

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**N° d'ordre : 42273****NOM/PRENOM DU CANDIDAT : YI Xiaofeng**

Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et l'Environnement
Laboratoire : Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS)
Discipline : Molécules et Matière Condensée
Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s) de thèse : Prof. Sebastien Paul and Dr. Benjamin Kateryniok
- Rapporteurs : Dr. Veronique Dufaud and Dr. Richard Villanneau
- Examineurs : Dr. Catherine Roch and Dr. Thierry Loiseau

SOUTENANCE : 07/12/2016, 14:00 «Grand Amphi » de Ecole Central de Lille**TITRE DE LA THESE :**

Encapsulation d'hétéropolyacides de type Keggin et de Keplerate de type polyoxomolybdate $\{Mo_{132}\}$ pour la catalyse hétérogène en phase liquide

RESUME :

Les hétéropolyacides de type Keggin (HPA) et les Keplerates sont des catalyseurs attractifs en raison, notamment, de leurs propriétés chimiques facilement ajustables (acidité, pouvoir redox, etc.). Cependant, leur mise en oeuvre en tant que catalyseurs hétérogènes pour des réactions en phase liquide est largement entravée par leur solubilité dans les solvants polaires. Ainsi, dans ce travail, le développement de catalyseurs hétérogènes basés sur des hétéropolycomposés mais résistants à la lixiviation dans les milieux polaires a été étudié.

Deux HPA de type Keggin ($H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_3PMo_{12}O_{40}$, notés HPW et HPMo) ont été encapsulés dans deux types de MOF (MIL-101 (Cr) et MIL-100 (Fe)) en utilisant des méthodologies différentes. Les propriétés physiques et structurales de ces catalyseurs ont été caractérisées par différentes techniques, telles que: DRX, FT-IR, N_2 adsorption/désorption, etc. Par la suite les propriétés catalytiques de ces solides ont été mesurées pour l'estérification de l'acide acétique par le n-butanol et l'époxydation de cyclooctène par H_2O_2 , ces deux réactions étant utilisées en tant que réactions-modèle. Pour cette dernière réaction, le catalyseur HPMo@MIL-101(Cr) a permis d'obtenir plus de 70% de conversion de cyclooctène et aucune diminution significative de l'activité après trois recyclages. Au contraire, pour HPMo@MIL-100(Fe) une lixiviation de l'HPA hors du MOF a été systématiquement observée.

Enfin, la possibilité d'encapsuler un Keplerate $\{Mo_{132}\}$ dans de la silice MCM-48 fonctionnalisée par des groupements propylamino a été réalisée. D'après les résultats des analyses infra-rouge et d'adsorption/désorption d'azote, il a pu être prouvé que l'hétérogénéisation du $\{Mo_{132}\}$ a été réalisée avec succès dans la porosité de la silice. Les propriétés catalytiques de ce catalyseur pour l'époxydation du cyclooctène ont été étudiées, mais le Keplerate $\{Mo_{132}\}$ est immédiatement décomposé en présence de peroxyde d'hydrogène.

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**N° order: 42273****NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE: YI Xiaofeng**

Doctoral School : Sciences de la Matière, du Rayonnement et l'Environnement

Laboratory : Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS)

Discipline : Molécules et Matière Condensée

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution :

THESIS COMMITTEE :

- Thesis supervisor(s) : Prof. Sebastien Paul and Dr. Benjamin Kateryniok
- Referees : Dr. Veronique Dufaud and Dr. Richard Villanneau
- Examiners : Dr. Catherine Roch and Dr. Thierry Loiseau

DEFENSE: 07/12/2016, 14:00 «Grand Amphi » of Ecole Central de Lille**TITLE OF THE THESIS :**Encapsulation of Keggin-type heteropolyacids and Keplerate polyoxomolybdate {Mo₁₃₂} for heterogeneous catalysis in liquid phase**ABSTRACT :**

Heteropolycompounds such as Keggin-type heteropolyacids (HPAs) and Keplerate-type polyoxometalates (POMs) are attractive catalysts due to their easily adjustable strong acid and redox properties. However, their applications in liquid phase reactions are largely hampered by their solubility in polar solvents. Therefore, the development of heterogeneous catalysts based on heteropolycompounds, which could resist to leaching in polar media has been studied in this work. Two Keggin-type HPAs (namely H₃PW₁₂O₄₀ and H₃PMo₁₂O₄₀, denoted as HPW and HPMo) were encapsulated into two types of organic-metal-frameworks (MOFs) (MIL-101(Cr) and MIL-100(Fe)) using the "building a bottle around the ship" methodology. The physical and structural properties of these catalysts were characterized by various techniques including XRD, FT-IR and N₂-absorption/desorption. Hereby, the influence of reaction parameters in the synthesis of HPW@MIL-101(Cr) was studied and its catalytic properties were determined in the esterification of acetic acid by n-butanol. The performance was not very promising, neither in terms of activity, nor in terms of reusability. However, HPMo@MIL-101(Cr) had a good performance in the epoxidation of cyclooctene by H₂O₂ with more than 70% conversion and no significant decrease in activity after 3-run recycling. HPMo@MIL-100(Fe) was also used in the epoxidation of cyclooctene. However, the leaching of HPMo took place during the reaction. Finally, an attempt to encapsulate Keplerate-type polyoxometalate {Mo₁₃₂} into porous silica MCM-48 using the "building a ship in the bottle" methodology was done. Despite various approaches, encapsulated Keplerate was not obtained, whereby several hypotheses were evoked including that the Keplerate was lost during the final washing step. In order to explore the hypothesis of the leaching of {Mo₁₃₂} by washing, the functionalization of MCM-48 using propylamino groups was performed to try to immobilize {Mo₁₃₂} by an ionic linkage. From the IR and N₂-adsorption/desorption results it can be evidenced that the heterogeneisation of {Mo₁₃₂} was carried out successfully. The catalytic properties of {Mo₁₃₂} in the epoxidation of cyclooctene were studied, but the {Mo₁₃₂} Keplerate decomposed immediately in the presence of hydrogen peroxide. Nevertheless, the decomposition products had the ability to catalyze the epoxidation of cyclooctene and the active phase was identified to be {Mo₈} clusters. It should be mentioned that this result is in conflict with those previously reported in the literature.