text{Cl}$, (h) $\text{Ti-fenol@SiO}_2(6)\text{Cl}$. 151
- 5.2 Spektra FTIR bagi sampel (a) aminofenol, (b) fenoldiazonium, (c) Ti-fenolS , (d) $\text{Ti-fenol@SiO}_2(2)\text{S}$, (e) $\text{Ti-fenol@SiO}_2(3)\text{S}$, (f) $\text{Ti-fenol@SiO}_2(4)\text{S}$, (g) $\text{Ti-fenol@SiO}_2(5)\text{S}$, (h) $\text{Ti-fenol@SiO}_2(6)\text{S}$. 152
- 5.3 Spektra FTIR bagi sampel (a) fenoldiazonium, (b) Ti-fenolN , (c) $\text{Ti-fenol@SiO}_2(1)\text{N}$, (d) $\text{Ti-fenol@SiO}_2(2)\text{N}$, (e) $\text{Ti-fenol@SiO}_2(3)\text{N}$, (f) $\text{Ti-fenol@SiO}_2(4)\text{N}$. 153

- 5.4 Spektra UV–Vis bagi sampel (a) aminofnol,
 (b) fenoldiazonium, (c) Ti–fenolCl,
 (d) Ti–fenol@SiO₂(2)Cl, (e) Ti–fenol@SiO₂(3)Cl,
 (f) Ti–fenol@SiO₂(4)Cl, (g) Ti–fenol@SiO₂(5)Cl. 157
- 5.5 Spektra UV–Vis bagi sampel (a) aminofenol,
 (b) fenol diazonium, (c) Ti–fenolS,
 (d) Ti–fenol@SiO₂(2)S, (e) Ti–fenol @SiO₂(3)S,
 (f) Ti–fenol@SiO₂(4)S, (g) Ti–fenol@SiO₂(5)S. 157
- 5.6 Spektra UV–Vis bagi sampel (a) aminofenol,
 (b) fenoldiazonium tetrafluoroborat dalam warna
 putih, (c) Ti–fenolN, (d) Ti–fenol@SiO₂(1)N,
 (e) Ti–fenol@SiO₂(2)N, (f) Ti–fenol@SiO₂(3)N,
 (g) Ti–fenol@SiO₂(4)N. 158
- 5.7 Lengkung TGA dan DTG bagi sampel
 (a) Ti–fenol@SiO₂(2)Cl, (b) Ti–fenol@SiO₂(3)Cl,
 (c) Ti–fenol @SiO₂(4)Cl, (d) Ti–fenol@SiO₂(5)Cl. 162
- 5.8 Lengkung TGA dan DTG bagi sampel
 (a) Ti–fenol@SiO₂(2)S, (b) Ti–fenol@SiO₂(3)S,
 (c) Ti–fenol @SiO₂(4)S,(d) Ti–fenol@SiO₂(5)S. 163
- 5.9 Lengkung TGA dan DTA bagi sampel (a) Ti–fenolN,
 (b) Ti–fenol@SiO₂(1)N, (c) Ti–fenol@SiO₂(2)N,
 (d) Ti–fenol@SiO₂(3)N, (e) Ti–fenol@SiO₂(4)N 165
- 5.10 Corak pembelauan Sinar–X bagi sampel
 (a) Ti–fenolCl, (b) Ti–fenol@SiO₂(2)Cl,
 (c) Ti–fenol@SiO₂(3)Cl, (d) Ti–fenol@ SiO₂(4)Cl,
 (e) Ti–fenol@SiO₂(5)Cl, (e) Ti–fenol@SiO₂(6)Cl. 171
- 5.11 Corak pembelauan sinar–X bagi sampel
 (a) Ti–fenolS, (b) Ti–fenol@SiO₂(2)S, \
 (c) Ti–fenol@SiO₂(3)S, (d) Ti–fenol@SiO₂(4)S,
 (e) Ti–fenol@SiO₂(5)S, (e) Ti–fenol @SiO₂(6)S. 173

| | | |
|------|---|-----|
| 5.12 | Corak pembelauan Sinar-X bagi sampel (a) Ti-fenol, (b) Ti-fenol@SiO ₂ (1)N, (c) Ti-fenol@SiO ₂ (2)N, (d) Ti-fenol@SiO ₂ (3)N, (e) Ti-fenol@SiO ₂ (4)N. | 175 |
| 5.13 | Imej TEM bagi sampel (a) Ti-fenolCl dan (b) Ti-fenol @SiO ₂ (2)Cl | 177 |
| 5.14 | Imej TEM bagi sampel (a) Ti-fenolS dan (b) Ti-fenol@SiO ₂ (2)S. | 178 |
| 5.15 | Imej TEM bagi sampel (a) Ti-fenol@SiO ₂ (1), (b) Ti-fenol@SiO ₂ (4). | 179 |
| 5.16 | Morfologi bagi sampel Ti-fenol@SiO ₂ Cl dan Ti-fenol@SiO ₂ S. | 181 |
| 5.17 | Mofologi bagi sampel (a) Ti-fenol@SiO ₂ (1)N, (b) Ti-fenol@ SiO ₂ (2)N, (c) Ti-fenol@SiO ₂ (3)N, (d) Ti-fenol@SiO ₂ (4)N. | 185 |
| 5.18 | Isoterma penjerapan-nyahjerapan nitrogen dan taburan saiz liang dihitung dengan kaedah BJH (sisipan) bagi sampel (a) Ti-fenol@SiO ₂ (2)Cl dan (b) Ti-fenol@SiO ₂ (6)Cl. | 189 |
| 5.19 | Isoterma penjerapan-nyahjerapan nitrogen dan taburan saiz liang dihitung dengan kaedah BJH (sisipan) bagi sampel (a) Ti-fenol@SiO ₂ (2)S dan (b) Ti-fenol@SiO ₂ (6)S. | 190 |
| 5.20 | Isoterma Penjerapan-nyahjerapan nitrogen, dan taburan saiz liang dihitung dengan kaedah BJH (sisipan) bagi sampel (a) Ti-fenol@SiO ₂ (1)N dan (b) Ti-fenol@SiO ₂ (4)N. | 190 |
| 5.21 | Penukaran dan kepilihan hasil pengoksidaan stirena bagi sampel (a) TiO ₂ , (b) Ti-fenol@SiO ₂ (2)Cl, (c) Ti-fenol@SiO ₂ (3)Cl, (d) Ti-fenol@SiO ₂ (4)Cl, (e) Ti-fenol @SiO ₂ (5)Cl, (f) Ti-fenol@SiO ₂ (6)Cl sebagai mangkin pada suhu 80 °C selama 24 jam. | 194 |

- 5.22 Penukaran dan kepilihan hasil bagi pengoksidaan stirena oleh (a) TiO_2 , (b) $\text{Ti-fenol@SiO}_2(2)\text{S}$, (c) $\text{Ti-fenol@SiO}_2(3)\text{S}$, (d) $\text{Ti-fenol@SiO}_2(4)\text{S}$, (e) $\text{Ti-fenol@SiO}_2(5)\text{S}$, (f) $\text{Ti-fenol@SiO}_2(6)\text{S}$ pada suhu 80°C selama 24 jam. 195
- 5.23 Penukaran dan kepilihan hasil untuk pengoksidaan stirena bagi sampel (a) TiO_2 , (b) Ti-fenolN , (c) $\text{Ti-fenol@SiO}_2(1)\text{N}$, (d) $\text{Ti-fenol@SiO}_2(2)\text{N}$, dan (e) $\text{Ti-fenol@SiO}_2(3)\text{N}$, (f) $\text{Ti-fenol@SiO}_2(4)\text{N}$. Bar dilabelkan sebagai (b*), (c*), (d*) dan (e*) adalah penukaran dan kepilihan hasil daripada pemangkin sama semasa tindak balas kedua. 198
- 5.24 Gambar rajah sintesis $\text{Ti-fenol@SiO}_2\text{Cl}$ dan $\text{Ti-fenol@SiO}_2\text{S}$ dengan bahan kimia HBF_4 pada sintesis ion 4-hidroksibenzendiazonium dan menggunakan kaedah tindak balas berurutan satu periuk pada sintesis Ti-fenol . 203
- 5.25 Gambar rajah sintesis Ti-fenol@SiO_2 dengan bahan kimia NOBF_4 pada sintesis ion 4-hidroksibenzene diazonium dan menggunakan kaedah tindak balas berurutan dua periuk pada sintesis Ti-fenol . 204
- 6.1 Spektrum FTIR bagi sampel (a) 4-aminotiofenol, (b) tiofenoldiazonium tetrafluoroborat, (c) Ti-tiofenol , (d) $\text{Ti-tiofenol@SiO}_2(1)$, (e) $\text{Ti-tiofenol@SiO}_2(2)$, (f) $\text{Ti-tiofenol@SiO}_2(3)$, (g) $\text{Ti-tiofenol@SiO}_2(4)$. 207
- 6.2 Spektrum UV-Vis bagi sampel (a) 4-aminotiofenol, (b) 4-tiofenol diazonium tetrafluoroborat, (c) Ti-tiofenol , (d) $\text{Ti-tiofenol@SiO}_2(1)$, (e) $\text{Ti-tiofenol@SiO}_2(2)$, (f) $\text{Ti-tiofenol@SiO}_2(3)$, (g) $\text{Ti-tiofenol@SiO}_2(4)$. 209

- 6.3 Lengkung TGA bagi sampel (a) Ti–tiofenol, (b) Ti–tiofenol@SiO₂(1), (c) Ti–tiofenol@SiO₂(2), (d) Ti–tiofenol@SiO₂(3), (e) Ti–tiofenol@SiO₂(4). 211
- 6.4 Lengkung DTG bagi sampel (a) Ti–tiofenol, (b) Ti–tiofenol @SiO₂(1), (c) Ti–tiofenol@SiO₂(2), (d) Ti–tiofenol@SiO₂(3), (e) Ti–tiofenol@SiO₂(4). 211
- 6.5 Corak pembelauan Sinar–X bagi sampel (a) Ti–tiofenol, (b) Ti–tiofenol@SiO₂(1), (c) Ti–tiofenol@SiO₂(2), (d) Ti–tiofenol@SiO₂(3), (e) Ti–tiofenol@SiO₂(4). 215
- 6.6 Imej TEM bagi sampel (a) Ti–tiofenol@SiO₂(2), (b) Ti–tiofenol@SiO₂(4). 217
- 6.7 Morfologi bagi sampel (a) Ti–tiofenol@SiO₂(1), (b) Ti–tiofenol@SiO₂(2), (c) Ti–tiofenol@SiO₂(3), (d) Ti–tiofenol@SiO₂(4). 219
- 6.8 Isotherma Penjerapan-nyahjerapan nitrogen, dan taburan saiz liang dihitung dengan kaedah BJH (sisipan) bagi sampel (a) Ti–tiofenol@SiO₂(2) dan (b) Ti–tiofenol@SiO₂(4). 221
- 6.9 Penukaran dan kepilihan hasil pengoksidaan stirena dengan H₂O₂ pada 80 °C menggunakan (a) TiO₂, (b) Ti-tiofenol, (c) Ti-tiofenol@SiO₂(1), (d) Ti-tiofenol@SiO₂(2), (e) Ti-tiofenol@SiO₂(3), dan (f) Ti-tiofenol@SiO₂(4) sebagai mangkin. Bar dilabelkan sebagai (b)*, (c)*, (d)*, (e)* dan (f)* adalah penukaran dan kepilihan hasil bagi mangkin sama semasa tindak balas kedua. 223
- 6.10 Gambar rajah sintesis Ti–tiofenol@SiO₂ menggunakan kaedah tindak balas berurutan dua periuk. 226

