

«APPROCHE MOLÉCULAIRE DE LA SYNTHÈSE ET DE LA RÉACTIVITÉ DE CATALYSEURS À BASE DE POLYOXOMÉTALLATES. APPLICATION À L'OXYDATION D'ALCANES LÉGERS PAR L'OXYGÈNE MOLÉCULAIRE» PAR ROMAIN CANIONI

Présentée par : Mr Romain CANIONI Discipline : Chimie Inorganique Laboratoire : ILV

Résumé :

La recherche de catalyseurs à valence mixte pour l'oxydation sélective des alcanes a permis d'isoler deux familles de polyanions de type Keggin réduits et bicapés : $\{XMo_{12}Sb_2O_{40}\}$ et $\{XMo_8V_4Te_2O_{40}\}$ ($X = P, Si, Ge, As$). Leur caractérisation montre des propriétés magnétiques et électrochimiques remarquables. Les catalyseurs dopés par $[PMo_{12}Sb_2O_{40}]^{3-}$ ont des activités intéressantes pour l'oxydation ménagée de l'isobutane.

La synthèse directe de la phase cristalline d'oxyde mixte Mo-V-Te (phase M1) active pour l'oxydation déshydrogénante de l'éthane a été réalisée en utilisant un précurseur

moléculaire, $[\text{Te}_5\text{Mo}_{15}\text{O}_{57}]^{8-}$, formé par l'hydrolyse de l'ion Képlérate $\{\text{Mo}_{132}\}$ avec les ions tellurite.

L'utilisation de solides mésoporeux hybrides (MOF), comme support innovant a permis d'incorporer des POMs dans les cavités des solides MIL-101(Cr) et MIL-100(Fe) selon deux processus respectifs : (i) échange ionique lors de l'imprégnation, et (ii) encapsulation stable lors de la synthèse hydrothermale.

Abstract :

Research on new selective oxidation catalysts with mixed valence led to the isolation of two families of Keggin-type polyoxoanions reduced and bicapped: $\{\text{XMo}_{12}\text{Sb}_2\text{O}_{40}\}$ and $\{\text{XMo}_8\text{V}_4\text{Te}_2\text{O}_{40}\}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{As}$). Their characterization revealed noticeable magnetic and electrochemical properties. An interesting activity in isobutane oxidation has been obtained for doped catalysts with $[\text{PMo}_{12}\text{Sb}_2\text{O}_{40}]^{3-}$.

The mixed-oxide crystalline phase Mo-V-Te (M1 phase) active in oxidative dehydrogenation of ethane has been realized by one pot synthesis using a molecular precursor, $[\text{Te}_5\text{Mo}_{15}\text{O}_{57}]^{8-}$, formed by the hydrolysis of the Keplerate ion $\{\text{Mo}_{132}\}$ by tellurite ions.

In addition, two hybrid mesoporous solids (MOF) have been investigated as innovative supports for polyoxometalates: chromium(III) terephthalate MIL-101(Cr), allowing direct filling of POM via ionic exchange, and iron(III) trimesate MIL-100(Fe), allowing encapsulation by formation of the material in presence of POM.

INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES

Franck DUMEIGNIL, Professeur des Universités, à l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1/Unité de Catalyse et de Chimie du Solide - UMR 8181 -Villeneuve d'Ascq - Rapporteur

Marc HENRY, Professeur des Universités, à l'Université Louis Pasteur/Faculté de Chimie - Strasbourg - Rapporteur

Francis SECHERESSE, Professeur des Universités, à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines/Laboratoire Institut Lavoisier de Versailles (ILV) - Versailles - Directeur de thèse

Emmanuel CADOT, Professeur des Universités, à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines/Laboratoire Institut Lavoisier de Versailles (ILV) - Versailles - Examineur

Jean-Marc MILLET, Directeur de Recherche CNRS, à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON) – Villeurbanne - Examineur

Christian SERRE, Directeur de Recherche, à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines/Laboratoire Institut Lavoisier de Versailles (ILV) - Versailles - Examineur

Catherine ROCH-MARCHAL, Maître de Conférences, à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines/Laboratoire Institut Lavoisier de Versailles (ILV) - Versailles - Invité

Contact : dredval service FED : theses@uvsq.fr