

Ecole doctorale :SMRE
Laboratoire :UCCS
Discipline : Chimie (molécules
et matière condensée)

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : Matthieu GREBER N° d'ordre : 41334

JURY :

Directeur de Thèse : Michel FOURNIER (directeur) LAMONIER Carole (Co directeur)

Rapporteurs :MAUGE Françoise (DR CNRS Caen), ESSAYEM Nadine (DR CNRS, IRCE Lyon)

Membres :BONDUELLE Audrey (Ingénieur IFP) MENTRE Olivier (DR CNRS Lille)

TITRE DE LA THESE :

Synthèse de précurseurs hétéropolyanioniques réduits pour la catalyse

RESUME :

Les HPA possèdent des propriétés acidobasiques et rédox remarquables, qui en font des composés attractifs en catalyse. Si leur utilisation directe à différents états de réduction permet une augmentation des performances des catalyseurs, nombre de réactions font également intervenir une modification du degré de réduction des HPC au cours du processus catalytique. Ce travail présente diverses voies de synthèse d'HPA réduits issus des acides H₄SiMo₁₂O₄₀ et H₃PMo₁₂O₄₀ de structure de Keggin, permettant le contrôle de l'état de réduction.

Les HPA réduits à 2 et 4 électrons issus de ces acides ont pu être obtenus en solution et sous forme de sels, par utilisation d'agents réducteurs MoCl₃, H₂N-NH₂ et NaBH₄ ou par électrolyse. L'utilisation d'agents réducteurs comme l'étain et le titane a permis d'isoler de nouveaux composés réduits incorporant Sn et Ti au sein de leurs structures. Une étude en solution et à l'état solide montre qu'un contrôle cinétique de la réduction favorise l'obtention d'espèces substituées où le métal réducteur remplace 1 ou 2 atomes Mo dans la structure. En revanche, des conditions thermodynamiquement plus « dures » induisent la formation d'entités où les atomes Sn et Ti viennent « caper » l'HPA. 2 nouvelles structures « mono et bi capée » ((IV) α [SiMo₁₂O₄₀Sn(OH₂)₂]₄⁻, (TBA⁺)₄) et ((IV) α [SiMo₁₂O₄₀(SnO)₂]₄⁻, (TBA⁺)₄) ont été caractérisées par DRX sur monocristal.

Une ouverture en catalyse d'HDS est également proposée, montrant une meilleure sulfuration des espèces « pré- réduites » en particulier pour les composés « capés », et présentant l'étude d'un composé polymère stannomolybdate pour une utilisation en tant que support catalytique.

Mots clefs : Hétéropolyanions, Réduction, Electrolyse, Substitution, Capés, Catalyse.

Soutenance le 17/12/13 à 14h
Lieu Amphi B17 Bâtiment SH3