SENARAI SINGKATAN

| | | |
|---|---|--|
| Ti-C | - | Titanium-Karbon |
| Ti-C@SiO ₂ | - | Titanium-Karbon Silika |
| TS-1 | - | Titanium Silikat |
| H ₂ O ₂ | - | Hidrogen Peroksida |
| M-C | - | Logam-Karbon |
| M-@SiO ₂ | - | Logam-Silika |
| TEOS | - | Tetra etilortosilikat |
| TMOS | - | Tetra metilortosilikat |
| (C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂ | - | bis-(siklopentadienil) titanium diklorida |
| (C ₅ H ₅) ₃ TiCl | - | tri-siklopentadienil titanium halida |
| -OH | - | Kumpulan Hidroksil |
| -SH | - | Kumpulan Tiol |
| Ti-fenil@SiO ₂ | - | Titanium-fenil@Silika |
| Ti-fenol@SiO ₂ | - | Titanium-fenol@Silika |
| Ti-fenol@SiO ₂ Cl | - | Titanium-fenol@Silika dari bahan perantara fenoldiazonium yang disintesis dari aminofenol dengan HBF ₄ , dan sumber Ti adalah TiCl ₄ |
| Ti-fenol@SiO ₂ S | - | Titanium-fenol@Silika dari bahan perantara fenoldiazonium yang disintesis dari aminofenol dengan HBF ₄ , dan sumber Ti adalah Ti(SO ₄) ₂ |
| Ti-fenol@SiO ₂ N | - | Titanium-fenol@Silika dari bahan perantara fenoldiazonium yang disintesis dari aminofenol dengan NOBF ₄ , dan sumber Ti adalah TiCl ₄ |
| Ti-tiofenol@SiO ₂ | - | Titanium-tiofenol@Silika |
| TiCl ₄ | - | Titanium tetraklorida |
| Ti(SO ₄) ₂ | - | Titanium(IV)Sulfat |

| | | |
|--|---|-------------------------------------|
| HBF_4 | - | Hidrogen tetrafluoroborat |
| NOBF_4 | - | Nitrosil tetrafluoroborat |
| CO | - | Karbon monoksida |
| Fe_2O_3 | - | Feri oksida |
| Co_3O_4 | - | Kobalt(IV) oksida |
| NiO | - | Nikel(II) oksida |
| Ag | - | Argentum |
| Pt | - | Platinum |
| Ti-MCM-41 | - | Titanium-Mesoliang-Karbon Molekular |
| Ti-HMS | - | Titanium-heksagonal Mesoliang Sieve |
| CH_3COONa | - | Sodium Asetat |
| $\text{NaH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ | - | Sodium Sitrat |
| NaClO_4 | - | Sodium perklorat |
| THF | - | Tetrahidrofur |
| PVP | - | Polivinilpropilen |
| NaBH_4 | - | Sodium tetraborohidrida |
| KBH_4 | - | Potasium tetraborohidrida |
| LiAlH_4 | - | Litiumaluminium tetrahidrida |
| LiEt_3BH | - | Litium trietilborohidrida |
| TiBr_4 | - | Titanium(IV)bromida |
| VBr_3 | - | Vanadium(III)bromida |
| MnBr_2 | - | Mangan(II)bromida |
| KBr | - | Potasium bromida |
| TiBr_4 | - | Titanium(IV)bromida |
| Pd | - | Paladium |
| Pt | - | Platinum |
| V | - | Vanadium |
| Mn | - | Mangan |
| Rh | - | Rodium |
| PVA | - | Polivinil alkohol |
| PdCl_2 | - | Paladium(II) klorida |
| H_2PtCl_6 | - | Asid heksakloroplatinik |
| H_2PdCl_4 | - | Asid tetrakloropaladat |

| | | |
|-----------------------------------|---|--|
| NaOH | - | Sodium hidroksida |
| HAuCl ₄ | - | Asid tetrakloroaurik |
| Au | - | Aurum / emas |
| Ni | - | Nikel |
| Co | - | Kobalt |
| CTAB | - | Cetiltrimetilammonium bromida |
| PVP | - | Polivinilpirolidon |
| KNO ₃ | - | Kalium nitrat |
| AgNO ₃ | - | Argentum nitrat |
| Ru | - | Rutenium |
| R-N≡N ⁺ X ⁻ | - | Garam diazonium |
| Ti-C ₆ H ₅ | - | Titanium-fenil |
| Ti-CH ₃ | - | Titanium –metil |
| Pt-C ₆ H ₅ | - | Platinum-fenil |
| TiO ₂ | - | Titanium dioksida |
| FTIR | - | Spektroskopi Inframerah Transformasi Fourier |
| RMN | - | Spektroskopi Resonans Magnet Nukleus |
| DR-UV-Vis | - | Pembauran Kepantulan Ultra Lembayung- Nampak |
| TGA | - | Analisis Termogravimetri |
| DTG | - | Pembezaan Termogravimetri |
| XRD | - | Pembelauan Sinar-X |
| PL | - | Fotopendarcahaya |
| XRF | - | Pendarflour Sinar-X |
| FESEM | - | Mikroskopi Imbasan Elektron Pelepasan medan |
| TEM | - | Mikroskopi Penghantaran Elektron |
| HR-TEM | - | Mikroskopi Penghantaran Elektron-Resolusi Tinggi |
| BET | - | Brunauer –Emmett-Teller |
| BJH | - | Barrett–Joyner-Halenda |
| GC | - | Gas Kromatografi |
| P/P _o | - | Tekanan Relatif (Tekanan Separa) |
| P | - | Tekanan Wap |
| P _o | - | Tekanan wap tepu cecair |
| V | - | Isipadu |

| | | |
|----------------------|---|--|
| C | - | Pemalar BET |
| RT | - | Suhu bilik |
| H | - | Entalpi |
| N | - | Nombor Avogadro |
| A_{cs} | - | Luas Keratan rentas |
| M | - | Berat Molekul Terjerap |
| w | - | Berat sampel |
| n_{ads} | - | Jumlah Bahan Terjerap |
| IUPAC | - | <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> |
| H_1 | - | Histeresis-1 |
| Å | - | Amstrong |
| nm | - | Nanometer |
| cm | - | Sentimeter |
| g | - | Gram |
| mg | - | Miligram |
| min | - | Minit |
| $NaNO_2$ | - | Natrium nitrit |
| $C_6H_5NH_2$ | - | Anilina |
| $HOC_6H_4NH_2$ | - | 4-aminofenol |
| $HSC_6H_4NH_2$ | - | 4-aminotiofenol |
| ACN | - | Asetonitril |
| KBr | - | Potasium bromida |
| $BaSO_4$ | - | Barium sulfat |
| λ | - | Panjang gelombang |
| a.u | - | Arbitrary unit / unit sembarangan |
| 2θ | - | Sudut Bragg |
| n_o | - | Jumlah mol awal |
| n_a | - | Jumlah mol akhir |
| n_A, n_B dan n_C | - | Jumlah mol A, B dan C |
| TON | - | Turn Over Number / Bilangan Lebih Pusingan |
| n_p | - | Jumlah mol produk |
| n_a | - | Jumlah mol tapak aktif |

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Pengenalan Umum

Pemangkinan adalah sangat penting dalam industri kerana pecutan kadar biasanya bermaksud bahawa, bahan kimia boleh dibuat lebih cepat dan bersih. Adalah sukar untuk membayangkan apa yang akan terjadi pada masyarakat moden tanpa penggunaan mangkin, yang mana pelbagai bahan keperluan harian dan ubat-ubatan, kebanyakan disediakan oleh industri kimia dengan menggunakan mangkin. Penyelidikan mangkin terus dibangunkan untuk memenuhi keperluan industri dan kemajuan sains asas. Peranan mangkin adalah untuk mempercepatkan pemutusan ikatan bahan tindak balas dan mengubah bahan tindak balas kepada hasil (Regalbuto, 2007). Tanpa mangkin, transformasi bahan kimia ini sama ada tidak berlaku atau akan berlaku dengan kecekapan yang lebih rendah atau kadar yang lebih perlahan (George, 1995; Sartori dan Maggi, 2010)

Mangkin heterogen kini telah berkembang penggunaannya dalam kimia sintesis organik dan dalam pembuatan ubat-ubatan (Jens, 2006). Penyelidik dalam bidang sains asas lebih berminat mengkaji mangkin heterogen dalam tindak balas pengoksidaan hidrokarbon menggunakan H_2O_2 sebagai oksida mesra alam (Grigoropoulou, Clark dan Elings, 2003; Xie dan rakan-rakan, 2008). Penggunaan H_2O_2 sebagai pengoksida untuk substrat organik telah mendapat perhatian dalam tahun-tahun kebelakangan ini kerana implikasi alam sekitar, ia hanya menghasilkan

air sebagai hasil tindak balas pengoksidaan. Selain itu, H_2O_2 adalah lebih murah dan lebih mudah penyimpanan daripada agen pengoksidaan yang lain, seperti perasid organik (Nur dan rakan-rakan, 2006).

Mangkin heterogen mempunyai kelebihan berbanding mangkin yang seumpama, kerana pemulihan dan kepilihan yang lebih tinggi. Namun, kebanyakan mangkin heterogen mempunyai aktiviti yang lebih rendah, ketidakstabilan dalam sistem pengoksidaan (Rafelt dan Clark, 2000). Pelbagai mekanisme bagi tindak balas di atas permukaan mangkin heterogen dikenali, bergantung kepada bagaimana penyerapan berlaku. Kawasan permukaan dan persekitaran tapak aktif mempunyai kesan penting ke atas kadar tindak balas. Mangkin dengan zarah lebih kecil memberikan kawasan permukaan yang lebih besar untuk bahan tindak balas berhubungan dengan mangkin (Idris dan rakan-rakan, 2005). Tambahan, had struktur bagi bahan tindak balas ke arah tapak aktif juga perlu diambil kira dalam reka bentuk mangkin. Oleh itu, adalah satu cabaran untuk mensintesis sistem mangkin heterogen yang mesra alam dan boleh diakses oleh mana-mana ciri-ciri bahan tindak balas. Satu strategi untuk mendapatkan mangkin dengan aktiviti dan kepilihan yang tinggi bagi pengoksidaan sebatian hidrokarbon perlu dilakukan, iaitu; sintesis nanozarah logam Titanium-karbon ikatan kovalen (Ti-C) terkurung dalam silika mesopori ($Ti-C@SiO_2$) untuk pengoksidaan alkena dengan menggunakan hidrogen peroksida akueus dikaji dalam bahagian berikut.

1.2 Latar Belakang Penyelidikan

Mangkin heterogen dengan titanium sebagai tapak aktif telah banyak dibincangkan oleh penyelidik, kerana sifat asid bagi titanium yang boleh digunakan sebagai mangkin untuk pengoksidaan sebatian alkena (Corma dan rakan-rakan, 1998). TS-1 adalah salah satu contoh mangkin hidrofobik dengan tapak aktif titanium, telah berjaya digunakan sebagai mangkin untuk pengoksidaan alkena lurus C rendah, seperti C_4-C_8 (Xie dan rakan-rakan, 2008; Rafelt dan Clark, 2000). Namun,

TS-1 memberikan penukaran dan kepilahan yang rendah pada pengoksidaan stirena dengan menggunakan H_2O_2 sebagai bahan pengoksida. Hal ini disebabkan oleh TS-1 dengan saiz mikroliang, hingga mempunyai kebolehan yang rendah untuk sebatian yang lebih besar (Laha dan Kumar, 2001).

Pada masa ini, nanozarah logam peralihan telah berkembang menjadi semakin terkenal dalam pemangkinan kerana permukaan yang luas, mempunyai orbital d yang kosong yang boleh bertindak sebagai asid Lewis, dan kecekapan yang tinggi pada keadaan cecair, berbanding dengan mangkin mikro atau makro (Toshima dan Kawashima, 2012; Jennings, Pollet dan Johnston, 2012; Zahmakran dan Oskar, 2011; Cookson, 2012; Bönnemann dan rakan-rakan, 1996; Chen dan rakan-rakan, 2012). Nanozarah logam peralihan seperti Pd, Pt, Rh, Au, Ti dan Ni adalah sesuai sebagai mangkin bagi penghidrogenan dan pengoksidaan. Namun, nanozarah logam tidak stabil dalam larutan, mudah teraglomerat, susah untuk dipisahkan dari hasil tindak balas, dan mempunyai kepilahan hasil yang rendah (Jiang dan rakan-rakan, 2012; Ng dan rakan-rakan, 2008; Harada dan rakan-rakan, 2008; Semagina dan rakan-rakan, 2005; Thompson, 2007).

