

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Τίτλος

«Μεσοπορώδη πολυμεταλλο-οργανικά πλέγματα. Σύνθεση,  
χαρακτηρισμός και εφαρμογές στη φωτοκαταλυτική  
οξείδωση αλκοολών»

**Κουτσορούμη Ειρήνη**

Μεταπτυχιακή Φοιτήτρια

Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστημίου Κρήτης

Επιβλέπων Καθηγητής κ. Γ. Αρματάς

**Τετάρτη, 26<sup>η</sup> Αυγούστου 2015,**

**ώρα 11:00**

**Αίθουσα Β2, Κτίριο Χημείας,**

**Πανεπιστήμιο Κρήτης**

**ABSTRACT**

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

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία περιγράφεται η σύνθεση περιοδικά οργανωμένων μεσοπορωδών πλεγμάτων, τα οποία αποτελούνται από 11-πυριτιο-βολφραμικές πολυοξομεταλλικές πλειάδες ( $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  ή  $\text{SiW}_{11}$ ) και οργανικούς συνδέσμους 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane (BTSE). Η ανάπτυξη αυτών των πολυμεταλλο-οργανικών υλικών ( $\text{SiW}_{11}/\text{MES}$ ) πραγματοποιήθηκε υπό όξινες συνθήκες σε μίγμα διαλυτών νερού/ διμεθυλοσουλφοξειδίου (DMSO) παρουσία επιφανειοδραστικών μορίων Pluronic P123. Πειράματα περίθλασης ακτίνων-X (XRD), ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) και ποροσιμετρίας αζώτου έδειξαν μια καλά οργανωμένη μεσοδομή σε εξαγωνική συμμετρία. Επίσης, η δομή Keggin των πολυοξομεταλλικών συμπλόκων  $\text{SiW}_{11}$  που ενσωματώνονται στο υβριδικό πλέγμα, επιβεβαιώθηκε με στοιχειακή ανάλυση ενεργειακού διασκορπισμού ακτίνων-X (EDS), φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR) και ορατού-υπεριώδους (UV/vis). Καταλυτικές μελέτες έδειξαν ότι αυτά τα υβριδικά υλικά εμφανίζουν εξαιρετική δραστηριότητα στη φωτοκαταλυτική οξείδωση διαφόρων *para*-υποκατεστημένων βενζυλο- και 1-φαίνυλο- αλκοολών προς τις αντίστοιχες αλδεύδες και κετόνες κάτω από ακτινοβολία ορατού-υπεριώδους ( $\lambda > 360 \text{ nm}$ ), χρησιμοποιώντας μοριακό οξυγόνο ως οξειδωτικό. Τα νέα αυτά υβριδικά υλικά, τα οποία παρουσιάζουν υψηλό ποσοστό καταλυτικών κέντρων, υψηλή εσωτερική επιφάνεια και οργανωμένη πορώδη δομή, φαίνεται να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στην φωτοκαταλυτική οξείδωση άρτυλο αλκοολών με μοριακό οξυγόνο.