



Université Claude Bernard



Lyon 1

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **14 octobre 2019**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **SHAHIN Zahraa**

Titre de la thèse : « *Application en catalyse de matériaux à base de clusters d'or $Au_{25}(SR)_{18}$ et de MOF* ».



Résumé

Ce projet concerne la synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux composites à base de nanoclusters de thiolates d'or $Au_{25}(SR)_{18}$ (tGNCs), supportés sur divers polymères de coordination (MOFs), ainsi que sur ZrO_2 . L'activité catalytique de ces matériaux a été évaluée sur la transformation de différents substrats.

Les tGNCs sont des matériaux atomiquement bien définis et connus pour être actifs dans des réactions d'oxydation. Les nanoparticules de MOFs sont des matériaux pouvant servir de support pour des tGNCs avec de bonnes dispersions. Certains MOFs sont connus pour avoir des propriétés acides et peuvent être actifs en catalyse. Parmi eux, MIL-101 (Cr), UiO-66 (Zr) et ZIF-8 (Zn) ont été choisis en raison de leurs propriétés acides et/ou de stabilité thermique. La synergie entre les tGNCs et les MOFs a été évaluée à travers la conversion catalytique de différents substrats tels le glucose, le fructose, l'alcool benzylique et le furfural, impliquant des étapes nécessitant un caractère acide et/ou oxydant. Globalement, il n'a pas été observé d'impact de la présence d'or sur la réactivité de ces substrats, et les tendances catalytiques sont celles obtenues avec les MOFs seuls. Cela est certainement dû à la stabilité thermique non suffisante des MOFs qui prévient une calcination efficace des tGNCs.

Lorsque ces clusters sont déposés sur ZrO_2 , il a été possible de les calciner à différentes températures pour étudier l'effet du ligand et de la taille de particules, pour des réactions d'oxydation en phase liquide. Ainsi, il a été montré par exemple que la température de calcination a un impact significatif sur le comportement catalytique de ces composites, qui ont donné de bonnes activités pour l'oxydation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde dans le toluène et en conditions douces, et pour l'esterification oxydante du furfural en furoate de méthyle.

Mots-clés: nanoclusters de thiolates d'or, polymères de coordination, zircone, oxydation, calcination