Berbagai jenis nanologam dikaji, untuk mendapatkan mangkin yang stabil, boleh menjerap substrat hidrofobik seperti alkena dan mempunyai kepilahan hasil yang tinggi pada pengoksidaan alkena. Seperti penstabilan nanozarah logam oleh polimer, penstabilkan oleh ikatan kovalen antara logam dengan karbon (M-C), dan sintesis nanozarah logam dengan struktur teras-cangkerang dalam bentuk logam sebagai teras dan oksida logam atau silika sebagai cangkerang (M@SiO₂) (Bujak dan rakan-rakan, 2012; Joo dan rakan-rakan, 2009; Mirkhalaf, Paprotny dan Schiffrin, 2006). Adapun keputusan untuk menambak nanozarah logam kepada sokongan silika berliang diambil kira dengan matlamat utama untuk kemudahan pemulihan, kitar semula, meningkatkan kestabilan, peningkatan kehidrofobikan mangkin dan peningkatan kepilahan hasil mangkin (Cozzi, 2009; Astruc, Lu dan Aranzas, 2005). Manakala, penstabilan nanozarah logam dengan polimer organik dan sebatian organik adalah untuk mencegah nanozarah teraglomerat dan untuk menjerap substrat

yang hidrofobik (Nakagawa dan rakan-rakan, 2012; Nur dan rakan-rakan, 2009; Gupta dan rakan-rakan, 2008).

Beberapa kaedah yang digunakan pada masa ini untuk sintesis nanobahan teras-cangkerang silika, masing-masing dengan kelebihan dan kekurangan. Kerana tidak mungkin bahawa, satu jenis teras-cangkerang akan berpotensi memenuhi keperluan semua aplikasi, adalah perlu untuk menyesuaikan zarah dengan setiap tujuan. Dalam kajian ini, nanozarah dengan ikatan kovalen logam-karbon dalam cangkerang silika telah disintesis dan digunakan sebagai mangkin heterogen. Kajian ini memberi tumpuan kepada sintesis, pencirian dan penggunaan nanozarah logam titanium-karbon ikatan kovalen dengan struktur teras-cangkerang dalam pengoksidaan alkena dengan menggunakan hidrogen peroksida akueus sebagai pengoksida. Cangkerang silika pada permukaan nanozarah titanium-karbon disintesis dengan hidrolisis dan kondensasi TEOS pada keadaan asid.

Reka bentuk nanozarah dengan ikatan kovalen logam-karbon (M–C) adalah dengan pembentukan ikatan kovalen M–C melalui penurunan garam logam klorida dan garam diazonium telah dilaporkan baru-baru ini (Mirkhalaf, Paprotny dan Schiffrin, 2006; Ghosh dan rakan-rakan, 2008; Ghosh dan Chen, 2008; Ghosh dan Chen, 2008). Ikatan M–C diikatkan lebih kuat daripada ikatan logam-nitrogen, dan kestabilan kimia telah diperhatikan untuk Ti–C dengan kekuatan ikatan 423 kJ/mol (Ghosh dan rakan-rakan, 2008). Pada tahun yang sama, Ghosh, Pradan dan Chen (2008) telah mendapat titanium-bifenil, rutenium-bifenil dan paladium-bifenil dalam ikatan kovalen M–C oleh penurunan garam titanium tetra halida dan diazonium tetap mempamerkan sifat kekonduksian yang baik (Ghosh dan rakan-rakan, 2008; Ghosh dan Chen, 2008; Ghosh dan Chen, 2008).

Sebelum ini, sebatian titanium dengan ikatan kovalen koordinasi titanium-karbon telah ditemui oleh Carroll dan William (1958) dengan tindak balas magnesium siklopentadienil dengan titanium tetrahalida untuk menghasilkan bis-(siklopentadienil) titanium diklorida $(C_5H_5)_2TiCl_2$. Ia boleh bertindak sebagai

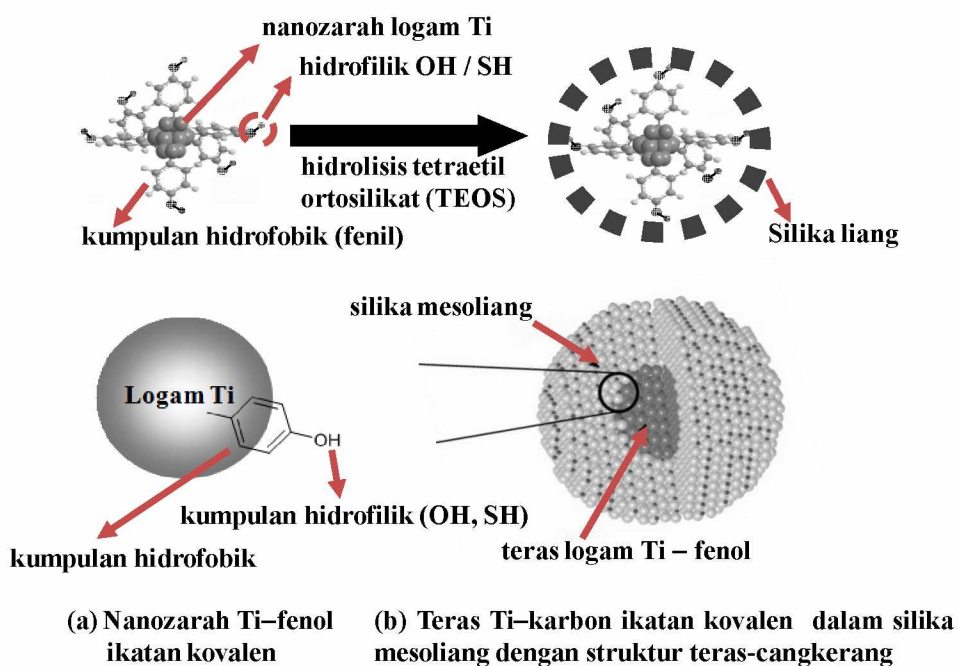
mungkin homogen bagi pempolimeran alkena dalam kehadiran alkil aluminium. Tetapi, tri-siklopentadienil titanium halida $(C_5H_5)_3TiCl$ dan bis-(siklopentadienil) titanium diklorida $(C_5H_5)_2TiCl_2$ adalah sebatian titanium lama dalam ikatan koordinasi yang lebih tidak stabil dan boleh terhidrolisis oleh haba dan cahaya (Shihara dan rakan-rakan, 1960). Bagi dua jenis sebatian nanozarah titanium-karbon ikatan kovalen dan sebatian koordinasi titanium-karbon boleh disimpulkan bahawa, jenis ikatan dan struktur sebatian hidrokarbon yang terikat kepada titanium ditentukan oleh bahan kimia yang digunakan untuk sintesis dan kaedah yang digunakan untuk mendapatkan sebatian, dan akan menjejaskan kekuatan ikatan dan alam semula jadi sebatian yang dihasilkan.

Nanozarah logam-karbon diperbuat dengan penurunan garam logam tetra halida dan sebatian diazonium pada suhu rendah dan mempunyai protokol sintesis mudah. Kaedah ini dalam pengubahsuaian, dan boleh digunakan untuk mensintesis lain nanozarah ikatan kovalen Ti–C. Titanium dalam sebatian ini masih mempunyai orbital d kosong, yang boleh bertindak sebagai asid Lewis dan merupakan sebatian yang sangat berpotensi digunakan sebagai mungkin.

Berdasarkan penerangan di atas, satu pertimbangan bahawa nanozarah ikatan kovalen Ti–C adalah mungkin heterogen berpotensi untuk pengoksidaan fasa cecair bahan tindak balas hidrofobik seperti alkena. Kumpulan organik berguna untuk mengelakkan penumpukkan nanozarah logam (Ghosh dan rakan-rakan, 2008; Ghosh dan Chen, 2008; Ghosh dan Chen, 2008; Corma dan rakan-rakan, 1998; Nakagawa dan rakan-rakan, 2012; Figueres, Kochkar dan Caldarelli, 2000), namun nanozarah logam tidak cukup stabil semasa digunakan dalam larutan. Untuk meningkatkan kestabilan dan kepilihan Ti–C penambahan cangkerang silika berliang terbukti boleh meningkatkan kestabilan dan kepilihan hasil (Yan, Xiao dan Kao, 2010; McCrary dan rakan-rakan, 2012; Gai dan rakan-rakan, 2002; Bujak, Bartczak dan Polanski, 2012; liua dan rakan-rakan, 2009). Walaupun sintesis titanium–bifenil telah dilaporkan, tetapi nanozarah Ti–karbon ikatan kovalen terkurung dalam silika mesoliang sebagai mungkin pada pengoksidaan alkena tidak pernah dilaporkan. Di samping itu, reka–bentuk nanozarah mungkin heterogen dengan ikatan kovalen

Titanium-karbon dalam cangkerang silika (Ti-C@SiO_2) dengan struktur teras-cangkerang, yang lebih berkesan dan cekap sebagai mangkin bagi tindak balas pengoksidaan bahan bersifat hidrofobik, dengan H_2O_2 sebagai pengoksida adalah satu cabaran yang dikaji dalam penyelidikan ini.

Kajian sekarang ini ke arah pengembangan nanozarah Ti-karbon dalam mesoliah silika untuk digunakan sebagai mangkin heterogen pada tindak balas pengoksidaan alkena. Zarah mangkin direka oleh struktur teras-cangkerang dengan silika berliang pada lapisan permukaan tersebut ("cangkerang") dan logam titanium dalam lapisan dalam ("teras"). Rajah 1.1 menunjukkan reka-bentuk yang dicadangkan: (a) nanozarah titanium-karbon ikatan kovalen dengan moiety hidrofobik cincin aromatik, kumpulan hidrofilik $-\text{OH}$ dan $-\text{SH}$, (b) ikatan kovalen titanium-karbon dalam cangkerang silika dengan struktur teras-cangkerang.



Rajah 1.1 Reka bentuk (a) nanozarah logam-karbon ikatan kovalen dengan moiety hidrofobik dan hidrofilik (b) ikatan kovalen logam-karbon dengan struktur teras-cangkerang yang mana cangkerang adalah silika berliang.

1.3 Pernyataan Masalah

Telah diketahui umum bahawa, zarah mangkin nanosaiz memainkan peranan penting dalam tindak balas mangkin heterogen. Ia juga dikenali bahawa sifat hidrofobik bagi permukaan mangkin sangat diperlukan untuk penjerapan substrat hidrofobik seperti alkena ke tapak aktif. Juga mengambil maklum bahawa, nanozarah logam tidak stabil dalam larutan, dan memerlukan penstabil seperti silika. Kajian ini, bertujuan dan memberi tumpuan kepada sintesis dan aplikasi nanozarah Ti–C ikatan kovalen terkurung dalam silika mesoliang dengan struktur teras-cangkerang (rujuk Rajah 1.1) untuk pengoksidaan alkena dengan menggunakan hidrogen peroksida akueus. Sebagai balasan, nanozarah Ti–C dalam silika mesoliang, apabila diletakkan dalam dua larutan yang tidak bercampuran seperti air/H₂O₂ dan 1-oktena, 1-dodekena, atau stirena, akan tersebar ke dalam larutan hidrofobik (bahan tindak balas) kerana mangkin mempunyai moiety hidrofobik cincin aromatik seperti pada fenil, fenol dan tiofenol, dan juga disebabkan mangkin bersaiz nano. Oleh kerana itu, bahan tindak balas akan terjerap oleh moiety organik di teras mangkin. Manakala, silika berliang pada cangkerang akan menjerap, memilih bahan tindak balas dan nyahjerapan hasil pengoksidaan. Pada kes ini, nanozarah Ti–C terkurung dalam silika mesoliang boleh bertindak sebagai pelbagai fungsi, iaitu sebagai penjerap bahan tindak balas, seterusnya sebagai pemilih bahan tindak balas dan pemilih hasil tindak balas.

