

«INCORPORATION DE POLYOXOMÉTALLATES DANS DES MATÉRIAUX HYBRIDES DE TYPE MOFS POUR DES APPLICATIONS EN MAGNÉTISME ET EN ÉLECTROCATALYSE» PAR WILLIAM SALOMON

Présentée par : William Salomon Discipline : chimie Laboratoire : ILV

Résumé :

Différents matériaux hybrides à base de polyoxométallates (POMs) ont été synthétisés au cours de cette thèse. Dans un premier type de matériaux, appelé POM@MOF, des POMs sont incorporés au sein des cavités poreuses d'un Metal-Organic-Framework (MOF). Ces matériaux ont été synthétisés par une méthode d'imprégnation en milieu aqueux ou par synthèse directe en conditions solvothermales. Ils ont ensuite été caractérisés de manière approfondie. La stabilité ou l'évolution des polyoxométallates lors de l'incorporation dans le MOF étant chaque fois parfaitement établie. Les matériaux POM@MOFs ont ensuite été étudiés pour leurs applications en magnétisme, pour la détection et en catalyse. Dans un second temps, des polymères de coordination hybrides à base de POMs (surnommés POMOFs) construits à partir d'isomères γ -Keggin reliés par des ligands organiques ont été synthétisés par voie hydrothermale. De nouvelles structures POMOFs ont pu être obtenues en présence de POMs, de ligands carboxylates et de complexes métalliques comme contre-ions non-innocents. L'activité de ces matériaux vis-à-vis de la réduction des protons a été étudiée par électrocatalyse et photocatalyse. Parallèlement, des synthèses de composés moléculaires solubles à base de POMs γ -Keggin ont également été réalisées.

Finalement, des espèces hybrides incorporant des métaux de transition et des ligands bisphosphonates ont été synthétisées : des polymères incorporant du cuivre(II) et un composé moléculaire à base de fer(III). Ces espèces ont ensuite été étudiées pour leurs propriétés magnétiques et catalytiques pour la réduction des NOx. L'espèce à base de fer a également été sélectionnée comme substrat pour des études de dépôt sur surface de silice.

Abstract :

Different Polyoxometalate (POM) based hybrid materials were synthesised during this doctorate. In the first type of materials, called POM@MOF, POMs are incorporated in the porous cavities of a Metal-Organic-Framework (MOF). These materials were synthesised by a impregnation method in an aqueous medium or by direct synthesis in solvothermal conditions. They were then extensively characterised. For each material, the stability or transformation of the POMs during the incorporation was accurately established. The POM@MOFs materials were then studied for their applications in magnetism, for detection and in catalysis. In a second time, POM-based hybrid coordination polymers (called POMOFs) made from γ -Keggin isomers connected by organic linkers were synthesised by a hydrothermal method. New POMOFs structures have been obtained with POMs, carboxylate linkers and metallic complexes as non-innocent counter ions. The catalytic activity of these materials toward protons reduction was studied by electrocatalysis and photocatalysis. In parallel, syntheses of soluble molecular compounds based on γ -Keggin POMs were also performed.

Finally, hybrid species incorporating transition metals and bisphosphonate linkers were synthesised : three copper(II) based polymers and a molecular compound incorporating iron(III). The magnetic and catalytic (reduction of NOx) properties of these materials were then studied. The iron based species was also selected as substrate for the deposition on a silica surface.

INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES

Mme Anne DOLBECQ, Directeur de recherche, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines - Laboratoire ILV - Directeur de these

Mme Catherine ROCH-MARCHAL, Maître de conférences, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines - Laboratoire ILV - CoDirecteur de these

M. Stéphane CORDIER, Directeur de recherche, Université de Rennes 1 - Rapporteur

M. Guillaume IZZET, Chargé de recherche, Université Pierre et Marie Curie Paris -

Rapporteur

M. Frédéric BANSE, Professeur des Universités, Université Paris Sud 11 - Examineur

M. Jérôme CANIVET, Chargé de recherche, Université Lyon 1 - Examineur

Contact : dredval service FED : theses@uvsq.fr