Terdapat pemahaman yang sangat terhad kepada kaedah penyediaan nanozarah Ti–C ikatan kovalen terkurung dalam cangkerang silika mesoliang dengan struktur teras cangkerang. Dalam usaha untuk sintesis Ti–C terkurung dalam cangkerang silika mesoliang sebagai mangkin heterogen. Ia adalah penting untuk mempunyai kefahaman yang menyeluruh mengenai bahan tindak balas yang digunakan, kaedah penyediaan, struktur dan sifat aktiviti sebagai mangkin (hubungan bahan struktur-sifat). Berdasarkan perkara di atas, pernyataan masalah dikemukakan adalah: Adakah nanozarah logam titanium yang terikat kovalen kepada sebatian organik dalam cangkerang silika dengan struktur teras-cangkerang (Ti–C@SiO₂)

boleh disintesis dan berpotensi sebagai mangkin untuk pengoksidaan stirena dengan pengoksida H_2O_2 ? Pendekatan dan soalan kajian boleh ditakrifkan pada Rajah 1.2.

| Nanozarah Ti–karbon Terkurung dalam Silika Mesoliang Sebagai Mangkin untuk Pengoksidaan Stirena | |
|--|---|
| Ti-C@SiO ₂ | Eksperimen |
| Sintesis | <ol style="list-style-type: none"> 1. Sintesis Ti–fenil@SiO₂ menggunakan HBF₄ dan anilina pada pembuatan fenildiazonium, menggunakan kaedah tindak balas dua periuk, dengan nisbah mol TEOS/TiCl₄ adalah 1–4. 2. Sintesis Ti–fenol@SiO₂ menggunakan HBF₄ pada pembuatan fenoldiazonium dan menggunakan kaedah tindak balas satu periuk dengan TiCl₄ atau Ti(SO₄)₂ sebagai sumber Ti, dengan nisbah mol TEOS/TiCl₄ atau TEOS/ Ti(SO₄)₂ adalah 2–6. 3. Sintesis Ti–fenol@SiO₂ menggunakan NOBF₄ pada pembuatan fenoldiazonium dan menggunakan kaedah tindak balas dua periuk dengan TiCl₄ sebagai sumber Ti, dengan nisbah mol TEOS/TiCl₄ adalah 1-4. 4. Sintesis Ti–tiofenol@SiO₂ menggunakan NOBF₄ pada pembuatan tiofenoldiazonium, menggunakan kaedah tindak balas dua periuk, dengan nisbah mol TEOS/TiCl₄ adalah 1–4. |
| Pencirian | <ol style="list-style-type: none"> 1. Analisis kumpulan organik, dan analisis kehabluran logam Ti. 2. Analisis morfologi dan luas permukaan. |
| Pengujian | <ol style="list-style-type: none"> 1. Pengoksidaan 1–oktena, 1–dodekena dan stirena. 2. Fotomangkin pengoksidaan stirena. |
| <p>Soalan Penyelidikan</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Apa kesan penggunaan HBF₄, anilina dan kaedah tindak balas dua periuk, nisbah mol TEOS/TiCl₄ pada struktur dan aktiviti Ti–fenil@SiO₂? 2. Apa kesan penggunaan aminofenol, HBF₄, TiCl₄ atau Ti(SO₄)₂ dan kaedah tindak balas berurutan satu periuk, nisbah mol TEOS/TiCl₄ atau TEOS/Ti(SO₄)₂ pada struktur dan aktiviti Ti–fenol@SiO₂? 3. Apa kesan penggunaan aminofenol, NOBF₄ dan kaedah tidak balas dua periuk, nisbah mol TEOS/TiCl₄ pada struktur dan aktiviti Ti–fenol@SiO₂? 4. Apa kesan penggunaan aminotiofenol, NOBF₄ dan kaedah tindak balas dua periuk, nisbah mol TEOS/TiCl₄ pada struktur dan aktiviti Ti–tiofenol@SiO₂? | |

Rajah 1.2 Skema pendekatan kajian dan soalan-soalan penyelidikan.

1.4 Objektif Kajian

Dalam kajian ini, untuk mendapatkan nanozarah titanium–karbon terkurung dalam cangkerang silika mesoliang yang stabil, memberikan penukaran dan kepilihan yang tinggi untuk pengoksidaan alkena tertentu dengan pengoksida hidrogen peroksida akueus, beberapa objektif perlu dicapai:

1. Untuk sintesis dan pencirian nanozarah Ti–fenil terkurung dalam silika mesoliang, serta pengujian aktiviti mangkin (penukaran dan kepilihan hasil) Ti–fenil terkurung dalam silika mesoliang untuk pengoksidaan alkena (1-oktena, 1-dodekena dan stirena).
2. Untuk sintesis dan pencirian nanozarah Ti–fenol terkurung dalam silika mesoliang, serta untuk pengujian aktiviti mangkin Ti–fenol terkurung dalam silika mesoliang untuk pengoksidaan stirena.
3. Untuk sintesis dan pencirian nanozarah Ti–tiofenol terkurung dalam silika mesoliang, serta untuk pengujian aktiviti mangkin Ti–tiofenol terkurung dalam silika mesoliang untuk pengoksidaan stirena.

1.5 Skop Kajian

Kajian ini memberi tumpuan kepada kajian hubungan bahan kimia yang digunakan untuk mensintesis zat antara, struktur, sifat nanozarah Ti–C yang terkurung dalam silika mesoliang (Ti–C@SiO₂) sebagai mangkin pada tindak balas pengoksidaan alkena oleh hidrogen peroksida akueus. Pada sampel Ti–C@SiO₂ terikat pada Ti sebatian karbon yang berbeza iaitu; fenil, fenol dan tiofenol. Sampel yang dihasilkan dinamakan Ti–fenil@SiO₂, Ti–fenol@SiO₂ dan Ti–tiofenol@SiO₂. Kumpulan organik yang berbeza pada permukaan nanozarah logam Ti disintesis untuk mendapatkan kumpulan organik yang bersesuaian untuk sintesis cangkerang silika mesoliang, serta untuk mendapatkan kumpulan organik pada permukaan logam Ti yang bersesuaian untuk pengoksidaan sebatian alkena oleh hidrogen peroksida

akueus. Penggunaan nisbah mol TEOS/TiCl₄ untuk sintesis cangkerang silika pada permukaan Ti-C bertujuan untuk mendapatkan cangkerang silika yang bersesuaian untuk melindungi teras Ti-C, menjerap alkena dan untuk nyahjerapan hasil pengoksidaan alkena.

Ti-fenil terkurung dalam silika mesoliang (Ti-fenil@SiO₂) akan dibincangkan dalam Bab 4. Perbezaan nisbah molar fenildiazonium kepada TiCl₄ telah disahkan untuk melihat kestabilan Ti-fenil, dan perbezaan nisbah molar TEOS kepada TiCl₄ juga disahkan untuk melihat kesan bagi jumlah kumpulan SiO₂ kepada struktur, aktiviti dan kepilihan hasil mungkin bagi Ti-fenil@SiO₂ untuk pengoksidaan 1-oktena, 1-dodekena dan stirena.

Dalam Bab 5, nanozarah Ti-fenol@SiO₂ disintesis dengan menggunakan kaedah tindak balas berurutan satu periuk bagi bahan kimia aminofenol, asid fluoroborik (HBF₄) untuk sintesis bahan antara fenoldiazonium, menggunakan TiCl₄ dan Ti(SO₄)₂ sebagai sumber Ti. Kemudian, menggunakan nisbah mol TEOS kepada TiCl₄ atau kepada Ti(SO₄)₂ dari dua hingga enam. Sampel yang dihasilkan dilabelkan dengan Ti-fenol@SiO₂(2)Cl hingga Ti-fenol@SiO₂(6)Cl, dan Ti-fenol@SiO₂(2)S hingga Ti-fenol@SiO₂(6)S. Pencirian struktur sampel yang dihasilkan telah dilakukan untuk mengesahkan kewujudan logam titanium, kumpulan fenol dan cangkerang silika dengan pelbagai kaedah seperti analisis struktur kumpulan organik, analisis terma, kehabluran dan morfologi. Sifat-sifat fizikokimia sampel Ti-fenol@SiO₂ dikaitkan dengan aktiviti mungkin pada pengoksidaan stirena. Pada Bab 5 disintesis Ti-fenol@SiO₂ menggunakan kaedah tindak balas dua periuk dari bahan kimia aminofenol, nitrosiltetrafluoroborik (NOBF₄) untuk sintesis bahan antara fenoldiazonium, menggunakan TiCl₄ sebagai sumber Ti, serta menggunakan nisbah mol TEOS kepada TiCl₄ dari 1 hingga 4. Sampel yang dihasilkan masing-masing dilabelkan sebagai Ti-fenol@SiO₂(1)N, Ti-fenol@SiO₂(2)N, Ti-fenol@SiO₂(3)N, Ti-fenol@SiO₂(4)N. Pencirian telah dilakukan untuk mengesahkan kewujudan logam titanium, kumpulan fenol dan cangkerang silika dengan pelbagai kaedah seperti analisis struktur kumpulan organik, analisis terma,

kehabluran dan morfologi. Sifat-sifat fizikokimia sampel Ti-fenol@SiO₂ dikaitkan dengan aktiviti mangkin pada pengoksidaan stirena.

Dalam Bab 6, disintesis Ti-tiofenol terkurung dalam silika mesoliang (Ti-tiofenol@SiO₂) juga menggunakan kaedah tindak balas dua periuk dengan bahan kimia antara tiofenoldiazonium. Tiofenoldiazonium disintesis dari bahan kimia 4-aminotiofenol dengan NOBF₄, dan NaNO₂ sebagai penurun, serta eter sebagai pensari. Ti-tiofenol seterusnya disintesis dari penurunan tiofenoldiazonium dan garam TiCl₄ dalam THF menggunakan NaBH₄ sebagai penurun. Kemudian, Ti-tiofenol@SiO₂ juga disintesis dengan mengubah suai nisbah mol TEOS/TiCl₄ dari satu hingga empat. Sampel yang dihasilkan dilabelkan dengan Ti-tiofenol@SiO₂(1), Ti-tiofenol@SiO₂(2), Ti-tiofenol@SiO₂(3) dan Ti-tiofenol@SiO₂(4). Pencirian telah dijalankan untuk mengesahkan kewujudan logam titanium, kumpulan tiofenol dan cangkerang silika oleh pelbagai kaedah seperti analisis struktur kumpulan organik, analisis terma, kehabluran dan morfologi. Sifat-sifat fizikokimia sampel Ti-tiofenol@SiO₂ dikaitkan dengan aktiviti mangkin pada pengoksidaan stirena.

Pada Bab 7 struktur dan pertalian aktiviti mangkin nanozarah Ti-C@SiO₂ untuk pengoksidaan alkena telah disimpulkan, dan mekanisme pengoksidaan stirena yang mungkin dari tindak balas pengoksidaan menggunakan nanozarah Ti-C dalam cangkerang silika mesoliang telah dicadangkan dalam kajian ini. Penemuan nanozarah Ti-C terkurung dalam silika mesoliang, yang mempunyai penukaran dan kepilihan hasil yang tinggi dalam pengoksidaan stirena dijangka dapat memenuhi permintaan mangkin untuk mengoksidakan stirena pada masa hadapan.

RUJUKAN

- Abdullah, P., Nasaruddin, S. W., dan Mahmud, W. A. W. *Kaedah Analisis Beralatan*. Kuala Lumpur: Percetakan Dewan Bahasa dan Pustaka. 1993.
- Ahmad, A. L., Koohestani, B., Bhatia, S., and Ooi, S. B. Oxidation of Styrene to Benzaldehyde by Anhydrous Hydrogen Peroxide on γ -Alumina-Supported V2O5 Nanoparticle Catalysts: Optimization Studies Using Response Surface Methodology. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2012.9(3): 588-598.
- Albers, D., Galgoci, M., King, D. Miller, D., et al. Characterization of the Polymorphic Behavior of an Organic Compound Using a Dynamic Thermal and X-ray Powder Diffraction Technique. *Org. Process. Res. Dev.* 2007. (11): 846-860.
- Albert, M. R., and Yates, J. T. *The Surface Scientist's Guide to Organometallic Chemistry*. Washington, DC: American Chemical Society. 1987.
- Allen, T., *Particle Size Measurement, Surface Area and Pore Size Determination*. Vol. 2. 5th Ed. London: Chapman dan Hal. 1997.
- Alexandridis, P., and Hatton, T. A Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) Block Copolymer Surfactants in Aqueous Solutions and at Interfaces: Thermodynamics, Structure, Dynamics, and Modeling. *Colloid Surf, A. Physicochem. Eng. Aspects.* 1995. (96): 1-46
- Anunziata, O. A., Beltramone, A. R., Martínez, M. L., and Belon, L. L. Synthesis and Characterization of SBA-3, SBA-15, and SBA-1 Nanostructured Catalytic Materials. *J. Colloid Interface Sci.* 2007. 315(1):184-190.
- Anunziata, O. A., Martínez, M. L., dan Costa, M. G. Characterization and Acidic Properties of Al-SBA-3 Mesoporous Material. *Mater. Lett.* 2010. 64(4): 545-548.

- Arends, I. W. C. E., Sheldon, R. A. Activities and Stabilities of Heterogeneous Catalysts in Selective Liquid Phase Oxidations: Recent Developments. *Appl. Catal. A: General*. 2001. (212): 175-187.
- Astruc, D. Lu, F., and Aranzaes, J. R. Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005.44(48): 7852-7872.
- Astruc, D. Transition-metal Nanoparticles in Catalysis: From Historical Background to the State-of-the Art. in Astruc, D. *Nanoparticles and Catalysis*. Bordeaux: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KgaA. 2008. 1-48.
- Astruc, D. *Organometallic Chemistry and Catalysis*. New York: Springer. 2007.
- Attar, A. S., Ghamsari, M. S., Hajiesmaeilbaigi, F., Mirdamadi, S., Katagiri, K., and Koumodo, K. Synthesis and Characterization of Anatase and Rutile TiO₂ Nanorods by Template-Assisted Method. *J. Mater. Sci.* 2008. (43): 5924-5929.
- Averboukh, B., Huber, R., Cheah, K. W., Shen, Y. R., Qin, G. G., Ma, Z. C., et al. 2002. Luminescence Studies of a Si/SiO₂ Superlattice. *J. Appl. Phys.* 2002. 92(7): 3564-3568.
- Badie, A. -R., Cantournet, S., Morin, M., and Bonneviot, L. Anion Effect on Surface Density of Silanolate Groups in As-Synthesized Mesoporous Silicas. *Langmuir*. 1998. 14(25): 7087-7090.
- Beranek, R., and Kisch, H. Tuning the Optical and Photoelectrochemical Properties of Surface-Modified TiO₂. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2008. (7): 40-48.
- Banfi, S., Manfredi, A., Montanari, F., Pozzi, G., Quici, S., and Ursino, F. Mn(III)-tetraarylporphyrins Bearing Covalently Bonded Crown-Ether: Synthesis and Catalytic Activity in 1-dodecene Epoxidation Promoted by Aqueous HOCl/OCl⁻. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1996. (113): 369-377.
- Bönnemann, H., Braun, G., Brijoux, W., Brinkmann, R., Tilling, A. S., Seevogel, K., et al. Nanoscale Colloidal Metals and Alloys Stabilized by Solvents and Surfactants Preparation and Use as Catalyst Precursors. *J. Organomet. Chem.* 1996. 520(1-2): 143-162.
- Bönnemann, H., and Richards, Ryan, M. Nanoscopic Metal Particles—Synthetic Methods and Potential Applications. *European J. Inorg. Chem.* 2001. (10): 2455-2480.

- Boneva, S., and Vassilev, K. Retention Indices of Alkenes and the Corresponding Epoxides on a Capillary Column Coated with Cyanopropyl Methyl Silicone Phase. *Chromatographia*. 1998. 47(3-4): 230-233.
- Brinker, C. J. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Toronto. Academic Press. Inc. 1990.
- Brouwer, P. *Theory of XRF, Getting Acquainted with Principles*. Netherlands: PANalyticalBV. 1-58. 2003.
- Brückner, R. Properties and Structure of Vitreous Silica I. *J. Non-Cryst. Solids*. 5(2): 123-175.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., and Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1938. 60(2): 309-319.
- Bujak, P., Bartczak, P., and Polanski, J. Highly Efficient Room-Temperature Oxidation of Cyclohexene and D-glucose Over Nanogold Au/SiO₂ in Water. *J. Catal.* 2012. (295): 15-21.
- Cabeza, A. Aranda, M. A. G. Cantero, F. M. Lozano, D. Martinez-Lara, M., and Bruque, S. Synthesis, Structure, and Characterization of Uranium(IV) Phenyl Phosphate, UP₂O₇. *J. Solid State Chem.* 1996. (121): 181-189.
- Calderazzo, F. Synthesis and Properties of Transition Metal to Carbon Bond. *Pure Appl. Chem.* 2009. 33(4): 453-474.
- Campelo, J. M., Luna, D., Luque, R., Marinas, J. M., and Romero, A. A. Sustainable Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis. *Chem. Sus. Chem.* 2009. 2(1): 18-45.
- Caroll, S. L., and William, A.B. Cyclopentadienyl Titanium trihalide and Bis-cyclopentadienyl Titanium dihalide. Contribution from Stamford Laboratories research division. *Am. Cyanamid*. 1958. (81): 1364-1366.
- Chen, C. -Y. Li, H.-X., and Davis, M. E. Studies on Mesoporous Materials: I. Synthesis and Characterization of MCM-41. *Microporous Mater.* 1993. 2(1):17-26.
- Chen, L. Li, L., Zhang, L., Xing, S., Wang, T., Wang, Y. A., et al. Designed Fabrication of Unique Eccentric Mesoporous Silica Nanocluster-Based Core-Shell Nanostructures for pH-Responsive Drug Delivery. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013.5(15): 7282-7290.

- Chen, X., Liu, L., Yu, P. Y., and Mao, S. S. Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals. *Science*. 2011. (331): 746-750.
- Chen, Z., Cui, Z. M., Li, P., Cao, C. Y., Hong, Y. L., Win, Z. Y., and Song, W. G. Diffusion Induced Reactant Shape Selectivity Inside Mesoporous of Pd@meso-SiO₂ Nanoreactor in Suzuki Coupling Reactions. *J. Phys. Chem. C*. 2012. (116):14986-14991.
- Chen, Z. K., Meng, H., Lai, Y. H., and Huang, W. Photoluminescence Poly(*p*-phenylenevinylene)s with an Aromatic Oxidiazole Moiety as the Side Chain: Synthesis, Electrochemistry, and Spectroscopy Study. *Macromol*. 1999. (32): 4351-4358.
- Chen, Y. T. Size Effect on the Photoluminescence Shift in Wide Band-Gap Material: A Case Study of SiO₂-Nanoparticles. *Tamkang J. Sci. Eng.* 2002. 5(2): 99-106.
- Chibisov, A. N. Oxygen Adsorption on Small Ti Clusters: A First-Principles Study. *Comput. Mater. Sci.* 2014. 82(0), 131-133.
- Chrusciel, J., and Slusarski, L. Synthesis of Nanosilica by the Sol-Gel Method and Its Activity Toward Polymers. *Mater. Sci.* 2003.21(4):461-469.
- Clerici, M. G., and Ingallina, P. Epoxidation of Lower Olefins with Hydrogen Peroxide and Titanium Silicalite. *J. Catal.* 1993.140(1): 71-83.
- Cookson, S., The Preparation of Palladium Nanoparticles. *Platinum. Met Rev.* 2012. 56(12): 83-98.
- Corma, A., Domine, M., Gaona, J. A., Jorda, J. L., Navarro, M. T., Rey, F., Pariente, J. P., Tsuji, J., and McCulloch, B. Strategies to Improve the Epoxidation Activity and Selectivity of Ti-MCM-41. *Nemeth. Chem. Commun.* 1998. 2211-2212.
- Costentin, C., Drouet, S., Robert, M., and Savéant, J. -M. Turnover Numbers, Turnover Frequencies, and Overpotential in Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Cyclic Voltammetry and Preparative-Scale Electrolysis. *J. Am. Chem. Soc.* 2012. 134(27): 11235-11242.
- Cozzi, F. Catalyst Immobilization Strategy: Some General Considerations and a Comparison of the Main Features of Different Supports. In: Benaglia, M. *Recoverable and Recyclable Catalysts*. Italy: John Wiley dan Sons, Ltd. 426-459. 2009.

- Cullis, C. F., and Priddy K. The Thermal Decomposition of Aromatic Compounds. I. Chlorobenzenae. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. 1954. 224(1158): 308-321.
- Das, S. K., Mukherjee, S., Lopes, L. M. F., Ilharco, L. M., Ferraria, A. M., Botelho do Rego, A. M., et al. Synthesis, Characterization and Heterogeneous Catalytic Application of Copper Integrated Mesoporous Matrices. *Dalton Transactions*. 2014.
- Dhara, S., and Giri, P. K. Ti Nanoparticles Decorated ZnO Nanowires Heterostructure: Photocurrent and Photoluminescence Properties. *J. Exp. Nanosci*. 2012. (1): 1-9.
- Ding, H. L., Zhang, Y. X., Wang, S., Xu, J. M., Xu, S. C., & Li, G. H. Fe₃O₄@SiO₂ Core/Shell Nanoparticles: The Silica Coating Regulations with a Single Core for Different Core Sizes and Shell Thicknesses. *Chem. Mater.* (2012). 24(23), 4572-4580.
- Doyle, M. P., and Bryker, W. J. Alkyl Nitrite-Metal Halide Deamination Reactions. 6. Direct Synthesis of ArenediazoniumTetrafluoroborate Salts from Aromatic Amines, Tert-butyl Nitrite, and Boron Trifluoride Etherate in Anhydrous Media. *J. Org. Chem.* 1979.44(9): 1572-1574.
- Egerton, R. F. Physical Principles of Electron Microscopy. *Mater. Today*. 2005. 8(12): 60.
- Endud, S., Nur. H., Hamdan. H. Probing the Active Sites of Aluminated Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 by Secondary Synthesis in the Conversion of Cyclohexanol. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1998. (117): 453-459.
- Errandonea, D., Meng, Y., Somayazulu, M., and Häusermann, D. Pressure-Induced Transition in Titanium Metal: a Systematic Study of the Effects of UniaXial Stress. *Physica B: Condensed Matter*. 2005. 355(1-4): 116-125.
- Ertl, G. Knozinger, H. Schuth, F. & Weitkamp, J. *Handbook of Hetrogeneous Catalysis*. 2nd Ed. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim. 2008.
- Escola, J. M., Botas, J. A., Aguado, J., Serrano, D. P., Vargas, C., and Bravo, M. Modified Wacker TBHP Oxidation of 1-dodecene. *Appl. Catal. A: General*. 2008. (335): 137-144.
- Enüstün, B. V., and Turkevich, J. Coagulation of Colloidal Gold. *J. Am. Chem. Soc.* 1963. 85(21): 3317-3328.

- Fessenden, R. J., and Fessenden J. S. *Organic Chemistry*. 2nd ed. Massachusetts: USA Willard Grant Press. 1982.
- Figueras, F., Kochkar, H., and Caldarelli, S. Crystallization of Hydrophobic Mesoporous Titano-Silicates Useful as Epoxidation Catalysts. *Microporous Mesoporous Mater.* 2000. (39): 249-256.
- Flessau, S., Wolter, C., Poeselt, E., Kroger, E., Mews, A., and Kipp, T. Fluorescence Spectroscopy of Individual Semiconductor Nanoparticles in Different Ethylene Glycols. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014.1-12.
- Fraile, J. M. García, J. I. Mayoral, J. A., and Vispe, E. Catalytic Sites in Silica-Supported Titanium Catalysts: Silsesquioxane Complexes as Models. *J. Catal.* 2005. 233(1): 90-99.
- Franchi, R. S., Harlick, P. J. E., and Sayari, A. Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silica. 2. Development of a High-Capacity, Water-Tolerant Adsorbent for CO₂. *Ind. Eng. Chem. Research.* 2005. 44(21): 8007-8013.
- Franke, R., Rothe, J., Pollmann, J., Hormes, J., Bönemann, H., Brijoux, W., et al. A Study of the Electronic and Geometric Structure of Colloidal TiO_{0.5}THF. *J. Am. Chem. Soc.* 1996.118(48): 12090-12097.
- Gai, P. L., Roper, R., White, M. G., and Opin, C. Recent Advances in Nanocatalysis Research. *Colloid Interface Sci.* 2002. (6): 401-406.
- Ganapathy, D., and Sekar, G. Palladium Nanoparticles Stabilized by Metal–Carbon Covalent Bond: An Efficient and Reusable Nanocatalyst in Cross-Coupling Reactions. *Catal. Commun.* 2013.39(0): 50-54.
- George, S. M. Introduction: Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* 1995. 95(3), 475-476.
- Ghosh, D., and Chen, S. Solid-State Electronic Conductivity of Ruthenium Nanoparticles Passivated by Metal-Carbon Covalent Bonds. *Chem. Phys. Lett.* 2008. 465(1-3): 115-119.
- Ghosh, D., and Chen, S. Palladium Nanoparticles Passivated by Metal-Carbon Covalent Linkages. *J. Matter. Chem.* 2008. (18): 755-762.
- Ghosh, D., Pradhan, S., Chen, W., and Chen, S. Titanium Nanoparticles Stabilized by Ti–C Covalent Bonds. *Chem. Mater.* 2008. 20(4): 1248-1250.
- Gilliand, G. D. Photoluminescence Spectroscopy of Crystalline Semiconductors. *Mater. Sci. Eng.* 1997. (3-6): 99-400.

- Gonzalez, A. E., Hernandez, A. I., Chavez, C. A., Castano, V. M., and Valesco-Santos, C. V. Novel Crystalline SiO₂ Nanoparticles via Annelids Bioprocessing of Agro-Industrial Wastes. *Nanoscale Res. Lett.* 2010. (5): 1408-1417.
- Griffiths, N., Herbst, F., Pinson J., Ammar, S., Mangeney, C. Preparation of Water-Soluble Magnetic Nanocrystals Using Aryl Diazonium Salt Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. (133): 1646-1649.
- Grigoropoulou, G., Clark, J. H., Elings, J. A. Recent Developments on the Epoxidation of Alkene Using Hydrogen Peroxide an Oxidant. *Green Chem.* 2003. (5): 1-7.
- Gutierrez, L. -F., Hamoudi, S., and Belkacemi, K. Synthesis of Gold Catalysts Supported on Mesoporous Silica Materials: Recent Developments. *Catal.* 2011. 1(1). 97-154.
- Gupta, G., Patel, M. N., Ferrer, D., Heitsch, A. T., Korgel, B. A., Jose-Yacaman, M. Stable Ordered FePt Mesoporous Silica Catalysts with High Loadings. *Chem. Mater.* 2008. 20(15): 5005-5015.
- Haines, P. J. *Thermal Methods Analysis, Principles, Applications and Problems.* Great Britain: Blackie Academic dan Professionl. 1995.
- Halalay, I. C., and Balogh, M. P. Sonochemical Method for Producing Titanium Metal Powder. *Ultrason. Sonochem.* 2008. (15): 648-688.
- Hamid, A. A. G. A., Alkhateeb, M., Tahat, Z. A., Qudah, M., Obeidat, S. M., and Rawashdeh, A. M. A Selective Chemosensor for Mercuric Ions Based on 4-Aminothiophenol-Ruthenium(II) Bis(Bipyridine) Complex. *Int. J. Inorg. Chem.* 2011. 1-6.
- Harada, T., Ikeda, S., Ng, Y. H., Sakato, T. Mori, H., Torimoto, T., and Matsumura, M. Rhodium Nanoparticles Encapsulated in a Porous Carbon Shell as an Active Heterogeneous Catalyst for Aromatic Hydrogenation, *Adv. Funct. Mater.* 2008. (18): 2190-2196.
- Haruta, M. When Gold is not Noble: Catalysis by Nanoparticles. *Chem. Record.* 2003. 3(2): 75-87.
- Harvey, R. G., and Lindow, D. F. Specific Alkylation of Polycyclic Hydrocarbons via Reductive Alkylation and Oxidative Rearrangement. *J. Am. Chem. Soc.* 1971.93(15): 3786-3787.

- Hill, A. F. *Organotransition Metal Chemistry*. Camberra: R.S.C Royal Society of Chemistry. 2002.
- Hu, S. Li, F., and Fan, Z. Preparation of SiO₂-Coated TiO₂ Composite Materials with Enhanced Photocatalytic Activity Under UV Light. *Bull. Korean Cem.Soc.* 2012. 33(6):1895-1899.
- Hulea, V., and Dumitriu, E. Styrene Oxidation with H₂O₂ over Ti-Containing Molecular Sieves with MFI, BEA and MCM-41 Topologies. *Appl. Catal. A: General.* 2004. 277(1–2): 99-106.
- Huo, Q., Margolese, D. I., Ciesla, U., Demuth, D. G., Feng, P., Gier, T. E., et al. Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays. *Chem. Mater.* 1994. 6(8): 1176-1191.
- Husain, A. Saiyudi, N. K. M and Majid, Z. A. *Introduction to Surface and Colloid Chemistry*. Johor Bahru. Department of Chemistry Faculty of Science Universiti Teknologi Malaysia. 2008.
- Idris, S., Amade, R., Heitjans, P., Finger, M., Haeger, A., Hesse, D. Preparation by High-Energy Milling, Characterization, and Catalytic Properties of Nanocrystalline TiO₂. *J. Phys. Chem. B.* 2005. 109(49): 23274-23278.
- Inagaki, S., Guan, S., Fukushima, Y., Ohsuna, T., and Terasaki, O. Novel Mesoporous Materials with a Uniform Distribution of Organic Groups and Inorganic Oxide in their Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* 1999. (121): 9611-9614.
- Inggo, J. A. *NMR: Spectroscopy in Inorganic Chemistry*. 4th ed. New York: Oxford University Press. 2004.
- Ishizaki, K., Komarneni, S., Nanko, M. *Porous Materials: Process Technology and Applications*. Dordrecht, Boston: Kluwer Academic Publishers. 1998.
- Jacobsen, N. E. *NMR Spectroscopy Explained, Simplified Theory, Application and Examples for Organic Chemistry and Structural Biology*. New York: A John Wiley & Sons, INC., Publication. 2007.
- Jennings, P. C., Pollet, B. G., and Johnston, R. L. Theoretical Studies of Pt-Ti Nanoparticles for Potential use as PEMFC Electrocatalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. 14(9):3134-3139.
- Jens, H. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. Sec. ed. Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH and Co KGaA. 2006. 239-362.

- Jiang, D. -e., Sumpter, B. G., and Dai, S. Structure and Bonding between an Aryl Group and Metal Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* 2006. 128(18): 6030-6031.
- Jiang, Z., Xie, J. Jiang, D., Jing, J., and Qin, H. Facile Route Fabrication of Nano-Ni Core Mesoporous-Silica Shell Particles with High Catalytic Activity towards 4-nitrophenol Reduction. *Cryst. Eng. Comm.* 2012. 14(14): 4601-4611.
- Jin, H., Jiang, N., Oh, S. -M., and Park, S. -E. Epoxidation of Linear Olefins over Stacked TS-1 Zeolite Catalysts. *Top. Catal.* 2009. 52(1-2): 169-177.
- Joo, S. H., Park, J. Y., Tsung, C. K., Yamada, Y., Yang, P., Samorjai, G. A. Thermally Stable Pt/Mesoporous Silica Core-Shell Nanocatalysts for High-Temperature Reactions. *Nat. Mater.* 2009. (8): 126-131.
- Juan, M. C., Luna, D., Luque, R., Jose, M. M., and Antonio A. R. Sustainable Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis, *Chem. Sus. Chem.* 2009. (2): 18-45.
- Jung, K. Y., Park, S. B., and Anpo, M. Photoluminescence and Photoactivity of Titania Particles Prepared by the Sol-gel Technique: Effect of Calcination Temperature. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2005. 170(3): 247-252.
- Karakhanov, E., Maximov, A., Kirillov, A. Biphase Wacker-Oxidation of 1-Octena Catalyzed by Palladium Complexs with Modified β -Cyclodextrins. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000. (157): 25-30.
- Kim, C. H., Kim, B. -H., and Yang, K. S. TiO₂ Nanoparticles Loaded on Graphene/Carbon Composite Nanofibers by Electrospinning for Increased Photocatalysis. *Carbon.* 2012. 50(7): 2472-2481.
- Kim, W. -J., Usrey, M. L., and Strano, M. S. Selective Functionalization and Free Solution Electrophoresis of Single-Walled Carbon Nanotubes: Separate Enrichment of Metallic and Semiconducting SWNT. *Chem. Mater.* 2007. 19(7): 1571-1576.
- Kim, W. J., Nair, N., Lee, C. Y., and Strano, M. S. Covalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes Alters Their Densities Allowing Electronic and Other Types of Separation. *J. Phys. Chem. C.* 2008. 112(19): 7326-7331.
- Kochkar, H., and Figueras, F. Synthesis of Hydrophobic TiO₂-SiO₂ Mixed Oxides for the Epoxidation of Cyclohexene. *J. Catal.* 1997. 171(2): 420-430.
- Kumar, R., and Bhaumik, A. Triphase, Solvent-Free Catalysis Over the TS-1/H₂O₂ System in Selective Oxidation Reactions. *Microporous Mesoporous Mater.* 1998. (21): 497-504.

- Kwong, H. -K., Lo, P. -K., Lau, K. -C., and Lau, T. -C. Epoxidation of Alkenes and Oxidation of Alcohols with Hydrogen Peroxide Catalyzed by a Manganese(v) Nitrido Complex. *Chem. Commun.* 2011. 47(14): 4273-4275.
- Laha, S. C., and Kumar, R. Selective Epoxidation of Styrene to Styrene Oxide over TS-1 Using Urea-Hydrogen Peroxide as Oxidizing Agent. *J. Catal.* 2001. 204(1): 64-70.
- Lang, Y. *Materials Characterization Introduction to Microscopis and Spectroscopic Methods*. Singapore: John Wiley and Sons. 2008.
- Laurentius, L., Stoyanov, S. R., Gusarov, S., Kovalenko, A., Du, R., Lopinski, G. P., et al. Diazonium-Derived Aryl Films on Gold Nanoparticles: Evidence for a Carbon-Gold Covalent Bond. *ACS Nano*. 2011. 5(5): 4219-4227.
- Lee, H. S., Koo, S. M., and yoo, J. W. TiO₂-SiO₂Nanoparticles for Suppressing Photocatalytic Activities and Improving Hydrophilicity. *J. Ceram.Process. Reserch.* 2012. 13: s300-s303.
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., and Venturelli, B. Surface Area and Pore Texture of Catalysts. *Catal. Today*. 1998. 41(1-3): 207-219.
- Li, G., and Tang, Z. Noble Metal Nanoparticles@metal Oxide Core/Yolk-Shell Nanostructures as Catalysts: Recent Progress and Perspective. *Nanoscale*. 2014. (6):3995-4011.
- Lin, H. -P., Kao, C. -P., Mou, C. -Y., and Liu, S.-B. Counterion Effect in Acid Synthesis of Mesoporous Silica Materials. *J. Phys. Chem. B*. 2000. 104(33): 7885-7894.
- Li, W. K. *Resource Book for Sixth-Form Pratical Chemistry*. Hong Kong: The Chinese University of Hong Kong, Education and Manpower Bureau and Hong Kong Examinations and Assesment Authority. 2004.
- Linsen, B.G. *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysis*. London and New York: Academic Press. 2-3. 1970.
- Liu, G., Liu, J., Davis, T. P., and Gooding, J. J. Electrochemical Impedance Immunosensor Based on Gold Nanoparticles and Aryl Diazonium Salt Functionalized Gold Electrodes for the Detection of Antibody. *Biosens. Bioelectron.* 2011. (26): 3660-3665.
- Liua, J., Wang, F., Gua, Z., and Xub, X. Vanadium Phosphorous Oxide Catalyst Modified by Silver Doping for Mild Oxidation of Styrene to Benzaldehyde, *Chem. Eng. J.* 2009. (151): 319-323.

- Long, H., Yang, G., Chen, A. Li, Y., and Lu, P. Growth and Characteristics of Laser Deposited Anatase and Rutile TiO₂ Film on Si Substrates. *Thin Solid Films*. 2008. (517): 745-749.
- Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., and Thomas, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Netherlands: Kluwer Academic Publisher: Springer. 2004.
- Maia, A. Room Temperature Ionic Liquids: a “Green” Alternative to Conventional Organic Solvents. *Mini-Rev. Org. Chem*. 2011. (8): 178-185.
- Malavasic, T. Characterization of Phenol-Formaldehyde Prepolymer Resins by In Line FT-IR Spectroscopy. *Acta. Chim. Slov*. 2005. (52): 236-244.
- Manku, G. S. *Theoretical Principles of Inorganic Chemistry*. New Delhi: Tata McGraw Hill Publishing Company Limited. 1980.
- Mastai, Y., Polarz, S., and Antonietti, M. Silica-Carbon Nanocomposites A New Concept for the Design of Solar Absorbers. *Adv. Funct. Mater*. 2002. 12(3): 197-202.
- Maurya, M. R., Chandrakhar, A. K., and Chand, S. Oxidation of Phenol, Styrene and Methyl Phenyl Sulfide with H₂O₂ Catalyzed by ioxovanadium(V) and Copper(II) Complexes of 2-Aminomethylbenzimidazole-Based Ligand Encapsulated in Zeolite-Y. *J. Mol. Catal. A: Chem*. 2007. (263): 227-237.
- McCrary, P. D., Beasley, P. A., Kelley, S. P., Scheneider, S., Boatz, J. A., Hawkins, T. W., Perez, J. P. L., McMahan, B. W., Pfiel, M. Son, S. F., Anderson, S. L., and Rogers, R. D. Tuning Azolium Azolate Ionic Liquids to Promote Surface Interactions with Titanium Nanoparticles Leading to Increased Passivation and Colloidal Stability. *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2012. (14): 13194-13198.
- McDonald, N. R., and Wallwork, G. R. The Reaction of Nitrogen with Titanium Between 800 and 1200 °C. *Oxid. Met*. 1970. 2(3): 263-283.
- Midgley, P. A. The Principles of Microscopy. *Mater. Today*. 2006. 9(10): 57.
- Minaev, B. F. Bondarchuk, S. V. Girtu, M. A. DFT Study of Electronic Properties, Structure and Spectra of Aryl Diazonium Cations. *J. Mol. Struct.: Theor. Chem*. 2009. (904): 14-20.
- Ming-liang, Y., Jia-hual, T., Guan-Jie, Y., Mei-yi, T., and Guan-Zhou, Q. Preparation and Characterization of Fe/SiO₂ Core/Shell Nanocomposites. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2010. (20): 632-636.

- Mirkhalaf, F., Paprotny, J., and Schiffrin, D.J. Synthesis of Metal Nanoparticles Stabilized by Metal–Carbon Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* 2006. 128(23): 7400-7401.
- Mirkhalaf, F., and Schiffrin, D. J. Electrocatalytic Oxygen Reduction on Functionalized Gold Nanoparticles Incorporated in a Hydrophobic Environment. *Langmuir*. 2010. 26(18): 14995-15001.
- Mizuno, N., and Misono M. Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* 1998.98(1): 199-218.
- Morrill, T. C., D'Souza, C. A., Yang, L., and Sampognaro, A. J. Transition Metal-Promoted Hydroboration of Alkenes: A Unique Reversal of Regioselectivity. *J. Org. Chem.* 2002. (67): 2481-2484.
- Moretti, F., Chiodini, N., Fasoli, M., Lauria, A., and Vedda, A. Luminescence and defects of Yb³⁺-Doped Sol–Gel Silica Glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. 353(5–7): 486-489.
- Mucalo, M. R., Babu, K. M., and Wu, K. S. W. In Situ Characterization of the Aqueous Gold Colloid Interface Using CO as a Surface Probe: IR Spectroscopic Studies. *J. Colloid Interface Sci.* 2007. 310(1):184-189.
- Müller, H. Tetrahydrofuran *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA. (2000).
- Music, S., Filipovic-Vincekovic, N., and Sekovanic, L. Precipitation of Amorphous SiO₂ Particles and Their Properties. *Brazilian J. Chem. Eng.* 2011. 28(1): 89-94.
- Nair, N., Kim, W. J., Usrey, M. L., and Strano, M. S.A Structure-Reactivity Relationship for Single Walled Carbon Nanotubes Reacting with 4-Hydroxybenzenae Diazonium Salt. *J. Am. Chem. Soc.* 2007. 129(13): 3946-3954.
- Nakagawa, K., Hoshino, T., Sotowa, K. -I., Sugiyama, S., Rkiouak, L., Dubois, V., et al. Preparation of Pd Nanoparticles Covered with Organosilica Layers and Their Catalytic Properties for Cyclohexane Dehydrogenation. *Chem. Lett.* 2012. 41(10): 1308-1310.
- Nakamoto, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 2nd ed. New York: Wiley-Interscience, a Division of John Wiley & Sons. 1970.

- Naldomi, A., Alieta, M., Santangelo, S., Marelli, M., et al. Effect of Nature and Location of Defects on Band-gap Narrowing in Black TiO₂ Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 2012. (134): 760-763.
- Narayanan, R., and El-Sayed, M. A. Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability. *J. Phys. Chem. B.* 2005. 109(26): 12663-12676.
- Ng, Y. H., Ikeda, S., Harada, T., Morita, Y., and Matsumura, M. An Efficient and Reusable Carbon-Supported Platinum Catalyst for Aerobic Oxidation of Alcohols in Water. *Chem. Commun.* 2008. 3181-3183.
- Nicolic, M., Giannakopoulos, K. P., and Srdic, V. V. Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica Core-Shell Particles. *Process. Appl. Ceram.* 2010. 4. (2): 81-85.
- Nur H., Hau, N. Y., Misnon, I.I., Hamdan, H., Muhid, M. N. M. Hydrophobic Fluorinated TiO₂-ZrO₂ as Catalyst in Epoxidation of 1-octene with Aqueous Hydrogen Peroxide. *Mater. Lett.* 2006. (60): 2274-2277.
- Nur, H., Ikeda, S., and Ohtani, B. Phase-Boundary Catalysis: a New Approach in Alkene Epoxidation with Hydrogen Peroxide by Zeolite Loaded with Alkylsilane-covered Titanium oxide. *Chem. Commun.* 2000. (22): 2235-2236.
- Nur, H., Misnon, I., and Hamdan, H. Alkylsilylated Gold Loaded Magnesium Oxide Aerogel Catalyst in the Oxidation of Styrene. *Catal. Lett.* 2009. 130(1-2): 161-168.
- Ohkoshi, S. I., Sunobuchi, Y., Matsuda, T., Hashimoto, K., Namai, A., Hakoe, F., and Tokoro, H. Synthesis of a Metal Oxide with a Room-Temperature Photoreversible Phase Transition. *Nat. Chem.* 2010. (2): 539-546.
- Patai, S. *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*. New York: John Wiley and Sons. 1978.
- Panáček, A., Kvítek, L., Pucek, R., Kolář, M., Večeřová, R., Pizúrová, N., et al. Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity. *J. Phys. Chem. B.* 2006. 110(33): 16248-16253
- Paton, R. *Organic Spectroscopy I*. Lecture 5. Oxford: University of Oxford. 2011.
- Peng, D., and Chen, C. Size Effects of SiO₂ Nanoparticles as Oil Additives on Tribology of Lubricant. *Industrial Lubricant and Tribology.* 2010. 62(2): 111-120.

- Polshettiwar, V., and Varma, R. S. Green Chemistry by Nano-Catalysis. *Green Chem.* 2010. (12): 743-754.
- Prasetyoko, D., Ramli, Z., Endud, S., and Nur, H. TS-1 Loaded with Sulfated Zirconia as Bifunctional Oxidative and Acidic Catalyst for Transformation of 1-octene to 1,2-octanediol. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005. 241(1-2): 11.
- Qiu, F., Wang, X., Zhang, X., Liu, H., Liu, S., and Yeung, K. L. Preparation and Properties of TS-1 Zeolite and Film Using Sil-1 Nanoparticles as Seeds. *Chem. Eng. J.* 2009. 147(2-3): 316-322.
- Rafelt, J. S., and Clark, J. H. Recent Advances in the Partial Oxidation of Organic Molecules Using Heterogeneous Catalysis. *Catal. Today.* 2000. 57(1-2): 33-44.
- Rahman, I. Ab., and Vejayakumaran Padavettan, V. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites. *Rev., J. Nanomater.* 2012. 1-16.
- Raveendran, P., Fu, J., and Wallen, S. L. Completely "Green" Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 2003. 125(46): 13940-13941.
- Regalbuto, J., *Catalyst Preparation: Science and Engineering.* Francis: Taylor and Francis Group. 2007.
- Rice, F. O. The Decomposition of Organic Compounds into Free Radicals. *Chem. Rev.* 1932. (10):152-169.
- Rice, F. O. The Thermal Decomposition of Organic Compounds From the Standpoint of Free Radicals Saturated Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* 1931.53(5):1959-1972.
- Rice, F. O., and Whaley, F. R. The Thermal Decomposition of Organic Compounds from the Standpoint of Free Radicals VIII A Comparison of the Thermal and Electrical Decomposition of Organic Compounds into Free Radicals. *J. Am. Chem. Soc.* 1934. 56(6):1311-1313.
- Rivera-Munoz, E. M., and Huirache-Acuna, R. Sol Gel-Derived SBA-16 Mesoporous Material. *Int. J. Mol. Sci.* 2010. (11): 3069-3086.
- Roucoux, A., Schulz, J., and Patin, H. Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts. *Chem. Rev.* 2002. (102):3757-3778.

- Rouessac, F., and Rouessac, A. *Chemical Analysis Modern Instrumentation Methods and Techniques*. 2nd ed. England: John Wiley & Sons. 2007.
- Sabha, T. N., and Habeb, N. N. Spectrophotometric Determination of Aminophenol Isomers in Aqueous Solution Using 1,2-Naphthoquinone-4-sulphonate Reagent. *J. Anal. Envi. Chem.* 2011. 1,2 (12): 68-75.
- Sadegi, B., and Ziya, T. A Fast, Highly Efficient, and Green Protocol for Synthesis of Biscoumarins Catalyzed by Silica Sulfuric Acid Nanoparticles as a Reusable Catalyst. *Hindawi Publishing Corporation J. Chem.* 2013.1-5.
- Samorjai, G., and Li, Y. Selective Nanocatalysis of Organic Transformation by Metals: Concepts, Model Systems, and Instruments. *Top. Catal.* 2010. 53(13-14): 832-847.
- Samorjai, G. A., McCrea, K. R., and Zhu, J. Active Sites in Heterogeneous Catalysis: Development of Molecular Concepts and Future Challenges. *Top. Catal.* 2002. 18(3): 157-166.
- Sarmah, P., Deka, P., and Bharali, P. Catalytic Reduction of 4-nitrophenol to 4-Aminophenol Over CuNi Alloy Particles: Synthesis, Characterization and Application. *Bulletin Catal. Soc. India.* 2013. (12): 54-59.
- Sartori, G., and Maggi, R. Protection and Deportation of Functional Groups in Organic Synthesis by Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* 2010. (113): PR1-PR54.
- Sauer, M., Hofkens, J., and Enderlein, J. *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging*. Weinheim: Wiley-VCH. 2011.
- Scot, R. P. W. *Principles and Practice of Chromatography*. Chrom-Ed Book Series Library for Science, All Rights Reserved. 2003.
- Semagina, N., Joannet, E., Parra, S., Sulman, E., Renken, A., and Kiwi-Minsker, L. Palladium Nanoparticles Stabilized in Block-Copolymer Micelles for Highly Selective 2-butyne-1,4-diol Partial Hydrogenation. *Appl. Catal. A: General.* 2005. 280(2): 141-147.
- Shihara, I., Willis, T., Schuartz, J., and Howard, W.P. *The Organic Chemistry of Titanium*. Department of Chemistry. New York: The University of Buffalo, 1960.
- Shiraishi, Y., and Toshima, N. Colloidal Silver Catalysts for Oxidation of Ethylene. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1999. 141(1-3): 187-192.

- Shiju, N. R., and Guliants, V. V. Recent Developments in Catalysis Using Nanostructured Materials. *Appl. Catal. A: General*. 2009. 356(1): 1-17.
- Shurvell, H. F., and Southby, M. C. Infrared and Raman Spectra of Tetrahydrofuran Hydroperoxide. *Vib. Spectrosc.* 1997. 15(1):137-146.
- Sikka, S. K., Vohra, Y. K., and Chidambaram, R. Omega Phase in Materials. *Prog. Mater. Sci.* 1982. 27(3-4): 245-310.
- Silverstein, R. M., Bassler, G. C., and Morrill, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 5th Ed. Singapore: John Wiley & Sons, INC. 1991.
- Sing, K. S. W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid System with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* 1982. 54(11): 2201-2218.
- Sing, K.S.W. Adsorption Methods for the Characterization of Porous materials. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1998. 76-77: 3-11.
- Soboleva, T., Zhano, X., Malek, K., Xie, Z., Navessin, T., and Holdcrot, S. On the Micro-, Meso-, and Macroporous Structures of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Catalyst Layer. *Appl. Mater. Interf* 2010. 2(2): 375-384.
- Srinivasan, K., Michaud, P., and Kochi, J. K. Epoxidation of Olefins with Cationic (salen)manganese(III) Complexes. The Modulation of Catalytic Activity by Substituents. *J. Am. Chem. Soc.* 1986. 108(9): 2309-2320.
- Stem, N., Chinaglia, E. F., and dos, S. G., and Filho, S. Physical and Optical Properties of Microscale Meshes of Ti₃O₅ Nano- and Microfibers Prepared via Annealing of C-Doped TiO₂ Thin Films Aiming at Solar Cell and Photocatalysis Applications. In Kosyachenko. L. A. (Ed.). *Sol. Cells -Dye-Sensitized Devices*. 2011. 149-170. Shanghai: In Tech China.
- Storck, S., Bretinger, H., and Maier, W. F. Characterization of Micro and Mesoporous Solids by Physisorption Methods and Pore-Size Analysis. *Appl. Catal. A: General*. 1998. (174):137-146.
- Stuart, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. England: JohnWiley & Sons, LTD. 2004.
- Sun, Y., Xi, Z., and Cao, G. Epoxidation of Olefins Catalyzed by [π -C₅H₅NC₁₆H₃₃]₃[PW₄O₁₆] with Molecular Oxygen and a Recyclable Reductant 2-ethylanthrahydroquinone. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2001. 166(2): 219-224.
- Tatsumi, T. Importance of Hydrophobicity in the Liquid Phase Oxidation Catalyzed by Titanosilicates. *Res. Chem. Intermed.* 2000. 26(1): 7-12.

- Tebandeke, E., Ssekaalo, H., and Wendt, O. Highly Efficient Epoxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide Oxidant Using Modified Silver Polyoxometalate Catalysts. *African J. Pure Appl. Chem.* 2013. 7(2): 50-55.
- Teranishi, T., Miyake, M., and Hosoe, M. Formation of Monodispersed Ultrafine Platinum Particles and their Electrophoretic Deposition on Electrodes. *Adv. Mater.* 1997. 9(1): 65-67.
- Tominaka, S., Topotactic Reduction Yielding Black Titanium Oxide Nanostructures as Metallic Electronic Conductors. *Inorg. Chem.* 2012. (51): 10136-10140.
- Thompson, D. T. Using Gold Nanoparticles for Catalysis. *Nano Today.* 2007. 2(4): 40-43.
- Toshima, N., and Kawashima, K. Metal Nanoparticle Catalysts for Oxidation of Propene with Molecular Oxygen. *Chem. Lett.* 2012. (41): 1171-1172.
- Toshima, N. Nanostructured Metal Clusters in Polymeric Field as a Model of Artificial Enzyme. *Supramol. Sci.* 1998. (5): 395-398.
- Tuel, A., and Hubert-Pfalzgraf, L. G. Nanometric Monodispersed Titanium Oxide Particles on Mesoporous Silica: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity in Oxidation Reactions in the Liquid Phase. *J. Catal.* 2003. 217(2): 343-353.
- Trukhin, A. N. Excitons in SiO₂: *Rev. J. Non-Cryst. Solids.* 1992.149(1-2): 32-45.
- Uchida, M., Oyane, A., Kim, H. M., Kokubo, T., and Ito, A. Biomimetic Coating of Laminin-Apatite Composite on Titanium Metal and Its Excellent Cell-Adhesive Properties. *Adv. Mater.* 2004. 16(13): 1071-1074.
- Urchaga, P., Weissmann, M., Baraton, S., Girardeau, T., and Coutanceau, C. Improvement of Platinum Nanoparticles-Carbon Substrate Interaction by Insertion of a Thiophenol Molecular Bridge. *Langmuir.* 2009. 25(11): 6543-6550.
- Vernon-Parry, K. D. Scanning Electron Microscopy: an Introduction. *III-Vs Rev.* 2000.13(4): 40-44.
- Von Haartman, E., Jiang, H., Khomich, A. A., Zhang, J., Burikov, S. A., Dolenko, T. A., et al. Core-Shell Designs of Photoluminescent Nanodiamonds with Porous silica Coatings for Bioimaging and Drug Delivery I: Fabrication. *J. Mater. Chem. B.* 2013. 1(18): 2358-2366.
- Wahba, A. M., and Tamann, M. T. New One-Pot Methodologies for the Modification or Synthesis of Alkaloid Scaffolds. *Mar. Drugs.* 2010. (8): 2395-2416.

- Wang, C. M., Yeo, C. S., and Kim, Y. H. Preparation and Characterization of Sol-Gel Derived SiO₂-TiO₂-PDMS Composite Films. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2001. 22(12): 1366-1370.
- Wang, P., Du, M., Zhang, M., Zhu, H., and Bap, S. The Preparation of Tubular Heterostructure Based on Titanium Dioxide and Silica Nanotubes and Their Photocatalytic Activity. *Dalton Transactions.* 2014. (43): 1846-1863.
- Wang, X., Wu, G., Wang, F., Ding, K., Zhang, F., Liu, X., et al. Base-free Selective Oxidation of Glycerol with 3% H₂O₂ Catalyzed by Sulphonato-Salen-Chromium(III) Intercalated LDH. *Catal. Commun.* 2012. 28(0): 73-76.
- Weinberg, Z. A., Rubloff, G. W., and Bassous, E. Transmission, Photoconductivity, and the Experimental Band Gap of Thermally Grown Films. *Phys. Rev. B.* 1979. 19(6): 3107-3117.
- Weitkam, J., Schuth, F., Knozinger, H., and Ertl, G. *Handbook of Heterogeneous Catalysis.* 2nd Ed. Weinheim. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA. 2008.
- White, M. G. *Heterogeneous Catalysis.* New Jersenia: Prentice H.I.S. 1990.
- Williams, D. B., and Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science.* Springer. 2009.
- Wilkinson, G. The Transition Metal to Carbon Sigma Bond. *Pure Appl. Chem.* 1972. 627-635.
- Wiston, C., and Prichard, F. E. *X-Ray Methodes Analytical Chemistry by Open Learning.* London: John Wiley and Sons. 1987.
- Hydroboration of 1-octene to 1-octanol. March 2006. Available at [www.http://oc-Pratikum.de](http://oc-Pratikum.de). 3001
- Xi, Y., Martens, W., He, H., and Frost, R. Thermogravimetric Analysis of Organoclays Intercalated with the Surfactant Octadecyltrimethylammonium bromide. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2005. (8): 91-97.
- Xiao, D., Yu, D., Xu, X., Yu, Z., Cheng, M., et al. Theoretical and REMPI Spectroscopic Study on Phenylhydrazine and Phenylhydrazine-V(Ar)_n (n = 1, 2) Van der Waals Complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. (11): 3532-3538.

- Xie, H. L. Fan, X. Zhou, C. H. Du, Z. X. Min, E. Z. Ge, Z. H., and Li, X. N. A Review on Heterogeneous Solid Catalysts and Related Catalytic Mechanisms for Epoxidation of Olefins with H₂O₂. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 2008. 22(1): 25-39.
- Xu, H., and Wolf, C. Supporting Information; Efficient Copper-Catalyzed Coupling of Aryl Chlorides, Bromides and Iodides with Aqueous Ammonia. *Chem. Commun.* 2009. 3035-3037.
- Yan, N., Xiao, C., and Kou, Y. Transition Metal Nanoparticles Catalysis in Green Solvent. *Coord. Chem. Rev.* 2010. (254): 1179-1218.
- Yang, H., Vovk, G., Coombs, N., Sokolov, I., and A. Ozin, G. Synthesis of Mesoporous Silica Spheres Under Quiescent Aqueous Acidic Conditions. *J. Mater. Chem.* 1998. 8(3): 743-750.
- Yang, H. H., and McCreery R, L. Effects of Surface Monolayers on the Electron-Transfer Kinetics and Adsorption of methyl viologen and Phenothiazine Derivatives on Glassy Carbon Electrodes. *Anal. Chem. (Washington)*. 1999.71(18): 4081-4087.
- Yang, P., Zhano, D., Margolese, D. I., Chmelka, B. F., and Stucky, G. D. Generalized Syntheses of Large-Pore Mesoporous Metal Oxides with Semicrystalline Frameworks. *Nature*. 1998. 396(6707):152-155.
- Yin, B., Ma, H., Wang, S., and Chen, S. Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles under Protection of Poly(N-vinylpyrrolidone). *J. Phys. Chem. B.* 2003. 107(34): 8898-8904.
- Yin, D., Qin, L., Liu, J., Li, C., and Jin, Y. Gold Nanoparticles Deposited on Mesoporous Alumina for Epoxidation of Styrene: Effects of the Surface Basicity of the Supports. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005. 240(1-2): 4.
- Ying, J. Y., Mehnert, C. P., and Wong, M. S. Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials. *Angew. Chem. In. Edition.* 1999. 38(1-2), 56-77.
- Yongmei, Z., and Hongjun, Y. Catalytic Oxidation of Olefins. *The Open Fuels and Energy Sci. J.* 2011. (4): 9-11.
- Yu, C., Chu, H., Wan, Y., and Zhano, D. Synthesis of Easily Shaped Ordered Mesoporous Titanium-Containing Silica, *J. Mater. Chem.* 2010. (20): 4705-4714.

- Yu, J., Ma, T., and Liu, S. Enhanced Photocatalytic Activity of Mesoporous TiO₂ Aggregates by Embedding Carbon Nanotubes as Electron-Transfer Channel. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011.13(8): 3491-3501.
- Yu, Y., Chang, S., Lee, C., and Wang, C. R. C. Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties. *J. Phys. Chem. B.* 1997. 34(101):6661-6664.
- Zahmakran, M., and Ozkar, S. Metal Nanoparticles in Liquid Phase Catalysis; from Recent Advances to Future Goals. *Nanoscale.* 2011. 3(9): 3462-3481.
- Zeitler, V. A., and Brown, C. A. The Infrared Spectra of Some Ti-O-Si, Ti-O-Ti and Si-O-Si Compounds. *J. Organomet. Chem.* 1996. (520): 143-162.
- Zhan, W., Guo, Y., Wang, Y., Liu, X., Guo, Y., Wang, Y., et al. Synthesis of Lanthanum-Doped MCM-48 Molecular Sieves and Its Catalytic Performance for the Oxidation of Styrene. *J. Phys. Chem. B.* 2007. 111(42): 12103-12110.
- Zhang, X., Zhang, Z., Suo, J., and Li, S. Synthesis of Mesoporous Silica Molecular Sieve Via a Novel Templating Scheme. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2000. (129): 23-30.
- Zhano, D., Yang, P., and Melosh, N. Continues Mesoporous Silica Ordered Large Pore Structures. *Adv. Mater.* 1998. 10(16): 1380-1385.
- Zhano, D., and Wan, Y. The Synthesis of Mesoporous Molecular Sieve. In Cejkha, J. Bekkum, H. V. Corma, A. and Shuth, F. (Ed) *Introduction to Zeolite Science and Praticce.* (3th). Amsterdam: Elsevier B. V. 2007. 241-300.
- Zhou, Y., Itoh, H., Uemura, T., Naka, K., and YoshikiChujo, Y. Preparation of π -Conjugated Polymer-Protected Gold Nanoparticles in Stable Colloidal form. *Chem. Commun.* 2001. 613-614.
- Zhou, Y., Schattka, J. H., and Antonietti, M. Room-Temperature Ionic Liquids as Template to Monolithic Mesoporous Silica with Wormlike Pores via a Sol-Gel Nanocasting Technique. *Nano Lett.* (2004). 4(3): 477-481.
- Zhu, L., and Bozzelli, J. W. Kinetics and Thermochemistry for the Gas-Phase Keto-Enol Tautomerism of Phenol \leftrightarrow 2,4-Cyclohexadienone. *J. Phys. Chem. A.* 2003. 107(19):3696-3703.
- Zollinger, H. *Diazo Chemistry I, Aromatic and Heteroaromatic Compounds.* Tokyo, VCH Verlagsgesellschaft. 1994.